

50521
23



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS TECNOLOGIAS DE PUNTA
QUE SE HAN DESARROLLADO EN LA INSPECCION
MONITOREO Y CONTROL DE LA CORROSION EN TUBERIAS
DE PRODUCCION DE POZOS PETROLEROS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A ;

ERASMO GARCIA REYES

DIRECTOR DE TESIS: DRA. MONICA GALICIA GARCIA

MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/086/02

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: GARCIA REYES ERASMO
P r e s e n t e .

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q.P. Salvador J. Gallegos Ramales
Vocal:	Dra. Mónica Galicia García
Secretario:	I.Q. Francisco J. Mandujano Ortiz
Suplente:	I.Q. Guillermo Gaspar Grimaldo
Suplente:	I.Q. Roberto Ramírez Torres

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”
México, D. F., 5 de Diciembre de 2002

EL JEFE DE LA CARRERA

M. en C. ANDRES AQUINO CANCHOLA

**TESIS CON
FALLA DE URGEN**

6

"La vida no es ningún pasillo recto y fácil
que recorremos libres y sin obstáculos,
sino un laberinto de pasadizos,
en el que tenemos que buscar nuestro camino,
perdidos, confusos y detenidos.
de vez en cuando, por un callejón sin salida.

Pero, si tenemos fe, siempre se abre
una puerta ante nosotros;
quizá no sea la que imaginamos,
pero sí será, finalmente,
la que demuestre ser buena
para nosotros".

A. J. CRONIN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A mis padres.

**A mí madre Felicitas Reyes de García (+)
y a mí Padre José Santos García Miranda**

Porque no pude haber tenido padres mejores.
Porque siempre creyeron en mí.
Porque todo lo que pueda lograr de hoy en adelante,
siempre será gracias a ustedes.
Por saber comprender mis errores
y por ayudarme a rectificar el camino.
Porque esto es una promesa cumplida.

Que Dios los bendiga.

A mis hermanos.

**Graciela, María de los Ángeles,
y José Santos.**

Por que unidos y con las enseñanzas
de nuestros padres, siempre hemos
buscado salir adelante.

A Claudia R. Magaña Mtez.

Porque eres un gran motivo
que me impulsa a seguir adelante.
Gracias por tu cariño, apoyo
y comprensión.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

AGRADECIMIENTOS

A la **U.N.A.M.**, por ser una excelente institución, pero en especial a la **Facultad de Estudios Superiores Zaragoza**, porque me ha brindado los medios para poder realizar uno de los sueños que más he anhelado.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo**, en particular al **Dr. Rubén Duran Romero**, al **Dr. Juan Mendoza Flores**, al **M. en C. Ángel de J. Arias P.** y a todo el grupo de **Corrosión**, por introducirme al fascinante mundo de la Ciencia e Ingeniería de la corrosión.

A todos los **profesores de la FES-Zaragoza** que me transmitieron parte de su gran conocimiento, porque me han dado las bases para seguir aprendiendo.

A mi honorable Jurado **I.Q.P. Salvador J. Gallegos Ramales**, **I.Q. Francisco J. Mandujano Ortiz**, **I.Q. Guillermo Gaspar Grimaldo**, y al **I.Q. Roberto Ramírez Torres**, por el tiempo que se tomaron en la revisión de éste trabajo y por sus acertados comentarios.

A mi directora de tesis, la **Dra. Mónica Galicia García**, por el apoyo y disponibilidad que siempre tuvo para que este trabajo pudiera salir adelante.

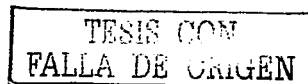
A todos mis compañeros del **Grupo PROFE-Corrosión-IMP** que son unas excelentes personas, en especial a mi amigo y compañero el **Ing. José Antonio Solís Glez.**, por sus comentarios y sugerencias sobre la realización de este trabajo.

A mis grandes amigos y a sus respectivas familias, los Ingenieros **Estela Serrato Ramírez**, **Victor Rojas Ruiz**, **Omar A. Domínguez A.**, **Cesar S. Velasco** y **Bernabé Hernández S.**, que me han honrado con su amistad.

A mi amigo, el señor **Carlos Monroy** y a su esposa **Silvia**, por ser unas personas a quien apreció mucho y por la amistad que une a nuestras familias.

A todos mis compañeros de la **FES-Zaragoza U.N.A.M.** con quienes tuve el privilegio de cursar ésta carrera profesional.

Por que hoy comienza todo.
Por sobre todas las cosas, gracias Dios mío.



Contenido

	Página
Resumen	i
Introducción	ii
Capítulo 1 Corrosión en campos petroleros	
1.1 Importancia de la corrosión en campos petroleros	1
1.2 Formas de la corrosión en campos petroleros	3
1.2.1 Corrosión del tipo picadura	3
1.2.2 Corrosión por fragilidad por hidrógeno	4
1.2.3 Corrosión por ampollamiento por hidrógeno	6
1.2.4 Corrosión galvánica	6
1.3 Daños provocados por la corrosión en varillas de bombeo de pozos de petróleo	7
1.4 Uso de la velocidad limitante y de las configuraciones de flujo como factores para determinar la corrosividad en tuberías de producción de pozos petroleros	10
1.5 Causas frecuentes de la corrosión interna en tuberías de producción	15
Capítulo 2 Inspección, monitoreo y control de la corrosión	
2.1 Métodos directos e indirectos de monitoreo de la corrosión	17
2.1.1 Métodos directos en el monitoreo de la corrosión	18
2.1.2 Métodos indirectos en el monitoreo de la corrosión	21
2.2 Control de la corrosión	32
2.2.1 Inhibidores de la corrosión	32
2.2.2 Protección catódica	34
2.2.3 Recubrimientos anticorrosivos	39
2.2.4 Uso de aleaciones resistentes	44
Capítulo 3 Corrosión en pozos petroleros debido a la presencia de sulfuro de hidrógeno	
3.1 Aspectos sobre el contenido de sulfuro de hidrógeno como agente corrosivo	45
3.2 Mecanismo de la corrosión inducida por sulfuro de hidrógeno	47
3.3 Corrosión Microbiológica	52
3.3.1 Factores que influyen en el desarrollo de la corrosión inducida por microorganismos	54
3.3.2. Efectos de las ferrobacterias, bacterias sulfatorreductoras y las sulfobacterias	56
3.4 Problemas originados por el ácido sulfhídrico en pozos petroleros	57
3.5 Métodos usuales empleados en el monitoreo de la corrosión debido a la presencia de ácido sulfhídrico en equipo de pozos petroleros	61
3.6 Medidas de control en la corrosión provocada por el sulfuro de hidrógeno	62

F

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

	Página
Capítulo 4 Corrosión en pozos petroleros debido a la presencia de bióxido de carbono	
4.1 Antecedentes de la corrosión causada por el bióxido de carbono	64
4.2 Mecanismo de la corrosión inducida por bióxido de carbono en acero	65
4.3 Algunos criterios empleados en la predicción de la corrosión inducida por bióxido de carbono en pozos petroleros	68
4.4 Formas de corrosión en pozos petroleros	71
4.5 Métodos de control de la corrosión provocada por la presencia de bióxido de carbono	73
Capítulo 5 Corrosión en pozos petroleros debido a la presencia de oxígeno	
5.1 Mecanismo general de la corrosión provocada por el oxígeno en acero	78
5.2 Algunas formas de la corrosión provocada por oxígeno	80
5.3 Corrosión inducida por oxígeno en el equipo de pozos petroleros	82
5.4 Corrosión en instalaciones costa fuera	84
5.5 Métodos de control de la corrosión provocada por la presencia de oxígeno	86
Capítulo 6 Tecnologías de punta	
6.1 Tecnologías de punta empleadas en el monitoreo y control de la corrosión en tuberías de producción de pozos petroleros	88
6.2 Sistema para el monitoreo de corrosión en pozos utilizando la tecnología DCMS	89
6.3 Sistema para el monitoreo de la corrosión en pozos utilizando la técnica de Reflectometría en el Dominio del Tiempo	92
6.4 Dispositivo para el monitoreo de fluidos en pozos petroleros, utilizando la técnica gravimétrica	96
Capítulo 7 La corrosión y su impacto	
7.1 Importancia del control de la corrosión en México	99
7.2 Corrosión en los campos petroleros de Arcabuz, Cuitláhuac y Culebra de la Región Sur de PEMEX Exploración y Producción	105
Capítulo 8 Resultados	
8.1 Discusión de resultados	115
Capítulo 9 Conclusiones	
9.1 Conclusiones	120
Bibliografía	122
Anexo A	126
Anexo B	129
Anexo C	134

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Índice de tablas

	Página
Tabla 1. Serie galvánica en operaciones de campo.	7
Tabla 2. Criterio 1. Datos de muestras con corrosión.	9
Tabla 3. Criterio 2. Fallas por concentración de esfuerzos en sartas de varillas.	9
Tabla 4. Criterio 3. Mediciones de pH - Muestras frescas.	9
Tabla 5. Criterio 4. Porcentaje de agua y pH.	10
Tabla 6. Velocidades limitantes.	11
Tabla 7. Densidades aproximadas a varias temperaturas de un gas típico en pozos.	13
Tabla 8. Métodos de monitoreo de la corrosión de uso general.	17
Tabla 9. Potenciales E (Voltios) recomendados de protección catódica en función de la referencia utilizada.	35
Tabla 10. Incremento de la corrosión en acero por ácido sulfhídrico y salmuera.	46
Tabla 11. Presencia del sulfuro de hidrógeno y especies derivadas con respecto al pH.	47
Tabla 12. Solubilidad del H ₂ S, CO ₂ y O ₂ en agua en mg/L.	48
Tabla 13. Comercio exterior de hidrocarburos y sus derivados.	102
Tabla 14. Comercio exterior de hidrocarburos y sus derivados.	103

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Índice de figuras

	Página
Figura 1. Corrosión galvánica.	6
Figura 2. Fallas en el cuerpo de una varilla de bombeo.	8
Figura 3. Presión aproximada de fondo de pozos de gas.	12
Figura 4. Curva de velocidades máximas permitidas para ciertas condiciones.	13
Figura 5. Configuraciones de flujo en la tubería.	14
Figura 6. Instalación de un cupón a través de un "retriever".	25
Figura 7. Nomograma para el cálculo aproximado de velocidad de corrosión.	28
Figura 8. Correlación del contenido de hierro vs velocidad de corrosión en el campo de North Mc Collum.	29
Figura 9. Esquema de instalación para protección catódica mediante ánodos de sacrificio.	37
Figura 10. Esquema de una instalación para protección catódica por corriente impresa.	38
Figura 11. Velocidad de corrosión relativa vs sulfuros en forma de H ₂ S.	46
Figura 12. Corrosión interna severa del tipo picadura en una tubería para el transporte de hidrocarburos.	47
Figura 13. Corrosión por fatiga.	59
Figura 14. Zonas corrosivas en tanques de almacenamiento de crudo amargo.	60
Figura 15. Corrosión por ampollamiento.	67
Figura 16. Electrodo de Cilindro Rotatorio.	68
Figura 17. Efecto de la presión parcial del CO ₂ en el pH del agua condensada.	69
Figura 18. Efecto de la temperatura en el pH.	70
Figura 19. Corrosión por Picadura.	71

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

	Página
Figura 20. Corrosión-erosión.	71
Figura 21. Cracking corrosion en un cople.	72
Figura 22. Cracking fino.	72
Figura 23. Penetración profunda de una picadura.	72
Figura 24. Cracking profundo.	72
Figura 25. Espacio anular abierto.	74
Figura 26. Fluidos de empaque externo de un pozo.	74
Figura 27. Inyección química dentro de la tubería de producción.	76
Figura 28. Inyección de inhibidor a través de un mandril de alimentación de gas.	76
Figura 29. Bypass de inyección química.	77
Figura 30. Agrietamiento de productos de corrosión.	79
Figura 31. Pequeñas picaduras causadas por la corrosión por oxígeno en una tubería de producción.	83
Figura 32. Inicio del resquebrajamiento de una mala soldadura.	85
Figura 33. Soldaduras de unión e intersecciones de los reforzamientos que pueden estar alrededor o debajo de la línea de agua.	87
Figura 34. Dispositivo para el monitoreo de la corrosión en pozos DCMS.	92
Figura 35. Sistema de monitoreo de la corrosión en pozos utilizando reflectometría en el dominio del tiempo (RDT).	95
Figura 36. Vista de una sección del sistema propuesto incluyendo la herramienta de instalación y retiro del porta-cupones.	98
Figura 37. Balanza del comercio exterior de hidrocarburos.	101
Figura 38. Volumen de las exportaciones del petróleo crudo.	101
Figura 39. Agua producida en puntos de muestreo del campo Arcabuz.	106

S

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

	Página
Figura 40. Agua producida en puntos de muestreo del campo Cuitláhuac.	107
Figura 41. Agua producida en puntos de muestreo del campo Culebra.	108
Figura 42. pH determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Arcabuz.	109
Figura 43. pH determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Cuitláhuac.	110
Figura 44. pH determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Culebra.	111
Figura 45. Contenido de CO ₂ determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Arcabuz.	112
Figura 46. Contenido de CO ₂ determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Cuitláhuac.	113
Figura 47. Contenido de CO ₂ determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Culebra.	114
Figura 48. Nomograma de De Waard-Milliams.	136

←

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resumen

En el presente trabajo se describen algunas de las formas más comunes de la corrosión que se presenta en los campos petroleros, algunas de las correlaciones que según la experiencia de personal que ha trabajado por décadas en el ámbito, son útiles para determinar la corrosividad. Se describen además, las causas más frecuentes de la corrosión interna en las tuberías de producción de pozos petroleros.

Por otro lado, se hace referencia a las técnicas de monitoreo y control de la corrosión usualmente empleadas en los campos petroleros. Se aborda aunque de manera general, los aspectos más importantes de los principales agentes corrosivos como el bióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y el oxígeno que en presencia de agua, inducen la corrosión en las tuberías de producción y revestimiento de pozos petroleros, así como las consecuencias de su acción.

Como punto central se exponen tres tecnologías innovadoras para la inspección, monitoreo *in situ* y control de la corrosión en tuberías de producción de pozos petroleros, que permiten un diagnóstico del estado de corrosión en tiempo real en condiciones de operación difíciles y de alto riesgo.

Finalmente, se plantea una perspectiva de la repercusión económica que tendrían los problemas causados por la corrosión en la producción petrolera nacional, si éstos no fueran atendidos con oportunidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

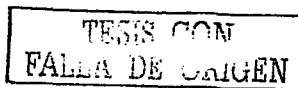
Introducción

La corrosión es una de las causas principales de deterioro y destrucción de muchos de los materiales metálicos que el hombre ha fabricado. Este fenómeno ha existido siempre, sin embargo, hasta hace sólo unas décadas se le ha prestado la atención que merece, puesto que su acción destructiva en instalaciones de producción, sobre todo del tipo petrolero, ha ocasionado año con año pérdidas económicas considerables.

Los problemas de corrosión en el equipo e instalaciones de campos petroleros, han ocasionado serias dificultades en la producción de hidrocarburos. Con el propósito de determinar cómo ocurre este fenómeno, y cuál es su importancia, en el Capítulo 1 se describen algunas de las formas más comunes de la corrosión que se presenta en este tipo de instalaciones. Así mismo, se exponen algunas de las correlaciones que según la experiencia de personal que ha laborado por décadas en este ámbito, son útiles para determinar la magnitud de la corrosión. Del mismo modo, se presentan algunas de las causas más frecuentes de la corrosión interna en las tuberías de producción de pozos petroleros.

En el Capítulo 2, se hace referencia a las técnicas de monitoreo y control de la corrosión que se emplean con mayor frecuencia en los campos petroleros.

El proceso de corrosión en tuberías de producción se origina básicamente por la presencia de agentes corrosivos en los hidrocarburos, entre los que se encuentran, el ácido sulfhídrico, el dióxido de carbono y el oxígeno. Estas sustancias en ciertas condiciones, aceleran el proceso de corrosión, llegando a perforar inclusive las tuberías en unos cuantos meses. Es por ello que en los Capítulos 3, 4 y 5 respectivamente, se aborda de manera general, los aspectos más importantes de estos agentes corrosivos, así como las consecuencias de su acción.



Actualmente, la tendencia internacional en el ámbito del control de la corrosión en tuberías de producción de pozos petroleros, está orientada a diseñar tecnologías y metodologías de monitoreo y control de la corrosión innovadoras, que permitan realizar una evaluación *in situ* de la magnitud de la corrosión. Estas nuevas acciones permitirán tener un control efectivo de los problemas que se presentan a causa de la corrosión, sin presentar el mismo riesgo de fallas como en años anteriores. La aplicación de los avances en las tecnologías y metodologías, y/o la implementación de combinaciones de éstas, permitirá la toma de decisiones oportunas sobre si se debe realizar una reparación o modificar alguna variable que disminuya el riesgo de falla. Así en el Capítulo 6, se exponen tecnologías innovadoras para la inspección, monitoreo *in situ* y control de la corrosión en tuberías de producción de pozos petroleros, que permiten un diagnóstico del estado de corrosión en tiempo real en condiciones de operación difíciles y de alto riesgo. También, se analizan las ventajas y desventajas de su instalación y operación.

Finalmente, en el Capítulo 7 se plantea una perspectiva de la repercusión económica que tendrían los problemas causados por la corrosión en la producción petrolera nacional, si éstos no fueran atendidos con oportunidad.

Capítulo 1

Corrosión en campos petroleros

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

1.1 Importancia de la corrosión en campos petroleros

A la corrosión se le ha definido como el deterioro y/o destrucción de un metal, como consecuencia de la interacción con su medio [1]. Los metales y aleaciones que presentan corrosión electroquímica, experimentan de una u otra forma procesos de oxidación y reducción.

Se ha estimado que alrededor del 80% de las fallas que se presentan en los sistemas de producción y transporte de campos petroleros, se deben a la corrosión [2]. Al ocurrir una falla en este tipo de sistemas, el objetivo principal es determinar si ésta se debe a la corrosión, después se requiere conocer cuáles son las razones específicas que la están generando y finalmente establecer cómo puede prevenirse. No obstante, que la corrosión normalmente es la causa de la falla, es importante establecer en qué consiste, cuál es su apariencia y cuáles son las condiciones de operación que pueden propiciarla. La corrosión es un fenómeno que debe ser tomado con seriedad, debido a que la mayoría del equipo de los sistemas de producción y transporte de campos petroleros, es fabricado en base a metales ferrosos. Bajo esta circunstancia, los daños producto de las fallas ocasionadas por la corrosión en este tipo de sistemas resultarían catastróficos. A pesar de que hay una amplia variedad de condiciones de operación en los campos petroleros bajo las cuales puede ocurrir la corrosión, la causa primordial son siempre las reacciones electroquímicas.

En el ámbito de los pozos petroleros, las condiciones de operación en sus diversos procesos, así como los fluidos agresivos que se manejan y los materiales que son empleados, hacen del problema de corrosión en sus instalaciones, un asunto de grandes dimensiones, muy variado y con un alto grado de complejidad. De esta gama de escenarios y a manera de ejemplo, es posible mencionar algunas de las situaciones que se generan. El proceso de extracción de gas y crudo implica el uso de materiales bajo condiciones severas de presión y temperatura. Esta situación muy particular en un pozo productor, aunada a la presencia de sustancias corrosivas, puede ocasionar la degradación de las propiedades mecánicas de las sartas de producción y el consiguiente peligro de pérdida de la producción.

Por lo que respecta a los procesos de recuperación secundaria, generalmente los problemas de corrosión se incrementan debido a la falta de prevención y control del fenómeno en los pozos productores. Este tipo de problemas, suele ser atendido mediante una cuidadosa selección y dosificación de sustancias inhibidoras de la corrosión y mediante el uso de aleaciones especiales. Esta última práctica es poco utilizada en México, debido a que generalmente sus costos son muy elevados. El transporte de gas y crudo implica el movimiento de grandes cantidades de fluidos a través de ductos, construidos principalmente con aleaciones de acero al carbón. Estos fluidos generalmente contienen cantidades importantes de agentes corrosivos, tales como agua, ácido sulfhídrico, bióxido de carbono, cloruros, ácidos orgánicos y microorganismos. Esta situación obliga a los encargados de estas instalaciones, a diseñar programas eficientes para el control de la corrosión interior en los ductos. En estos programas es común el uso de sustancias inhibidoras de la corrosión y de sistemas de monitoreo del fenómeno, fundamentados actualmente en mediciones gravimétricas o bien, en técnicas electroquímicas. Las plataformas marinas operan en ambientes complejos, los cuales pueden variar significativamente de acuerdo a la ubicación y profundidad del océano. La velocidad de corrosión que se presenta en dichas instalaciones y equipos está en función de la temperatura, presión, presencia de microorganismos, partículas sólidas, concentración de las especies agresivas presentes y del régimen de flujo. Actualmente, debido a la falta de estudios complementarios en nuestro país, un incremento en alguno de estos parámetros puede dificultar la comprensión del fenómeno de corrosión. Por lo que respecta a los problemas de corrosión que se presentan en instalaciones "onshore" y en sus equipos, los cuales operan en condiciones variables y en ambientes agresivos que pueden contener sustancias tales como ácidos, cloruros, humedad, microorganismos, etc., suelen ser controlados a través de sistemas combinados de protección catódica y recubrimientos orgánicos e inorgánicos. De cualquier manera, el avance mundial referente a nuevas tecnologías hace necesaria la revisión, actualización y adecuación de las ya existentes, debido a que en la industria petrolera nacional existe actualmente la necesidad de optimizar la detección, el control y la prevención de los problemas ocasionados por la corrosión que se presentan en sus instalaciones.

Aún cuando en los últimos años se han logrado importantes avances tecnológicos empleados en el combate contra los procesos de corrosión, es necesario el establecimiento de estrategias de control integrales, que permitan la solución a problemas reales, un aspecto que siempre ha tenido relevancia en la normatividad. Por ejemplo, la norma NRF-005-PEMEX-2000 [3] enfoca como objetivo el establecer los criterios, metodologías, requisitos mínimos de calidad, especificaciones y pruebas de laboratorio y campo, que deben cumplir los inhibidores de corrosión que suministran las compañías fabricantes, ya sea a través de adquisiciones o por licitaciones de contratos.

1.2 Formas de la corrosión en campos petroleros

La causa fundamental de muchas de las fallas debidas a la corrosión en operaciones de campos petroleros, se debe a un ataque localizado del tipo de picadura, fragilidad y amollamiento por hidrógeno y a la corrosión galvánica.

1.2.1 Corrosión del tipo picadura

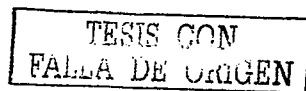
En operaciones en las que el equipo está sometido a esfuerzos continuos, debido a la presión o a la acción mecánica, las picaduras pueden ser la causa principal de fallas prematuras. Bajo estas condiciones, las picaduras desarrollan un efecto de concentración de esfuerzos que reduce marcadamente el esfuerzo de falla teórico calculado de una pieza. Esta falla del tipo de elevador de esfuerzos se ha reconocido ampliamente, por lo que se debe reducir al mínimo la corrosión en los lugares en donde pueda ocurrir. Sin embargo, frecuentemente no se presta atención al hecho de que las picaduras en equipos no sometidos a esfuerzos también pueden producir fallas prematuras, esto refleja una falta de entendimiento de la tasa creciente de penetración de la picadura en el acero a medida que avanza la corrosión.

El bióxido de carbono, ácido sulfhídrico y algunos tipos de bacterias como las sulfatorreductoras, son los agentes corrosivos principales de los campos petroleros, y generalmente provocan un ataque localizado de tipo picadura. Existen varios factores en las condiciones de operación y en los procesos de laminación de aceros de campos petroleros, que forman las áreas de alto potencial electroquímico donde se desarrolla el ataque por picaduras. La siguiente lista engloba algunas de las numerosas condiciones en materiales y equipos de campo que pueden iniciar la corrosión por picadura.

- a) *Factores metalúrgicos:* Crecimiento anormal de grano, tratamientos térmicos incorrectos, presencia de inclusiones en el acero, alivio de esfuerzos incorrecto, secuencia de fundición incorrecta, etc.
- b) *Factores de laminación:* Tratamiento térmico y/o alivio de esfuerzos incorrectos, pliegues, costuras, recalados con descentramientos térmicos, limpieza incorrecta, soldadura inapropiada, excesivo enderezamiento en frío, daño a la superficie, etc.
- c) *Factores de operación en campo:* Daños a la superficie, soldaduras incorrectas, doblado y enderezamiento en frío, producción de agua acidificada, incrustaciones depositadas por el agua y por productos de corrosión, columnas de agua, alta velocidad de flujo, presencia de aleaciones y metales disímiles.

1.2.2 Corrosión por fragilidad por hidrógeno

Las fallas extendidas por fragilidad por hidrógeno que se presentan de manera espontánea, se observaron por primera vez en la industria de la producción de petróleo a fines de la década de los 30's del siglo pasado [2]. Estas fallas se presentaban generalmente en aceros de alta resistencia en donde se producía petróleo con gas ácido (sulfuro de hidrógeno).



Inicialmente no se relacionaron a la fragilidad por hidrógeno y se utilizaron otros nombres para identificarlas, tales como agrietamiento por esfuerzos de sulfuro, agrietamiento de corrosión por sulfuro, agrietamiento por sulfuro y agrietamiento de corrosión por esfuerzos de sulfuro. Sin embargo, actualmente a este tipo de falla se le reconoce como una forma de fragilidad por hidrógeno. La fragilidad por hidrógeno se inicia con la difusión del hidrógeno al interior del acero. A pesar de que el hidrógeno puede provenir de una cierta variedad de fuentes, en las fallas de campos petroleros normalmente se asocia con los metales ferrosos que son mojados con agua. La investigación y las pruebas de campo han establecido especificaciones rigurosas para impedir la fragilidad por hidrógeno. A continuación se enumeran algunos de los factores que controlan este fenómeno [2]:

- a) *Límite de fluencia.* Los aceros con límite de fluencia menor o igual a $28 \text{ Kg}^{\text{cm}} \cdot \text{m}^{-2}$ generalmente no son susceptible a presentar fragilidad por hidrógeno.
- b) *Nivel de esfuerzo.* En el caso de aceros susceptibles a fallas, hay un nivel de esfuerzo por debajo del cual no ocurrirán éstas. La falla está en función del límite de fluencia del acero y disminuye a medida que este último aumenta.
- c) *Esfuerzos internos.* Los aceros susceptibles a esfuerzos pueden fallar debido a esfuerzos de tracción internos causados por la soldadura, trabajos en frío, doblado o daños a la superficie causados por las herramientas o el manejo.
- d) *Concentración de hidrógeno.* El tiempo necesario para que se presente la falla está en función de la concentración de hidrógeno. Por lo que en el caso de los aceros, la falla ocurre inevitablemente si hay hidrógeno presente y si se sobrepasa el esfuerzo permitido.
- e) *Temperatura.* La investigación y la experiencia de campo indican que las fallas no ocurren a temperaturas superiores a los $150 \text{ }^{\circ}\text{F}$ ($132 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

1.2.3 Corrosión por ampollamiento por hidrógeno

A pesar de que los aceros dúctiles de baja resistencia no son susceptibles a presentar fragilidad por hidrógeno, ocasionalmente se puede presentar en ellos ampollamiento por hidrógeno. Normalmente los iones de hidrógeno que penetran el acero en los límites de los granos, se difunden a través del metal formando posteriormente átomos de hidrógeno. De esta manera, una inclusión u otra anomalía en la estructura del grano no permite la difusión del hidrógeno atómico hacia el exterior, y entonces se produce una combinación de átomos para formar moléculas mucho más grandes de hidrógeno que producen el ampollamiento. Generalmente, esto ocurre en equipo que opera a baja presión, por lo que casi no se presentan fallas como resultado de esta acción.

1.2.4 Corrosión galvánica

Una fuente de fallas que frecuentemente no se considera en el equipo de campo donde hay agua involucrada, es aquella asociada con el acoplamiento de metales diferentes. La corrosión galvánica procede cuando la diferencia de potencial entre dos metales, produce un flujo de electrones a través de ellos y el metal menos resistente a la corrosión se disuelve (Figura 1) [4]. Las fallas producto del ataque galvánico generalmente no tienen consecuencias serias y están asociadas a tubos pequeños y piezas de control.

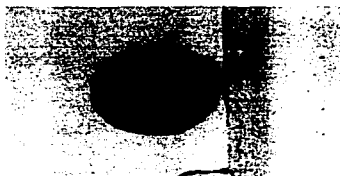


Figura 1. Corrosión galvánica.

La siguiente tabla presenta la serie galvánica para los metales que se utilizan normalmente en equipos de campos petroleros [2].

Tabla 1. Serie galvánica en operaciones de campo.

