

II CONVENCION CIENTIFICA INTERNACIONAL

“II CCI UCLV 2019”

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.

CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



VII CONFERENCIA "CIENCIAS QUÍMICAS"

Evaluación de la corrosión de acero para la reparación de tanque de almacenamiento de petróleo crudo

Evaluation of steel corrosion for the repair of crude oil storage tank

**Yichsy Rivera Beltrán, Yosmari Adames Montero, Nelson F. Llovet de Armas,
Juan H. Davis Harriett, Yitsy D. Pastor Yero**

¹⁾Centro de Investigación del Petróleo (CEINPET), Churruca No.481, La Habana, Cuba.

RESUMEN

Las planchas de acero que se utilizaron para la reparación del fondo de un tanque de almacenamiento de crudo nacional, presentaron alto grado de deterioro en un corto tiempo de explotación del equipo. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la corrosión de dicho material en contacto con el agua acompañante del petróleo. Se realizó el análisis microestructural del metal por las técnicas de espectrometría de emisión por arco eléctrico, metalografía y dureza. La composición química elemental se correspondió con la del acero estructural con designación St3ps según la norma GOST 380, la microestructura que se observó fue del tipo ferrítico-perlítica y el valor medio de dureza fue de 164 HB. Se aplicaron técnicas analíticas para la caracterización físico-química del medio corrosivo, donde se constató una elevada concentración de iones a partir de sales disueltas y sólidos, así como un alto valor de la conductividad y pH que indicaron alta severidad del medio. Se determinó la velocidad de corrosión del acero por el método gravimétrico de acuerdo con la ASTM G-31 y por las técnicas electroquímicas de resistencia de polarización lineal (ASTM G-59), espectroscopía de impedancia (ASTM G-106) y curvas de polarización (ASTM G-5). Se obtuvo por gravimetría una velocidad

promedio de corrosión de 0.7563 mm/año. Los ensayos electroquímicos indicaron una actividad corrosiva considerable en el material en las condiciones de ensayo, obteniéndose valores negativos de potencial, alta densidad de corriente y velocidad de corrosión, así como baja resistencia al medio corrosivo.

ABSTRACT

The steel plates that were used to repair the bottom of a national crude oil storage tank presented a high degree of deterioration in a short time of operation of the equipment. The objective of this work is to evaluate the corrosion of material in contact with the water that accompanies the oil. The microstructural analysis of the metal was performed by the emission spectrometry techniques by electric arc, metallography and hardness. The elemental chemical composition corresponded to that of the structural steel with St3ps designation according to the GOST 380 standard, the microstructure that was observed was of the ferritic-pearlitic type and the average value of hardness was 164 HB. Analytical techniques were applied for the physical-chemical characterization of the corrosive medium, where a high concentration of ions was found from dissolved salts and solids, as well as a high value of the conductivity and pH that indicated high severity of the medium. The corrosion rate of steel was determined by the gravimetric method according to ASTM G-31 and by linear polarization resistance electrochemical techniques (ASTM G-59), impedance spectroscopy (ASTM G-106) and polarization curves. (ASTM G-5). An average corrosion rate of 0.7563 mm / year was obtained by gravimetry. The electrochemical tests indicated a considerable corrosive activity in the material under the test conditions, obtaining negative potential values, high current density and corrosion speed, as well as low resistance to the corrosive medium.

Palabras clave: Corrosión; Acero; Agua acompañante; Tanque; Petróleo

Keywords: Corrosion; Steel; Water; Tank; Petroleum

1. INTRODUCCIÓN

El grado de corrosión en el interior de los tanques de almacenamiento, depende de la naturaleza del producto que se almacena. Los derivados del petróleo crudo consisten en hidrocarburos que no son corrosivos para los metales y sus aleaciones, sin embargo los compuestos químicos que lo acompañan tales como: agua de capa, oxígeno, sulfuros y

ciertas sustancias orgánicas, causan deterioro en los materiales que se analizan en los tanques de almacenamiento [1].

Las planchas de acero que se emplearon para la reparación del fondo de un tanque de almacenamiento de crudo nacional, presentaron alto grado de deterioro en un corto tiempo de explotación del equipo. La investigación que se realiza tiene como objetivo evaluar la corrosión de dicho material en contacto con el agua acompañante del petróleo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El análisis microestructural del acero se realizó con las técnicas de espectrometría de emisión por arco eléctrico, metalografía y dureza.