Magnesio y aleaciones	
Zinc o metales galvanizados	
Aluminio (aleaciones blandas)	
Cadmio o enchapado de cadmio	
Aluminio (aleaciones duras)	
Acero, hierro fundido, hierro forjado	
Soldadura (50 % plomo, 50 % estaño)	
Acero inoxidable (AISI Serie 300, activa)	
Plomo	
Estaño	
Latón naval, bronce manganésico, latón corriente	
Latón "admiralty", bronce aluminico, latón cobrizo	
Cobre, bronce silíceo	
Inconel	
Monel	

1.3 Daños provocados por la corrosión en varillas de bombeo de pozos de petróleo

Se ha establecido que durante los períodos de limpieza y de baja producción de agua, al tener una velocidad promedio de flujo mayor o igual a 3 ft/s [2], la superficie de la tubería de producción se moja con petróleo y por lo tanto no se presenta una corrosión significativa. Del mismo modo, si existen velocidades menores a los 3 ft/s en las secciones inferiores del pozo [2], se pueden formar columnas de agua que mojen al equipo de bombeo y las tuberías de producción, lo que genera finalmente problemas de corrosión. Sin la formación de columnas de agua, el equipo normalmente sigue mojado con petróleo en porcentajes aproximadamente de hasta 25 % de agua. Entre los porcentajes de 25% a 45% de agua, el equipo puede estar mojado con petróleo o agua, dependiendo de las características del crudo.

A un porcentaje de agua mayor o igual al 45%, el equipo siempre se moja con agua. En yacimientos con empuje por gas en solución con capas freáticas estables, los pozos no experimentan una corrosión significativa durante las fases de producción primaria (con la excepción de corrosión por columnas de agua). Se ha observado que en los yacimientos con capas freáticas móviles de empuje hidrostático y en los de inyección de agua, la velocidad de penetración del agua y las características del petróleo determinan cuándo se produce la corrosión. Existe la posibilidad de que en muchos campos con pozos esencialmente sin corrosión durante la producción primaria, se pueda presentar corrosión severa durante las operaciones de recuperación secundaria. De este modo, con excepción de los defectos metalúrgicos de laminación, prácticamente todas las rupturas en el cuerpo de las barrillas de bombeo se presentan en condiciones similares a las que se ilustran en la Figura 2.

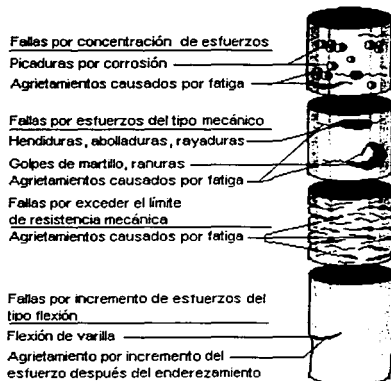


Figura 2. Fallas en el cuerpo de una varilla de bombeo.

Un factor que frecuentemente no se toma en cuenta durante el análisis de fallas de las varillas de bombeo, es la posibilidad de que se haya sobrepasado el límite de resistencia mecánica, debido a los efectos corrosivos generados por esfuerzos. Cuando una varilla tiene agrietamientos múltiples como los mostrados en la Figura 2, la falla es inminente. La mayoría de los defectos metalúrgicos y de laminación requieren de un estudio de laboratorio para su detección (metalografías). Sin embargo, los defectos por alguna inclusión, generalmente pueden identificarse mediante la inspección en campo. En la mayoría de los pozos de yacimientos recién explotados, la proporción de agua inicial es baja y generalmente no se requiere de protección contra la corrosión. A continuación se muestran algunos de los "criterios prácticos" que se han utilizado en los programas de detección y tratamiento inicial de la corrosión, desarrollados por la compañía Champion Chemical, Inc. [2].

Tabla 2. Criterio 1. Datos de muestras con corrosión.

Muestras con picadura : meses por año	Magnitud de la corrosión
0 a 2	Corrosión leve , no severa
2 a 5	Corrosión moderada
5 ó más	Corrosión significativa

Tabla 3. Criterio 2. Fallas por concentración de esfuerzos en sartas de varillas.

Período de manifestación de la falla	Magnitud de la corrosión
0 a 1/año	Corrosión leve, no severa
1 a 2/año	Corrosión moderada
2 y más / año	Corrosión significativa

Tabla 4. Criterio 3. Mediciones de pH – Muestras frescas.

pH	Magnitud de la corrosión
mayor a 7.0	No hay corrosión, incrustaciones posibles
6.5 a 7.0	Corrosión leve
6.0 a 6.5	Corrosión moderada
menor a 6.0	Corrosión significativa

Tabla 5. Criterio 4. Porcentaje de agua y pH.

Porcentaje de agua	Acero mojado con agua	pH de 0 a 7	pH de 7 a 14	Corrosión
0 a 25 %	No	-	-	No
25 % a 45 %	Posible	X	-	Incierto
25 % a 45 %*	Posible	-	X	Dudoso
45 % a más	Sí	X	-	Sí
45 % a más *	Sí	-	X	Posible

* Posibilidad de formación de incrustaciones

En los campos en donde se prevé la corrosión, ésta comienza una vez que el equipo se moja con agua en un porcentaje del 25 al 45%. Con el empleo de un programa de observación de pozos claves, utilizando los datos de pH y cupones de corrosión, puede estimarse el nivel crítico a un porcentaje de agua. Dependiendo del tamaño del campo, se debe seleccionar como pozos claves aquellos con el volumen de mayor producción. La mejor manera de determinar la efectividad de un programa de control de corrosión es la relación de las fallas de corrosión por concentración de esfuerzos que ocurren en una sarta de varillas de bombeo. Una sarta debe operar por lo menos 10^8 ciclos antes de que comiencen las fallas al sobrepasar el límite de resistencia mecánica [2]. Las fallas que ocurren antes de alcanzar este número de emboladas, se deben invariablemente al desarrollo de concentradores de esfuerzos. Las causas principales son los defectos de laminación, la flexión de las varillas y las picaduras por corrosión.

1.4 Uso de la velocidad limitante y de las configuraciones de flujo como factores para determinar la corrosividad en tuberías de producción de pozos petroleros

El flujo de gas, condensado y agua desde el yacimiento hasta la superficie, es un proceso en donde la presión, temperatura, relaciones de gas-condensado-agua y velocidad cambian constantemente.

Así, la composición del agua cambia a medida que el agua de formación que es arrastrada en el gas se diluye con el agua condensada que se separa del mismo, con una disminución en la temperatura a medida que fluye hacia arriba durante la producción. Otro factor de corrosividad que frecuentemente se pasa por alto, al menos con las trazas de agua de formación inicialmente arrastradas en el gas, son las configuraciones de flujo en dos fases que se presentan cuando existen variaciones en la dirección de éste, con los consiguientes cambios de velocidad. La velocidad controla el movimiento y/o estancamiento de la fase líquida en la corriente de gas, así como el nivel de turbulencia, por lo que es un factor determinante en el grado de corrosividad. En la tabla 6, se muestran algunas velocidades limitantes para corrientes de pozos que arrastran pequeñas cantidades de agua de formación y agua de condensado liberada del gas saturado, en la cual el agua total no excede los 5 barriles/millón de pies cúbicos. A las velocidades especificadas, todo el producto de la corrosión se erosiona y el ataque es de tipo uniforme. En estas condiciones, eventualmente ocurren fallas por corrosión/erosión debido a la pérdida de metal, aún con la inhibición. La efectividad de los programas de inhibición en pozos de gas a alta velocidad está limitada por la acción erosiva de la corriente de flujo.

Tabla 6. Velocidades limitantes.

Condiciones de la corriente de flujo	Velocidad del fluido en la tubería de producción	
	ft/s	m/s
Contacto superficial no corrosivo	75	85
Contacto superficial corrosivo	40	50
Contacto superficial corrosivo y abrasivo	25	30

En algunas tuberías de sartas de producción con diámetro continuo, la velocidad máxima se presenta en la parte superior de la misma y los cálculos a las condiciones del cabezal del pozo indican la velocidad máxima.

Sin embargo, con sartas ahusadas la velocidad máxima puede darse pozo abajo. Si las condiciones de presión pozo abajo se desconocen, puede utilizarse la Figura 3 para obtener una estimación de las presiones pozo abajo, lo que proporciona aproximaciones adecuadas en las evaluaciones de campo de las condiciones de operación de los pozos [2].

VTP, velocidad en la tubería de producción [=] ft/s

MPCED [=] gas en miles de pies cúbicos por día

$R = ^\circ F + 460^\circ$, temperatura absoluta

Z, factor de compresibilidad

P, presión de operación [=] $lb \cdot in^{-2}$

A, área de la tubería [=] ft^2

Cuando Z es menor a $1,000 lb \cdot in^{-2}$ se debe omitir, y si se desconoce para presiones superiores a las $1,000 lb \cdot in^{-2}$, se debe emplear 0.9.

$$PCS = \frac{MPCED(^{\circ}R)(Z)}{3600P}, \text{ ft}^3 \cdot s^{-1} \text{ de gas} \quad (1)$$

$$VTP = \frac{PCS}{A} \quad (2)$$

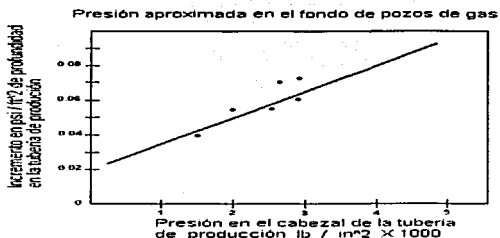


Figura 3. Presión aproximada de fondo de pozos de gas.

La tabla 7 presenta las densidades aproximadas a varias temperaturas para un gas de formación que sólo arrastra trazas de agua (± 5 barriles/millón de pies cúbicos) [2].

Tabla 7. Densidades aproximadas a varias temperaturas de un gas típico en pozos.

Presión ["] lb/in ²	Densidades δ ["] lb/ft ³			
	150 ° F	200 ° F	250 ° F	300 ° F
1000	2.97	2.74	2.55	2.38
2000	5.93	5.48	5.10	4.76
3000	8.90	8.22	7.65	7.15
4000	11.87	10.96	10.19	9.53
5000	14.84	13.70	12.75	11.91
6000	17.80	16.45	15.29	14.29
7000	20.76	19.19	17.84	16.67

Las curvas de la Figura 4, muestran las velocidades máximas permitidas para tres condiciones (no corrosivas, corrosivas y corrosivas-abrasivas).

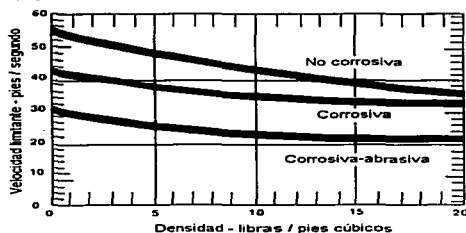


Figura 4. Curva de velocidades máximas permitidas para ciertas condiciones.

De este modo, la velocidad limitante en un pozo de gas/condensado define la velocidad de flujo del fluido, por encima de la cual, la pérdida de metal por abrasión producirá una falla prematura.

Existen pozos en donde la pérdida de metal se debe a la abrasión del acero causada por gotas de agua atrapadas. En este caso, la velocidad limitante es más baja debido a la abrasión rápida del producto de la corrosión, dejando al descubierto un acero limpio que es más susceptible al ataque de ésta. La velocidad se reduce aún más si la corriente de flujo arrastra partículas finas de la formación, que frecuentemente son de arena dura. Por otra parte, los volúmenes de gas, condensado y agua varían desde la formación hasta el cabezal del pozo. Las configuraciones de flujo determinan la velocidad del fluido y en combinación con el volumen de líquidos se establece el flujo o estancamiento del líquido. El flujo y/o estancamiento del fluido establecen la condición para que la pared de la tubería se moje a lo largo de la misma, por lo que a velocidades bajas se produce una acumulación de columnas de agua con el gas fluyendo en forma de burbujas. Dentro de la corriente de gas, los líquidos están en forma atomizada, por lo que es factible que se forme una película de líquido en la pared de la tubería. El espesor de la película está en función de la velocidad y de la proporción de los líquidos que se están produciendo. Desde el punto de vista de la corrosión, con el agua continuamente mojando la tubería, los parámetros de interés por lo tanto, son el bióxido de carbono y /o ácido sulfhídrico presentes en el gas y la velocidad limitante.

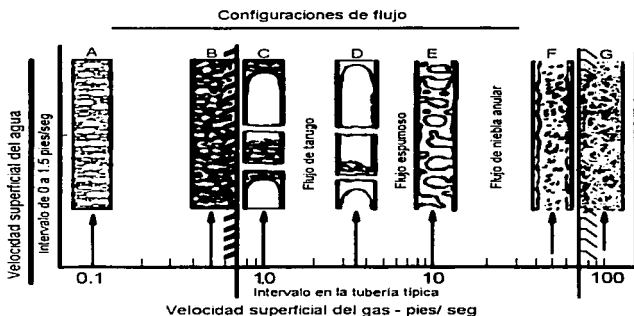


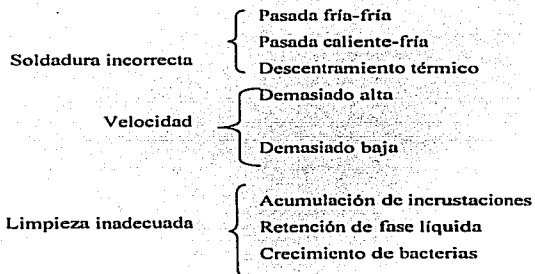
Figura 5. Configuraciones de flujo en la tubería.

En la Figura 5 se muestran las configuraciones de flujo a temperatura ambiente y baja presión. A pesar de que las configuraciones de flujo se consideran típicas, las velocidades a las cuales ocurren, varían en cierto modo con la densidad del gas, por lo que se muestra el intervalo de las configuraciones de flujo para pozos de gas. Con flujos del tipo tarugo, se anticipa la formación de columnas de agua pozo abajo. Tal como se observa, el flujo de niebla anular ocurre en el intervalo de 40 y 50 pies por segundo, la expresión de velocidad superficial se define como la velocidad de una fase en una corriente de flujo multifásico calculada como si fuese la única presente. Los procesos geológicos que produjeron la formación de yacimientos de gas indican que todo el gas de producción arrastra agua. El agua es de dos tipos, agua de formación extraída del estrato productivo que se encuentra mojado con agua, y agua condensada que se produce del gas saturado. La composición del agua de formación puede variar ampliamente, dependiendo de si el agua de la cuenca sedimentaria básica era dulce o salada, pero siempre contiene sólidos disueltos; por el contrario, el agua condensada nunca los presenta. La composición del agua producida está en función de la relación de los dos tipos de agua. La composición del agua puede variar ampliamente durante la vida productiva del pozo, dependiendo del tipo de yacimiento. La corrosividad del agua producida es una función de los componentes ácidos (bióxido de carbono y/o sulfuro de hidrógeno) contenidos en la corriente de gas. En los crudos con gravedad API menor o igual a 10, el agua tiende a separarse por gravedad hacia el fondo de la tubería de producción.

1.5 Causas frecuentes de la corrosión interna en tuberías de producción

La presencia de corrosión en tuberías está controlada por la acción de reacciones electroquímicas. Esto implica la presencia de agua y consecuentemente el contacto con la pared de la tubería. Con esta condición, ocurren las reacciones electroquímicas. Sin embargo, la velocidad de pérdida de metal y el tipo están controlados por otros factores.

Un ataque por picaduras puede ser causado por incrustaciones de laminación, inclusiones, tratamientos térmicos incorrectos, defectos por descentramiento térmico o por el uso de una soldadura inadecuada. El efecto corrosivo puede ser causado por una velocidad de flujo demasiado baja, por lo que se producen acumulaciones de agua y sedimentos que pueden producir picaduras. La velocidad de corrosión y el tipo de ataque se encuentran en función de los agentes corrosivos presentes. Si no se controla la corrosión, dependiendo del espesor de la pared de la tubería y de las condiciones de operación, el tiempo para que ocurra una falla oscilará entre los tres y doce años [2]. A continuación se muestran algunas de las causas más frecuentes de corrosión interna en tuberías de producción de pozos petroleros.



En las tuberías de producción, la velocidad del flujo puede utilizarse como un factor de control, ya que dependiendo del fluido que se está transportando en ella, se puede determinar el grado de turbulencia que controla la separación del agua.

Capítulo 2

Inspección, monitoreo y control de la corrosión

2.1 Métodos directos e indirectos de monitoreo de la corrosión

Los métodos de monitoreo de los procesos corrosivos, se pueden clasificar de manera general en directos e indirectos. En los procedimientos directos se mide la pérdida real del metal, mientras que en los indirectos excepto por los datos del contenido de hierro, la medición del proceso corrosivo se realiza a través de testigos corrosimétricos de composición y procesamiento aparentemente similar, al del metal que se utiliza en el equipo bajo observación.

En la siguiente tabla se muestran algunas de las técnicas más comunes, empleadas en el monitoreo superficial de la corrosión, tanto en pozos petroleros como en ductos para el transporte de hidrocarburos.

Tabla 8. Métodos de monitoreo de la corrosión de uso general [5].

DIRECTOS	INDIRECTOS
Inspección visual	Cupones de corrosión
Carretes de prueba	Datos del contenido de hierro
Inspección ultrasónica	Sonda de resistencia eléctrica
Calibradores	Sonda de polarización lineal
Radiografías	Sonda galvánica
	Sonda de hidrógeno

Un método de monitoreo es adecuado cuando se puede determinar el tipo de corrosión y la velocidad de pérdida de metal. El monitoreo directo es muy útil para determinar zonas con un posible ataque acelerado. Esto permite elaborar un programa de mantenimiento preventivo y realizar el reemplazo de partes con riesgo de falla en los equipos. El monitoreo indirecto, puede ser constante y programado y los datos obtenidos permiten determinar en qué momento se puede utilizar una inspección directa. En un programa de monitoreo, se pueden emplear procedimientos tanto directos como indirectos en forma combinada.

2.1.1 Métodos directos en el monitoreo de la corrosión

a) Inspección visual

El método es útil en aquellos casos en los cuales las propiedades, relaciones de fase y velocidades de flujo, pueden causar diferencias importantes tanto en los tipos como en las velocidades de corrosión. El método es adecuado en áreas de los equipos tales como soldaduras, costuras, uniones o metales disímiles que son los más susceptibles a presentar ataques acelerados. Las observaciones visuales se pueden combinar con las mediciones para determinar cuantitativamente la magnitud de la pérdida de metal. Si se emplean inhibidores en el sistema, se puede evaluar la eficiencia total del programa. Cuando se realizan inspecciones detalladas que requieren de operaciones de limpieza extensas, el procedimiento puede llegar a ser lento, además se requiere de habilidad para juzgar el grado de deterioro desde la inspección previa, y de conocimiento suficiente del proceso para seleccionar los lugares en el sistema que requieren de una inspección minuciosa.

b) Tramos cortos de prueba o "spools"

El "spool" es un procedimiento útil para verificar los registros de los instrumentos en donde se realiza un monitoreo constante del proceso de corrosión, a través de una detección indirecta en sistemas de tuberías. El método consiste en colocar sensores electroquímicos de alta sensibilidad a la pérdida de metal en "spools", debido al contacto del agua en la superficie metálica. Los "spools" se colocan en tramos a lo largo de toda la línea a 60 ° de circunferencia. Los sitios adecuados para su instalación, se identifican empleando técnicas de modelado avanzadas para determinaciones de mecanismos y velocidades de corrosión [6]. Las diferencias de composición no son un factor a considerar, debido a que los "spools" son fabricados a partir de los mismos metales utilizados en el sistema de tuberías, además pueden realizarse instalaciones múltiples cuando los "spools" de prueba son fáciles de instalar y de bajo costo.

c) Inspección ultrasónica

Existen varios instrumentos de campo que registran lecturas *in situ* del espesor del metal, estos instrumentos miden en forma precisa la magnitud de la pérdida de metal. El haz ultrasónico que mide el espesor del metal se refleja desde una área diminuta. El haz viaja en una trayectoria recta por lo que la sonda debe estar perpendicular a la superficie del metal, esto requiere que los lugares de medición sean localizados con precisión y que la superficie sea preparada de modo que se asegure un posicionamiento perpendicular de la sonda de medición. Las mediciones transversales a intervalos cercanos detectan y miden las profundidades de las picaduras. Una de las ventajas de éste método consiste en que el haz se refleja desde cualquier discontinuidad, tal como una grieta, por lo que puede detectar fallas de fatiga inicial. La principal limitación de la técnica ultrasónica como método de monitoreo del avance de la corrosión es que es inherente al aumento de pérdida de metal.

d) Calibradores de perfil para la corrosión

Los calibradores de perfil son muy usados como un índice de corrosión. Esta herramienta consiste en un número de sondas periféricas llevadas por debajo de la superficie interna del tubo. Las sondas actúan con una aguja que registra las picaduras avanzadas, ya que contiene sensores que hacen contacto con la pared interna de la tubería, y se ajustan al tamaño de ésta, por lo que los registros son una medida directa de los cambios en el espesor de la tubería. El calibrador generalmente contiene quince sensores, y puede ser empleado para varias especificaciones de tubería de transporte de hidrocarburos [5].

Los calibradores de perfil son adecuados cuando se realiza la primera inspección de un pozo o tubería nuevos. Las sondas de los calibradores permanecen protegidas de incrustaciones y permiten que la corrosión se detecte en la trayectoria de la sonda. Este tipo de evaluación es especialmente útil en pozos de gas condensado en donde la corrosión se agrava con la turbulencia.

Actualmente, la definición adecuada de los registros de los sensores se limita sólo a longitudes de estudio de 9,144 metros [5], además su uso en tubería revestida no es práctico, ya que los sensores pueden dañar el revestimiento interno de ésta. Por otra parte, las incrustaciones y los productos de la corrosión pueden disfrazar un ataque por picaduras, el área real estudiada es pequeña, aún cuando los sensores rodean la tubería. Comparado con otros procedimientos de observación, los estudios resultan costosos.

e) Radiografías

El método aplica rayos X o gamma a través del equipo, registrando el espectro en una película fotográfica. La intensidad de los rayos que chocan contra la película es proporcional a la densidad y espesor del metal penetrado. Este método es adecuado para localizar defectos de laminación, soldaduras defectuosas o porosidad en el metal. Las radiografías también se emplean a menudo en configuraciones complejas de tuberías o en equipo en donde las picaduras o la erosión no es visible por lo que las fallas que se producen pueden ser catastróficas. Una ventaja de las radiografías se presenta cuando al existir cualquier aumento en las picaduras o erosión en áreas críticas, éstas pueden determinarse con facilidad ya que proporciona un registro permanente. Es un método adecuado en áreas en donde puede presentarse una erosión-corrosión o picaduras aceleradas con fallas de gran magnitud. Debido a que la magnitud de la corrosión está en función de las graduaciones entre las áreas iluminadas y las oscuras de la película, es muy difícil intentar visualizar el avance de la corrosión uniforme, por lo que se requiere de un alto nivel de experiencia en la interpretación de la película. A pesar de que se utilizan a menudo en la inspección de soldaduras en instalaciones nuevas, éstas requieren generalmente de equipo de prueba y de experiencia cuyo costo impide su uso en un monitoreo continuo.

2.1.2 Métodos indirectos en el monitoreo de la corrosión

a) Cupones de corrosión

Con excepción de la inspección visual, el método gravimétrico fue el primero en utilizarse en estudios sobre corrosión, debido a que la American Society for Testing and Materials (ASTM) auspició el uso de cupones en 1915 [5]. Los resultados pueden reflejar en buena medida la velocidad de corrosión en el lugar de medición. A continuación se presentan los factores que deben ser considerados para obtener resultados significativos.

a.1) Material

La velocidad de corrosión y el tipo de ataque en el acero están en función de los procesos de fabricación. En las operaciones de producción y transporte de hidrocarburos, la mayoría de los equipos son fabricados con acero laminado en caliente o tratado con calor. Después de su fabricación, los cupones deben limpiarse ligeramente con chorro de arena para quitarles todas las incrustaciones de laminación, pesarse y almacenarse para impedir la presencia de la corrosión antes de la instalación; además, es conveniente que los cupones sean del mismo material y tratamiento térmico que el del equipo.

a.2) Lugar

Si el cupón no se ubica en un lugar mojado continuamente con agua, los resultados que se obtengan no serán confiables. La localización de los cupones en los sistemas de petróleo-agua es particularmente difícil ya que algunos crudos tienden a mojar de preferencia al acero. Además, las relaciones de fases y la distribución de componentes pueden variar ampliamente con la velocidad, por lo que se requiere de la instalación de varios cupones.

En los lugares en que los cupones se instalan directamente en la corriente de flujo, debe ser considerada la velocidad de flujo. La velocidad de pérdida de metal esta en función del producto de corrosión, de incrustaciones o del inhibidor depositado sobre el metal.

En lugares en donde el flujo choca directamente a altas velocidades sobre el cupón, éste puede presentar los efectos de la erosión en su superficie por lo que la velocidad de pérdida de metal no refleja las condiciones de operación.

a.3) Manejo

Para obtener resultados precisos, el cupón debe estar libre de corrosión al ser instalado e impedir que se lleve un ataque adicional una vez que se retire del área de prueba. La práctica general es entregar y devolver los cupones al laboratorio en sobres inhibidos. El cupón no debe sacarse de los sobres hasta el momento de su instalación. Al retirarlo del sitio de prueba, inmediatamente debe secarse y colocarse en un sobre inhibido. Además, los cupones deben tomarse únicamente de los bordes para impedir que el sudor o la grasa de los dedos produzcan efectos superficiales extraños.

a.4) Tiempo de exposición

Es importante acentuar la importancia del tiempo de exposición si se desean obtener resultados significativos. Además en el estudio de la corrosión del tipo uniforme es necesario un tiempo de exposición razonable para asegurar su detección. En un programa de monitoreo continuo, se sugieren diez días como tiempo mínimo de exposición pero es deseable por lo menos treinta días [5].

a.5) Resultados de la prueba

Cuando los cupones expuestos son enviados al laboratorio, son limpiados para determinar la pérdida de metal debido a la corrosión. En las operaciones de producción y transporte de hidrocarburos, las picaduras representan un problema serio, ya que la penetración en la tubería y las fallas de corrosión son causadas por una concentración de esfuerzos, por lo que se hace necesario inspeccionar los cupones para ver si hay presencia de picaduras. Cuando los resultados de las muestras indican la presencia de picaduras en el equipo sujeto a esfuerzos, pueden ocurrir fallas prematuras a menos que se controle la corrosión. En instalaciones nuevas donde se anticipa la presencia de corrosión, la inhibición debe comenzar con la puesta en marcha del equipo y debe efectuarse un cuidadoso monitoreo



hasta que se establezca que la corrosión está controlada. Particularmente para medir la velocidad de corrosión en ductos de transporte, así como en líneas y equipos de proceso generalmente se utilizan testigos rectangulares, ya que los circulares se emplean en pruebas de laboratorio en flujo multifásico. Normalmente se elaboran de acero al carbón, sin embargo, dependiendo del material de la instalación a proteger estos pueden ser de cobre admiralty, acero inoxidable, aluminio, cuproníquel 90/10, etc [7]. Aún con los mejores y más sofisticados medidores de espesor, no se han podido realizar mediciones lo suficientemente precisas en un tiempo relativamente corto, para asociar la velocidad de corrosión en función de la disminución de espesor. A diferencia de esto, la técnica gravimétrica permite la determinación de pequeñas cantidades de material perdido en tiempos cortos, por lo que se ha podido relacionar de una forma sencilla la pérdida de peso debido a la corrosión con la disminución del espesor [8]. Para obtener resultados de velocidad de corrosión (V_{CORR}), en función de la disminución del espesor (e), con respecto al tiempo (t), con testigos de corrosión del tipo gravimétrico, empleamos la siguiente relación:

$$V_{CORR} = \frac{e}{t} \quad (3)$$

Como el volumen (V) de un cuerpo geométrico se obtiene del producto de su área (A) con el espesor (e), y además la densidad de un cuerpo (δ) es la razón de su masa (W) entre el volumen que ocupa, por lo tanto:

$$Ae = \frac{W}{\delta} \quad (4)$$

o bien,

$$e = W / A \delta \quad (5)$$

por lo tanto, la relación de interés queda como:

$$V_{CORR} = W / A \delta t \quad (6)$$

La ecuación (6) es la que se utiliza para obtener la velocidad de corrosión por la técnica de pérdida de peso (W) del material en un tiempo (t), en donde:

$$V_{\text{CORR}} [=] \text{cm}^3 \text{in}^{-2} \text{días}^{-1}$$

$$W [=] \text{gramos.}$$

$$A [=] \text{in}^2$$

$$\delta [=] \text{g cm}^{-3}$$

$$t [=] \text{días}$$

Debido a que la ecuación (6) presenta problemas de consistencia dimensional, ésta debe replantearse utilizando el factor de corrección $\kappa \approx 22273.7$, con el cual se pueden utilizar las unidades especificadas anteriormente, obteniéndose unidades de pérdida de peso en MPY y la V_{CORR} :

$$V_{\text{CORR}} = \kappa W / A \delta t \quad (7)$$

En la Figura 6 se muestra la instalación de un cupón en un medio típico. En todos los casos los cupones deben ser aislados eléctricamente en portacupones no metálicos. Además, se puede emplear un número apropiado de cupones en las instalaciones superficiales, para obtener las velocidades de corrosión en varios puntos. Esta técnica puede ser muy útil en estudios especiales, pero puede resultar costosa al efectuarse constantemente. El hecho de que la velocidad de corrosión indicada por el cupón sea relativa se debe a que la corrosión puede ser afectada por una combinación de la presión, temperatura y la velocidad de flujo, además de que es difícil asegurarse de que la colocación del cupón sea exactamente en ambientes similares.

Otros factores que afectan los resultados del cupón son:

- Los cupones de acero usualmente no son fabricados del mismo material del que está instalado.
- El cupón dentro del medio en el flujo de corriente puede ser dañado por la erosión.
- El cupón puede ser localizado en una fase de la corriente de producción y puede permanecer mojado por el crudo y por lo tanto no corroerse.

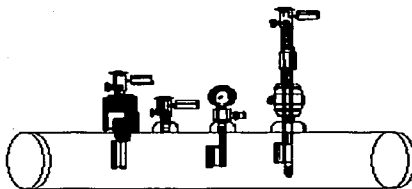


Figura 6. Instalación de un cupón a través de un "retriever".

b) Datos del contenido de hierro

Los datos del contenido de hierro reflejan la cantidad que se está disolviendo de las superficies metálicas en un sistema donde está presentándose la corrosión. En los casos en donde se conoce la cantidad total de agua que se está transportando a través del sistema, puede calcularse la cantidad de hierro que se está disolviendo del mismo. Los datos del contenido de hierro se utilizan frecuentemente para medir la eficiencia de los programas de inhibición de corrosión.

Cuando un sistema ha sido diseñado para obtener fácilmente muestras representativas del mismo, los datos del contenido de hierro son usualmente el método más conveniente, más exacto y menos costoso de todos los métodos de observación indirecta. El procedimiento de obtención de datos del contenido de hierro consiste en tres pasos básicos: Muestreo, Análisis e Interpretación de resultados. A continuación se resumen los requerimientos y algunas limitantes de cada uno de estos procedimientos.

- *Muestreo*

El muestreo es el más importante de los tres pasos, ya que si los líquidos probados no son de los que fluyen a través del equipo, los resultados no tienen ningún significado físico. Cuando se está alimentando agua a una tubería desde las instalaciones o plantas de producción, deben obtenerse muestras en ambos extremos de la línea. Cuando existe la posibilidad de corrosión galvánica, se necesita una conexión de tipo aislante entre el recipiente de muestreo y el equipo al cual está adjunto. Las muestras deben mantenerse limpias y libres de aire entre el momento de la extracción y su transporte.

- *Análisis*

Los análisis de rutina pueden realizarse con equipo de campo o en el laboratorio. Sin embargo, en la fase inicial de un programa, es conveniente realizar análisis completos de las muestras de agua. El objetivo de estas pruebas es determinar que no hay elementos o radicales en solución que afecten el análisis del contenido de hierro disuelto. Además, puede haber hierro disuelto en el agua de la formación como resultado de la corrosión del equipo aguas abajo. Si normalmente hay hierro básico disuelto en el agua, debe conocerse su valor para que las pruebas de monitoreo sean interpretadas en forma precisa. El contenido de hierro básico obtenido antes de comenzar un programa de inhibición es importante para evaluar la eficacia del programa de control de corrosión.

- *Interpretación de Resultados*

Una evaluación cuantitativa del significado del contenido de hierro requiere saber el volumen total de agua que se mueve a través de un sistema, la relación de las fases y la dinámica del flujo de los fluidos. En un sistema de agua de fase única, puede asumirse que el hierro disuelto se está disolviendo de todo el acero mojado con agua en el sistema.

Cuando los datos del contenido de hierro se utilizan para monitorear la corrosión o para determinar la eficiencia de un programa de inhibición en las operaciones de producción y transporte de hidrocarburos, se ha establecido que deben estudiarse otros factores que controlan el área donde pudiese estar ocurriendo la corrosión.

El hierro contenido en el agua de pozos de gas-condensado es más significativo que el hierro contenido en pozos de crudo dulce, esto se debe a que generalmente el agua del fondo contiene muchas impurezas. Aunque el contenido de agua en el condensado es muy variado, según la Natural Gasoline Association of America (NGAA), se encuentra en promedio a 310 ppm para pozos con problemas de corrosión y en 125 ppm en pozos que no presentan el fenómeno. Sin embargo, muchos pozos con fallas por corrosión contienen pequeñas cantidades de hierro (100 ppm). Puede ser posible reducir el contenido de hierro de pozos corroídos a concentraciones de entre 10 y 25 ppm al agregar un inhibidor efectivo. El contenido de hierro en pozos de crudo corroídos, sin embargo puede ir desde 5 ppm hasta arriba de varios cientos de partes por millón donde las concentraciones grandes de hierro están presentes en el agua de formación [9].

La falla ocasional por contenidos de hierro está relacionada con las fallas por corrosión que pueden explicarse mejor al considerar el tipo de ataque. Si la corrosión uniforme del metal se elimina, el contenido de hierro puede ser alto pero el daño en el equipo relativamente pequeño. Por otra parte, si el daño por corrosión resulta con una picadura profunda, el contenido de hierro puede ser bajo pero el daño grave.

Las pérdidas de hierro aproximadas pueden ser determinadas usando el nomograma de la Figura 7 [9].

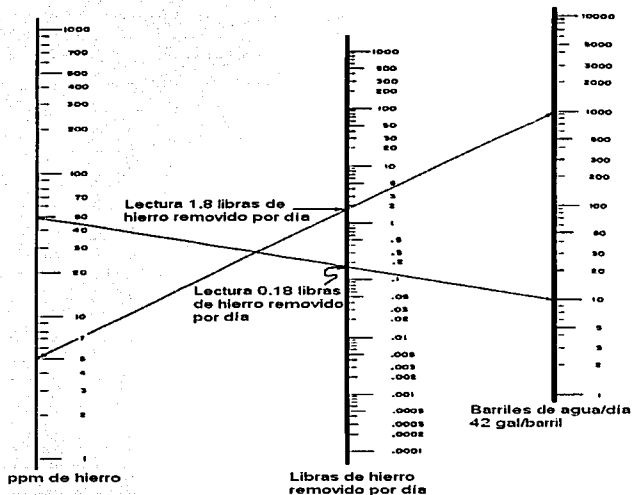


Figura 7. Nomograma para el cálculo aproximado de velocidad de corrosión.

Por ejemplo, con una regla se traza una línea en 5 ppm en la columna 1 hasta 1000 barriles por día en la columna 3, esta línea intercepta la columna de en medio para tener aproximadamente 1.8 libras de hierro que se removerían por día. El principal valor del análisis de hierro no predice en cierta parte la corrosión, pero determina los cambios en la corrosividad.

Algunos datos del campo de North McCollum son mostrados en la Figura 8, en donde se puede observar la relación lineal que existe entre la disolución del hierro y la velocidad de corrosión, en donde el incremento en la velocidad de corrosión se debe precisamente a la pérdida de hierro en el medio corrosivo. En todos los casos, el espécimen fue estudiado bajo el flujo de fluidos representativos y sistemas no estacionarios. El espécimen fue colocado en la parte superior del pozo, en este caso, la pérdida de peso del hierro representa una corrosión de tipo general. La correlación es útil para establecer la magnitud de la corrosión a través de las variaciones en el contenido de hierro cuando se relacionan con las velocidades de corrosión [9].

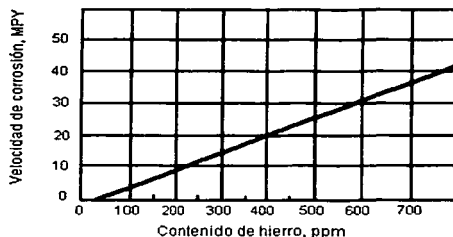


Figura 8. Correlación del contenido de hierro vs velocidad de corrosión en el campo de North McCollum.

Para determinar la velocidad de corrosión en base al contenido de hierro del análisis de agua se puede emplear la siguiente relación:

$$MPY = \frac{C(Fe)(BAPD)}{(MP)(DI)} \quad (8)$$

en donde:

BAPD [=] barriles de agua por día

C [=] constante de consistencia dimensional = 11,94

Fe[=] Hierro disuelto (en ppm por volumen)

MP [=] Medida de profundidad (en pies)

DI[=] Diámetro interno (en pulgadas)

MPY [=] Milésimas de pulgada por año

c) Sondas de Resistencia Eléctrica

Midiendo un incremento en la resistencia eléctrica de una sonda, a medida que la corrosión reduce el área de la sección transversal del metal, puede asociarse directamente dicho incremento de la resistencia con la cantidad de pérdida de metal. La sonda debe ser de composición y tratamiento térmico similares al metal en el sistema, y debe estar ubicada en un lugar en el que el fluido sea representativo del sistema, pero donde no pueda desarrollarse un fenómeno de corrosión/erosión. La sonda o probeta, al igual que el cupón de corrosión convencional, debe tener un período inicial de inmersión para que alcance un equilibrio con el sistema. Como "criterio práctico", este período será de por lo menos diez días [5]. Después de este período, el aumento de la resistencia registrado por el medidor en un intervalo de tiempo puede convertirse a pérdida de metal en MPY. Los factores para esta conversión son suministrados por el proveedor del instrumento. Las lecturas únicas están sujetas a un error significativo por lo que debe usarse el promedio de varias lecturas en un análisis. La corrosión en sistemas sulfurosos puede depositar una película conductora de algún sulfuro de hierro sobre la sonda y los resultados pueden estar sujetos a errores considerables. Hasta que se haya establecido que la corrosión es por ataque general, la sonda debe inspeccionarse frecuentemente para ver si tiene picaduras.

El método de resistencia eléctrica utilizando en conjunto con los antecedentes operacionales y las inspecciones es un buen método de observación indirecta.

d) Sondas de Polarización Lineal

Estos sistemas se ofrecen en una variedad de diseños. Las sondas pueden estar compuestas de dos o tres componentes, con un diseño que permita posicionarlas en pequeñas áreas aisladas en donde exista un posible ataque. Una ventaja del sistema es que cuando la metalurgia de los elementos de la sonda es similar a los componentes de los sistemas, los instrumentos pueden calibrarse para obtener un registro directo en milésimas de pulgada por año. El requerimiento obligatorio para la aplicación del método de polarización lineal es el montaje de los elementos de la sonda en un fluido eléctricamente conductor, ya que no pueden efectuarse las mediciones en gas o petróleo. En los lugares en donde las sondas se mojan en forma intermitente, la medición indica que está ocurriendo la corrosión, pero los valores en milésimas de pulgada por año no tienen un significado. Además, en lugares en donde los sistemas arrastran sólidos conductores, incrustaciones de laminación, etc., las sondas deben montarse de modo que no pueda producirse un cortocircuito en los elementos. Al igual que en el caso de los cupones de corrosión y las sondas de resistencia eléctrica, cada una de las sondas debe establecer un equilibrio con el sistema para que las mediciones sean significativas.

e) Sondas Galvánicas

Las sondas galvánicas realizan una evaluación cualitativa de la corrosividad del fluido, en lugar de una medición de la reacción electroquímica. El conjunto de la sonda generalmente consiste en un par de electrodos de metales diferentes, típicamente latón y acero. Estos están conectados externamente mediante un microamperímetro. Cuando el líquido en el cual están sumergidos los electrodos es conductor, se crea una pila de corrosión. El flujo de corriente es una función de la corrosividad del líquido, indicando un aumento de pérdida de metal con el aumento del flujo de corriente. El sistema de sondas está sujeto a las mismas limitaciones observadas para las sondas de polarización lineal. Además, el sistema es más adecuado al ataque del oxígeno molecular que al del ácido sulfhídrico o al del bióxido de carbono.

Las sondas galvánicas actualmente no son ampliamente aplicadas debido a la falta de experiencia operacional o a métodos de seguimiento más precisos que establezcan un nivel de corrosividad en un sistema.

f) Sondas de Hidrógeno

El principio de operación se basa en la habilidad del hidrógeno atómico de difundirse a través del acero, mientras que la molécula mucho más grande de hidrógeno (H_2) no puede hacerlo. La sonda puede tener una variedad de diseños en su forma más simple, consiste en un tubo de acero hueco de paredes delgadas, sellado en un extremo y conectado a un manómetro en el otro extremo. Los átomos de hidrógeno que se difunden en el interior del tubo se combinan con otros átomos formando moléculas que quedan atrapadas. La presión en el tubo aumenta con el incremento de la concentración de las moléculas de hidrógeno. La velocidad del incremento de presión es una función de la velocidad de la corrosión. La sonda de hidrógeno realiza una medición cualitativa. La presión desarrollada en la sonda y la velocidad a la que se incrementa cuando se utiliza en conjunto con otras técnicas de observación, puede ser una herramienta valiosa para los estudios de corrosión y los programas de control.

2.2 Control de la corrosión

2.2.1 Inhibidores de la corrosión

Debido a que la corrosión se puede considerar como un conjunto de reacciones de tipo superficial, una modificación de la interfase metal-medio puede afectar a la velocidad de corrosión. Ciertas especies químicas cuando son adicionadas a un sistema corrosivo, modifican la interfase y disminuyen la velocidad de corrosión, estas sustancias son los denominados *inhibidores*. Los inhibidores son sustancias químicas que al ser adicionadas a un medio en pequeñas cantidades abaten la velocidad de corrosión, es decir no la interrumpen pero sí provocan que ésta sea más lenta.

Una de las clasificaciones que se han establecido para los inhibidores, basándose en su mecanismo de operación es la que se muestra a continuación [10].

a) Inhibidores formadores de película

Son aquellos que forman películas en el sustrato metálico que se está corroyendo, forman la gama más amplia de los inhibidores de la corrosión; estos tienen la capacidad de depositarse en la superficie del metal, interfiriendo en la reacción de corrosión. Este tipo de inhibidores a su vez se clasifican en: *oxidantes y formadores de película bajo adsorción*.

Los *inhibidores oxidantes* o también llamados *pasivadores* son muy empleados en soluciones acuosas neutras, éstos actúan desplazando el potencial electroquímico del metal corroído hasta una zona en donde el óxido o hidróxido que se pudiera formar sea estable e insoluble y por lo tanto protege el sustrato metálico. Los *inhibidores oxidantes* como el NaNO_2 son adecuados en los aceros y en aleaciones de cobre. Los *inhibidores que forman una capa por adsorción* son aquellos cuya acción protectora se debe a su efecto de recubrimiento sobre toda la superficie, es decir, cubren las zonas anódicas y catódicas, su eficiencia depende primordialmente del tamaño de las partículas adsorbidas, de la distribución de la carga y de la naturaleza de la doble capa. Uno de los inhibidores formadores de barrera más conocidos es el alcohol acetilénico en HCl.

b) Inhibidores neutralizantes

Son aquellos que reducen la velocidad de corrosión al remover los iones de hidrógeno presentes en el medio, lo que ocasiona que se interrumpan las reacciones de corrosión por sulfuro de hidrógeno de la salmuera, es decir reducen la concentración de este reactivo catódico, como ejemplo tenemos a la Ciclohexilamina.

c) Inhibidores Secuestrantes

Son inhibidores como el Na_2SO_3 y la hidrazina que se emplean en sistemas en donde existen compuestos corrosivos presentes en pequeñas cantidades y que al igual que los iones hidrógeno pueden causar problemas de corrosión semejantes.

Los inhibidores secuestrantes eliminan estos compuestos pero deben ser específicos para cada sistema bajo control.

- d) *Inhibidores de tipo misceláneo*: Debido a que existe una amplia gama de inhibidores que han sido utilizados para contrarrestar el efecto destructivo de la corrosión, existen otro tipo de sustancias que además de inhibir el proceso corrosivo de un sistema presentan otras alternativas como es el caso de biocidas del tipo de las imidazolinias modificadas; los cuales se utilizan en aguas de enfriamiento debido a que existe una gran variedad de bacterias que pueden crecer en sistemas acuosos que provocan la corrosión localizada del acero.

Los componentes que pueden estar presentes en un inhibidor son:

- inhibidor de la corrosión (el compuesto activo),
- solvente,
- surfactante,
- buffer,
- emulsificante,
- formador de película,
- inhibidor de incrustaciones,
- biocida,
- secuestrante de oxígeno, etc.

2.2.2 Protección catódica

La protección catódica es un método de control de la corrosión que se basa en la aplicación de una corriente eléctrica exterior, sobre una estructura metálica situada en un medio corrosivo para que ésta actúe como cátodo, eliminándose por lo tanto la tendencia de los iones metálicos a entrar en disolución y no ocurra un deterioro de dicho metal durante un tiempo indefinido [4.11]. La técnica permite un control, mediante la medida de los potenciales naturales respecto a electrodos de referencia estándares.

Los electrodos de referencia comúnmente empleados se muestran en la tabla 9, al igual que los potenciales recomendados de protección catódica para distintos materiales [11]. La protección catódica requiere una fuente de corriente continua y un electrodo auxiliar por donde se suministre la corriente al medio donde se encuentra la estructura a proteger.

Tabla 9. Potenciales E (Voltios) recomendados de protección catódica en función de la referencia utilizada.

Metal a proteger / Tipo de referencia	Cu/CuSO ₄	H ⁺ /H ₂	Ag/AgCl
Hierro y acero:			
Medio aeróbico	-0.85	-0.53	-0.80
Medio anaeróbico	-0.95	-0.63	-0.90
Plomo	-0.60	-0.28	-0.55
Cobre y sus aleaciones:			
desde	-0.50	-0.18	-0.45
hasta	-0.65	-0.33	-0.60
Aluminio:			
limite positivo	-0.95	-0.63	-0.90
limite negativo	-1.20	-0.88	-1.15

Esta forma de protección constituye el complemento más eficaz para la protección de elementos recubiertos con protecciones pasivas o aislamientos. La corrosión producida por las fallas del aislamiento, queda anulada por la presencia de un sistema complementario de protección catódica. La protección catódica en elementos pintados o recubiertos con material aislante, posee el riesgo de ampollamiento y formación de hidrógeno gaseoso, cuando los valores de potencial natural superan los valores específicos para cada tipo de material aislante (sobrepotección), por lo que se deben prever cambios estacionales, o incluso puntuales, que se pueden producir y que afectan a la corriente que circula por el medio.

Así para la mayoría de pinturas el límite se sitúa en -1.1 V, mientras que para un epoxi es de -1.2 V y para un Polietileno es -2.0 V, todos con respecto a un electrodo de referencia de Cu/CuSO_4 [11]. Es por ello que para la implementación de cualquier sistema de protección catódica se ha recomendado la ejecución de un estudio de corrosividad del suelo donde se encuentra ubicada la estructura a proteger. Este estudio debe contemplar la medición de la resistividad del suelo, pH, y el campo eléctrico existente (presencia de corrientes parásitas), sobretodo en cercanías a redes electrificadas de ferrocarril o de líneas aéreas de alta tensión. La aplicación de fuertes potenciales de protección catódica en aceros especiales sometidos a tensión, puede producir la aparición de corrosión bajo tensión (stress corrosion cracking), y el debilitamiento del acero por presencia de hidrógeno. No obstante, para potenciales inferiores a -2.0 V vs Cu/CuSO_4 , sólo ocurre este fenómeno en casos muy especiales [11]. Para poder mantener dentro de estos umbrales de potencial todas las estructuras a proteger, se han diseñado sistemas que consiguieren una distribución lo más uniforme posible de la corriente en toda la superficie a proteger. Los sistemas de protección catódica contra la corrosión, pueden aplicarse para proteger las siguientes instalaciones:

- Exterior de tanques enterrados o sumergidos para productos como gas, agua, combustibles, productos químicos, etc.
- Exterior de tuberías enterradas o sumergidas, que transporten cualquier tipo de fluido.
- Exterior de estructuras metálicas de sustentación enterradas o sumergidas. Entre éstas están, plataformas flotantes, fijas, petroleras, etc.

En función del tipo de fuente de corriente usada para la protección se pueden distinguir dos tipos de sistemas: a) ánodos de sacrificio y b) corriente impresa.

a) Protección catódica por ánodos de sacrificio

La técnica se basa en conectar eléctricamente uno o varios ánodos cuyo potencial de reducción sea menor al del elemento a proteger, y por un efecto de pila galvánica, se obtenga la protección de dicho elemento, al destruirse el ánodo que se sacrifica (Fig. 9).

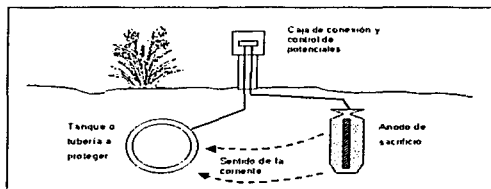


Figura 9. Esquema de instalación para protección catódica mediante ánodos de sacrificio.

Los ejemplos más comunes son el uso de zinc en galvanizados, o en pinturas, o de magnesio en calderas de agua dulce, para la protección del acero, o del acero revestido. Los metales más usados como ánodos de sacrificio son el Zinc y el Aluminio para el agua de mar, y el Magnesio o el Zinc para suelo o agua dulce.

Algunas de las ventajas del empleo de ánodos de sacrificio se deben a que:

- Funcionan independientemente de una fuente de energía eléctrica.
- Su instalación es simple, y si después de una inspección no se obtienen los niveles deseados de protección, pueden fácilmente añadirse nuevos ánodos.
- No hay que ejercitar funciones de control del sistema sino sólo la toma de potencial.
- Difícilmente se dan problemas por sobreprotección.
- Es fácil obtener distribuciones uniformes de potencial en una estructura.

En general, los ánodos de sacrificio se emplean en instalaciones de dimensiones reducidas, en medios de resistividad baja ($< 30 \text{ Ohm} \times \text{m}$), y en estructuras bien recubiertas que necesiten bajas corrientes de protección [11].

b) Protección catódica por corriente impresa

La protección catódica por corriente impresa consiste en obtener la corriente eléctrica DC de protección a partir de una fuente externa, a través del suministro de energía eléctrica en AC, de un rectificador (Fig. 10).

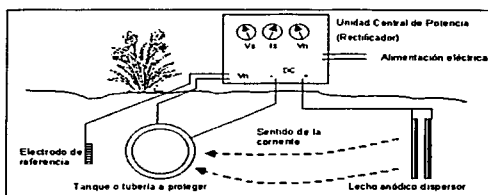


Figura 10. Esquema de una instalación para protección catódica por corriente impresa.

Una instalación de protección por corriente impresa consta de un rectificador o unidad central de potencia (UCP), un lecho de ánodos dispersor de la corriente en el medio conductor (suelo, agua) y unos conductores de unión para polo positivo del rectificador hasta el lecho de ánodos, y desde el polo negativo hasta los elementos a proteger. Las unidades centrales de potencia están preparadas para regular la corriente o el voltaje de salida. El lecho de ánodos, al igual que en los ánodos de sacrificio, permite el suministro de la corriente de protección al medio conductor.

Así, los materiales más empleados son el grafito, ferrosilicio, y picrón como ánodos semiconsumibles, y el plomo y el titanio o niobio recubiertos de metales nobles o de óxidos de metales nobles cerámicos como el Pt, Ir, Os, y Ru, como ánodos inconsumibles.

Algunas ventajas del uso de la corriente impresa se deben a que permite:

- la posibilidad de tener tensiones altas, para proteger grandes superficies, incluso no recubiertas, y en medios de altas resistividades,
- un menor número de ánodos,
- controlar el sistema, ajustando la tensión o corriente de salida,
- el uso de sistemas automáticos, que garantizan una correcta de protección y nunca una sobreprotección, pudiéndose además enviar descontroles en el funcionamiento del sistema mediante comunicaciones específicas (digitales, analógicas, radio),
- la centralización del lecho de ánodos lo que facilita la instalación y los trabajos suplementarios,
- un mayor control y seguimiento de la protección, incluso permite almacenar medidas periódicas de forma automática, al incorporar procesos informáticos.

2.2.3 Recubrimientos anticorrosivos

Los recubrimientos anticorrosivos son barreras físicas formadas a partir de una dispersión líquida de una resina y un pigmento, con una eliminación subsecuente de solvente; obteniéndose una película sólida adherida a la superficie metálica, que evita el contacto entre el electrolito y el metal retrasando o inhibiendo el proceso de corrosión, [11,12]. Una de las clasificaciones que se han establecido para los recubrimientos metálicos los divide simplemente en a) inorgánicos y b) orgánicos [4].

a) Recubrimientos inorgánicos

Dentro de los procedimientos de mayor aplicación para este tipo de recubrimientos se muestran los siguientes:

a.1) Electrodeposición. Este proceso también conocido como electroplacado o galvanoplastia, tras una adecuada preparación superficial, consiste en sumergir las piezas por tratar en soluciones que contienen sales de los metales a depositar, pasando posteriormente una corriente directa entre la pieza y un electrodo. Debido al paso de dicha corriente eléctrica, la pieza es recubierta con el metal contenido en el baño. La deposición puede producir recubrimientos delgados o gruesos, opacos o con brillo, suaves como el plomo o duros como el cromo dependiendo de factores manipulables tales como la temperatura, la densidad de corriente, el tiempo y la composición del baño de inmersión. La pieza se puede recubrir de uno o varios metales o inclusive de aleaciones, por ejemplo, como la defensa de los automóviles que contiene una capa interna de cobre que presenta una buena adhesión, un estrato intermedio de níquel para darle una resistencia anticorrosiva y por último para darle una adecuada presentación, una capa superficial delgada de cromo. En la electrodeposición se pueden emplear la mayoría de los metales.

a.2) Metalización por proyección con pistola. Al método también se le conoce como "flame spraying". aquí se alimenta un metal en polvo a través de una flama fundidora, de tal manera que el metal es separado finamente en partículas de líquido y posteriormente se sopla en forma "spray" sobre la superficie que se va a recubrir. Para generar la flama se emplea usualmente acetileno, propano u oxígeno. Bajo condiciones severas de humedad el método no es adecuado para proteger al metal contra la corrosión, debido a que los recubrimientos generalmente son porosos. Sin embargo, este método proporciona una manera económica de reconstruir superficies desgastadas. La aplicación de esta técnica se lleva en los cascos de buques, equipos de refrigeración y productos fabricados con acero.

a.3) Revestimiento metálico. Conocido como "Cladding" o placado, en éste método primero se aplica un tratamiento superficial que se hace de manera especial a la lámina del metal para aplicar y al metal base.

Después se someten a un proceso en donde las dos láminas se trabajan en caliente por laminación, obteniéndose una sola placa, con una capa de material aplicado que casi siempre es más delgada que la del metal base. El método presenta la ventaja de que la barrera en contra de la corrosión proporcionada por un material costoso es relativamente delgada y puede ser aplicada en un acero con un costo mucho menor.

a.4) Inmersión en caliente. El método es conocido como "Hot dipping", en el cual el metal después de una adecuada preparación superficial, es sumergido en el baño de un metal en fusión, como cinc, estaño, plomo, aluminio, etc. Este método se emplea en el acero, aunque el grosor dado a este recubrimiento es mayor que el aplicado en la técnica de galvanoplastia.

a.5) Difusión. En la aplicación de este recubrimiento, se lleva a cabo un tratamiento térmico que forma una aleación por la difusión superficial del metal protector en el metal base. Debido a esto, el proceso es conocido como aleación superficial. Este consiste en exponer a un medio totalmente gaseoso las partes que se van a recubrir, dicho medio contiene al metal que va a formar el recubrimiento. Ejemplos de esa aplicación son la sherardización (cinc), la cromización (cromo) y el alonizado (aluminio). El acero al carbón, las aleaciones bajas de acero y los aceros inoxidable son alonizados para proporcionales la resistencia del metal tratado y una buena resistencia a la corrosión por el aire y los gases de sulfuro de hidrógeno a altas temperaturas (~ 1650 °F). Estos aceros tratados con aluminio se emplean en la industria química y en la petroquímica, aunque la técnica no es recomendable para medios acuosos.

a.6) Deposición de vapor. Se efectúa en una cámara de alto vacío, en donde el metal con el que se va a recubrir es vaporizado mediante un calentamiento eléctrico, para depositarse subsecuentemente en las partes que se desean proteger.

Debido a que el método es muy costoso en relación a otros, sólo se emplea en situaciones operativas críticas como en las partes de proyectiles y cohetes espaciales.

a. 7) Conversión química. Este recubrimiento se efectúa oxidando la superficie del metal para formar un producto adherente y protector de la corrosión, es decir, se realiza una pasivación del metal. El anodizado es un proceso electrolítico de oxidación del metal para producir una capa de óxido en su superficie, el producto más conocido es el aluminio anodizado (Al_2O_3), cuya capa es porosa lo que permite una buena adherencia para una pintura posterior. Además, la superficie anodizada puede ser sellada con agua ebullendo. Ejemplos de este tipo de recubrimiento son el fosfato de cinc y de cadmio. Los procedimientos de aplicación son muy importantes en la eficiencia de la protección en contra de la corrosión, pues tanto la porosidad, el espesor y la naturaleza de las capas están en función de la técnica de aplicación.

La selección de los diferentes procedimientos para aplicación de algún recubrimiento metálico se realiza en función de ciertos criterios como un adecuado espesor de protección, de la dimensión de las piezas a recubrir, de la agresividad del medio, de la duración del recubrimiento que se estima, etc.

b) Recubrimientos Orgánicos

Los recubrimientos orgánicos para constituir una solución viable deben reunir las siguientes condiciones [12]:

- Presentar una excelente adherencia a la superficie metálica, tanto en el momento de su aplicación como durante toda la vida de la instalación.
- Ser compactos y no porosos.
- Con un poder dieléctrico elevado.
- No deben absorber la humedad.