La espectrometría de emisión por arco eléctrico se aplicó en la determinación de la composición química elemental del acero que se empleó en la reparación del tanque. Se utilizó un espectrómetro multicanal digital modelo SPECTROLAB No 6536. Tres mediciones se realizaron en la superficie de la muestra y se reportó solo el valor promedio. La clasificación del acero se determinó a partir de la Norma GOST 380 de Rusia [2].

Para el ensayo de metalografía, se realizó la preparación previa de la probeta metalográfica a partir de las operaciones de montaje, desbaste y pulido según se establece en la norma ASTM E3-01 [3]. El corte de la probeta se ejecutó manualmente con una segueta. La desbastadora mecánica de plato giratorio modelo METASINEX se utilizó para el desbaste con papeles abrasivos de granulometría No 80 hasta 1000 y agua corriente como medio refrigerante. El pulido a espejo se efectuó posteriormente en la pulidora mecánica de disco giratorio modelo MICROPOL-I AUTO, con paño de pulido, pasta de diamante como abrasivo y alcohol como lubricante.

La estructura metalográfica de la probeta se reveló con la disolución de ataque químico No 74(a) de composición: 5mL de HNO₃ y 100mL de etanol. El tiempo de inmersión de la probeta en la disolución transcurrió durante 1 minuto, de acuerdo con la norma ASTM E407-07 [4].

El microscopio portátil PSM-10 de la Struers se empleó y se tomaron micrografías a diferentes aumentos con la cámara digital LCD modelo DC3 que se acopló al equipo.

La dureza se determinó con el durómetro MIC 10 DL serie 9941, la carga que se aplicó fue de 9,81 Kgf. El ensayo se desarrolló de acuerdo a la norma UNE-EN-ISO 6506-1:2006 [5]. Cinco mediciones se realizaron en la muestra y se determinó el valor promedio. Una incertidumbre de $\pm 3,59$ se reportó para $k=2$ y un intervalo de confianza (IC) de 95%.

La caracterización físico-química del agua acompañante del petróleo crudo (medio corrosivo) se realizó a partir de los métodos analíticos que se exponen en la tabla 1.

Tabla 1. Métodos empleados en la caracterización físico-química del agua acompañante del crudo.

Ensayos	Normas
Sodio	ISO 9964/3:93 (confirm 2014)
Potasio	ISO 9964/3:93 (confirm 2014)
Hierro	ISO 6332:88
Calcio	ISO 6058/2009 (confirm 2012)
Magnesio	ISO 6059/1984 (confirm 2012)
Cloruro	APHA 2005 edición 21
Sulfato	APHA 2005 edición 21
Carbonato	ISO 9963/1:2010 (confirm 2015)
Bicarbonato	ISO 9963/1:2010 (confirm 2015)
Hidróxido	ISO 9963/1:2010 (confirm 2015)
pH	ISO 9963/1:2010 (confirm 2012)
Conductividad	APHA 2005 edición 21
Sólidos totales	APHA 2005 edición 21
Densidad	APHA 2005 edición 21
Sulfuros	APHA 4500

El ensayo gravimétrico se realizó de acuerdo con la norma ASTM G-31 [6], se elaboraron tres cupones metálicos a partir del acero que se estudió y se prepararon según la norma ASTM G-1 [7]. En un vaso de ensayo se colocaron los cupones y se adicionaron 400 ml del medio corrosivo, estuvieron en inmersión durante 5 horas. La temperatura de trabajo

de los ensayos fue de 87 °C, para ello se analizó el comportamiento de la temperatura del agua dentro del tanque.

En los ensayos electroquímicos se operó en condiciones estáticas en una celda de vidrio de 3 bocas, de 500 ml de capacidad. La boca central se empleó para el puente salino con electrodo de calomel saturado, otra para el electrodo auxiliar de grafito y la que le corresponde al sensor de trabajo. Al equipo GILL AC mediante cables recubiertos se conectaron un terminal a la celda y otro al equipo. Las señales de las velocidades de corrosión se procesaron según el software de la técnica que se empleó y se expresaron de forma gráfica y numérica. La temperatura de los ensayos fue de 87 °C.

Las técnicas electroquímicas que se emplearon fueron la resistencia de polarización lineal (LPR), según la norma ASTM G-59 [8], la espectroscopía de impedancia por la norma ASTM G-106 [9] y las curvas de polarización mediante la norma ASTM G-5 [10]. Para el tratamiento estadístico se utilizó la norma ASTM G-16 [11]. Los valores de velocidad de corrosión se presentaron con la incertidumbre que se asoció a un factor de cobertura K=2, correspondiente a la probabilidad de 95 %.