- Con una dureza que evite su ruptura, pero con una elasticidad para absorber las dilataciones del metal base.
- Debe tener una inalterabilidad frente a los agentes químicos.
- Debe ser inerte a hongos y bacterias.

Para una adecuada preparación de superficie, se deben emplear métodos que permitan obtener una superficie rugosa y limpia (para tener una adecuada adherencia), como por ejemplo el "sandblast" o soplado con arena. Para una preparación superficial se debe seleccionar el método mecánico más pertinente de limpieza, como el granallado, el "sandblasteado", o la limpieza química y/o electroquímica como los baños ácidos con corriente eléctrica o sin ella. En esta selección se debe considerar el factor económico, el tipo de metal que se va a proteger, la dimensión del sistema que se va a recubrir y las condiciones de servicio.

Los recubrimientos base "primer" pueden tener pigmentos inhibidores de la corrosión como el cromato de cinc y proporcionar otras características además de formar una barrera protectora. Algunos recubrimientos de asfalto y bituminosos que usualmente se aplican en ductos y tuberías, así como pinturas alquídicas, fenólicas, de óxido de hierro, etc., son empleados como aditivos de "primers".

Los factores que deben ser tomados en cuenta para tener una vida protectora a partir de una buena aplicación son:

1. Condiciones de exposición.
 - a. Naturaleza de metal base que va a ser protegido.
 - b. Medio ambiente.
2. Preparación de la superficie.
3. Selección de los materiales protectores – recubrimientos primarios y superiores.
4. Aplicación de los revestimientos.
5. Inspección.
6. Mantenimiento del sistema recubierto.

2.2.4 Uso de aleaciones resistentes

Una aleación es un material que contiene más de un elemento metálico que incrementa sus propiedades características en función de los metales que la conforman. Las aleaciones de dos o más metales son de gran importancia debido a que representan una de las principales formas de modificar las propiedades de los elementos metálicos puros [13]. En las operaciones de producción de campos petroleros no es usual el empleo de metales resistentes a la corrosión para componentes tales como tuberías o equipos de procesamiento y su uso sólo se limita a componentes pequeños como tubos pequeños, equipos de control hidráulico o neumático o como en guarniciones o inserciones en válvulas y bombas. Por otra parte, las aleaciones resistentes a la corrosión han tenido que ser seleccionadas frecuentemente por métodos de prueba y error. El uso de las aleaciones especiales para el control de la corrosión frecuentemente es justificado en un programa de prueba, sin embargo su utilización no es común debido a que las aleaciones especiales presentan un costo muy elevado.

Capítulo 3

Corrosión en pozos petroleros debido a la presencia de sulfuro de hidrógeno

3.1 Aspectos sobre el contenido de sulfuro de hidrógeno como agente corrosivo

En un principio se creyó que el crudo como tal no poseía componentes agresivos, ya que se pensaba que la formación de películas pasivantes lograba inhibir el proceso corrosivo. Sin embargo, cuando se observó que a altas velocidades de flujo de la mezcla agua/crudo, las películas eran removidas, se tuvieron que buscar verdaderas alternativas que redujeran los riesgos de presentar problemas de corrosión, además de que también se presentaban dificultades no menos graves en los procesos subsecuentes de refinación del crudo.

Los pozos de viejos yacimientos son los más susceptibles a presentar problemas de corrosión, debido a los altos contenidos de sales minerales en el agua de formación, a la salmuera que es bombeada hacia el lecho para aumentar el rendimiento cuando existen caídas en la presión hidrostática, cuando el tratamiento de ciertos ácidos no es debidamente aplicado, o el más conveniente, etc. La inyección de salmuera en el lecho puede proporcionar las condiciones idóneas para que se desarrollen procesos que estimulen la vida activa de ciertas bacterias, las cuales debido a su naturaleza contribuyen a la formación del sulfuro de hidrógeno.

La relación de agua de formación y crudo puede llegar a ser de 100 a 1 [10], por lo que el contenido de sulfuro de hidrógeno en el producto puede lograr niveles de hasta 60,000 mg/L [10], lo que hace que el problema de corrosión por ácido sulfhídrico sea muy serio, y es que no representaría una amenaza como tal, si no incrementara la velocidad de corrosión de dos a ocho veces.

Según estudios realizados por la Compañía Estadounidense Champion Chemicals Inc., la corrosión ácida con menos de 2000 ppm de ácido sulfhídrico se encuentra en el intervalo de pH de 5.0 a 6.5. La Figura 11 indica que para un contenido de ácido sulfhídrico de más de 100 ppm la corrosión es significativa con un probable ataque del tipo picadura [2].

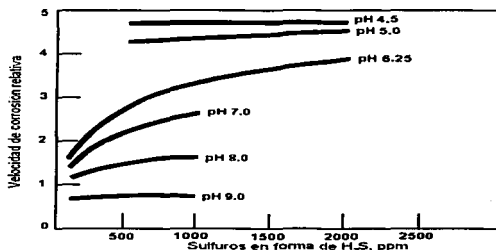


Figura 11. Velocidad de corrosión relativa vs sulfuros en forma de H₂S.

El sulfuro de hidrógeno es un fuerte agente corrosivo muy penetrante en instalaciones de depósito de gas natural, así como en equipo de endulzamiento, de acondicionamiento para transporte de gas, etc. En el transporte de gas natural con alto contenido de sulfuro de hidrógeno se presentan problemas de "cracking-corrosion" en las tuberías, por lo que en el gas transportado se debe eliminar toda traza de sulfuro de hidrógeno o evitar su contacto con el agua debido a las características corrosivas que logra formar.

En la tabla 10 se muestra la acción corrosiva del sulfuro de hidrógeno en acero de una tubería de producción [14].

Tabla 10. Incremento de la corrosión en acero por ácido sulfhídrico y salmuera.

Medio	Crudo - 0.5 N NaCl (1:5)	Crudo - Agua de formación(1:1)
Corrosión sin H ₂ S (600 a 700 g/m ² hr)	0.98	0.08
Corrosión con H ₂ S (600 a 700 mg/L)	2.96	1.23

La corrosión por sulfuro de hidrógeno se caracteriza por fragilizar el material de las tuberías de producción y revestimiento de pozos petroleros y de transporte de hidrocarburos, provocando su agrietamiento. El agua de formación y el crudo a menudo forman emulsiones estables que promueven el desarrollo de corrosión localizada como la que se muestra en la Figura 12, debido al contacto que el agua de formación tiene con el sustrato metálico.



Figura 12. Corrosión interna severa del tipo picadura en una tubería para el transporte de hidrocarburos.

3.2 Mecanismo de la corrosión inducida por sulfuro de hidrógeno

El sistema metal-sulfuro de hidrógeno-agua resulta altamente complejo, inclusive en condiciones de equilibrio, debido a que varias reacciones pueden ocurrir dando lugar a la consiguiente formación de numerosos compuestos. Dependiendo del pH del medio [14], en el electrolito pueden coexistir las formas H_2S , HS^- , S^{2-} en las proporciones que se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Presencia del sulfuro de hidrógeno y especies derivadas con respecto al pH.

pH	4	5	6	7	7.5	8	8.5	9	10
% $[=]$	99.9	98.9	91.8	52.9	26.0	10.1	3.40	1.10	0.10
H_2S									
% $[=]$	0.10	1.10	8.20	47.10	74.00	89.90	96.60	98.89	99.90
HS^-									
% $[=]$	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0.1	0.1
S^{2-}									

A un pH menor de 6, la mayor parte del sulfuro de hidrógeno se encuentra en la forma de gas disuelto, a un pH mayor de 6, los iones HS^- comienzan a aparecer en el electrolito, y en medios altamente alcalinos solamente aparecen los iones S^{2-} y en pequeñas cantidades. Debido a que los sulfuros de la mayor parte de los metales son poco solubles en agua, los sulfuros de hierro son precisamente los que se acumulan en la superficie de las tuberías y equipos que son construidos de acero. La solubilidad del sulfuro de hidrógeno en agua es muy alta, superando incluso a la de gases corrosivos como el dióxido de carbono y el oxígeno, como se puede observar en la tabla 12.

Tabla 12. Solubilidad* del H_2S , CO_2 y O_2 en agua en mg/L.

T °C	0	10	20	30	40	60	80	100
H_2O								
H_2S	7100	5160	3925	3090	2520	1810	1394	1230
[=] mg/L.								
CO_2	3371	2310	1723	1324	1055	719	552	-----
[=] mg/L.								
O_2	69.8	54.3	44.3	37.2	32.9	27.8	25.1	24.2
[=] mg/L.								

* La solubilidad de los gases fue determinada a una presión parcial de 0.1 MPa.

En muchos pozos de gas, generalmente el contenido de sulfuro de hidrógeno se presenta del 5 al 10 % en peso; mientras que su concentración en el condensado puede ser del orden de 250 a 500 mg/L [14]. Muchas de las teorías que han relacionado el mecanismo de la corrosión por sulfuro de hidrógeno con la acción catalítica de los iones sulfuro, han dejado abierta su discusión, debido a que todavía no ha sido posible justificar el origen de estos iones en el electrolito. Por otra parte, los productos finales de la corrosión del acero como los sulfuros de hierro, en un principio no pueden presentarse como el resultado de una interacción no-iónica.

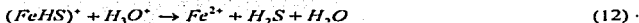
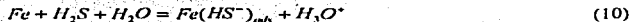
La siguiente ecuación es muy utilizada para describir el mecanismo de corrosión por sulfuro de hidrógeno y fragilización por evolución de hidrógeno, pero se debe señalar que no refleja el verdadero mecanismo de la corrosión ya que sólo es una simplificación de la realidad.



Gonik y otros investigadores [14], encontraron que el incremento en la velocidad de corrosión está vinculada no tanto a la acción directa del sulfuro de hidrógeno disuelto, sino al efecto secundario causado por la acción de los sulfuros de hierro (Fe_xS_y) que actúan como cátodos efectivos. Empleando la técnica de análisis por difracción de rayos 'X', sobre la composición de los productos de corrosión que aparecían en medios con sulfuro de hidrógeno, Sardisko y sus colaboradores [14], encontraron que los sulfuros formados a bajas concentraciones de sulfuro de hidrógeno (hasta 2.0 mg/L) contenían troilita (Fe_7S_8) y pirita (FeS), con un tamaño de cristal de hasta 200 angstroms. En concentraciones de sulfuro de hidrógeno de 2.0 a 20 mg/L apareció una pequeña cantidad de kansita (Fe_9S_8) y en concentraciones de sulfuro de hidrógeno de 200 a 600 mg/L predominaba la kansita como producto de corrosión; en donde el tamaño del cristal aumentó hasta 750 angstroms. Los sulfuros que se formaron en la superficie metálica a un pH de entre 6.5 y 8.8, contenían principalmente kansita y mostraban una resistencia mecánica débil.

El mecanismo catalítico propuesto por Mackides y Hackerman [14], plantea la formación de un intermediario de hierro con azufre que, en opinión de los investigadores, se caracteriza por presentar una menor energía de transferencia a través del límite de fase que la de los iones de hierro. Dicho compuesto intermediario es el que se disocia en el electrolito ácido, y de esta manera el ión sulfuro es regenerado. Los iones sulfuro se forman en la cercanía inmediata de la superficie del metal, y aún en pequeñas concentraciones, pueden acelerar el proceso de corrosión.

A continuación se muestra un mecanismo relacionado con el incremento de la ionización del hierro por sulfuro de hidrógeno propuesto por Iofa [14]:

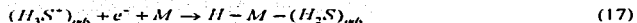
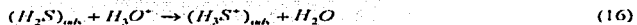


en este mecanismo se puede observar por un lado que la aceleración de la reacción anódica de ionización del metal por el sulfuro de hidrógeno, se lleva a cabo en la superficie metálica, dicha aceleración de la reacción anódica se debe a la formación de un complejo intermediario $[Fe(H_2S)]_{ads}$, el fuerte enlace de los átomos metálicos con el azufre lleva a la ruptura de los enlaces entre ellos lo que facilita su paso a la solución.

El complejo resultante se descompone y entonces el sulfuro de hidrógeno se regenera:



Panasenko sugirió que el desprendimiento de iones de hidrógeno se efectúa desde las moléculas de sulfuro de hidrógeno protonadas, las cuales se reducen más fácilmente que las del hidronio [14]. La adsorción de las moléculas de sulfuro de hidrógeno en la superficie del electrodo sigue las reacciones:

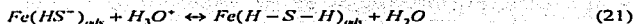


Subsecuentemente, Kaesche encontró que el desprendimiento de los iones de hidrógeno de las moléculas de sulfuro de hidrógeno resulta energéticamente más factible que el de los iones hidronio, debido a la menor energía de disociación del enlace HS-H con respecto al enlace HO-H, por lo que la redisolución de las moléculas de sulfuro de hidrógeno ocurre de acuerdo a la reacción:



en base a la serie de reacciones anteriores, se puede observar que el sulfuro de hidrógeno se regenera de modo que aunque las concentraciones de sulfuro de hidrógeno sean despreciables, son suficientes para que se acelere el proceso catódico. El desprendimiento de iones de hidrógeno de las moléculas de sulfuro de hidrógeno, está sustentado por el hecho de que cuando la intensidad de corriente se estudia como una función del potencial, se presenta también una corriente límite de difusión, ésta además, aumenta con el incremento de la presión parcial del H_2S en la fase gaseosa. Sin embargo, si la corriente límite esta gobernada por la polarización por concentración de iones hidrógeno, y un cambio en la concentración de H_2S no produce un cambio en la corriente límite, entonces el sulfuro de hidrógeno no participa directamente en la reacción catódica, es decir sólo acelera la evolución del hidrógeno. Esta acción aceleradora del sulfuro de hidrógeno en la superficie de un electrodo de hierro se lleva a cabo por una interacción entre iones químiadsorbidos de HS^- y H_3O^+ de la solución, con la formación de un catalizador: el complejo molecular superficial $Fe(H-S-H)_{ads}$. Al polarizase catódicamente, los protones de este complejo son reducidos a átomos de hidrógeno, algunos de los cuales pueden recombinarse mientras otros se difunden sobre el metal, causando fragilización por hidrógeno.

Después de la reducción de un protón del complejo, los iones HS^- se regeneran en la superficie metálica y nuevamente se unen a los protones de acuerdo a como se muestra en las siguientes ecuaciones:



De acuerdo a Leboucher [14], la concentración superficial y la actividad de los complejos $Fe(H-S-H)$ dependen de la estabilidad del enlace entre los iones y los átomos de hierro superficiales, así como de la posibilidad de que los iones H_3O^+ se aproximen al ánodo. Mientras más negativa sea la carga del ánodo, más fácilmente los iones hidronio se aproximarán al electrodo y más fácilmente se realizará la formación del complejo. Sin embargo, al aumentar el potencial negativamente, la adsorción de HS^- se reduce, no obstante, el efecto catalítico es estimulado ya que el efecto de la combinación de H_3O^+ y $(FeHS^-)_{ads}$ predomina sobre el efecto de la disminución de los iones HS^- adsorbidos. Sólo a potenciales muy negativos los iones HS^- son completamente desorbidos, el complejo deja de formarse y el efecto catalítico desaparece. A potenciales muy positivos la estabilidad del enlace entre HS^- y el metal aumenta gradualmente, pero el complejo responsable deja de formarse y el efecto catalítico desaparece. Consecuentemente, la influencia perjudicial del sulfuro de hidrógeno puede ser eliminada debido a la aplicación de un potencial negativo al electrodo para provocar que los iones HS^- sean desorbidos, o bien, a través de una polarización anódica que suprime la formación de un complejo catalítico.

3.3 Corrosión microbiológica

La corrosión inducida por microorganismos incluye a todo aquel fenómeno de deterioro metálico en donde éstos actúan por medio de las sustancias provenientes de su metabolismo. Desempeñan un papel muy importante al acelerar un proceso ya establecido de corrosión o al crear las condiciones favorables para que se produzca dicho fenómeno. La "Microbiologically Influenced Corrosion" (MIC), fue identificada por vez primera en los Estados Unidos a principios del año de 1934 [15].

Sin embargo, la MIC no se consideró una forma de degradación en los sistemas industriales hasta que en los años 70's del siglo pasado, se observaron ciertos microorganismos en picaduras de tanques de acero inoxidable por lo que se supuso que quizás éstos estaban relacionados en dicho fenómeno. Durante los años 80's del siglo pasado, los problemas que se observaron por degradación metálica provocada por MIC afectaron la confiabilidad, la operatividad y los costos de mantenimiento en muchas industrias como la eléctrica y nuclear. Debido al grave impacto económico de las fallas provocadas por MIC en las industrias antes mencionadas en los Estados Unidos, estimado en \$1,000,000 por día, con costos en químicos para el tratamiento en contra del ataque microbiano de \$1,000,000 por año [15], organizaciones como National American Corrosion Engineers (NACE), Electrical Power Research Institute (EPRI) y United States Nuclear Regulatory Industry Organitions (USNRIO) tuvieron que unir esfuerzos para encontrar soluciones para el control de dicho problema.

Existen ciertas bacterias que pueden soportar bien, dosis muy fuertes de cloro, como es el caso de las bacterias sulfatorreductoras (BSR), que no sufren alteraciones al estar en contacto con concentraciones de 20 ppm de dicho elemento [16]. Estas bacterias son susceptibles de desarrollarse directamente en el medio ambiente, o bien, son capaces de permanecer en estado latente en él y así esperar a que se produzcan las condiciones favorables para su proliferación. Es por esta razón que algunas instalaciones funcionan perfectamente cuando son puestas en servicio, pero cuando pasa algún tiempo se deterioran, ocasionando una variedad de problemas (pérdida de la carga, perforaciones, obstrucciones, etc.), sin que al parecer haya algo que los provoque.

Por lo que respecta a la naturaleza del agua, es necesario señalar que con frecuencia presenta diferencias que dependen del sitio del que se le extrae, por lo que su contaminación bacteriológica es muy variable.

3.3.1 Factores que influyen en el desarrollo de la corrosión inducida por microorganismos

En términos generales, puede decirse que estos factores son de tres tipos:

- a) *Estado en que se encuentra el material.*
- b) *La composición del medio.*
- c) *La acción de los microorganismos.*

- a) *El estado en que se encuentra el material:* Este aspecto es importante: ya que la estructura, las alteraciones de la superficie o el deterioro mecánico que presenta el metal correspondiente son factores que permiten que se inicie un proceso de corrosión. Una vez iniciado el fenómeno, es posible observar la acción que desempeñan las bacterias, debido a que prácticamente todas las tuberías presentan imperfecciones.
- b) *La composición del medio:* La composición química del agua constituye una variable determinante, el contenido de oxígeno y de gas carbónico conduce a la formación de óxidos y de carbonatos, especialmente en los puntos que presentan un deterioro. El oxígeno favorece el desarrollo de los microorganismos aerobios y el gas carbónico sirve como fuente de carbono a las bacterias autótrofas. La presencia de iones minerales, nitrógeno, fósforo, azufre, hierro, manganeso y calcio, en forma de nitratos, fosfatos, sulfatos o sulfuros, aporta los oligoelementos necesarios para el crecimiento de las bacterias. Estas utilizan dichos oligoelementos para su propia síntesis y obtienen de la transformación de éstos, la energía necesaria para su metabolismo.

Todas las aguas distribuidas en la naturaleza que no han sufrido alteración, presentan un contenido de sales minerales y de materias orgánicas que permiten el crecimiento de las bacterias. Cada microorganismo tiene una temperatura óptima en la cual su desarrollo se acelera, dicha temperatura se encuentra por lo general alrededor de 25° a 30° C [16]. La acidez o la alcalinidad del medio tienen una acción directa sobre el metal y luego, de acuerdo con el grado que presente, favorece o inhibe el desarrollo de las bacterias. En general, el pH óptimo para dicho desarrollo se encuentra alrededor de la neutralidad. A pesar de ello, ciertos gérmenes, como el *Thiobacillus*, se adapta muy bien a un pH próximo a 1 [16]. Es importante mencionar que dichos gérmenes al "secretar" ácido sulfúrico consiguen cambiar de manera significativa el pH del medio, que se vuelve entonces muy corrosivo para el metal.

- c) *La acción de los microorganismos:* Además de las bacterias ya descritas, es conveniente mencionar a los *hongos*, que son organismos heterótrofos que pueden causar diferentes daños provocados por sus actividades enzimáticas, las cuales se manifiestan por el deterioro biológico de los derivados celulósicos o plásticos, de cuyos productos pueden hacerse cargo algunas bacterias. En el medio los hongos secretan además, numerosos ácidos orgánicos. Por otro lado, se encuentran también las *algas* que son organismos autótrofos que se desarrollan en presencia de luz. Se trata de organismos que proporcionan la materia orgánica necesaria para el crecimiento de los microorganismos. Como sucede en el caso de los hongos, también las algas secretan enzimas que atacan numerosos sustratos, madera, papel, etc., para después metabolizar sustancias ácidas corrosivas. Por otra parte, las algas conducen a la formación de lodos o sedimentos que pueden favorecer el desarrollo de las bacterias anaerobias.

3.3.2. Efectos de las ferrobacterias, bacterias sulfatorreductoras y las sulfobacterias

Las ferrobacterias obtienen la energía necesaria para su síntesis a partir de la transformación de las sales ferrosas en sales férricas. Ahora bien, en las tuberías de metal ferroso y en un punto de la superficie no protegido, o alterado el cual se encuentra en contacto con el agua siempre ocurre un ataque al metal que da lugar a la formación de hidróxido ferroso. En condiciones normales el hidróxido ferroso en esas tuberías rápidamente se transforma en hidróxido férrico y en carbonato gracias al oxígeno y al gas carbónico disueltos. La presencia de ferrobacterias en el punto en que el metal ha sufrido el ataque va a ocasionar la movilización de los iones ferrosos y su transformación en sales férricas. Esto se produce con rapidez siempre que el medio contenga iones ferrosos. De esta manera se observa la formación de densas capas de "herrumbre" conteniendo los cuerpos bacterianos, a esa formación sigue la disolución ininterrumpida del metal.

En 1923, Von Wolzogen Köhr describió el importante papel que desempeñan las bacterias sulfatorreductoras. Las bacterias sulfatorreductoras forman parte del grupo de *Espiriláceas*, y su mejor representante es el *Desulfovibrio desulfuricans*. Puesto que son anaerobias, estas bacterias se les encuentra bajo las capas de la herrumbre que se hayan en contacto con el metal, en donde no llega el oxígeno. Estas bacterias transforman los sulfatos en ácido sulfhídrico, el cual se combina con las sales ferrosas para dar un sulfuro negro.

Las sulfobacterias metabolizan el azufre a partir de compuestos azufrados reducidos y los expulsan al medio ambiente o lo almacenan dentro de su célula, en este caso existe la formación de lodos, también lo pueden oxidar lo mismo que a sus compuestos, con formación de productos ácidos (ácido sulfúrico); aquí se produce una acidificación corrosiva con modificación importante del pH del medio.

En las tuberías que transportan fluidos calientes, se puede alcanzar la temperatura óptima para el desarrollo de ciertas bacterias. Así mismo, el pH más favorable para la corrosión debe encontrarse entre 5.5 y 8.5.

Tales condiciones se establecen en un corto tiempo a través de la tubería a cierta profundidad. La tierra que recubre a las tuberías se aprisiona rápidamente, y así el oxígeno no puede llegar hasta el metal. A pesar de ello, si por alguna razón se llega a remover esa tierra, y por consiguiente a airearla, se provoca entonces la penetración de oxígeno que es favorable para el desarrollo, por lo menos momentáneo de las bacterias aerobias. En estos casos la corrosión es más rápida e importante. De este modo, cuando existe la formación de ampollas gelatinosas, éstas se presentan con el aspecto de una masa temblorosa de color pardo amarillento cuando se halla recién formada. Los contornos de esta masa por lo general son claros y lisos. Las ampollas viejas pierden su consistencia gelatinosa, su superficie es arrugada y dura, son huecas y contienen un líquido negrozco que tiene un fuerte olor a ácido sulfhídrico, aunque cuando son de reciente formación no presentan esta particularidad. Las masas gelatinosas cubren una corrosión en forma de picadura; y constituyen el asiento de nidos en las tuberías, de ferrobacterias en la parte superficial y de sulfatorreductoras en la parte interna, lo que prueba de esta manera la acción que tienen en la corrosión. Desde el principio los iones ferrosos formados en el ánodo comienzan a transformarse en hidróxido férrico, y forman una capa de herrumbre que poco a poco se impregna de sales ferrosas que van a difundirse hacia la superficie. En condiciones de aerobiosis, las sales ferrosas que utilizan las ferrobacterias pronto se transforman en hidróxido férrico y debido a ello la masa aumenta el volumen. El oxígeno encuentra cada vez mayores dificultades para llegar hasta el interior y el desarrollo aerobio de las ferrobacterias no se efectúa entonces en la capa periférica que se forma con sales férricas y con las ferrobacterias. De esta manera, el proceso crea en la capa subyacente las condiciones que son favorables para el desarrollo de las bacterias sulfatorreductoras.

3.4 Problemas originados por el ácido sulfhídrico en pozos petroleros

El bióxido de carbono y el oxígeno aceleran de manera sustancial la velocidad de corrosión, cuando se encuentran mezclados con ácido sulfhídrico. Además, los microorganismos que se han mencionado, pueden llegar a acelerar un proceso de corrosión.

cuando el medio ambiente (humedad, pH óptimo, minerales, materia orgánica, fuente de energía, etc.) es el adecuado para su desarrollo y multiplicación. En la superficie de las tuberías de pozos, las gotas de agua pueden provocar problemas de consideración, ya que el sulfuro de hidrógeno se disuelve en estas gotas y causa el desarrollo de picaduras. En la superficie interna de las tuberías de producción, en donde el flujo de los fluidos puede tener efectos erosivos, se pueden desarrollar picaduras que generalmente son pequeñas y aparecen como depresiones. Entre la parte externa de la tubería de producción y la parte interna de la de revestimiento, es decir, en el espacio anular entre ambas, en donde los fluidos no presentan efectos de erosión, se llegan a formar picaduras y ampollamientos. En la superficie interior de la tubería de revestimiento de los pozos de crudo, el mecanismo de ataque por ácido sulfhídrico se desarrolla debido a la ausencia de fluidos de empaque, ya que el espacio anular entre la tubería de revestimiento queda expuesto a gases como el sulfuro de hidrógeno. A ciertas condiciones, este gas difunde hacia arriba desde el fondo y al presentarse una condensación del agua en la superficie del revestimiento, en áreas de menor temperatura el sulfuro de hidrógeno se disuelve en las gotas de agua condensada y es entonces donde inicia la corrosión. Debido al escaso flujo másico en el espacio anular, los depósitos de sulfuro de hierro formado como producto de corrosión no son removidos, por lo que estas incrustaciones promueven la picadura en la sección interna de la tubería de revestimiento. En muchos casos, la superficie externa de la tubería de producción no muestra los efectos de la corrosión provocada por el sulfuro de hidrógeno. La inexistencia de la corrosión en la tubería se debe a las altas temperaturas que resultan en comparación con la de revestimiento. El fluido de formación que viaja a través de la tubería incrementa la temperatura de su superficie por encima del punto de rocío del gas, al suceder esto no hay condensación del agua, lo que da como resultado, que la superficie externa quede libre de este ataque. La corrosión sulfurosa en las varillas de bombeo o "sucker rods" generalmente aparece en forma de pequeñas picaduras. Los agrietamientos por fatiga pueden deberse a estas picaduras, sin embargo, los daños en ciertas áreas de la superficie similares a estos agrietamientos algunas veces no son detectados. Estos son causados por la concentración de esfuerzos que se desarrollan en la base de la picadura lo que da como resultado una fragilización provocada por el ataque sulfuroso.

Algunas fragilizaciones son comunes de observar en los sistemas amargos. Al realizar la inspección de los extremos deteriorados de las varillas de bombeo que presentan fallas, se ha observado que generalmente muestran una superficie lisa extendida aproximadamente sobre la mitad del plano deteriorado. Al inicio se presenta sólo un agrietamiento pequeño ocasionado por el proceso de corrosión, y posteriormente puede extenderse de manera gradual hasta el otro extremo de la varilla.

Las fallas de este tipo son conocidas como fallas por corrosión-fatiga como se puede observar en la Figura 13.

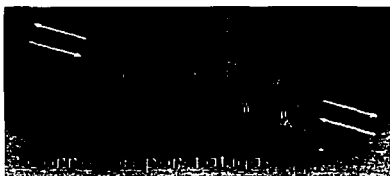


Figura 13 . Corrosión por fatiga.

En pozos de gas con poca producción, se ha podido observar un ataque por picadura en la superficie del equipo, e inclusive en su parte interna, este tipo de fallas se atribuyen al agrietamiento por esfuerzo, al "stress-cracking" por sulfuro o a la fragilización por hidrógeno.

En los tanques de almacenamiento de crudo y en otros equipos que manejan este tipo de productos, y en donde existe oxígeno presente, la corrosión sulfurosa puede ser extremadamente grave y más rápida. La corrosión en la parte inferior de la tapa de dichos tanques, puede deberse a un ataque combinado de oxígeno y sulfuro. Este ataque por sí mismo, es el resultado de una corrosión extensa por picadura que puede perforar al tanque. Un segundo tipo de ataque que ocurre en el fondo de los tanques de almacenamiento, es el resultado de una capa de agua que generalmente se encuentra en el fondo de los tanques.

Este sulfuro saturado con agua se sitúa por encima procediendo rápidamente la corrosión, que resulta en la perforación del fondo del tanque. Una reacción secundaria ocurre en el fondo de los tanques, la cual causa incrustaciones contaminantes que provocan una corrosión grave desde el fondo hasta la tapa de los mismos. Las incrustaciones de gran extensión caen hacia el fondo del tanque en donde provocan una celda de concentración que ataca al tanque provocando una picadura severa. Sin embargo, la corrosión en los encaquetados de los tanques generalmente es insignificante (Figura 14).

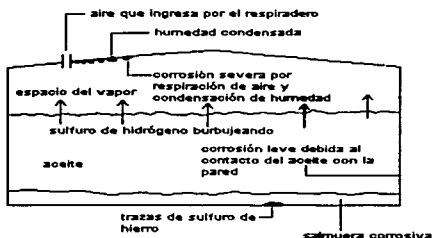


Figura 14. Zonas corrosivas en tanques de almacenamiento de crudo amargo.

En el equipo de inyección de agua puede esperarse la misma corrosión de manera general, que se presenta en el equipo de producción. En el equipo de agua de inyección, se puede observar una alta velocidad de corrosión debido a la posible contaminación de oxígeno a través de la superficie de transporte. En algunos casos, el sulfuro de hidrógeno producido por la actividad biológica puede ser detectado sólo como un producto de corrosión. Otro de los problemas que se pueden suscitar, es el taponamiento de los pozos de inyección por productos de corrosión como el sulfuro de hierro y el óxido de hierro.

3.5 Métodos usuales empleados en el monitoreo de la corrosión debido a la presencia de ácido sulfhídrico en equipo de pozos petroleros

Debido a la diversidad de situaciones y condiciones operativas de los sistemas, no se ha podido establecer una correlación consistente del proceso de corrosión relacionada con parámetros tales como la cantidad de sulfuro de hidrógeno, bióxido de carbono, agua de producción, pH, T, P, etc. Sin embargo, el análisis de los fluidos producidos puede mostrar si el sulfuro de hidrógeno está presente. Se ha demostrado que las trazas de sulfuro de hidrógeno que se presentan en muchos pozos “dulces”, reaccionan rápidamente tanto con el hierro disuelto en el agua, como con el equipo de los pozos que no se detecta en la producción. La presencia de capas de sulfuro de hierro en la salmuera, en equipo y en tuberías, es una buena evidencia de la corrosión por ácido sulfhídrico. Sin embargo, debido a la adherencia y la naturaleza insoluble de las incrustaciones, la magnitud de la corrosión por ácido sulfhídrico no puede ser calculada de manera precisa, en base a determinaciones cuantitativas del sulfuro de hierro. Cuando el crudo contiene agua, el sulfuro de hierro puede mostrarse muy concentrado en la interfase agua-crudo. En ocasiones, existen incrustaciones que logran adherirse a la superficie del equipo con problemas de corrosión, inclusive cuando está sujeto a velocidades de flujo altas. La detección de la incrustación se puede dificultar con la presencia de crudo y de otros materiales debido a su rápida oxidación cuando se expone al aire.

Debido a la naturaleza insoluble de los productos de corrosión, el uso de diablos mecánicos para determinar la magnitud de la corrosión puede presentar resultados erróneos. El diablo instrumentado puede no ser capaz de quitar la incrustación y por lo tanto el calibrador no registrará la verdadera profundidad de la picadura. Aunque el empleo de diablos ha sido de gran utilidad en el registro de reducciones en el espesor la pared de tuberías, la corrida del calibrador proporciona más que nada, una estimación cualitativa de la magnitud de la corrosión.

Los cupones pueden ser usados en los pozos para la obtención de indicadores cualitativos de la velocidad de corrosión.

Éstos generalmente son instalados en la superficie, por lo que no representan las condiciones reales de la corrosión bajo la superficie. La información cualitativa del cupón expuesto es difícil de obtener, en parte, debido a que no existe una inmersión del cupón dentro del pozo. Sin embargo, los cupones pueden proporcionar un indicio de que ocurra la corrosión. El uso de "calibrated rod" proporciona una forma más efectiva para determinar la velocidad de corrosión a cierta profundidad. Los registros de fallas son extremadamente importantes para determinar la magnitud de la corrosión y la eficiencia de un programa de control de la misma, así como la información de producción y operación del equipo.

3.6 Medidas de control en la corrosión provocada por el sulfuro de hidrógeno

El diseño de un sistema y su mecanismo de operación pueden afectar de manera sustancial a la corrosión cuando esta se presenta. En las líneas de flujo, las velocidades pueden mantenerse altas de tal manera que en un orden se prevenga la formación de incrustaciones, pero no tan altas que puedan provocar erosión. El empleo de inhibidores y de fluidos de empaque son un medio efectivo para prevenir el ataque en el espacio anular entre la tubería de producción y la de revestimiento. Probablemente, el método más comúnmente utilizado para el control de la corrosión sulfhídrica en la superficie interna del equipo es precisamente el de inhibición química. Si el agua de producción se puede evitar, normalmente ocurre una reducción en la velocidad de corrosión. En ciertos casos, algunas aleaciones con alto contenido de acero u otros materiales, proporcionan una forma de prevenir el ataque de la corrosión. El monel y otras aleaciones se utilizan en equipos de bombeo inmerso en condiciones amargas. La tubería de fibra de vidrio y otras poliméricas semejantes, pueden ser efectivas en algunos casos. Estos materiales pueden presentar una alta resistencia a la corrosión, pero ciertas características de operación contempladas en el diseño y su alto costo pueden limitar su empleo. El uso de polímeros estructurales, con o sin reforzamiento, requieren de un análisis de ingeniería muy costoso. Los recubrimientos de copolímeros de vinil se han utilizado ampliamente desde 1944.

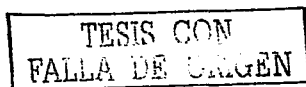
Estos recubrimientos son permeables al sulfuro de hidrógeno; por lo que se debe emplear un pigmento en su formulación o incorporar un primario al sistema, para evitar las subsecuentes fallas, por lo que no son muy empleados como método de control de la corrosión en pozos de producción. Aunque en un buen número de pozos de bombeo la tubería puede tener un recubrimiento, la acción de la fricción de las varillas de bombeo puede acelerar el proceso de deterioro de dicho recubrimiento. La aplicación depende del recubrimiento y es preferible en instalaciones superficiales, aunque esto no siempre es posible. Los revestimientos de cemento son empleados para tubería de transporte de salmuera amarga, sin embargo, pueden tener limitaciones cuando se planean usar. Los revestimientos de cemento pueden ser afectados por la acidificación. Esto es particularmente importante en instalaciones inmersas en agua donde las incrustaciones pueden incrementar el problema. Normalmente los recubrimientos de cemento son permeables al agua, esto puede permitir la formación de películas de productos de corrosión entre el recubrimiento y el sustrato del metal, lo que puede producir agrietamientos y enlodamientos en el recubrimiento. Los revestimientos de cemento-asbesto pueden ser muy útiles en ciertos casos, sin embargo el uso de productos que contienen asbestos se ha restringido, por lo que se ha optado por emplear un reforzamiento plástico en tuberías de cemento-asbesto.

Capítulo 4

Corrosión en pozos petroleros debido a la presencia de bióxido de carbono

4.1 Antecedentes de la corrosión causada por el bióxido de carbono

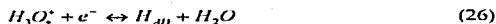
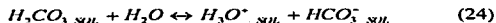
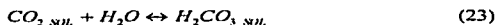
No se sabe con certeza cuando aparecieron los problemas relacionados con la corrosión por bióxido de carbono, pero el término de "corrosión dulce", ha sido empleado desde hace no más de 30 años en la producción de crudo y gas natural. Su estudio se inició en los Estados Unidos de América alrededor del año de 1925, con una investigación efectuada por the Bureau of Mines, la cual fue retomada posteriormente por The American Petroleum Institute en 1927. En la industria petrolera los primeros problemas en pozos de gas, ocasionados por la corrosión causada por bióxido de carbono aparecieron en Texas en 1943 y en pozos de crudo en Lousiana en 1945. Durante los años subsecuentes al descubrimiento de la corrosión causada por bióxido de carbono en campos, fue emprendida una intensa investigación realizada por la Natural Gasoline Association of America (NGAA), el American Petroleum Institute (API) y la entonces recién formada National American Corrosion Engineers (NACE). Después de los problemas presentados en Texas, el API emite una serie de recomendaciones en una de sus publicaciones titulada Corrosion of Oil and Gas-Well Equipment y decide dejar el tema durante los siguientes 15 años posteriores [17]. Años más tarde, empezaron a publicarse numerosos estudios que indicaban que el contenido de agua en el crudo determinaba si las instalaciones eran susceptibles a sufrir corrosión, por lo que se establecieron algunos criterios con respecto a la relación agua-crudo para establecer si los pozos podían encontrarse en situación de presentar problemas de corrosión. En 1953 en el campo petrolero de Hasting en los Estados Unidos de América, se estableció que con contenidos de agua de 0 a 40 % los pozos no eran corrosivos, y que con contenidos mayores al 60 % éstos ya presentaban problemas de corrosión muy serios, además se estableció que cuando los tubos se encontraban completamente cubiertos de agua se presentaba el fenómeno con un picado severo [17]. No obstante, el problema se replanteó en Europa en 1972, y en los veintidós años posteriores se renovaron las intensas investigaciones sobre el tema tanto en Europa como en los Estados Unidos, lo que dio como resultado una abundante serie de publicaciones con análisis muy importantes.



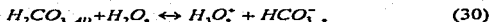
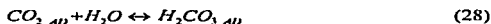
Hoy en día, el contexto es fundamentalmente diferente al del período previo, ahora este envuelve además de presiones gubernamentales, regiones más difíciles de explorar, nuevas empresas petroleras, nuevos institutos de investigación no precisamente relacionados con la industria petrolera, un atractivo mercado para la "investigación-inversión", etc. En México no existe lamentablemente una recopilación de información concerniente a relacionar los problemas de corrosión en pozos, con la cantidad de agua producida y los agentes corrosivos como el bióxido de carbono.

4.2 Mecanismo de la corrosión inducida por bióxido de carbono en acero

Los resultados de varias investigaciones realizadas, concuerdan en que la velocidad de corrosión para el acero a temperatura ambiente con bióxido de carbono en solución libre de oxígeno, está controlada por la cinética de evolución de hidrógeno. En una solución de bióxido de carbono pueden existir principalmente dos mecanismos. En el primero (reacciones de Taffel), el hidrógeno evoluciona por la reducción electroquímica de iones de hidrógeno (26), esto origina que de la solución de bióxido de carbono, el ácido carbónico formado (24) se disocie y se difunda hacia la superficie del metal (25), el asterisco indica que las partículas se encuentran en la cercanía inmediata a la fase transitoria, al respecto no existen diferencias entre la evolución del hidrógeno de las soluciones de bióxido de carbono y la de los ácidos minerales diluidos.



Del mismo modo, los resultados experimentales han revelado que también el segundo mecanismo se desarrolla por evolución de hidrógeno (reacciones de Heyrowsk) de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones de tal manera que (27) → (28) → (29) → (31) ó (27) → (28) → (30) → (31). Una importante diferencia cuando se compara con la secuencia de reacción de (23) hasta (26) es que en el segundo mecanismo, la hidratación de bióxido de carbono a ácido carbónico ocurre como una reacción heterogénea sobre la superficie del metal (28). El ácido carbónico adsorbido puede ser reducido directamente (29) o disociado mientras aún es adsorbido (30), dado que los iones de hidrógeno pueden ser reducidos (31).



En cuanto a los ácidos minerales, se puede dar también la reducción de los iones de hidrógeno sobre la superficie del hierro. Estos iones de hidrógeno son transportados de la solución hacia la superficie del metal, los electrones transferidos son adsorbidos y entonces se forman átomos de hidrógeno. De acuerdo a la combinación química en las reacciones de Tafel o a las recombinaciones en las reacciones de Heyrowsk [18], se produce hidrógeno molecular adsorbido, el cual después se libera de la superficie permitiendo posteriormente la adsorción y reducción de otros iones de hidrógeno, en su recombinación, los átomos de

hidrógeno adsorbidos pueden nuevamente ser absorbidos por la estructura del metal y producir ampollamiento en la misma como se puede observar en la Figura 15.



Figura 15. Corrosión por ampollamiento.

Las moléculas de bióxido de carbono pueden ser adsorbidas por la superficie del hierro en soluciones ácidas a través de la interacción de los enlaces Fe-H, lo que da como resultado la formación de un radical $(\text{COOH})^{\cdot}$ en la superficie metálica. La subsecuente hidratación del radical formado permite la "quimiadsorción" del ácido carbónico. Todas estas reacciones pueden ser parte de un ciclo catalítico, cuando no ocurre así, los iones bicarbonato son desadsorbidos, pero los átomos de hidrógeno permanecen adsorbidos y se liberan como moléculas desde la superficie, permitiendo nuevas reacciones en los sitios activos de la superficie del metal. En el caso catalítico, el bicarbonato adsorbido es neutralizado por el ión hidrógeno reformándolo como ácido carbónico adsorbido del cual más hidrógeno puede ser producido siguiendo la ruta: $(29) \rightarrow (32) \rightarrow (31) \rightarrow \text{etc.}$ La reacción de transferencia de carga (29), puede establecerse como el paso determinante de la velocidad.

De mediciones electroquímicas realizadas con electrodos de cilindro rotatorio [18], a temperatura ambiente libre de oxígeno en soluciones conteniendo bióxido de carbono, se comprobó que la evolución de hidrógeno puede seguir simultáneamente los mecanismos de Tafel y Heyrowsk.



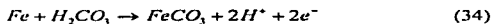
Figura 16. Electrodo de Cilindro Rotatorio.

4.3 Algunos criterios empleados en la predicción de la corrosión inducida por bióxido de carbono en pozos petroleros

El término "corrosión dulce" ha sido empleado desde que se inició el estudio de la corrosión que existía en pozos de gas y crudo en donde no habían productos de corrosión como el sulfuro de hierro, ni olor a ácido sulfhídrico. El control de la corrosión en pozos de gas-condensado se presentó como una necesidad imperante desde hace ya varios años. Al inicio fue una tarea demasiado costosa, ya que el daño y el peligro para todo el personal operativo contribuía para hacer de éste un problema muy serio. La corrosión dulce en pozos de crudo generalmente se vuelve un problema muy grave después de que los pozos ya han estado produciendo por algunos años, y si además se asocia la alta producción de agua con sales. Con el actual incremento en el número de pozos de gas, los problemas de corrosión pueden ocasionar que el costo por año en daños sea muy alto en la industria petrolera. La corrosión en pozos de gas-condensado es atribuida al bióxido de carbono y a ácidos orgánicos. El dióxido de carbono como tal no es corrosivo, pero cuando el agua está presente, éste se disuelve formando ácido carbónico como se puede observar en la siguiente ecuación idealizada:



El ácido carbónico crea un ambiente totalmente corrosivo para el acero, dando lugar a que se forme la pila de corrosión con la subsecuente formación de productos de corrosión como lo muestra la siguiente ecuación.



Sumándose a la acidez producida por el bióxido de carbono, se encuentran los ácidos orgánicos de bajo peso molecular, como el ácido acético que contribuye a la corrosión, estos ácidos rara vez son considerados como la causa principal de la corrosión dulce. Debido a que el bióxido de carbono juega un papel importante en la corrosión dulce, deben ser considerados los factores que favorecen su solubilidad, tales como la presión, la temperatura y la composición del agua. Un incremento tanto en la presión como en la temperatura favorece la solubilidad del bióxido de carbono.

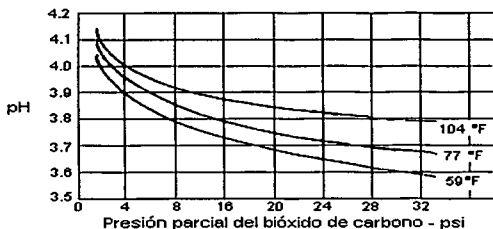


Figura 17. Efecto de la presión parcial del CO₂ en el pH del agua condensada.

En pozos de gas-condensado, con la mayoría de minerales no disueltos y temperaturas relativamente altas, la presión es el factor determinante que influye en la solubilidad del bióxido de carbono. Sobre este hecho, la presión parcial del bióxido de carbono puede ser utilizada como un criterio para predecir la corrosión en pozos de gas-condensado como se puede observar en la Figura 17.

Si se utiliza la presión del dióxido de carbono como criterio para predecir el grado de corrosión en el material [9], se puede establecer que:

1. Si la presión parcial es mayor a 30 psi , indica condiciones corrosivas.
2. Si la presión parcial se encuentra entre 3 y 30 psi generalmente indica que puede haber corrosión.
3. Si la presión parcial se encuentra por debajo de 3 psi, se considera que no existirá corrosión.

El agua generalmente producida en pozos dulces de crudo contiene disueltos minerales, en donde las relaciones anteriores no siempre aplican. Sin embargo, es más frecuente encontrar corrosión donde el contenido de anhídrido carbónico es alto. Como una primera aproximación, la presión parcial del bióxido de carbono también es útil para predecir la corrosión en pozos de crudo dulce.

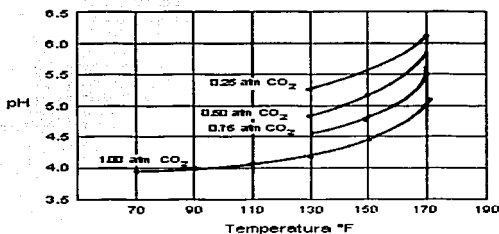


Figura 18. Efecto de la temperatura en el pH.

4.4 Formas de corrosión en pozos petroleros

a) Corrosión en pozos de gas-condensado

La corrosión en las tuberías de pozos de gas-condensado aparece normalmente en forma de una picadura profunda, como la que se muestra en la Figura 19. Si la tubería es atacada severamente, la picadura puede penetrar completamente en un periodo de tiempo relativamente corto. La picadura es causada por la disolución del anhídrido carbónico sobre gotas de agua condensada en la pared de la tubería. La tubería con una temperatura en su superficie por debajo del punto de condensación de los gases corrosivos puede estar relativamente libre de daños por corrosión. Un tipo de daño por corrosión en medio dulce es el ocasionado por la corrosión-erosión, ésta rara vez ocurre de una acción puramente mecánica, y el daño generalmente se encuentra como una combinación de la corrosión y de la erosión. En la Figura 20 se ilustra el daño de este tipo que generalmente se presenta donde las velocidades de flujo y la turbulencia son más altas de lo normal.



Figura 19. Corrosión por Picadura.

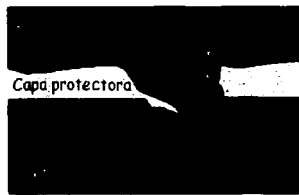


Figura 20. Corrosión-erosión.

Los productos de corrosión que normalmente abaten la velocidad de corrosión son removidos y la corrosión por ende no disminuye. La corrosión-erosión también ocurre en ciertas configuraciones de flujo debido a la instalación de accesorios como tee's y ele's de diámetro corto y en los cabezales de los pozos.

b) Corrosión en pozos de crudo dulce

El daño por corrosión en las varillas de bombeo de pozos de crudo dulce puede tomar la forma de una picadura severa, o bien, puede tener la forma de finas grietas en áreas que no son muy marcadas, las fallas en las tuberías y en los cople (Figura 21) pueden ser el principal punto de atención. El daño en forma de finas grietas en las varillas de bombeo de pozos puede ser semejante al observado en la Figura 22. La picadura en la tubería de producción de pozos de crudo dulce puede ser similar a la de pozos de gas-condensado. Las fallas generalmente se atribuyen tanto al desgaste como a la corrosión .



Figura 21. Cracking corrosion en un cople.



Figura 22. Cracking fino.

La fricción en la tubería y la remoción de productos de corrosión pueden acelerar la velocidad de corrosión. La primera evidencia externa de esta condición es un agrietamiento, o una penetración en la pared de la tubería como se muestra en las Figuras 23 y 24.



Figura 23. Penetración profunda de una picadura.



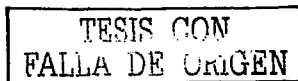
Figura 24. Cracking profundo.

Probablemente el problema más serio de corrosión en pozos de crudo dulce es el aumento de gas en los pozos. Estos pozos son generalmente profundos, con altas presiones en el fondo y por lo tanto una elevada presión parcial de anhídrido carbónico. Este problema es acelerado por la inyección de gas, ya que puede contener pequeñas cantidades de agua. La corrosión severa en las bombas de inyección de gas es semejante a la de las tuberías, por lo que el incremento de gas puede ser un problema doblemente serio, debido a la dificultad de aplicar tratamientos químicos a esa profundidad.

4.5 Métodos de control de la corrosión provocada por la presencia de bióxido de carbono

El diseño y las condiciones de operación, pueden ser empleados en el combate contra la corrosión en medio dulce. La adecuada selección del material de una tubería reduce significativamente las causas de corrosión por altas velocidades de flujo. Al reducir al mínimo la turbulencia, se disminuyen las posibilidades de que un metal sea deteriorado al estar sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción.

Los inhibidores de corrosión son utilizados ampliamente tanto en los pozos de gas como en los de crudo, para reducir el daño de la corrosión en la superficie del equipo. La mayoría de los inhibidores utilizados en los campos de crudo son del tipo "orgánico polar". En la recuperación secundaria, los pozos generalmente se tratan con un suministro del químico que debe llegar hasta el fondo del pozo a través del espacio anular entre la tubería de producción y la de revestimiento como se puede apreciar en la Figura 25, en donde el inhibidor sale con los fluidos producidos. En algunas situaciones puede ser más conveniente el uso de inhibidores solubles en el crudo; sin embargo, en otros casos se prefiere el empleo de inhibidores solubles en agua. Es muy importante seleccionar el inhibidor más adecuado para un pozo dado. Los inhibidores se analizan primero a nivel laboratorio y luego son probados en campo.



Las técnicas de laboratorio que comúnmente se emplean son la resistencia a la polarización lineal y potenciodinámica, la espectroscopia de impedancia electroquímica y el ruido electroquímico cuyas bases teóricas todavía no están del todo comprendidas.

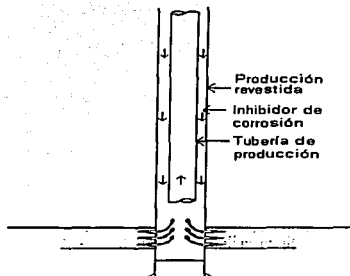


Figura 25. Espacio anular abierto.

Los pozos con fluidos de empaque presentan el inconveniente de que el inhibidor no puede ser inyectado dentro del espacio anular entre la tubería de producción y la de revestimiento como se observa en la Figura 26.

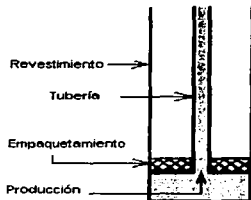


Figura 26. Fluidos de empaque externo de un pozo.

Los métodos de inyección empleados comúnmente en la inhibición química se mencionan a continuación:

1. *El método "batch"*. Emplea bombas y "shut-in" para inyección y atomización. Este método se puede emplear dependiendo de las características del pozo.

2.- *El método de inyección continua*. Contempla las siguientes técnicas.

a. Inyección continua. Es uno de los más recientemente desarrollados en donde el inhibidor es inyectado a través de tubería de producción que es de diámetro pequeño como se observa en la Figura 27.

b. Inyección con alimentación de gas. La inyección es a través de un mandrill de alimentación de gas, en donde el inhibidor se hace circular dentro del espacio anular entre la tubería de producción y la de revestimiento (Figura 28).

c. "Bypass" de inyección. La inyección se efectúa a través de un "bypass" (Figura 29) que se encuentra entre el espacio anular de la tubería de producción y la de revestimiento cerca de los fluidos de empaque.

3. *Método de extracción*. En ésta técnica se inyectan grandes cantidades de inhibidor hasta donde se encuentran los fluidos de formación. Se deben extremar precauciones al emplear este método, debido a que el inhibidor aplicado puede no ser compatible con las arenas y arcillas del fondo en la zona de producción por lo que puede causar daños irreversibles. El problema de compatibilidad debe ser evaluado antes de la selección final del inhibidor.

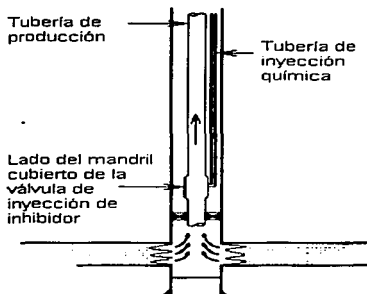


Figura 27. Inyección química dentro de la tubería de producción.

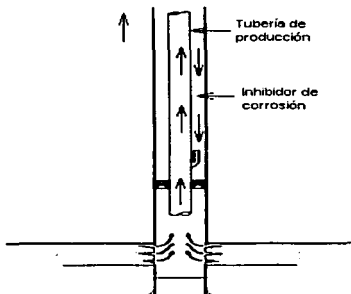


Figura 28. Inyección de inhibidor a través de un mandril de alimentación de gas.

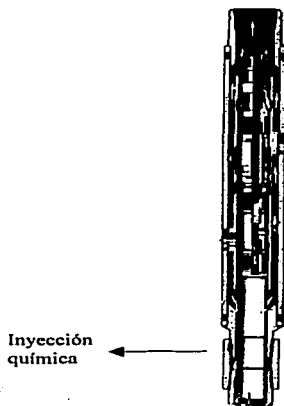


Figura 29. Bypass de inyección química.

Aunque el uso de inhibidores es muy común en el control de la corrosión en pozos de gas condensado, las aleaciones también pueden ser una buena alternativa. El acero con nueve por ciento de níquel ha resultado útil en contra problemas ocasionados por "stress corrosion cracking". La tubería de acero con doce por ciento de cromo, es utilizada cuando la inhibición no es adecuada. Las aleaciones pueden ser empleadas en los más variados medios, en equipos y accesorios (algunas juntas, válvulas y termómetros de pozo están hechos de acero inoxidable, latón, bronce y monel) [9]. La selección del material de las aleaciones generalmente depende de las condiciones ambientales bajo las cuales será empleado. Los recubrimientos protectores son aceptados desde hace tiempo y obviamente pueden prevenir la corrosión. Sin embargo el problema no se resuelve con la aplicación de recubrimientos resistentes a la corrosión. El principal problema se origina por la presencia de porosidad en la superficie del recubrimiento, además de que los recubrimientos pueden resultar muy costosos.

Capítulo 5

Corrosión en pozos petroleros debido a la presencia de oxígeno

5.1. Mecanismo general de la corrosión provocada por el oxígeno en acero

Debido a las heterogeneidades granulares de los metales o a las diferencias de tensión mecánica, se pueden provocar diferencias de potencial. La medición directa de esta diferencia de potencial es prácticamente imposible, por lo que en la práctica resulta mucho más sencillo formar una pila galvánica con dos electrodos y medir la diferencia de potencial entre ambos. Una barra de hierro que es sumergida en un electrolito como el agua, puede presentar poros y una diferencia de potencial a lo largo de la barra. Los electrones circularán desde una zona de mayor potencial, hacia otra de menor potencial. Sin embargo, para ello es preciso además, que el circuito pueda cerrarse internamente a través del electrolito, lo que se logra si esos electrones se pueden consumir por alguna reacción en el cátodo [19].

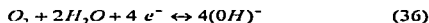
Reacción anódica

Como en el ánodo es en donde se produce la disolución del Fe, y en donde los cationes de Fe^{2+} pasan a la solución, la reacción general anódica que se lleva a cabo es la siguiente:

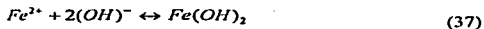


Reacción catódica

Los electrones generados en la reacción anódica son capturados por los constituyentes del electrolito y se combinan con el oxígeno y el agua para formar iones oxhidrilo:



Los iones OH^- viajan a través del electrolito y se combinan con los iones Fe^{2+} para formar hidróxido ferroso.



Como el hidróxido ferroso es prácticamente insoluble, precipita y retira a los iones Fe^{2+} y al $(\text{OH})^-$ del electrolito, por lo que las reacciones anódica y catódica se desequilibran y actúan hacia la derecha. La formación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ requiere del transporte de los iones en el electrolito para que reaccionen. Los iones Fe^{2+} por ser de menor radio, difunden más rápidamente que los iones OH^- que son de mayor tamaño. Además, solamente un ion Fe^{2+} debe migrar hacia el cátodo por cada dos iones OH^- que deberán ir hacia el ánodo. Por eso la corrosión se produce en el ánodo mientras que los productos de ésta se depositan en el cátodo. La transformación de hierro metálico en herrumbre es acompañada por un importante aumento de volumen que depende del estado de oxidación del metal, el cual a su vez es función entre otros factores, de la disponibilidad de oxígeno y del pH de la solución. Este aumento de volumen provoca fuerzas expansivas que pueden dar lugar a la aparición de agrietamientos importantes y desprendimientos de los productos de corrosión formados [19]. Esto último puede llevar a fragilizaciones imprevistas como la que se muestra en la Figura 30.