Los electrodos se construyeron a partir del acero, se sometieron a un desbaste mecánico por medio de un papel de lija No 400 y agua, seguido de un acabado con papel de lija No 800 hasta que se obtuvo una superficie homogénea.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- **Determinación de la composición química elemental del acero.**

La composición química elemental del acero que se investigó y su designación según la norma GOST 380 de Rusia [2], se expusieron en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química elemental del acero que se investigó.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Norma GOST
0,19	0,13	0,40	0,004	0,003	0,04	0,02	0,01	0,01	St3ps

El material correspondió a un acero estructural, los aceros se utilizaron para la construcción de estructuras metálicas tales como puentes, gasoductos, oleoductos, calderas, tanques, etc. La soldabilidad es una de sus principales propiedades, por lo que son de bajo contenido de carbono $C < 0,22-0,25\%$. El aumento de su resistencia se consigue aleándolo con elementos baratos como: manganeso y silicio [12].

El acero es similar a la designación St3ps (CT3pc soviético) y es un acero semicalmado.

- **Determinación de la dureza del material.**

El resultado del ensayo de dureza que se realizó al acero, se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Dureza del acero que se estudia.

Acero	Dureza, HB					Valor Medio
St3ps	162	167	165	162	165	164 HB

El valor de dureza que presenta el acero es de 164 HB, los elementos tales como: manganeso y silicio cuando se disuelven en la ferrita elevan la dureza pero disminuyen su tenacidad [12].

- **Estudio microestructural del material.**

La estructura metalográfica del material que se observó al microscopio, se muestra en la figura 1. La estructura que se evidenció es ferrítico-perlítica, que es la típica de los aceros estructurales.

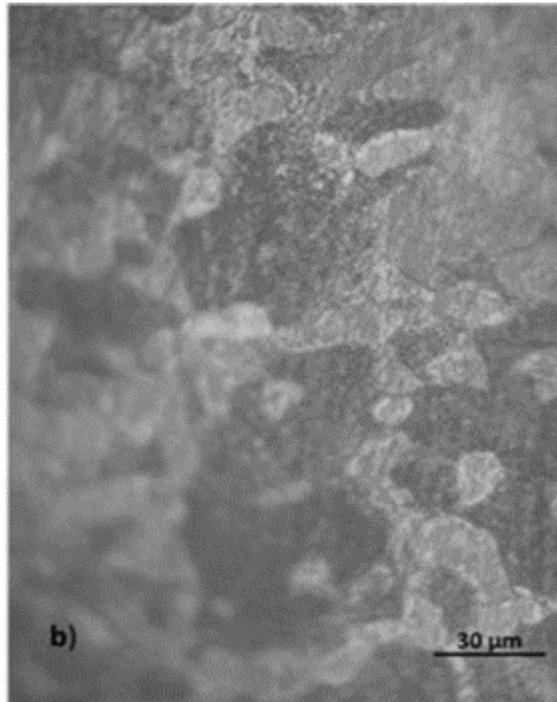


Figura 1. Microestructura ferrítico-perlítica del acero St3ps.

- **Caracterización físico-química del agua acompañante del crudo (medio corrosivo).**

En la tabla 4 se presentan los resultados de la caracterización físico-química del agua acompañante del crudo en la que se pusieron inmerso al acero que se investigó.

Los resultados muestran los principales componentes agresivos y sus cantidades en el agua acompañante del crudo que se almacena en el tanque. Los mismos exhiben una alta concentración de iones a partir de sales disueltas y sólidos.

La conductividad que se midió, fue muy superior al valor de 1 mS/cm que indica una excesiva mineralización. Lo expuesto marca la elevada capacidad del medio para la transportación de la corriente eléctrica lo cual contribuye al proceso corrosivo [13, 14].

Tabla 4. Caracterización físico química del agua acompañante del crudo.

Análisis	Resultado
Na (mg.L ⁻¹)	13 005,03
K (mg.L ⁻¹)	318,53
Ca (mg.L ⁻¹)	79,20
Mg (mg.L ⁻¹)	-
Fe (mg.L ⁻¹)	0,24
Cl (mg.L ⁻¹)	12 614,53
S ²⁻ (mg.L ⁻¹)	536
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	363,12
CO ₃ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	414,72
HCO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	3 336,21
OH ⁻ (mg.L ⁻¹)	0
Densidad (g.cm ⁻³)	1.020
pH (25 °C)	8,63
Cond. (mS/cm)	43,85
Sólidos Totales (mg.Kg ⁻¹)	30 132

- **Resultados de los ensayos electroquímicos del material que se investigó.**

Resistencia de Polarización Lineal (LPR)

La técnica de LPR se aplicó al acero, con una polarización de ± 10 mV alrededor del potencial de corrosión y se registraron las lecturas de corriente [15]. A partir de la data y mediante la ley de Ohm, se determinó la llamada “resistencia de polarización”, que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

En la tabla 5 se presenta el comportamiento del acero en el medio corrosivo (agua acompañante del petróleo) en condiciones estáticas a 87 °C. En el acero se registraron valores de potenciales negativos. Los valores de velocidades de corrosión en el acero mostraron una gran actividad corrosiva del material en las condiciones de ensayo.

Tabla 5. Valores de velocidad de corrosión en los ensayos de LPR en agua acompañante del petróleo.

Ensayo	E (mV)	LPR (Ohm/cm²)	Vcorr (mm/año)
Acero + agua acompañante (T 87°C)	-574,20	155,57	1,9781 ± 0, 6368
	-559,33	160,46	1,9122 ± 0, 5979
	-559,04	188,43	1,6038 ± 0, 1530
	-570,35	177,43	1,7064 ± 0, 2349

Curva de polarización.

En la técnica se aplicó el barrido de potencial entre -250 mV y +250 mV con respecto al potencial de corrosión del acero. En la figura 5 se presenta la curva de polarización del acero en las condiciones de ensayo. La misma se inició con la determinación del potencial a circuito abierto hasta que el sistema alcanzara un potencial estable a un mismo valor de temperatura (87 °C). Las ramas anódicas y catódicas muestran el comportamiento de la velocidad de corrosión según los ensayos realizados de forma cualitativa.

Para el acero se manifiesta un desplazamiento del potencial hacia valores más negativos de ± 250 mV (-750 mV) en el medio. El desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, indica mayores densidades de corriente de corrosión, lo que significa un aumento de la velocidad de corrosión de dicho acero en el agua de capa y menor resistencia al medio corrosivo.

Para el acero, de forma general se estableció un control por difusión (rama catódica de la curva de polarización).

Espectroscopia de impedancia electroquímica.

En la figura 6 se presenta el diagrama de Nyquist del acero, el resultado se obtuvo con la técnica de EIS para el acero en agua acompañante a la temperatura de 87 °C. De manera cualitativa, se obtuvo la resistencia de polarización y la resistencia que ofreció el medio al proceso de corrosión en función del área bajo la curva. En condiciones estáticas el fenómeno de corrosión del acero en el medio acuoso ocurre por difusión [15, 16, 17].

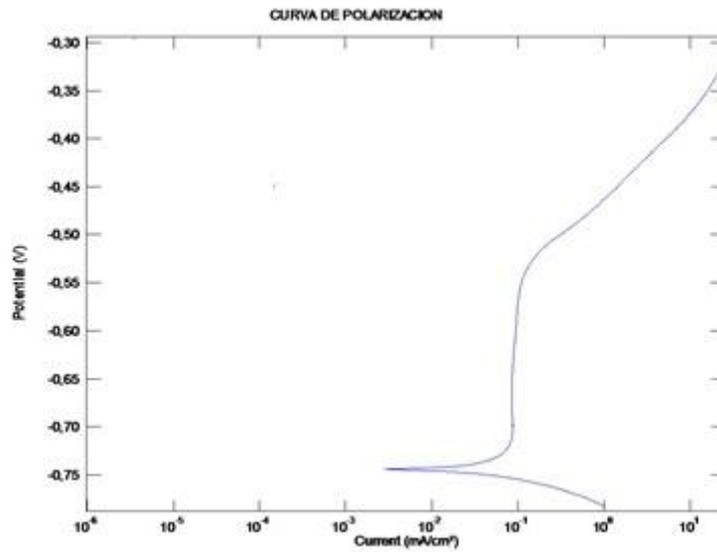


Figura 5. Curva de polarización del acero.