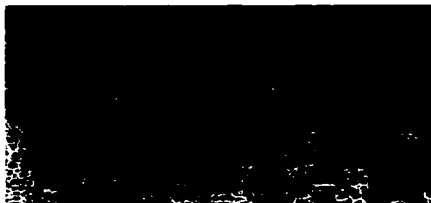
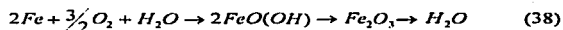


Figura 30. Agrietamiento de productos de corrosión.

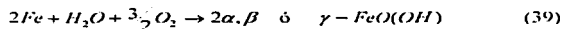
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2 Algunas formas de la corrosión provocada por oxígeno

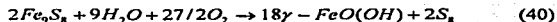
Una de las formas más comunes de la corrosión inducida por oxígeno es la comúnmente conocida oxidación del acero. La velocidad de corrosión puede variar dependiendo de varios factores, como la temperatura, la erosión de la superficie del metal, de películas de productos de corrosión, y de la disponibilidad y tipo de electrolito. Uno de los factores más importantes es la presencia de agua utilizada como electrolito. En general, la corrosión atmosférica se incrementa con la humedad, ya que puede fungir como un electrolito que actúa más libremente y que se encuentra en forma más abundante. Reduciendo el suministro de oxígeno o previniendo la forma en que éste pueda entrar en contacto con el acero, es útil para reducir la corrosión por oxígeno, además la corrosión también varía con la localización geográfica, por ejemplo la superficie externa del equipo usado en las Costas del Golfo de México se corroe más rápidamente que la del mismo equipo instalado en el centro del territorio en donde puede inclusive ser casi despreciable. Las pérdidas debido a la corrosión dependen del equipo utilizado. Aunque algunos detalles de la química de la corrosión del oxígeno no han sido comprendidos completamente, la reacción química general puede ser descrita de la siguiente manera:



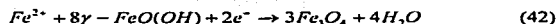
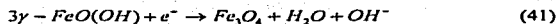
Esta ecuación muestra las combinaciones del hierro con el oxígeno y el agua hasta formar herrumbre. La velocidad de esta reacción de corrosión depende de la naturaleza de los productos de corrosión, si son compactos y protectores o desprendibles y porosos. Por otra parte, una vez que las aguas producidas de los pozos de gas y crudo son llevadas hacia la superficie, estas pueden entrar en contacto con el aire. Las tres formas básicas de herrumbre que se pueden manifestar con disolución de oxígeno en agua son las siguientes:



β es la forma que a menudo está asociada con el agua que contiene altas cantidades de cloruros, predominando sobre otras fases. Cuando no existe una gran cantidad de disolución de oxígeno presente en el agua, otro de los óxidos que se puede formar es la magnetita, pero si el agua se encuentra muy saturada con oxígeno, se puede presentar predominantemente la hematita (Fe_2O_3). Con la contaminación por oxígeno que pueda presentarse, los productos de corrosión pueden resultar un problema muy serio, especialmente los sulfuros de hierro. La siderita casi no es atacada por el oxígeno, así que sus productos de corrosión removidos de los sistemas dulces generalmente son estables. Sin embargo, la "mackinawite" es especialmente inestable con respecto al aire y su oxidación puede representarse mediante la siguiente reacción:



La $\gamma - FeO(OH)$ es inestable y puede transformarse rápidamente en magnetita por otra de las siguientes reacciones:



Las reacciones anteriores fundamentalmente aplican sólo cuando se tiene γ en el óxido ferroso (FeO), y no aplican en las formas de α y β del mismo óxido. En estudios de campo con sulfuro de hidrógeno [20], todavía no se ha encontrado la presencia de $\gamma - FeO(OH)$ y/o magnetita, quizás debido a que las pruebas no se han realizado completamente libres de aire o a que los análisis realizados después de la prueba con sulfuro de hidrógeno pueden estar sujetos a una exposición al aire, esto puede ocurrir por ejemplo, durante la preparación para el análisis por difracción de rayos-X. Otra situación que también puede dificultar la precisión de los análisis de "mackinawite" en productos de corrosión removidos de los equipos de campo, se debe a que los productos son a menudo oxidados durante su

transporte hacia el laboratorio. Si se sospecha de la inestabilidad de estos sulfuros, éstos se pueden mantener en nitrógeno o argón para llevarse inmediatamente al laboratorio para su análisis.

5.3 Corrosión inducida por oxígeno en el equipo de pozos petroleros

El agua producida comúnmente con el crudo, incluso cuando éste es dulce, rara vez presenta oxígeno disuelto. Aunque la mayoría de los hidrocarburos no reaccionan con el oxígeno a las temperaturas del yacimiento, el crudo contiene un cierto número de otros compuestos orgánicos que sí reaccionan rápidamente con el oxígeno, y presumiblemente, el oxígeno presente en el yacimiento, puede ser consumido por estos compuestos orgánicos. Algunas veces sin embargo, la corrosión por oxígeno en el equipo del pozo a ciertas profundidades puede estar presente. Una causa común del ingreso de oxígeno dentro de los pozos, se debe a que se deja abierto el espacio anular entre las tuberías de producción y revestimiento (TPR). En algunos campos es común la toma de gas desde la cubierta, lo que permite que el oxígeno entre en el espacio anular cuando el pozo es explotado. El aire puede entrar en el pozo con la operación de bombeo neumático si el compresor de gas succiona por debajo de la presión atmosférica. El oxígeno y las fluctuaciones de "stress", son considerados como la principal causa de falla en la tubería de perforación. Las picaduras causadas por la corrosión inducida por oxígeno (Figura 31) y las marcas de servicio, como rasguños que concentran e incrementan los esfuerzos locales en la tubería de perforación, causan también agrietamientos. Durante la operación de perforación, la presencia del oxígeno en el lodo hace más crítica la acción por "stress". Como la corrosión por picadura se hace más profunda, el agrietamiento por corrosión-fatiga se desarrolla a una velocidad acelerada. Cada una de las acciones promueve la otra, creándose un círculo vicioso, hasta que ocurre la falla por el progreso de la picadura a lo largo de toda la pared de la tubería y con el consiguiente derrame del fluido. La picadura puede iniciar como un pequeño punto y terminar como un agujero de tamaño considerable.



Figura 31. Pequeñas picaduras causadas por la corrosión por oxígeno en una tubería de producción.

Por otra parte, la corrosión exterior de la tubería de perforación no es en forma de picadura, sino del tipo corrosión-erosión, debido al continuo roce que tiene sobre las paredes del pozo. La corrosión interna por picaduras es más prevalectiente y por esta razón, las fallas por fatiga generalmente inician en el interior de la tubería. Generalmente la corrosión provocada por el oxígeno en el equipo de recuperación primaria, es un problema exterior. En áreas de alta humedad relativa pueden ocurrir tanto picaduras graves como una corrosión uniforme. La presencia de sólidos acumulados como la sal, pueden actuar como una esponja, absorber el agua del aire y de esta manera acelerar la velocidad de corrosión con la humedad de la superficie. La parte interna de las cubiertas de los tanques de almacenamiento casi siempre presenta una corrosión inducida por el oxígeno, ya que en el respiradero se puede introducir aire en donde al contacto con la superficie del acero la humedad se condensa. En el equipo de inyección de agua, el oxígeno de la salmuera de campo o del agua de inyección, representan la principal causa de corrosión, por lo que se debe limitar su suministro. Una pequeña cantidad de productos de corrosión pueden causar taponamientos en el equipo de inyección de los pozos, es decir, los taponamientos causados por el oxígeno se pueden presentar si el agua inyectada contiene hierro disuelto o compuestos de manganeso que se puedan oxidarse y formar productos insolubles.

5.4 Corrosión en instalaciones costa fuera

La corrosión en estructuras costa afuera, se puede dividir en tres zonas de ataque. Estas zonas se superponen un poco, por lo que pueden esperarse algunas diferencias en las velocidades de corrosión dentro de una misma zona.

1. Zona de inmersión o "underwater zone", donde el metal siempre se encuentra cubierto por agua.
2. Zona por encima de la línea de agua o "splash zone", donde la acción del oleaje generalmente mantiene húmedo al metal.
3. Zona de rocío o "spray zone", en donde el metal parece estar seco la mayor parte del tiempo.

En la zona de inmersión la corrosión tiende a ser general. A poca profundidad, la picadura generalmente es común y el promedio de la velocidad de corrosión es usualmente de 4 a 5 milésimas de pulgada por año [9], esta información se obtuvo de estudios piloto en la Costa del Atlántico. El oleaje rompe contra la estructura y la erosión ocurre en la línea de arena para posteriormente presentarse el fenómeno de corrosión. En algunas localidades la pérdida de metal en la línea de arena ha llegado a ser de hasta 100 milésimas de pulgada por año [9]. El daño en la zona por encima de la línea de agua en las estructuras costa fuera es más severo, ya que ahí la acción erosiva de la salmuera acreada remueve los productos de corrosión, antes de que se pueda formar una capa pasivante, por lo que entonces se desarrollan las picaduras profundas. La extensión en forma vertical de la zona por encima de la línea de agua depende de la marea, y de la altura normal de las olas. El diseño de la estructura y el método usado para unir los miembros pueden reducir el daño por corrosión en esta zona. Debido a que esta zona es más difícil de proteger, es necesario limitar el número de miembros cruzados a lo mínimo posible.

La experiencia ha demostrado que las conexiones soldadas son más resistentes que las conexiones remachadas, sin embargo, la calidad de la soldadura es esencial.

Una soldadura débil puede permitir agrietamientos que recolecten agua, o pueden resquebrajarse y causar una falla inmediata (Figura 32).

La zona de rocío normalmente aparece sin humedad, pero siempre tiene una película de sal sobre su superficie. La noche es la hora de mayor actividad corrosiva en la zona de rocío, debido a que la estructura se encuentra fría y la humedad es mayor. La sal depositada en la superficie metálica absorbe agua del aire, por lo que dicha superficie se cubre rápidamente con una película salina húmeda. En el día el sol puede secar la película húmeda y reducir la velocidad de corrosión. Los productos de corrosión tienden producir hojarasca de forma irregular que promueven picaduras. En general, las picaduras son más profundas en la estructura interna con sombra que en las superficies secadas por el sol.



Figura 32. Inicio del resquebrajamiento de una mala soldadura.

5.5 Métodos de control de la corrosión provocada por la presencia de oxígeno

Las medidas de espesor proporcionan una forma directa para determinar los efectos de la corrosión. El espesor puede ser medido en varios puntos que además pueden ser marcados para futuras referencias. El cambio en los espesores dividido entre el periodo de tiempo de la medición determina la velocidad de corrosión. Los cupones corrosimétricos pueden ser muy útiles en la determinación de la velocidad de corrosión en el área de un sistema dado. Sin embargo, los cupones no siempre tienen la misma composición ni la estructura del metal en estudio, por lo que la velocidad de corrosión determinada por gravimetría puede ser cuestionable.

El diseño del equipo de los campos petroleros está determinado generalmente según su uso. La superficie del equipo en pozos de crudo está sujeta a la corrosión por oxígeno, sólo si éste es introducido dentro del pozo proveniente del aire. El simple hecho de cerrar o abrir una válvula de la cubierta permite la entrada del oxígeno dentro del pozo. En las instalaciones de bombeo de gas, el sistema se puede diseñar para almacenar todo el gas de las líneas cerca de la presión atmosférica; y evitar la presencia del oxígeno. Al efectuarse una limpieza con agua fresca en la tubería de perforación, cada vez que sea introducida al pozo y particularmente cuando es llevada hasta el fondo, pueden ser minimizadas las picaduras. Con el propósito de controlar la corrosión de la tubería de perforación, se ha recomendado el empleo de fluidos de perforación con bajo contenido de oxígeno y un valor de pH alto. Una buena opción, es utilizar una fuente de agua fresca en pozos profundos ya que el agua se encuentra frecuentemente libre de oxígeno.

La corrosión en equipo "offshore" puede ser minimizada por diseño y construcción. Los drenes pueden ser clasificados para prevenir estancamientos de agua en ciertos lugares de la estructura. Cuando se cruzan elementos tales como reforzamientos y conexiones soldadas, éstos deben evitar el contacto con la zona de la línea de agua. En la Figura 33 se muestra un ejemplo del diseño con el cual se minimiza el ataque de la corrosión.

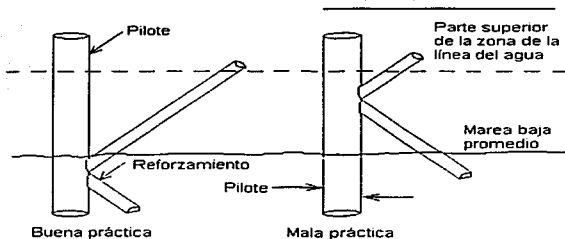


Figura 33. Soldaduras de unión e intersecciones de los reforzamientos que pueden estar alrededor o debajo de la línea de agua.

Se debe idear la manera de que el ángulo agudo entre las secciones de acero se pueda evitar. Esto no solo lleva a una mejor capacidad de soporte, sino que también permite drenar y facilita la preparación de la superficie cuando se desea aplicar un recubrimiento. El diseño permite la condensación en el desagüe fuera de la superficie del metal. En ocasiones, se utiliza un espesor extra para el control de la corrosión en la zona de la línea de agua. Los inhibidores empleados en el control de la corrosión inducida por oxígeno, incluyen cromato de sodio o dicromato, nitrito de sodio, polifosfatos, silicatos, algunos aceites solubles y un vasto número de compuestos orgánicos. Los tratamientos por lotes o continuos de inyección de inhibidor se pueden emplear dependiendo del sistema que se va a proteger. En la actualidad se encuentran disponibles muchos inhibidores, pero todavía existe la necesidad de mejorar los ya existentes para el tratamiento del agua en los campos de crudo. La corrosión en la profundidad de los pozos de crudo causada por oxígeno, no puede ser tratada con los inhibidores con la efectividad deseada. Los tipos de inhibidores empleados en los lodos de perforación previenen la corrosión en la tubería de perforación pero su uso deber ser cuestionado debido a las consideraciones ambientales que cada vez son más importantes no sólo por las presiones gubernamentales ni de grupos ecologistas sino por el impacto ambiental que pudieran tener, así como por el costo económico.

Capítulo 6

Tecnologías de punta

6.1 Tecnologías de punta empleadas en el monitoreo y control de la corrosión en tuberías de producción de pozos petroleros

Los avances tecnológicos que se describen a continuación, han sido seleccionados de una serie de patentes y tecnologías comerciales al servicio de la industria petrolera nacional e internacional, para el monitoreo y control de la corrosión en pozos.

El punto de partida en dicha selección, se centró en la búsqueda de desarrollos que mostraran, no sólo avances en las metodologías de monitoreo y control de la corrosión hasta ahora empleadas (técnicas gravimétricas, eléctricas, electroquímicas, etc.), sino que también, en aplicaciones de otros principios que han sido desarrollados actualmente y que todavía son poco conocidos. La investigación se realizó principalmente, bajo la perspectiva de que los desarrollos tecnológicos permitieran efectuar operaciones de monitoreo y control de la corrosión *in situ*, para estimar la velocidad de corrosión y las variaciones de ésta con respecto al tiempo. Las dos patentes y la tecnología que aquí se mencionan, son las que por el momento permiten este tipo de determinación.

La mayor parte de las metodologías y sistemas de monitoreo y control de la corrosión en pozos, únicamente ofrecen una determinación de velocidad de corrosión para un periodo de tiempo determinado, por lo que sólo es posible obtener una perspectiva parcial de la magnitud de la corrosión a lo largo de una tubería.

Es importante señalar que la información que suministran las tecnologías que aquí se mencionan, permite seleccionar y optimizar los mecanismos de control de la corrosión en la producción de pozos petroleros, lo que se vería reflejado en un abatimiento de los costos económicos debido a daños por corrosión. Aunque las tecnologías que aquí se presentan son susceptibles a perfeccionarse, ofrecen por otra parte, una gran posibilidad para utilizarse como metodología de punta en el monitoreo de velocidades de corrosión.

6.2 Sistema para el monitoreo de corrosión en pozos utilizando la tecnología DCMS

El DCMS (Downhole Corrosion Monitoring System) es una tecnología que emplea probetas corrosimétricas. El dispositivo se introduce en las tuberías de producción de los pozos petroleros a una profundidad específica, con el propósito de determinar la velocidad de corrosión en tiempo real. El DCMS es un equipo que funciona bajo el principio de resistencia eléctrica, consta de un dispositivo en el cual se coloca una probeta de acero inoxidable 17-4PH por la que fluye una corriente eléctrica, que al estar en contacto con el medio tiende a degradarse con respecto al tiempo, provocando variaciones en la resistencia eléctrica del material. A partir de estas variaciones se obtiene la densidad de corriente de corrosión [22,23]. Sin embargo, debido a que en estos ámbitos es más práctico manejar unidades en términos de pérdida de metal para expresar la velocidad de corrosión, se puede emplear la siguiente relación:

$$VC = \frac{I\alpha\beta\chi C}{\rho} \kappa \quad (43)$$

en donde:

V/C , velocidad de corrosión [=] milésimas de pulgada por año

I , densidad de corriente de corrosión [=] A/cm²

Δ [=] Amperes

κ = 1.2416 E +10, constante dimensional para obtener unidades de velocidad de corrosión en MPY

C [=] Coulombs.

Los factores de la ecuación que permiten obtener la velocidad de corrosión en unidades de penetración a partir de la densidad de corriente de corrosión tienen las siguientes unidades:

α [=] C_{A·N}

β [=] $\frac{1eq}{96500C}$

$$x \text{ [=]} \frac{\text{Imol}}{\#eq}$$

$$e \text{ [=]} P.A. \text{Imol}$$

P.A. , peso atómico del metal [=] gramos

$$\rho \text{ [=]} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

El DCMS es una tecnología desarrollada y patentada por Nova Technology Corporation. El precio aproximado del equipo en US es de \$83,593.00 para monitoreo con sólo una probeta, incluye el equipo y 20% extra de mano de obra [24]. El dispositivo del DCMS emplea una batería de litio con un tiempo de vida de 75 a 85 días realizando pruebas en periodos de 2 horas, las probetas y la batería se compran por separado. El peso del dispositivo es de aproximadamente 27 kg. (60 lb), éste opera a presiones de hasta 10 000 psi y temperaturas de hasta 350 °F (163°C), con intervalos de prueba de 15 a 30 minutos y de 1 a 4 horas [24].

a) Ventajas que presenta el empleo del sistema DCMS

- Las lecturas de velocidad de corrosión no dependen del tipo de corrosión.
- Se obtiene información importante para determinar la eficiencia del inhibidor, lo que puede permitir la selección de éste de acuerdo a las condiciones de operación propias del pozo, ya que el DCMS trabaja a temperaturas y presiones de operación elevadas.
- Su diseño y la adaptación de herramientas permiten posicionarlo a cualquier nivel del tubo bajo las condiciones de operación del pozo, por lo que pueden realizarse varias mediciones a la vez en tiempo real, a diferentes profundidades del pozo.

- Las pruebas se realizan a intervalos de tiempo programados, por lo que es posible hacer correlaciones con los datos de velocidad de corrosión obtenidos por efecto de la temperatura, de la densidad y del flujo de inhibidor a la velocidad del fluido, etc.
- Debido a que el equipo es altamente sensible, se puede detectar la estabilidad del inhibidor con respecto al tiempo, si se aplican diferentes tratamientos químicos y si existen cambios en las variables del proceso, permitiendo realizar una valoración económica real.

b) Desventajas que presenta el empleo del sistema DCMS

- Se debe retirar el instrumento para poder obtener las mediciones de velocidad de corrosión.
- Si el dispositivo se coloca por periodos de tiempo largos, puede llegar a obstruir las tuberías de producción del pozo.
- Un aislamiento eléctrico inadecuado de los elementos puede provocar el reporte de lecturas erróneas.
- En cada prueba de monitoreo se tiene que emplear una probeta nueva y una batería en el caso de que ésta haya cumplido con su tiempo de vida, lo que afecta de manera directa al costo de la prueba en monitoreos prolongados.
- Aunque la tecnología ya se está aplicando en campo, no se tiene ningún reporte técnico-económico acerca de su funcionalidad como método de monitoreo y control de la corrosión en tubería de producción de pozos petroleros.

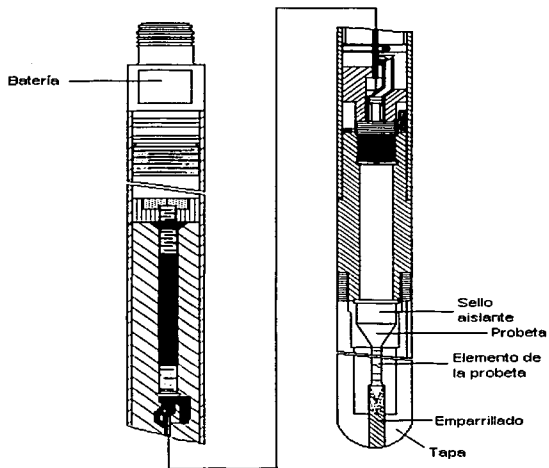


Figura 34. Dispositivo para el monitoreo de la corrosión en pozos DCMS.

6.3 Sistema para el monitoreo de la corrosión en pozos utilizando la técnica de Reflectometría en el Dominio del Tiempo

El sistema ofrece un método de monitoreo de la corrosión continuo que realiza mediciones *in-situ*, a través de un cable instalado en las tuberías de producción de pozos petroleros. El cable de longitud conocida se instala en el pozo, exponiendo un conductor eléctrico (sensores) a los efectos corrosivos de los fluidos a profundidades del pozo previamente seleccionadas.

Se puede utilizar un cable conductor sencillo o cables trenzados multiconductores, con exposición al ambiente en diferentes puntos de uno de los cables. La corrosión de las secciones del conductor expuestas, se determina *in situ* al utilizar desde la superficie el sistema de reflectometría en el dominio del tiempo (RDT).

En el sistema RDT se acopla al cable un generador de señales para transmitir un pulso conocido de energía eléctrica. Cuando el pulso eléctrico alcanza el final del cable o cuando encuentra un cambio en sus propiedades eléctricas tal como un cambio en la impedancia por efecto de una falla o proceso de corrosión, todo o parte del pulso inducido es reflejado y analizado en un procesador de señales también acoplado al cable en la superficie. Las señales reflejadas desde el final del cable se identifican al conocer la distancia total del cable desde el punto de transmisión y la velocidad del pulso inducido. La distancia de cada uno de los sitios expuestos se obtiene tomando como referencia el extremo final del cable. El grado y la distancia de las fallas se determinan al analizar los espectros de las señales reflejadas. La distancia se determina al conocer la diferencia de tiempo entre la señal transmitida y la detección de las señales reflejadas. El sistema debe ser calibrado en cuanto se instale el cable en el pozo y antes de que ocurra cualquier proceso de corrosión en el conductor, de tal forma que cualquier señal reflejada debida a cambios en las propiedades eléctricas pueda identificarse. Cualquier cambio subsecuente en la amplitud y fase de las señales reflejadas, se relacionará con cambios en la resistencia del conductor debido a procesos de corrosión [25,26,27].

ci) Ventajas que presenta el empleo del sistema RTD

- Se puede realizar el monitoreo de manera continua desde la superficie del pozo petrolero, ya que los sensores son colocados *in situ*.
- Se pueden colocar sensores a diferentes profundidades del pozo, debido a que van incluidos en el mismo cable.

- El cable conductor puede ser de material similar al de las tuberías.
- El cable conductor puede dejarse por tiempos largos de exposición, ya que no se requieren instalaciones y retiros periódicos. Las mediciones continuas *in situ* del grado de corrosión, permitirán tomar acciones correctivas a tiempo, que podrían resultar en un significativo ahorro en los costos.
- La instalación y retiro del cable es relativamente sencilla.

b) Desventajas que presenta el empleo del sistema RTD

- No hay reportes de su aplicación en campo.
- Es necesario tener conocimientos especializados en la técnica RDT, para el análisis de resultados.
- Es necesario dedicar tiempo para:
 - a) realizar estudios previos para corroborar la eficiencia de la técnica RDT.
 - b) la interpretación de resultados.
 - c) la selección del cable adecuado.
 - d) detectar fallas del cable.
- No se conocen costos de cables, equipo, etc.
- Se requiere considerar alguna instalación especial para el equipo utilizado en las mediciones de RDT.
- Es necesario investigar si se requiere que el personal especialista este en campo durante la toma de mediciones continuas.

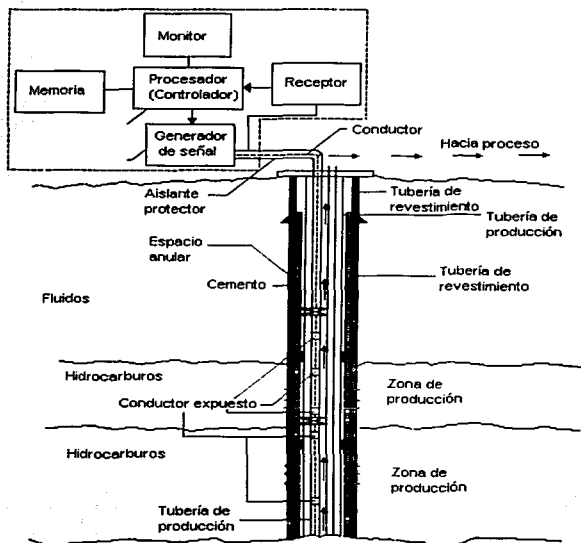


Figura 35. Sistema de monitoreo de la corrosión en pozos utilizando reflectometría en el dominio del tiempo (RDT).

6.4 Dispositivo para el monitoreo de fluidos en pozos petroleros, utilizando la técnica gravimétrica

Este método consta de un dispositivo para monitoreo y control de la corrosividad de fluidos en el interior de la tubería de producción de pozos petroleros, en base a la técnica gravimétrica de pérdida de peso. El dispositivo se coloca en el punto posterior más cercano al sitio donde se inyecta el inhibidor de corrosión. De esta forma, se instala un mandril en una sección específica de la tubería de producción, donde se llevará a cabo el monitoreo. Este mandril contiene en un extremo lateral, un compartimiento extra comunicado en su interior con el conducto principal de la tubería de producción. Para realizar las mediciones corrosimétricas del fluido se utiliza un cupón de monitoreo de corrosión. Este cupón consta de una pieza pequeña y lisa de un material que normalmente es del mismo tipo que el de la tubería de producción. El cupón se coloca en un porta-cupones el cual contiene una ranura rectangular lateral para sujetar el cupón. El porta-cupones se desliza hacia el fondo de la tubería utilizando una herramienta especial y se introduce en el compartimiento externo mencionado anteriormente, orientado de tal forma que el cupón ocupe un espacio entre el conducto principal y la cavidad externa, simulando ser parte de la pared de la tubería. Al final del periodo de prueba se retira el porta-cupones del mandril y por lo tanto, es posible inspeccionar el cupón y determinar la efectividad del inhibidor de corrosión empleando la técnica de pérdida de peso[28,29,30].

a) Ventajas que presenta el empleo del sistema por técnica gravimétrica:

- Este dispositivo basado en la técnica gravimétrica, proporciona información valiosa de velocidad de corrosión en pozos en un punto determinado gracias a su diseño.
- El testigo de corrosión se introduce a la profundidad deseada y se expone por un cierto periodo de tiempo. Al finalizar la prueba, la pérdida de metal del testigo se convierte a velocidad de corrosión promedio.

h) Desventajas que presenta el empleo del sistema por técnica gravimétrica

- La aplicación de esta tecnología es más conveniente en pozos donde se instala por vez primera la tubería de producción, ya que en pozos en servicio se generarían varios problemas a causa de su instalación.
- La información proporcionada por este dispositivo es valiosa en el monitoreo de la corrosión interior de pozos, sin embargo, la manipulación de la tubería de producción ocasionaría paros en la producción y por consiguiente costos elevados.
- No se tiene conocimiento de algún campo petrolero donde se esté aplicando esta tecnología, por lo que no se conocen costos en herramientas, equipo, etc.
- Sólo se obtienen valores de velocidad de corrosión promedio durante el tiempo de la exposición del cupón, por lo que la información obtenida sólo es representativa de un fenómeno de corrosión del tipo general o uniforme.
- Debido al punto anterior, la selección del inhibidor de corrosión más efectivo así como la dosificación óptima del mismo en tiempo real, es incierta.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

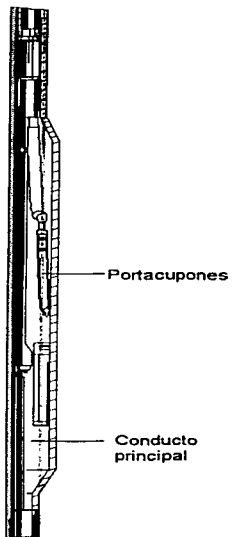


Figura 36. Vista de una sección del sistema propuesto incluyendo la herramienta de instalación y retiro del porta-cupones.