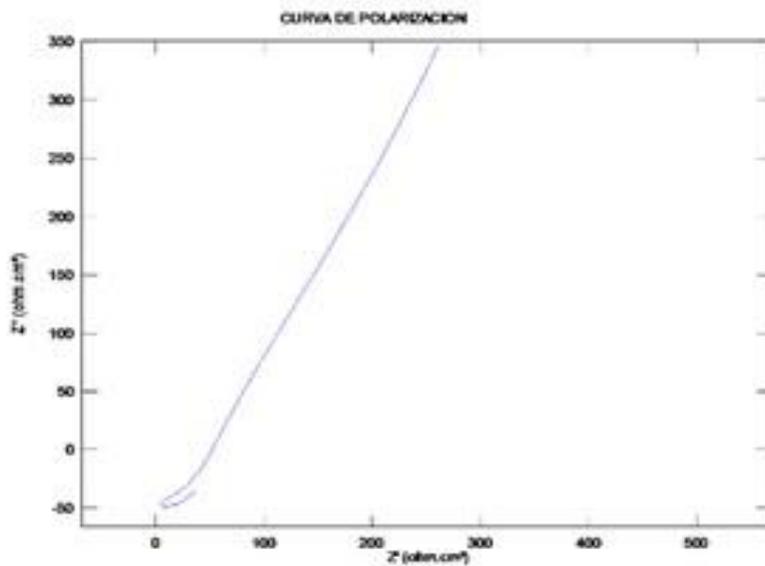


Figura 7. Espectro de impedancia del acero.

- **Resultados del ensayo gravimétrico del material que se investigó.**

En la tabla 6 se muestran los resultados de las velocidades de corrosión por el método gravimétrico. Los mismos muestran que el acero manifestó una velocidad promedio de 0,7563 mm/año en el agua acompañante del petróleo crudo.

Tabla 6. Valores de velocidad de corrosión del acero en agua acompañante.

Ensayos	Velocidad de corrosión (mm/año)
1	0,7477±0,0469
2	0,7511±0,0537
3	0,7702±0,0524

4. CONCLUSIONES

1. El agua acompañante del crudo que se almacenó en el tanque, registró concentraciones elevadas de iones a partir de sales disueltas y sólidos, así como un alto valor de la conductividad y pH. Estas características indicaron la elevada agresividad del medio corrosivo en el que estuvo inmerso el acero que se investigó.
2. Los ensayos electroquímicos y gravimétricos indicaron una actividad corrosiva considerable en el material en las condiciones de ensayo, obteniéndose valores negativos de potencial, alta densidad de corriente y velocidad de corrosión, así como baja resistencia al medio corrosivo.

5. REFERENCIAS

1. Groysam A. Corrosion systems for storage and transportation of petroleum products and biofuel: Identificación. Monitoring and solutions. 2014, Springer Science. ISBN 978-94-007-7883-2.
2. Wegst C.W. Llave de los aceros. República Federal Alemana, 2001.
3. ASTM E3-01. Standard guide for preparation of metallographic specimens. ASTM International, United States, 2001.
4. ASTM E407-07. Standard practice for microetching metals and alloys. ASTM International, United States, 2007.
5. ASTM E1252-98 (2007). Standard practice for general techniques for obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. ASTM International, United States, 2007.

6. ASTM G31-72 (reapproved 2012). Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. ASTM International, United States, 2012.
7. ASTM G1 G1- 90 (reapproved 2011). Preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens. ASTM International, United States, 2011.
8. ASTM G59-97 (reapproved 2009). Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. ASTM International, United States, 2009.
9. ASTM G106-89 (reapproved 2004). Standard Practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical Impedance measurements. ASTM International, United States, 2004.
10. ASTM G5-94 (reapproved 2004). Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. ASTM International, United States, 2004.
11. ASTM G16-95 (reapproved 2010). Standard guide for Applying Statistics to analysis of Corrosion Data. ASTM International, United States, 2010.
12. Guliáev, A.P. Metalografía. Tomo II. URSS, Editorial Mir Moscú, 1978.
13. Rodier J. Analysis of Water. New York, John Wiley & Sons, 1975.
14. Terry CC, Gutiérrez JB, Abó M. Manejo de aguas residuales en la gestión ambiental. Cuba, CIGEA, 2010.
15. González JA. Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas. España, 1989. ISBN. : 84-00-6990-0.
16. Schweitzer PA. Fundamentals of corrosion. Mechanisms, causes and preventive methods. Taylor and Francis Group, United States of America, 2010. ISBN 978-1-4200-6770-5.
17. Cueli A, Adames Y, Davis J. Evaluación electroquímica de dos aceros para la reparación de tanques. Revista Industria Química, Instrumentación y Control de procesos No. 34, ISSN 2340-2113, España, 2016.