Capítulo 7

La corrosión y su impacto

7.1 Importancia del control de la corrosión en México

Las tecnologías y los materiales empleados tradicionalmente en el control de la corrosión en campos petroleros no han sufrido un cambio significativo desde 1970 [31]. Los materiales y las tecnologías para el control de la corrosión cada vez son más requeridos en casi todas las áreas de la producción petrolera, debido a los altos costos que implica el hecho de reparar fallas, reemplazar equipos, etc. Sin embargo, el empleo de tecnologías innovadoras se encuentra sujeto al costo económico que presentan. Además, para una empresa optar por la compra de tecnología especializada para resolver problemas de corrosión, en lugar de desarrollarla, significa perder el control mismo de la planificación tecnológica de la empresa, ya que dicha tecnología genera una renta.

Como se ha podido observar, las tuberías de producción y de revestimiento de pozos petroleros, así como las superficiales, los recipientes a presión y los tanques de almacenamiento en la producción de gas y crudo, están expuestos a la corrosión inducida principalmente por el agua, y por la presencia de agentes corrosivos como el bióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno, el oxígeno.

Dentro del control de la corrosión en pozos petroleros, la que se presenta en la superficie interna de tuberías y equipos es la que genera un costo mayor. En la industria petrolera de los Estados Unidos, el costo total anual debido a daños por corrosión se ha estimado del orden de \$1372 millones de dólares, de los cuales \$589 millones se deben a fallas en tubería superficial, \$463 en tubería enterrada y \$320 millones en otros gastos generados por la corrosión [31].

En la Industria petrolera Mexicana, la falta de estudios correspondientes a los costos que genera la corrosión es un problema grave que debe ser atendido con mayor hincapié, debido a que no existe una concientización de todos los problemas que el fenómeno puede acarrear, como costos por reparaciones en tuberías y equipos, costos por paros en la producción y en

el procesamiento de los fluidos de producción, costos por fallas en el suministro de la producción destinada a los centros de consumo además de los daños al medio ambiente, los riesgos en la seguridad en la operación, etc.

Para tener una ligera idea de las repercusiones que se presentarían en la industria petrolera nacional por la falta de una adecuada planeación en los programas de control de la corrosión nada más hay que observar los datos de la producción petrolera nacional. En las Figuras 37 y 38 se puede observar que las repercusiones a causa de los daños provocados por la corrosión pueden ser catastróficas.

Aunque el precio del petróleo por barril ha presentado grandes fluctuaciones en los últimos 20 años, debido a que el precio ha estado sujeto a ajustes por la inflación, los ingresos por el comercio exterior de los hidrocarburos (y en donde en la década de los 80's la economía nacional estuvo basada en las exportaciones del petróleo) ha tenido un comportamiento relativamente estable. La producción en la Industria petrolera de México en el año 2001 fue de 3127 mbd (miles de barriles por día) de crudo y 4511 MMped (miles de millones de pies cúbicos por día) de gas natural [32], dejar de percibir ingresos en ese orden representaría pérdidas cuantiosas para la base económica nacional y todo producto de una valoración simplista de los daños que la corrosión puede provocar y sobre todo su costo económico. Afortunadamente los costos de la infraestructura para la producción de petróleo han bajado dramáticamente en los últimos 25 años, principalmente debido los avances tecnológicos que permiten una mayor producción.

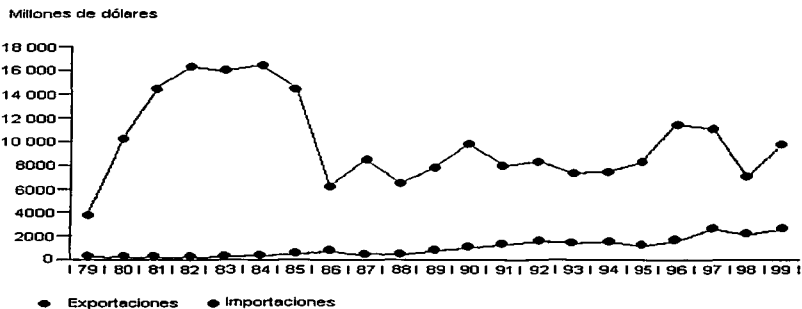


Figura 37. Balanza del comercio exterior de hidrocarburos.

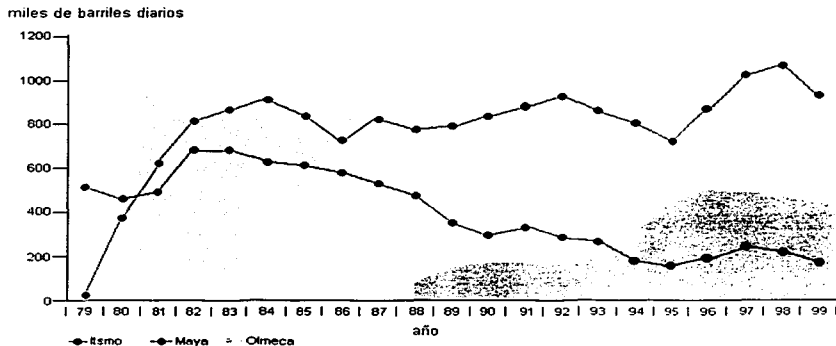


Figura 38. Volumen de las exportaciones del petróleo crudo.

En las siguientes tablas se muestra una descripción más detallada del comercio exterior de hidrocarburos y sus derivados realizado de 1994 a 1999, así como las utilidades que se generaron [33].

Tabla 13. Comercio exterior de hidrocarburos y sus derivados.

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	Variación 1998/1999 (%)
Miliones de dólares							
Exportaciones netas	6051.1	7194.4	9966.4	8543.6	4908.7	7247.8	47.7
Exportaciones	7517.1	8400.7	11608.4	11209.6	7140.7	9914.1	38.8
Petróleo crudo	6624.1	7479.6	10704.0	10340.1	6464.0	8858.8	37.0
Olmeca	1948.5	2739.2	3868.5	3456.9	2250.2	2846.2	26.5
Itsmo	1004.0	959.1	1385.8	1432.1	896.8	1209.7	34.9
Maya ^a	3671.5	3781.3	5449.7	5451.0	3317.1	4803.0	44.8
Gas natural	14.8	12.4	31.8	37.0 ^b	30.9 ^b	114.3 ^b	269.8
Productos petrolíferos	602.9	661.9	671.6	646.0	527.1	832.7	58.0
Productos petroquímicos	275.4	246.8	201.0	186.5	118.6	108.3	-8.7
Importaciones	1466.0	1206.2	1642.0	2666.0	2231.9	2666.3	19.5
Gas natural	82.2	99.1	67.1	107.9 ^b	121.7 ^b	132.2 ^b	8.6
Productos petrolíferos	1326.7	1074.9	1550.0	2506.3	2089.5	2508.1	20.0
Productos petroquímicos	57.1	32.2	24.9	51.8	20.7	25.9	25.4

a. Incluye crudo pesado altamira

b. Incluye la compra y reventa de gas natural en Estados Unidos.

Tabla 14. Comercio exterior de hidrocarburos y sus derivados.

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	*
Exportaciones							
Miles de barriles diarios							
Petróleo crudo	1307.4	1305.5	1543.8	1720.7	1741.2	1553.5	-10.8
Olmecca	328.0	428.7	491.5	485.2	470.3	435.2	-7.5
Itsmo	179.4	157.8	189.1	215.8	208.1	189.7	-8.8
Maya ^a	800.0	719.0	863.2	1019.7	1062.9	928.6	-12.6
Gas natural ^b	2.8	3.2	5.3	6.3 ^b	5.9 ^b	20.4 ^b	247.4
Productos petrolíferos	109.8	118.7	90.8	93.1	120.7	149.5	23.9
Productos petroquímicos ^d	556.2	1224.5	1123.4	1059.8	1009.2	809.2	-19.8
Importaciones							
Gas natural ^b	18.4	25.5	12.3	16.9 ^b	22.6 ^b	22.0 ^b	-2.7
Productos petrolíferos	188.7	139.5	177.3	298.6	298.6	324.9	-2.8
Productos petroquímicos ^d	178.1	97.4	90.4	164.7	164.7	106.2	48.1

* Variación 1998/1999 (%)

a. Incluye crudo pesado altamira.

b. Incluye la compra y reventa de gas natural en Estados Unidos.

c. equivalente a combustóleo.

d. miles de toneladas.

Debido a que en México existen pozos productores y reservas probadas de gas y crudo, que se encuentran ubicados en lugares muy remotos; se puede incrementar notablemente el costo de su reparación, por fallas provocadas por la corrosión. Además, las técnicas de recuperación secundaria incrementan severamente la corrosividad en los campos existentes. Muchos de los problemas potencialmente pueden ser resueltos con la implementación de tecnologías innovadoras adecuadas. Los sistemas computacionales expertos, el conocimiento y empleo de todas las herramientas para el control de la corrosión deben ser empleados para evaluar muchos de los materiales que se encuentran en estado del arte para el control de la corrosión.

Muchas de las tecnologías de los campos petroleros están basadas en diseños probados, debido a que en general, la industria petrolera es muy conservadora, sin embargo, en los procesos de producción innovadores debe ser necesario contemplar el control de la corrosión. Los avances en la tecnología de materiales, tomados de otras industrias como la eléctrica, la aeroespacial, etc., representan otra alternativa para ser aplicados en los diseños convencionales y así poder responder a las exigencias del control de la corrosión. Desde un principio, en la construcción de instalaciones nuevas se deben considerar los costos del control de la corrosión basándose en todos aquellos aspectos del ciclo de vida de dichas instalaciones. Los programas de control de la corrosión, deben ser aplicados aún sin la existencia de problemas de corrosión inmediatos por lo que no es justificable la reducción de los costos en inhibición, monitoreo e inspección.

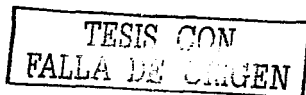
7.2 Corrosión en los campos petroleros de Arcabuz, Cuitláhuac y Culebra de la Región Sur de PEMEX Exploración y Producción

Según datos de los campos Arcabuz, Cuitláhuac y Culebra ubicados en la Región Sur, obtenidos a través de cuestionarios de diagnóstico elaborados y analizados por la División de Corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo, y aplicados por PEMEX Exploración y Producción a personal experto, operarios y administrativos, se pudo identificar que la corrosión en pozos, es un fenómeno que no se encuentra totalmente identificado, controlado o con un apropiado monitoreo.

La corrosión en los pozos de PEMEX Exploración y Producción (PEP), es un problema latente que puede ocasionar problemas de consecuencias variables, ya que no existen registros adecuados sobre las condiciones de corrosión en los pozos. Los principales agentes corrosivos que se identificaron en los pozos de PEP son agua, bióxido de carbono, ácido sulfhídrico y presencia de microorganismos.

Los sistemas de monitoreo de la corrosión que emplean son escasos y se basan en el uso de "cupones corrosimétricos" (gravimetría). Los sistemas de control de la corrosión que emplean comúnmente son a base de inhibidores de la corrosión y materiales especiales. No obstante, no se realiza un monitoreo *in situ* que permita obtener información en tiempo real, sobre la magnitud de la corrosión en los equipos e instalaciones de los pozos.

Uno de los principales factores que favorecen el desarrollo de un fenómeno de corrosión en las operaciones petroleras, es la presencia de agua. Esto generalmente ocurre, debido a que cuando existen iones presentes en el agua producida, la resistividad del medio disminuye. Esta disminución de resistividad facilita la transferencia de carga eléctrica entre el metal y el medio acuoso, por lo que el proceso de corrosión puede incrementarse.



A continuación se muestran datos de la cantidad de agua presente en estos campos. En las Figuras 39,40 y 41 se puede observar que la cantidad de agua producida en los fluidos de los pozos es muy alta. Esta situación sugiere que los equipos e instalaciones que se encuentren en contacto con los fluidos producidos, pueden presentar problemas de corrosión severos.

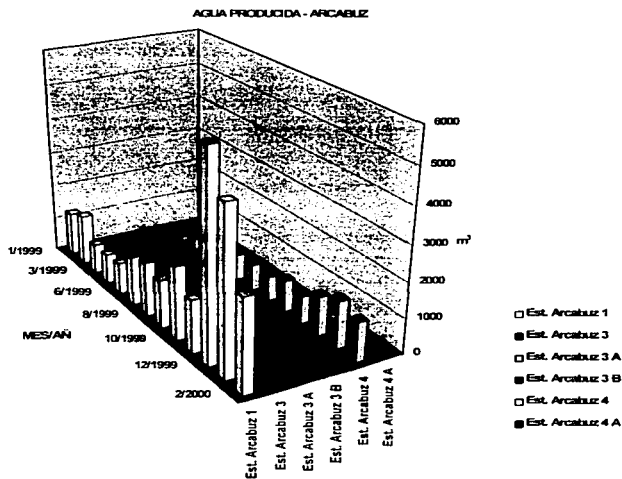


Figura 39. Agua producida en puntos de muestreo del campo Arcabuz.

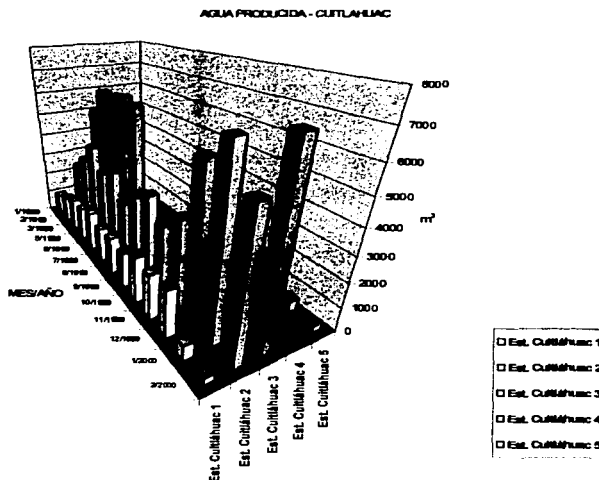


Figura 40. Agua producida en puntos de muestreo del campo Cuitláhuac.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

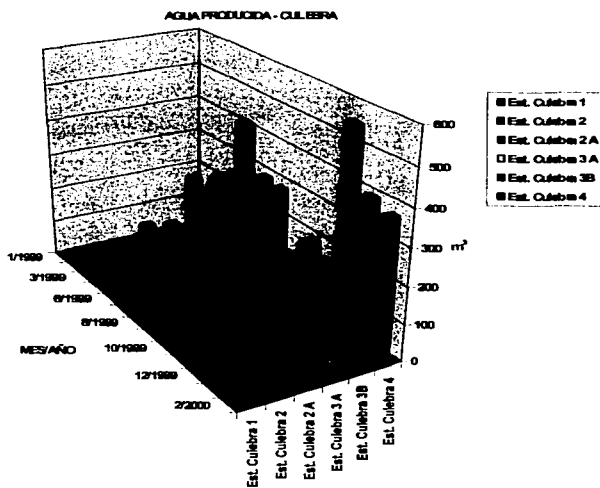


Figura 41. Agua producida en puntos de muestreo del campo Culebra.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Cuando el CO_2 y el H_2S se disuelven en agua, el pH disminuye, tal acción incrementa la velocidad de corrosión del acero que se encuentre en contacto con el medio ácido. Las siguientes Figuras muestran los valores de pH medidos en diferentes puntos de muestreo, pudiéndose observar que los valores de pH con tendencia a la acidez en algunos pozos, indican una mayor probabilidad de que ocurran problemas de corrosión.

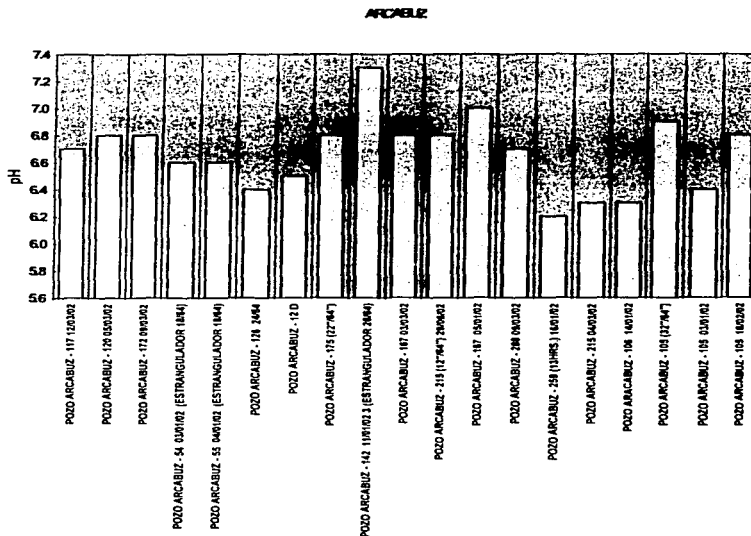


Figura 42. pH determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Arcabuz.

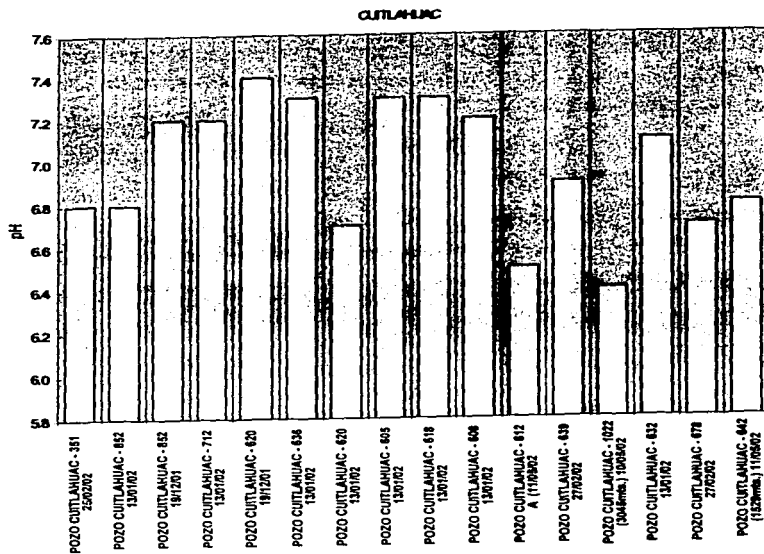


Figura 43. pH determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Cuilahuac.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

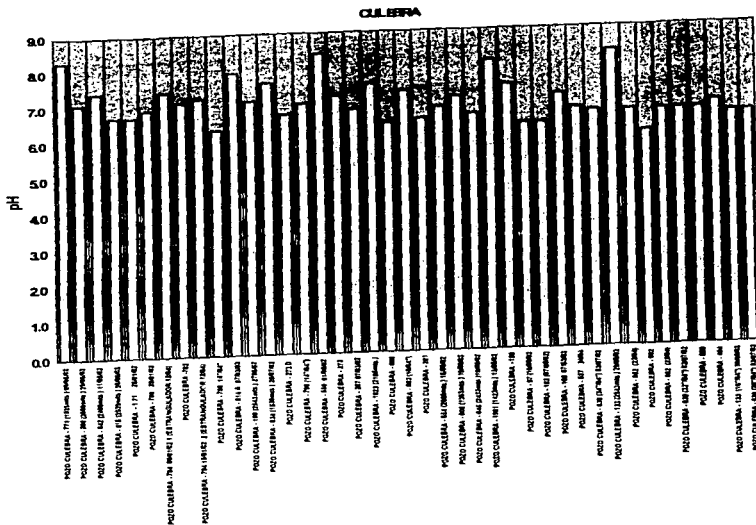


Figura 44. pH determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Culebra.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En las siguientes Figuras se puede observar que existe una alta concentración de CO₂ en los fluidos producidos. Esta situación amanda a la presencia de agua, señala la existencia de problemas graves de corrosión por CO₂.

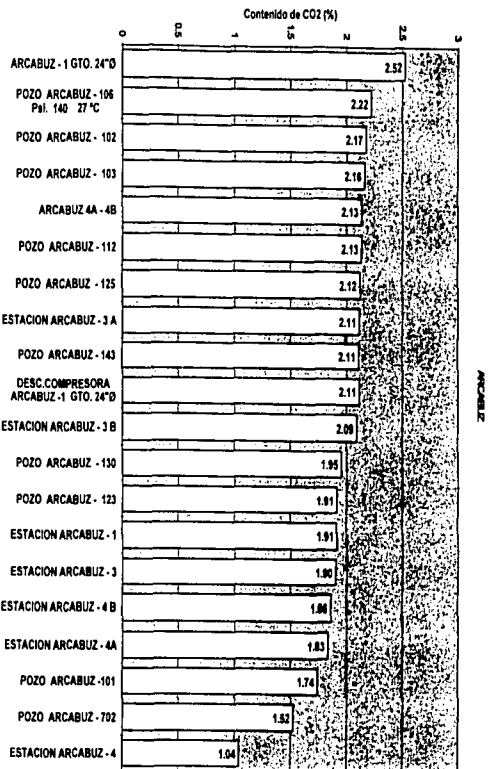


Figura 45. Contenido de CO₂ determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Arcabuz.

TESIS CON
FALLA DE CALGEN

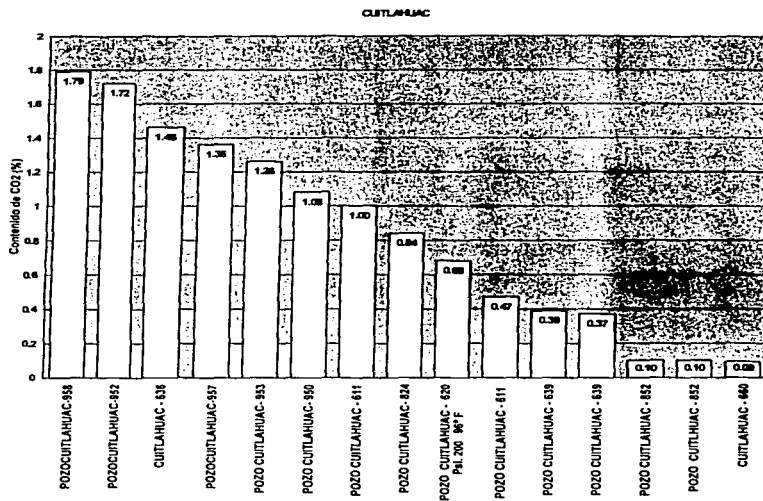


Figura 46. Contenido de CO₂ determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Cuitláhuac.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

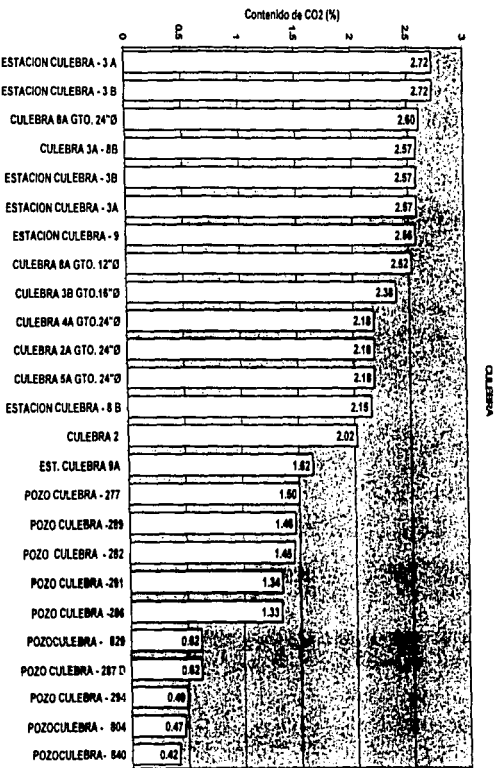


Figura 47. Contenido de CO₂ determinado en diferentes puntos de muestreo del campo Culebra.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 8

Resultados

8.1 Discusión de resultados

El monitoreo de la corrosión en tuberías de producción de pozos petroleros, es una práctica que se recomienda con el propósito de evaluar la acción corrosiva provocada por el tipo de fluido transportado, la velocidad de flujo, entre otros aspectos. Actualmente, con respecto a los pozos petroleros de México, no se dispone de una revisión que proporcione información sobre la integridad de las tuberías de producción y revestimiento. Del mismo modo, tampoco se encuentra documentada la aplicación de tecnologías de monitoreo *in situ*, que proporcionen información sobre la magnitud de la velocidad de corrosión en tiempo real de las tuberías de producción.

En México, la mayoría de los fluidos que son transportados por las tuberías de los pozos petroleros contienen sustancias corrosivas como el bióxido de carbono, ácido sulfhídrico, agua y microorganismos. Todos ellos provocando por sí solos, o mediante una combinación específica, severos daños de corrosión. La mayor cantidad de prácticas de control para problemas de corrosión interior en las tuberías de producción de pozos petroleros, ofrecidas por grandes consorcios internacionales dedicados a la corrosión, consisten principalmente en la inyección de inhibidores y el empleo de materiales y aleaciones especiales en sus tuberías. Con respecto a las actividades para monitoreo e inspección de las tuberías de pozos petroleros, se disponen de equipo y metodologías como la inserción de cupones corrosimétricos y utilización de "retrievers". Sin embargo, estas pruebas se realizan en el cabezal del pozo, lo que significa que las mediciones, en este caso, de velocidades de corrosión sólo dan una idea, no muy representativa, de lo que ocurre en el interior de las tuberías.

De esta forma, las tecnologías innovadoras documentadas para la inspección de la corrosión, y monitoreo de velocidad de corrosión que existen, se presentaron en este trabajo.

Por principio, el sistema para el monitoreo de la corrosión en tuberías de producción de pozos petroleros utilizando la tecnología DCMS (Downhole Corrosion Monitoring System), puede ser una valiosa herramienta para efectuar tal actividad, y sobre todo para aplicar un adecuado control de la corrosión a base de inhibidores. Debido a que su principio es el de resistencia eléctrica, se puede realizar el monitoreo *in situ*, no importando el tipo de corrosión (general o localizada) que se presente en el sustrato metálico de la tubería, ya que al degradarse el área por donde fluye la corriente eléctrica suministrada a las probetas con respecto al tiempo, cualquier variación producto de la disolución del metal será registrada. Esto es, al disminuir el área de transferencia de corriente, la resistencia al flujo de corriente aumenta, por lo que esta variación es relacionada a la pérdida de material de la tubería, aún con una corrosión del tipo uniforme, y con productos de corrosión con propiedades mecánicas diferentes.

Las lecturas de resistencia eléctrica al flujo de corriente son un parámetro adecuado para determinar si el inhibidor empleado en un programa de control, realmente se encuentra evitando la formación de la pila de corrosión. Su diseño permite que el dispositivo trabaje a las mismas condiciones de temperatura y presión del pozo, en donde muchos de los inhibidores dejan de ser funcionales, por lo que un monitoreo en sitios en donde no se presenta control alguno, es sin duda, un medio muy importante para conocer el estado real de la corrosión en que se encuentra ese tramo de la tubería. También debido a su diseño, su posicionamiento puede ser realizado a la profundidad deseada.

Como se mencionó anteriormente, las correlaciones que pueden obtenerse en un intervalo de tiempo, gracias a la información que proporciona el sistema, permiten tener una base para determinar rápidamente, cuál es el comportamiento del sistema sujeto a un control de corrosión mediante inhibición, de acuerdo a mediciones de variables de proceso como temperatura y presión, así como poder detectar a tiempo incrementos en la velocidad de corrosión. Con este dispositivo, la producción no se ve afectada por la implementación de este sistema, mas que por efectos de su instalación inicial. Además se debe efectuar una adecuada programación de los periodos en que se realizará el monitoreo, ya que con

tiempos cortos de prueba, el dispositivo puede no estabilizarse, y en periodos largos puede provocar que el dispositivo obstruya el libre flujo de los fluidos de producción y por consiguiente, afectar la producción, incrementándose notablemente el problema en pozos de recuperación secundaria. Por otra parte, debido a que el sistema DCMS esta fundamentado bajo el principio de resistencia eléctrica, el aislamiento eléctrico de los elementos de este equipo que son altamente sensibles, debe ser cuidadoso para evitar la toma de lecturas erróneas. El factor económico sobre el cual estaría implicada la decisión de utilizar este tipo de dispositivo depende de quien lo requiera expresamente y pueda solventar el costo.

Por otro lado, el empleo de este dispositivo implica la utilización continua de accesorios del equipo, como testigos corrosimétricos, fuentes de poder, entre otros; lo que en un programa de monitoreo prolongado, repercute fuertemente en los costos destinados para tal efecto. Además, con respecto a esta tecnología, no se dispone de algún reporte técnico-económico referente a su efectividad como sistema para el monitoreo de la corrosión en tuberías de producción, debido a que se encuentra en la etapa inicial de comercialización e implementación, limitante muy poderosa sobre todo en la industria petrolera nacional en donde toda tecnología debe ser confiable.

Con respecto a la tecnología para el monitoreo de la corrosión en tuberías de producción empleando la técnica de Reflectometría en el Dominio del Tiempo, se estableció que la técnica de RDT había sido desarrollada en un principio sólo por compañías grandes e ingenieros de alto nivel, debido a la complejidad de funcionamiento y al alto costo de la instrumentación. Actualmente debido a los adelantos en la tecnología, el funcionamiento y la interpretación de un sistema de RDT se ha simplificado significativamente.

Su aplicación como sistema de monitoreo de la corrosión de tuberías de producción de pozos petroleros en forma continua, es técnicamente viable, sin importar el tipo de corrosión que se presente, debido a que no afecta en ningún punto la producción ni el monitoreo, y el hecho de visualizar las lecturas desde la superficie es sumamente práctico.



ya que no se requieren instalaciones y retiros periódicos sino hasta que el tiempo de vida del equipo ha concluido. El principio de operación es interesante ya que en primer lugar, se mide el tiempo entre el envío de la onda electromagnética y la detección de la señal por los sensores colocados *in situ*, después se mide la amplitud de la reflexión, y por último se determina la dirección de la reflexión y la velocidad de propagación de la onda para poder establecer el tamaño y la posición de la falla debida a la corrosión que causó la reflexión. Cuando el dispositivo de RDT transmite un pulso de energía sobre el conductor, ese pulso puede alcanzar el extremo del cable en el caso de que no existan problemas de corrosión, sin embargo, si dicho pulso encuentra un cambio en la impedancia característica del sensor, toda o parte de esa energía del pulso, se refleja con un retardo hacia el instrumento de RDT. Así el RDT mide el tiempo que le toma a la señal viajar por el cable, observa el cambio en la impedancia, Z_0 , y lo refleja de regreso a la fuente. El RTD convierte este tiempo en una distancia y muestra la información en forma de espectro de ondas y/o como una lectura numérica del sitio en donde se encuentra la corrosión. Esta cuestión es sumamente importante para determinar aquellas zonas de la tubería en donde el control de la corrosión por inhibición química, no está dando resultados positivos, o bien, ni siquiera se está presentando control alguno. Los fluidos de formación no perturban en ninguna forma el sistema debido a sus propiedades dieléctricas.

No obstante, algunas veces una amplitud larga de pulso puede ser relativamente útil para localizar una falla de corrosión, e inclusive, si la falla es muy pequeña, la fuerza de la señal de pulso pequeño puede no ser suficiente para desplazarse a través del cable. La disminución del área del cable por efecto de la disolución del metal del sensor combinada con una reflexión pequeña puede dificultar la detección y determinar parcialmente el fenómeno corrosivo. Ahora bien, la Reflectometría en el Dominio del Tiempo, es una técnica de medición eléctrica que en un principio fue utilizada para detectar rupturas en los cables de transmisión de potencia y en la localización espacial de ciertos objetos: sin embargo, su utilización en Ingeniería de Corrosión es un aspecto que debe ser revisado experimentalmente y en campo, debido a que se encuentra en el proceso de implementación.

No se encontró evidencia que demuestre su aplicación y eficiencia como una técnica de monitoreo de la corrosión con un control a base de inhibidores. Sin embargo, su importancia radica en que su posible implementación está sustentada por el hecho que ya ha sido aplicada en otras áreas tales como ingeniería geológica y eléctrica, por lo que representa una verdadera alternativa, y no debiera descartarse.

El dispositivo para el monitoreo de la corrosión en tuberías de producción por la Técnica Gravimétrica, constituye una tecnología excelente para monitorear la corrosión sin problemas de paro en la producción cuando la tubería de producción no tenga que ser manipulada y siempre y cuando la corrosión sea del tipo uniforme, ya que en el caso de corrosión localizada, la velocidad de corrosión obtenida a través de esta técnica puede encontrarse dentro de los parámetros que fija la normatividad, pero el daño puede ser muy severo, por ejemplo el de una picadura profunda. Además se debe tener en cuenta que la velocidad de corrosión obtenida es obtenida a base de un promedio, y sólo representa parcialmente un fenómeno de corrosión. Sin embargo debido a que la técnica gravimétrica es una metodología para monitoreo de la corrosión que todavía es empleada a pesar de su antigüedad, la utilización de este dispositivo resulta en buena medida, factible, sobre todo por que debido al diseño que presenta, los cupones no presentan los mismos problemas de erosión como los que se instalan en ductos superficiales y enterrados, sin embargo, si presenta las mismas limitaciones en cuanto a su manipulación desde el punto de monitoreo hasta el laboratorio. Es conveniente agregar que también se carece de información sobre la efectividad de su aplicación y operatividad, problema que como se ha visto en las dos tecnologías anteriores, es producto de que el monitoreo de la corrosión *in situ* y en tiempo real todavía no se ha podido aplicar en las tuberías de producción de pozos, debido a que dicho monitoreo sólo ha sido posible hacerlo desde la superficie a través de métodos directos e indirectos. Sin embargo el hecho de que ya exista este tipo de tecnología aún con sus limitaciones, demuestra que ya existe interés en obtener velocidades de corrosión puntuales que reflejen el verdadero estado de la corrosión en las tuberías de producción de pozos petroleros por donde circulan fluidos corrosivos, principalmente bióxido de carbono, ácido sulfhídrico y oxígeno.

Capítulo 9

Conclusiones

9.1 Conclusiones

La corrosión es un fenómeno natural que ha sido reconocido en todo el mundo como un problema de gran relevancia desde hace ya varios años. Al igual que en los campos petroleros del mundo, en México existen problemas de corrosión muy serios en las tuberías de producción de pozos petroleros.

La acción de agentes corrosivos como el bióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y el oxígeno presentada en este trabajo, permite tener una idea general acerca de lo que estas especies químicas pueden generar al tener contacto con el agua, como partes de un proceso corrosivo, acelerando notablemente las velocidades de corrosión e incrementando la gravedad de las fallas presentes en las tuberías de producción de pozos petroleros. Es muy importante que la presencia de estos agentes y su acción sea controlada para evitar efectos que puedan terminar con la vida productiva de un pozo, situación que se reflejaría directamente en los costos económicos de producción.

La investigación que se realizó sobre las tecnologías que existen en el ámbito internacional para el monitoreo y control de la corrosión en tuberías de producción, permite identificar las propuestas con las que se ha abordado dicho problema en la actualidad. Estas tecnologías que permiten obtener información *in situ* y en tiempo real del estado de corrosión en que se encuentran las tuberías de producción de pozos, representan un avance valioso, debido a que cuando se realiza un monitoreo superficial como el que se practica en la actualidad, la información que se obtiene no permite conocer el estado real de la corrosión en que se encuentra una tubería de producción, sobre todo en aquellos puntos de la tubería en donde la inhibición química no proporciona un método efectivo para que el fenómeno de corrosión no se lleve a cabo.

La información que se obtuvo al respecto de estas tecnologías, permitiría realizar una selección y por consiguiente, emplearse para la optimización de las estrategias de control de la corrosión en la producción de pozos petroleros, no obstante, que todavía son susceptibles de perfeccionarse.

Su principal limitación, se deriva de la falta de información acerca de su efectividad al ser aplicadas en los campos petroleros, aspecto que no permite tener una idea sobre qué tan ventajosa sería su aplicación, sobre todo si económicamente son rentables o si conviene seguir con los métodos de monitoreo normalmente empleados.

La falta de estudios sobre el efecto económico que la corrosión impone en la industria petrolera nacional, específicamente en relación con los pozos de producción, es un problema grave al que debería prestársele atención. Este hecho, probablemente se deba a que todavía no existe en la industria petrolera mexicana una concientización de toda la problemática que el fenómeno puede ocasionar y sólo se actúa cuando los efectos de la corrosión se hacen evidentes y de consecuencias graves. Debido a ello, en este trabajo no fue posible realizar un cuestionamiento en relación con el costo-beneficio que involucraría la implementación de estas tecnologías para la inspección, monitoreo y control de corrosión en pozos petroleros del país. Sin embargo, sí fue posible presentar cómo es que los problemas por corrosión se manifiestan en los pozos petroleros, específicamente del árbol de válvulas hacia las tuberías de producción y revestimiento, así como, una perspectiva de la repercusión que los problemas generados por la corrosión en las tuberías de producción de pozos petroleros pueden tener en la producción de hidrocarburos de la industria petrolera nacional, en el caso de que éstos no sean atendidos de la manera adecuada. Finalmente, se plantearon las tecnologías de punta que representarían el modo más completo para controlar y monitorear el proceso de corrosión en pozos petroleros y se analizaron sus potencialidades y limitaciones de aplicación.

Bibliografía

1. Jones Denny A., **“Principles and prevention of corrosion”**, Editorial Prentice Hall, N.J. United States of America, 1996.
2. Edean H. J., **“Detección y control de la corrosión en campos petroleros”**, Publicado por Champion Chemical, Inc., Houston Texas U.S.A., 1989.
3. Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, **“Protección interior de ductos con inhibidores (NRF-005-PEMEX-2000)”**, PEMEX, México, mayo del 2000.
4. Galicia G. M., **“Diseño de un sistema de protección catódica para las tuberías de gas y red de agua contra incendio en la terminal de distribución de gas de San Juan Ixhuatepec, Estado de México”**, Tesis de Licenciatura, Universidad La Salle, México, 1995.
5. Shelton R. D., Edean H. J., **“Problemas iniciados por el agua en las Operaciones de producción”**, Publicado por Champion Chemical, Inc. Houston Texas U.S.A., 1991.
6. www.cormon.com/catalog/g1016.htm
7. Hernández G. G., Jiménez M. S., Notas del **“Curso de monitoreo de la corrosión en Procesos de Refinación”**, Programa para la Formación de Especialistas en Corrosión P.R.O.F.E., Instituto Mexicano del Petróleo, México D.F., 2002.
8. Standard Recommended Practice NACE International, **“Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operation”**, NACE Standard RP0775-99. Item No. 21017, Houston Texas U.S.A., 1999.

-
9. **“Corrosion of Oil -and Gas-Well Equipment”**, Book 2 of the Vocational Training Series Second Edition, October 1990 Production Department American Petroleum Institute Washington D.C. U.S.A., 1990.
 10. Martínez M., Guzmán I. L., Notas del **“Curso Básico de Inhibidores de la Corrosión”**, Programa para la Formación de Especialistas en Corrosión P.R.O.F.E.”, Instituto Mexicano del Petróleo, México D. F., 2002.
 11. www.procainsa.com/noticias/iberia-actualidad.html
 12. www.wilsonwalton.es/wilsonwalton/protecci.htm
 13. Brown T. L., Lemay H. E., **“Chemistry The Central Science”**, Prentice-Hall Inc., U.S.A., 1985.
 14. Rozenfeld I. L., **“Corrosion Inhibitors”**, Library of Congress Cataloging in Publication Data, U.S.A., 1981.
 15. www.structint.com/tekbrefs/sib96148/5
 16. Chantereau J., **“Corrosión Bacteriana”**, Editorial Limusa, México D.F., 1986.
 17. **“Predicting CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry”**, Published for the European Federation of Corrosion by the Institute of Materials, Carlton House Terrace, London Great Britain, 1994.

-
18. **"Advances in CO₂ Corrosion"**, Vol 1, Proceedings of the Corrosion/83 Symposium on CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Industry, sponsored by National Association of Corrosion Engineers Task Group T-13 on CO₂ Corrosion in the Oil and Gas Production, edited by R.H. Hausler, Symposium Chairman, H.P. Godard, editor, Texas U.S.A., 1984.
 19. www.cfn.uncor.edu/dep/estruct/ciath/CORROS.DOC
 20. MP Materials Performance Corrosion Prevention and Control Worldwide, **"Corrosion Product Analysis –A Road Map to Corrosion in Oil and Gas Production"**, Bruce Craig, NACE International, August 2002 Vol. 41 No. 8, pp.56-57.
 21. Genescá J., Ávila J., **"Más allá de la herrumbre III: Corrosión y Medio Ambiente"**, Fondo de Cultura Económica, México D. F., 1995.
 22. Blumer David J., Barnes Randy L., Perkins Allan, **"Field experience with a new high resolution programmable downhole corrosion monitoring tool"**, Arco Alaska Inc., Rohrback Cosasco System Inc. Corrosion, U.S.A. 1998.
 23. Waterman David K., Powell Steven W., Sweetman Budd, Maciejewski Walter J., **"UK Patent Application GB 2 286 844 A"**, Rohrback Cosasco System Inc., United States of America, 1995.
 24. Dear D. Keleher., **"Downhole corrosion monitoring system (DCMS)"**, NOVA Technology Corporation, U.S.A., 2001
 25. Kristopher T. Kohl, **"System and method for monitoring corrosion in oilfield wells and pipelines utilizing time-domain reflectometry"**, United States Patent 6,114,857. Baker Hughes Incorporated, Houston Texas U.S.A. 2000.

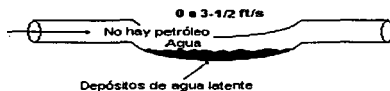
-
26. www.tscm.com/rijrcop.html
 27. www.tscm.com/tdr.html
 28. Bolling A. Abercrombie, "**Method and apparatus for monitoring well tubing fluid**", United States Patent 4,605,065, Abercrombie Hughes Tool Company, Houston Texas U.S.A., 1986.
 29. Lively F. Glenn, Robison Kenneth O., "**Method and apparatus for monitoring the corrosive effects of well fluids**" United States Patent 4,501,323, Hughes Tool Company, Houston Texas, U.S.A., 1985.
 30. Gray William R., "**Method and apparatus for monitoring well tubing fluid**" United States Patent 4,483,397, Hughes Tool Company, Houston Texas U.S.A., 1984.
 31. www.corrosioncost.com/pdf/oilgas.pdf
 32. www.pemex.com/anuario_cap2.pdf
 33. www.pemex.com/e6.pdf

Anexo A

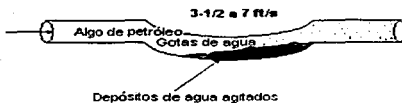
Algunas de las consideraciones prácticas que se emplean para determinar la formación de columnas de agua en ductos que transportan hidrocarburos para ciertas velocidades de flujo y el grado de separación de agua se muestran a continuación.

1. *Oleoductos para petróleo (con trazas de agua del 2%).*

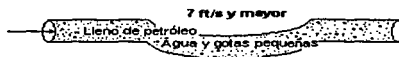
0 a 3-1/2 ft/s: Toda el agua se separa del petróleo y fluye a puntos inferiores formando depósitos. A medida que se reduce el área sobre el depósito, el agua se desplaza buzamiento arriba por acumulación. Eventualmente fluye con el petróleo, posteriormente el depósito disminuye y vuelve a repetirse la acumulación de agua.



3-1/2 a 7 ft/s: Intervalo de velocidad de transición. La manera en la cual el agua permanece en forma de gotas depende de la gravedad del petróleo, la viscosidad y el tamaño de las gotas. Mientras más alta sea la gravedad, mayor será la tendencia a la separación del agua.



7 ft/s y mayor: Toda el agua permanece en forma de gotas en el crudo. La tendencia de la agua arrastrada en la corriente de petróleo a mojar la tubería se encuentra en función de la gravedad del petróleo y de la tensión superficial. Por lo tanto, a una gravedad de crudo menor o igual a 40 ° API, la tubería estará mojada con petróleo y por encima de 40 ° API estará mojada con agua.



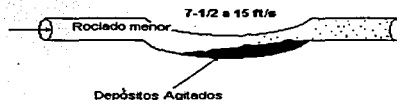
2. *Oleogasoductos* (con trazas de agua de hasta 5 barriles/MMpc).

0 a 7 ½ ft/s: Toda el agua se separa rápidamente de la corriente de gas, fluyendo a los puntos inferiores para formar depósitos. A medida que se reduce el área sobre el depósito, el agua se desplaza buzamiento arriba. Eventualmente fluye con el gas, posteriormente el depósito disminuye y vuelve a repetirse la acumulación.

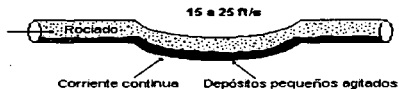


7-1/2 a 15 ft/s: La mayoría del agua se separa de la corriente de gas y se acumula en depósitos turbulentos en el lado ascendente de los buzamientos. Se desprenden tarugos de las partes superiores del depósito y fluyen con el gas.

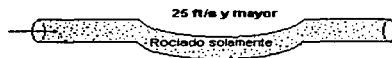
Con el flujo continuo, un rociado de gotas moja la pared de la tubería.



15 a 25 ft/s: El agua que se separa forma una ligera corriente de flujo continuo a lo largo del fondo de la tubería. El agua en forma de rociado continuo se deposita en las paredes de la tubería y se separa en forma alterna tanto de las paredes como de la corriente. Con trazas de agua, con una velocidad superior a los 15 ft/s toda el agua permanece en forma de rociado.



25 ft/s y mayor: Todos los líquidos permanecen en forma de rociado, mojando continuamente la pared de la tubería y separándose de ella.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Anexo B

A continuación se exponen los factores que deben ser tomados en cuenta para tener una adecuada protección metálica a partir de la buena aplicación de un recubrimiento.

1. Condiciones de exposición.
 - a) Naturaleza de metal base que va a ser protegido.
 - b) Medio ambiente.
2. Preparación de la superficie.
3. Selección de los materiales protectores – recubrimientos primarios y superiores.
4. Aplicación de los recubrimientos.
5. Inspección.
6. Mantenimiento del sistema recubierto.

I. Condiciones de exposición.

a) Metales Base. Una apropiada identificación del metal es muy importante cuando se aplica la pintura. De este modo, el metal más empleado en la construcción de tuberías de producción y revestimiento para petróleo crudo es el acero, aunque el acero galvanizado requiere de técnicas especiales de fabricación.

b) Ambiente de exposición. La mayoría de las estructuras cuando son pintadas deben considerar los siguientes factores:

-Atmosféricos. La atmósfera puede variar significativamente como aquella que se encuentra cercana a las costas que es altamente agresiva, o cuando los contaminantes químicos también varían. Si los metales se localizan cerca del área de operación de procesos químicos altamente corrosivos, éstos de alguna u otra manera serán afectados por la corrosión.

-Agua de inmersión. El agua puede ser salina, neutral, dulce, fresca, ácida, contener sulfuro de hidrógeno o contaminantes de varios tipos, además se debe tener en cuenta la presencia de organismos como las bacterias de la corrosión.

-Exposición alternada ambiente-agua. Este tipo de exposición puede ser una combinación de los anteriores por lo que puede dar como resultado un ambiente más severo.

2. Preparación de la superficie.

Una preparación adecuada de la superficie es el mejor factor para determinar la vida máxima de servicio que un recubrimiento puede ofrecer en base a su calidad. La aplicación del recubrimiento debe hacerse sin herrumbre, grasa, ni polvo, debido a que no se desea tener posibles fallas prematuras de una pintura, ya que el trabajo y otros costos de aplicación pueden incrementar en promedio entre un 250 y 800% los costos totales en material [9]. Los niveles técnicos de preparación de la superficie desde el punto de vista económico pueden depender de a) la condición de la superficie, b) las características humectantes del material aplicado, c) el tipo de pintura que se aplicará y d) la severidad de la exposición. Los métodos de preparación de superficie generalmente se dividen en dos: Mecánicos y Químicos. Los métodos mecánicos incluyen: limpieza por cepillo de alambre, limpieza a la flama, y tres grados de "sandblasteado". Los métodos químicos emplean salmuera ácida, emulsión limpiadora, álcalis limpiadora y solvente limpiador. Los métodos mecánicos que a continuación se indican, generalmente son los más utilizados en la preparación de una superficie metálica:

a) "Sandblasteado". Es reconocido como el mejor método de preparación de superficies. En algunos casos, se emplea un "blasting" que no debe exceder un tercio del total del espesor de la película de pintura, por ejemplo, con un espesor de 6 milésimas de pulgada para una película de pintura, el máximo "blasting" no debe exceder las 2 milésimas [9]. El "Sandblasteado" generalmente se clasifica en tres categorías:

a.1) "Sandblasteado" a metal blanco en superficies ó "white surface blasting". Es aquel en donde se remueven completamente todas las partículas de corrosión y todas las incrustaciones son pulverizadas hasta tener un tono de óxido de color gris en el acero.

a.2) "Sandblasteado" comercial ó "commercial blasting". Es aquel en el que se remueven todos los productos de corrosión y se pulverizan todas las incrustaciones, pero no se puede remover el óxido gris.

a.3) Cepillado, "sand brush-off or sep blasting". éste se aplica cuando se remueven sólo los productos de corrosión y se eliminan las incrustaciones flojas. Las incrustaciones compactadas que no pueden ser removidas, deben ser contempladas en el "blasting".

b) "Power wire brushing". En algunos casos, puede ser una práctica aceptable y satisfactoria. Si se corre concienzudamente, las incrustaciones débiles y otras que aparentemente son más fuertes pueden ser removidas. No es práctico remover las incrustaciones muy pequeñas y adheridas por este método. Es necesario que después del "Power brushing" sea aplicado un lavado con solvente antes de aplicar la pintura.

c) "Hand wire brushing". Es el método menos recomendado de preparación de superficies y de acuerdo con algunos peritajes produce una preparación superficial mala. Este método generalmente remueve sólo los productos de corrosión débiles y remanentes de pintura viejos. Después del cepillado, la superficie puede ser barrida con aire comprimido para remover el polvo débil y las partículas extrañas.

d) "Acid pickling". Generalmente es empleado por los fabricantes para remover películas de óxido que se pueden formar por oxidación.

e) Emulsiones alcalinas y solventes limpiadores. Son empleados sólo donde se desea remover grasas, aceite, o polvo de la superficie, por lo que generalmente no es utilizado como un método confiable de preparación de superficies.

3. Selección de los materiales protectores.

La efectividad de los recubrimientos depende de dos factores; a) Si es capaz de proteger al metal del ambiente corrosivo y b) de inhibir la corrosión cuando los agentes corrosivos penetran la película. Algunas de las características que una película protectora efectiva debe tener son:

- uniformidad , es decir, libre de grietas y hendiduras,

- impermeabilidad al vapor de agua y a otros gases,
- excelente adherencia y cohesión hacia al metal base,
- químicamente inerte a la hidrólisis, a la oxidación y al deterioro de la luz del sol y la temperatura.

La selección de un recubrimiento en específico depende de la preparación de la superficie. La preparación de la superficie afecta de manera gradual el comportamiento del recubrimiento en el metal, por ejemplo en la adhesión a dicha superficie. La mayoría de los sistemas de recubrimiento envuelven "primers y pinturas". El "primer" es seleccionado para proteger la superficie e inhibir la acción corrosiva cuando algún agente corrosivo logre penetrar la película protectora. En una aplicación nueva de pintura se recomienda utilizar como mínimo dos recubrimientos de diferente color. La práctica de alternancia de colores se debe a que ayuda a tener una mejor cobertura y proporciona una guía para reparaciones posteriores, para volver a recubrir cuando el color esta dejando de ser visible.

4. Aplicación del recubrimiento

El costo de una preparación superficial y de los materiales para un recubrimiento puede incrementarse sino se toman las precauciones que aseguren una apropiada aplicación, como por ejemplo que.

- la pintura debe ser aplicada en una superficie seca,
- el recubrimiento no debe ser aplicado cuando exista una humedad relativa alrededor del 85% o cuando la temperatura de la atmósfera este por debajo de los 40 °F,
- la temperatura óptima para ser aplicado esta entre 60 y 80 °F [9], a temperaturas más bajas puede haber peligro de que la humedad se condense en la superficie.

5. Inspección

Las especificaciones para la preparación de una superficie y una aplicación adecuada de pintura son de gran ayuda para guiar tanto al personal de inspección como al contratista.

Un perito experimentado debe saber cual es la diferencia entre un buen recubrimiento y uno defectuoso cuando realiza su trabajo.

5.1 Inspección de la superficie preparada. Durante la preparación de la superficie, el personal de inspección responsable debe observar que:

- la superficie este limpia como se especifica,
- se aplique un "blasting" adecuado,
- no se dañe ni se contamine una pintura fresca en áreas adyacentes durante las operaciones de limpieza,

- que las trampas colocadas en el compresor funcionen adecuadamente para remover la humedad y aceite.

5.2 Inspección en la aplicación de la pintura. El personal de inspección de aplicación de pintura debe verificar que.

- la superficie este libre de contaminantes de la etapa de preparación.
- los materiales a emplear son los indicados por las especificaciones.
- se lleve a cabo una adecuada operación en la de aplicación.
- se tomen los registros diarios de temperatura y humedad relativa.
- no exista humedad en las superficies a recubrir.
- que el espesor de la película sea el adecuado, y
- que exista una excelente limpieza en el equipo del contratista.

6. *Mantenimiento del Recubrimiento*

Si se organiza un apropiado programa de mantenimiento del recubrimiento y si se lleva a cabo, pocas veces será necesario asegurarse de la limpieza de áreas en donde la pintura pueda deteriorarse, sin embargo es necesario retirar la pintura de todas aquellas áreas que el personal de inspección considere necesario para ser aplicado un nuevo recubrimiento[9].

Anexo C

En la actualidad no existe un modelo matemático que permita predecir la velocidad de corrosión en pozos de producción de hidrocarburos. Lo anterior debido a la extrema complejidad de los diferentes parámetros que influyen el proceso, tales como:

1. Temperatura.
2. Presión.
3. Presencia de CO₂ ó H₂S.
4. Condiciones de flujo.
5. Sólidos presentes.
6. Ácidos orgánicos disueltos.
7. Presencia de microorganismos asociados al fenómeno de corrosión.
8. Etc.

Los investigadores De Waard y Milliams generaron un nomograma muy útil para predecir la velocidad de corrosión del acero en medios que contienen CO₂ disuelto, y en el diseño de ductos para el transporte de hidrocarburos dulces [17]. El "Nomograma de De Waard-Milliams", se encuentra basado en cuantiosos resultados de laboratorio (Figura 48). Posteriormente, en 1995 De Waard, Lotz y Dugstad crearon un modelo semiempírico basado en los trabajos iniciales de De Waard y Milliams [17]. Este modelo propone que la velocidad de corrosión (V_{corr}) del acero en medios que contienen CO₂ disuelto, es el resultado de la suma de la velocidad con la que suceden dos procesos, de acuerdo a la ecuación (44).

$$\frac{1}{V_{corr}} = \frac{1}{V_r} + \frac{1}{V_m} \quad (44)$$

En donde V_r es la velocidad de reacción más alta posible y V_m es la velocidad de corrosión más alta posible asociada a la transferencia de masa. Basándose en resultados experimentales, los autores proponen que V_r se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\log(V_r) = 4.93 - \frac{1119}{T} + 0.58 \log(P_{CO_2}) - 0.34(pH_{actual} - pH_{CO_2}) \quad (45)$$

En donde V_r esta en mm año^{-1} , T es la temperatura en K, pH_{actual} es el valor de pH del medio corrosivo y P_{CO_2} es la presión parcial de CO_2 en bar. pH_{CO_2} es el pH de la solución de CO_2 en agua dada por la ecuación 46.

$$pH_{CO_2} = 3.82 + 0.00384t - 0.5 \log(P_{CO_2}) \quad (46)$$

El modelo matemático está desarrollado para corrosión en ductos de transporte de hidrocarburos, sólo considera al bióxido de carbono como especie corrosiva (flujo monofásico), no considera el efecto de películas de productos de corrosión formados en la superficie del metal, que puedan disminuir la V_{corr} con el tiempo, no considera el efecto de sólidos disueltos que puedan provocar erosión - corrosión y no considera el efecto de microorganismos asociados a la corrosión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

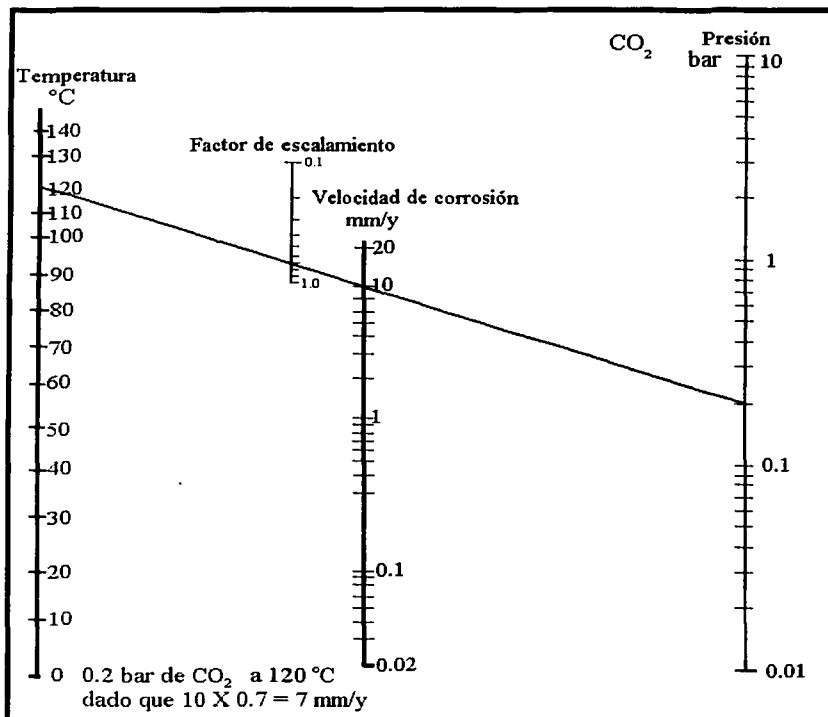


Figura 48. Nomograma de De Waard-Milliams.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN