

Corrosión bajo tensión por Etanol en un tanque de almacenamiento

Vanesa A. Casariego ^a, Gerardo Chiari^b

Resumen: Se presenta un caso de análisis de falla respecto de una fuga en un tanque de almacenamiento de Etanol en la Refinería Campana. Se caracterizó la morfología del daño y se determinó que era una grieta debido a la fisuración por Corrosión por Tensión con Etanol (SCC). Este tipo de fallos son cada vez más comunes a medida que aumenta la producción de bioetanol para cumplir con los requisitos legales (adición mínima de biocombustible) en los productos finales.

La falla se analizó mediante técnicas como inspección visual, pruebas de dureza, análisis químico por espectrometría de emisión óptica, estudio metalográfico y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La recomendación luego de la inspección interna fue cubrir la superficie interna del tanque con un recubrimiento específico y esto se amplió a todas las terminales de distribución de la empresa.

Keywords: Corrosión, Biocombustibles, Fisuras.

Introducción: La nueva ley de Biocombustible sancionada por el HONORABLE CONGRESO DE LA NACIÓN el 15 de julio de 2021, ha quedado promulgada de hecho el día 2 de agosto de 2021 y establece un porcentaje de 12% de Bioetanol en Naftas y 5% de Biodiesel en Diesel.

Con este escenario, se hizo necesario almacenar bioetanol en planta comercial para cumplir con los requerimientos legales y se almacenó en tanques existentes de acero al Carbono.

Durante el mes de junio del 2022, personal de operaciones, detectó visualmente un englobamiento localizado en la pintura de la segunda virola, lado Norte, con lo cual se dio aviso a Inspección de equipos para inspección de la zona.

Cuando se removió la pintura, se observó una pérdida incipiente de alcohol.

Como primera medida se realizaron END tales como medición de espesores por ultrasonido y líquidos penetrantes. El resultado de los ensayos confirmó que no hubo adelgazamiento localizado sino que se trataba de una fisura lineal de aproximadamente 50 mm de longitud a una altura de aproximada de 2000 mm del piso.

La magnitud de la pérdida fue menor. No llegaba a la vereda del tanque.

Otra dato interesante es que la zona de la pérdida no coincidió con soldadura ni la zona afectada por el calor, ni con ningún elemento soldado al Shell, sino que se manifestó en la mitad de la chapa de la segunda virola, lado Norte.

Para analizar el incidente se tomó una muestra de la zona con la falla y se envió a analizar al IAS (Instituto Argentino de Siderurgia) donde se llevaron a cabo inspecciones visuales, determinaciones de dureza, análisis químico por espectrometría de emisión óptica, estudios metalográficos, análisis EDS en microscopio electrónico de barrido.

Desarrollo:

Los tanques de planta comercial se gestionan a partir de API STD 653 y se realizan los ensayos convencionales.

Ante la ocurrencia de la falla con un modo de falla que no se esperaba se realiza el análisis de falla para evaluar qué mecanismo de daño podría estar activo y cuyo modo de falla es la fisuración.

Análisis de falla

Luego de que se detecta la falla, se procede a retirar la pintura para observa el área de falla.

El resultado de la inspección visual fue el hallazgo de una fisura lineal. En la figura 1 se muestran las fotografías de la zona de falla. Allí se puede observar que se hizo una grilla para medición de espesores

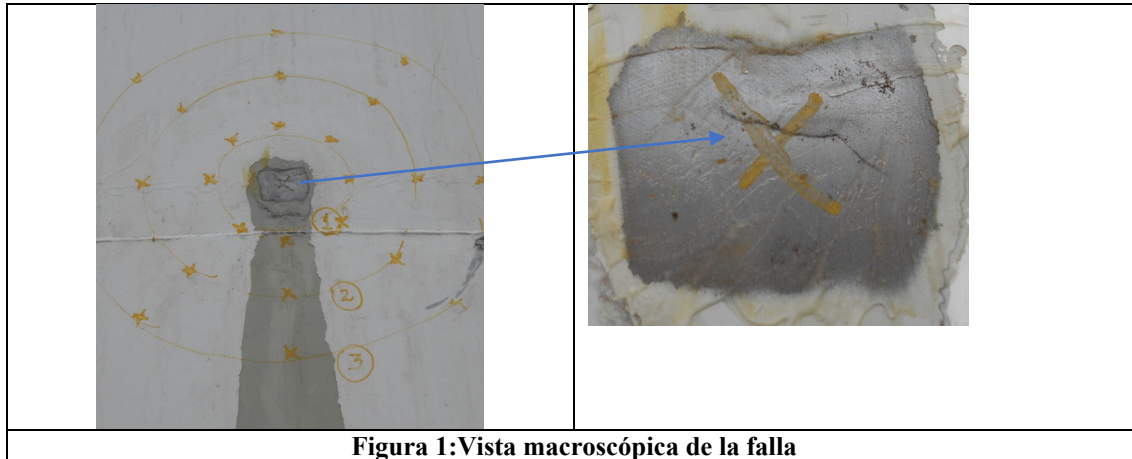


Figura 1: Vista macroscópica de la falla

Ante este hallazgo se pidió que se corte la zona de falla para realizar ensayos en laboratorio.

De la muestra tomada se realizó, en primer lugar, una inspección visual de la cara interna que es la que se encuentra en contacto directo con el fluido, allí se vio a ojo desnudo que el modo de daño era del tipo fisura (figura 2).

La zona de falla además fue examinada mediante una lupa estereoscópica, esto permitió ver la zona de la fisura que era pasante.

Se realizó además un corte en el espesor donde se ve la morfología de la fisura (figura 3).

A fin de determinar las características microestructurales de la pieza en estudio, se efectuaron estudios metalográficos y observación en el microscopio óptico.

La muestra tomada se cortó de modo de observar la morfología de la fisura en el espesor. Se realizaron dos cortes transversales y uno longitudinal a la discontinuidad (figura 4).



Figura 2: Fisura a la izquierda a ojo desnudo a la derecha vista con lupa.

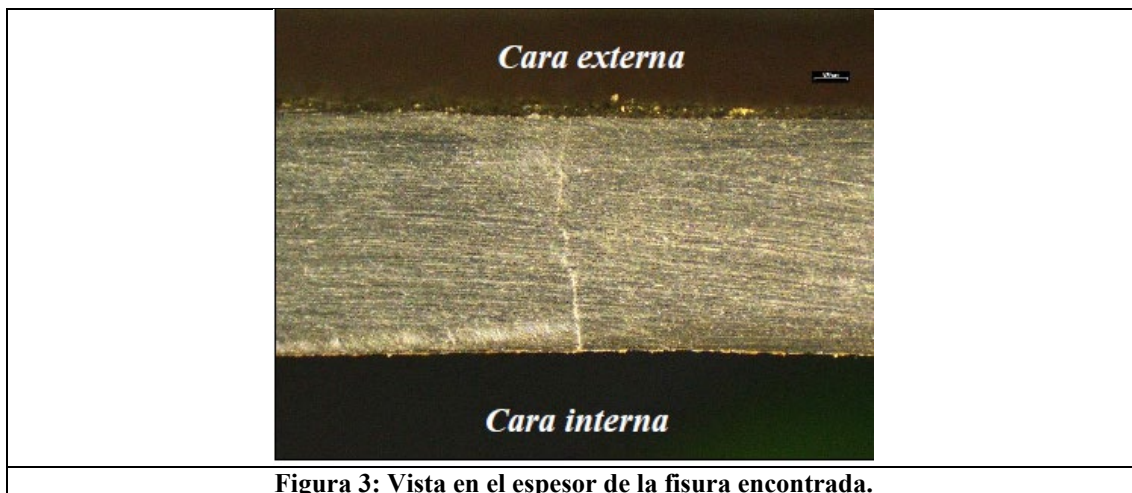


Figura 3: Vista en el espesor de la fisura encontrada.



Figura 4: muestras para analizar en microscopio

Las observaciones metalográficas del material extraído permitieron establecer que posee una estructura de granos poligonales de ferrita proeutectoide con islas de perlita laminar en borde de grano típica de un acero de bajo Carbono (figura 5).

Centrando las observaciones en las muestras transversales, las mismas permiten evidenciar la presencia de fisuras de trayectoria intergranular que recorren todo el espesor de la pieza.

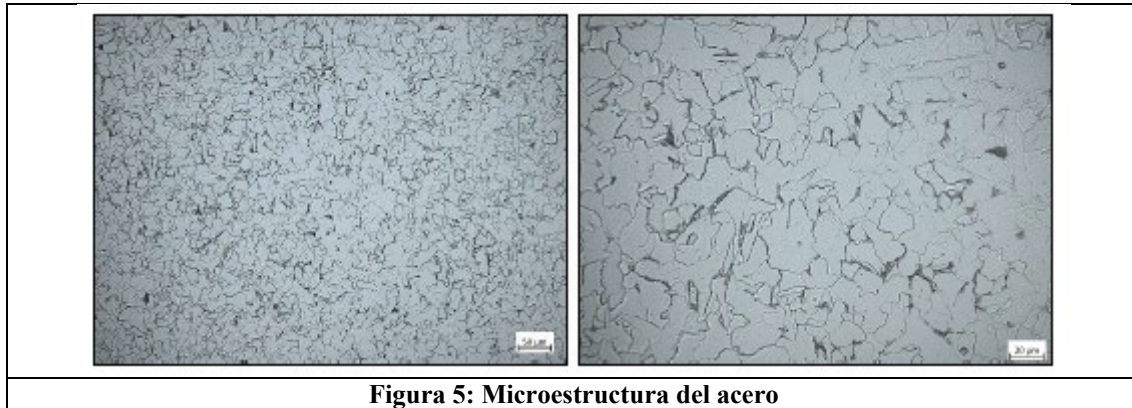


Figura 5: Microestructura del acero

Además, se evidencia corrosión uniforme en la cara interna.

Por la morfología de la fisura ésta se inició en la cara interna (Figura 4).

Con el objetivo de realizar una inspección más detallada de las discontinuidades e identificar los productos de corrosión en las zonas con fisuras se procedió a inspeccionar la probeta metalográfica en el microscopio electrónico de barrido.

Al observar la muestra con mayor aumento se ve que existen varias fisuras incipientes que inician su recorrido en la cara interna, que no llegan a ser pasantes (figura 6).

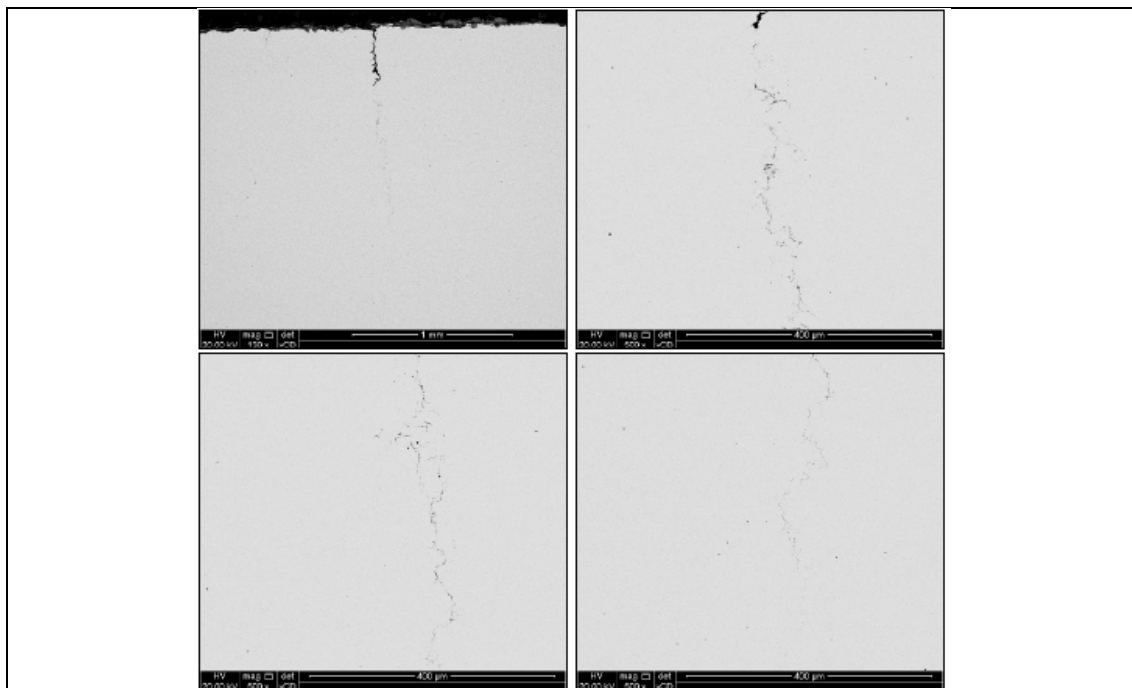


Figura 6: imágenes de las fisuras que no se observan a ojo desnudo vistas con SEM

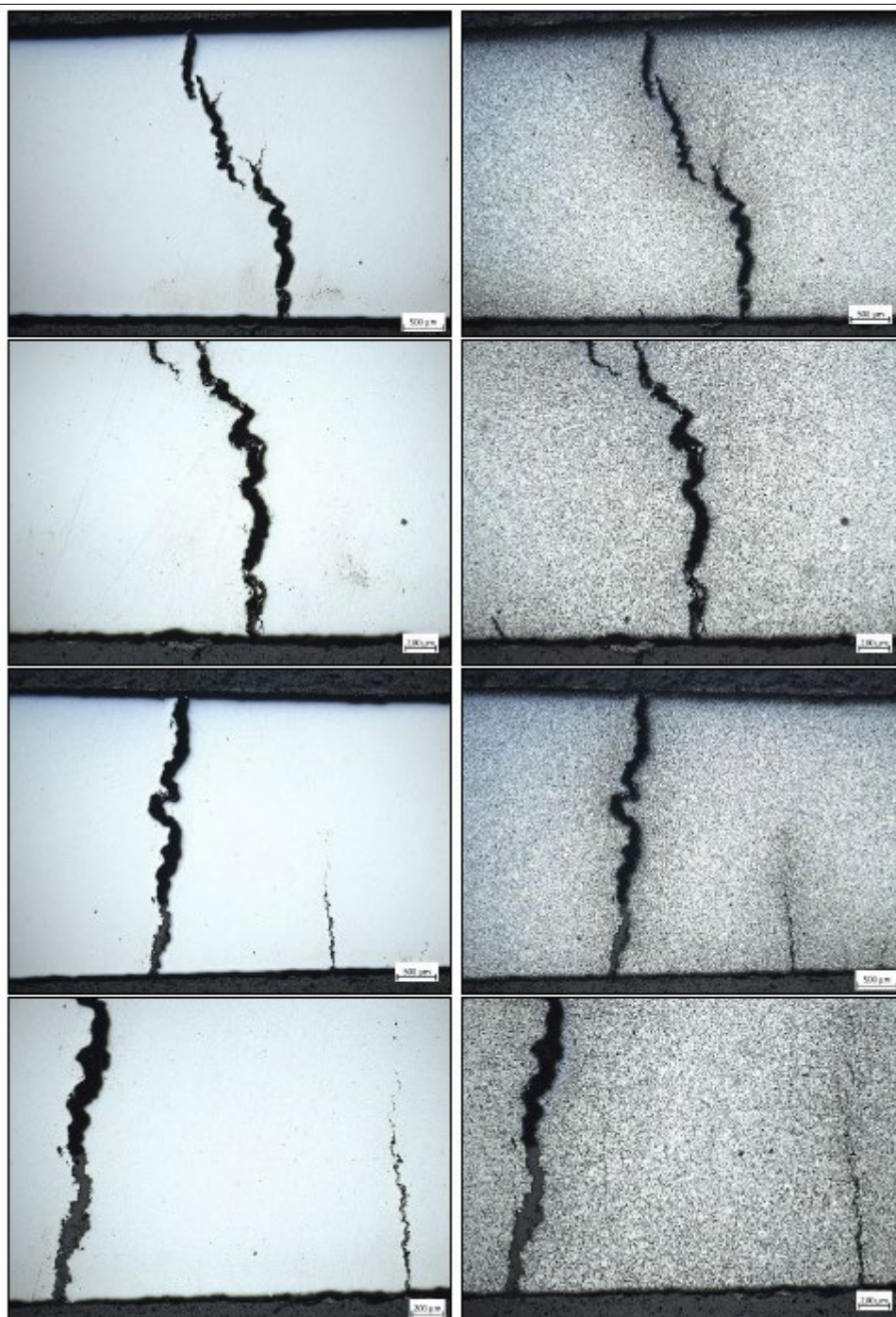
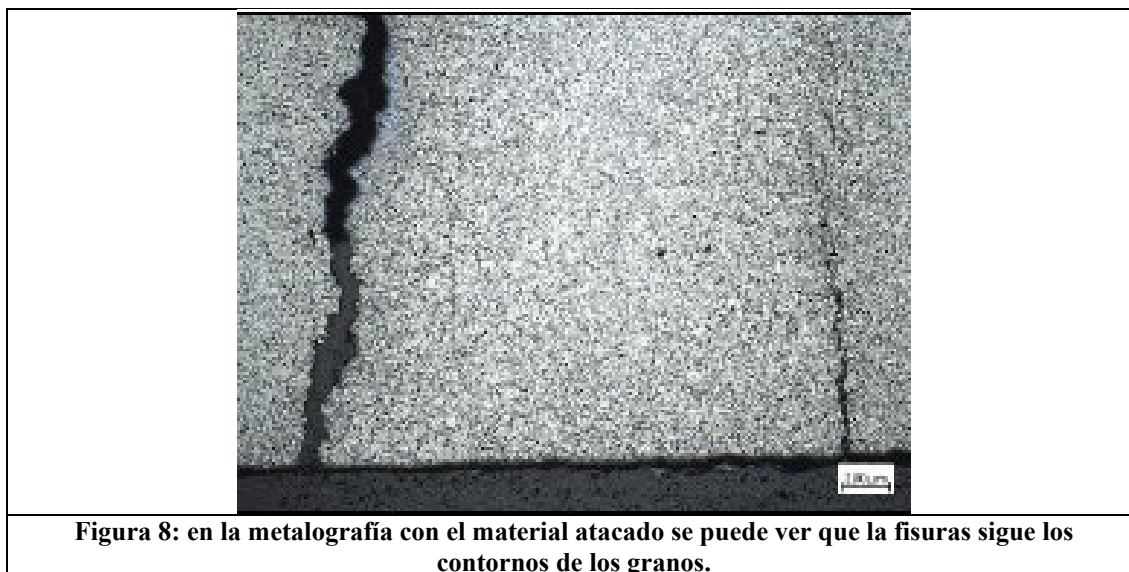


Figura 7: se detallan las microestructuras sin ataque y con ataque de reactivo nital 4% y además un detalle de los productos de corrosión.



Se realizó un análisis químico semicuantitativo por EDS utilizando la microsonda EDAX del microscopio electrónico de barrido sobre los productos de corrosión. En la tabla 1 se detallan los resultados del EDS realizado.

Tabla 1: Composición de los productos de corrosión

		O %	C %	Na %	Ca %	Fe %
Corrosión	EDS 1	31,69	8,67	0,78	1,62	57,23

Como el Etanol es un producto oxigenado los componentes del producto de corrosión encontrado en las fisuras son los esperados, sin embargo, el modo de falla no es pérdida de espesor sino fisuras lo cual da indicio de un mecanismo de corrosión bajo tensión.

A pesar de que el Etanol no es un producto final de refinería se tiene referencia del mecanismo de daño de corrosión bajo tensión por Etanol en la API RP 571 “mecanismos de daño que afectan equipos fijos de Refinerías”.

Éste es un mecanismo de daño que produce fisuras superficiales si se dan simultáneamente 3 actores: un material con microestructura susceptible (acero al carbono), medio agresivo (Etanol) y presencia de tensiones (residuales y/o aplicadas). Las tensiones cíclicas que se pueden dar durante el llenado y vaciado del tanque incrementan la probabilidad de crecimiento de las fisuras incipientes.

Según dicha práctica recomendada (API RP 571) la morfología presenta:

- El Etanol SCC se encuentra a menudo cerca de las soldaduras y puede aparecer como grietas paralelas a la soldadura o transversal a la soldadura.
- Las grietas suelen ser herméticas y pueden estar llenas de productos de corrosión.
- Las grietas de etanol SCC suelen ser ramificadas e intergranulares, pero la fisuración transgranular o de modo mixto también fue reportada. Las fallas en campo tienden a ser intergranulares, mientras que las pruebas de laboratorio han producido todas las grietas con otras morfologías.
- La microestructura de los materiales sometidos a SCC con Etanol suele ser ferrita o ferrita y perlita.

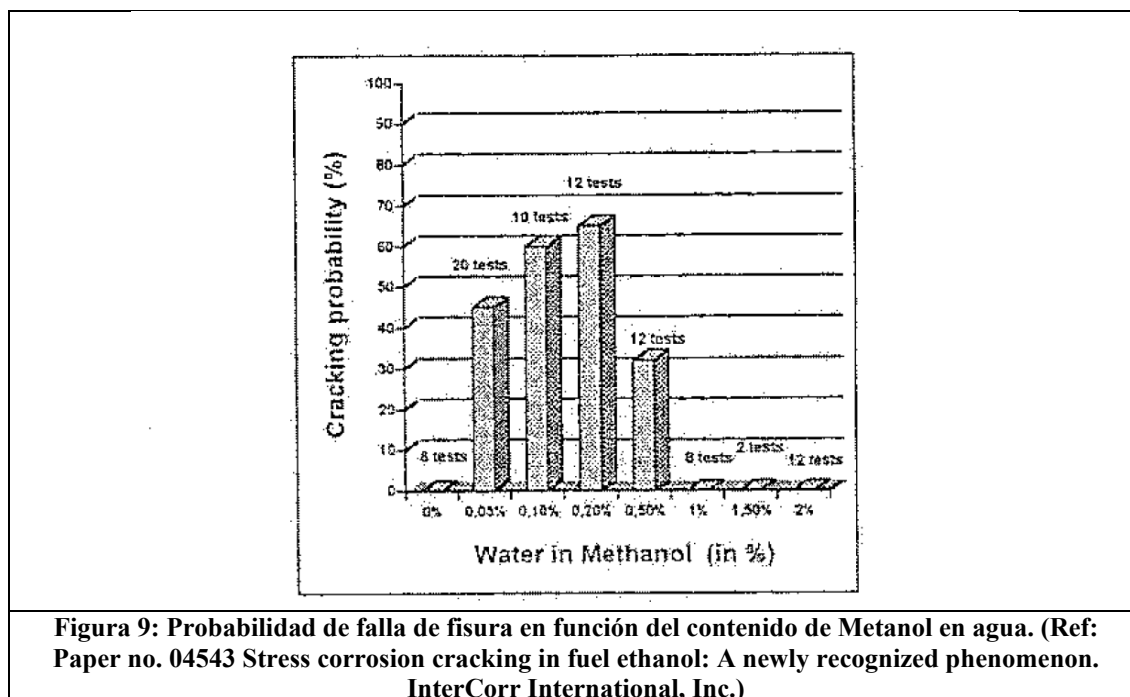
Todos los grados de acero al carbono son susceptibles al daño. El mecanismo no se reportó en equipos con otras metalurgias.

La probabilidad de falla por este mecanismo de daño puede ser reducida con la aplicación de tratamientos térmicos post soldadura (PWHT) o bien aplicando recubrimientos internos (pintura).

Se trata de un mecanismo de daño relativamente nuevo. Que comenzó a reportarse en la industria tras el comienzo del blending de naftas con biocombustible.

Además, según bibliografía la mayor probabilidad de falla por este mecanismo se produce cuando la concentración de agua presente en el Etanol entre 0.05% y 0.5% en peso.

Se comprueba que por especificación el Etanol almacenado debe ser menor al 0.1%wt.



Según API TR 939D “Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol: Review, Experience Survey, Field Monitoring, and Laboratory Testing” second edition, May 2007, se estudió el efecto de diversas impurezas en el Etanol grado combustible sobre el agrietamiento por corrosión bajo tensión del acero con los objetivos de:

- (i) Determinar si es necesario modificar la especificación existente de Etanol combustible para mitigar el SCC,
- (ii) Recomendar modificaciones en las prácticas operativas para mitigar el SCC, e
- (iii) Identificar métodos de monitoreo y control de calidad.

La especificación actual de etanol combustible ASTM D4806 impone límites máximos a la concentración de agua (1% en volumen), acidez total expresada como ácido acético (56 mg/l), Cloruro (32 mg/l; en 2009 disminuyó a 8 mg/l), Metanol (0,5 por ciento en volumen) y Desnaturalizante (4,76 por ciento en volumen) y especifica un rango para pH (6,5 a 9,0).

Análisis de Riesgo según API RP 581

Si bien en la API RP 581 no se presenta este mecanismo, teniendo la información de bibliografía adicional podemos saber la susceptibilidad según el contenido de agua.

La probabilidad de falla va a ser una función del porcentaje en peso de agua en el producto (etanol). Se pueden diferenciar los siguientes casos:

A: $[0 - 0,05] \% \text{wt H}_2\text{O}$

B: $[0,05 - 0,1] \% \text{wt H}_2\text{O}$

C: $[0,1 - 0,2] \% \text{wt H}_2\text{O}$

D: $[0,2 - 0,5] \% \text{wt H}_2\text{O}$

E: $[0,5 - 2] \% \text{wt H}_2\text{O}$

Esto se define en base a publicaciones donde se estudia la estadística de casos en función de este parámetro para el Metanol que se tomará como referencia para el Etanol. Ver figura 9.

De acuerdo con el gráfico de dicha figura, se pueden definir (Ref. API-RP-581) distintas severidades del medio en función del porcentaje en peso de agua. Ver tabla 2

Tabla 2: Severidad del medio (Severity index). Ref: API-RP-581

Susceptibility	Severity Index— S_{VI}
High	5000
Medium	500
Low	50
None	0

Luego es posible determinar un factor de daño (para calcular probabilidad de falla) de acuerdo con la cantidad de inspecciones realizadas. En este caso como no se realizaron inspecciones focalizadas en este mecanismo de daño, se considera la categoría de efectividad de inspección “E” (no inspection). (tabla nro. 3).

Tabla 3: Factor de daño en función de la severidad del medio y de la cantidad de inspecciones focalizadas realizadas.

Table 6.3—SCC DFs—All SCC Mechanisms

S_{IT}	Inspection Effectiveness												
	E	1 Inspection				2 Inspections				3 Inspections			
		D	C	B	A	D	C	B	A	D	C	B	A
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	10	8	3	1	1	6	2	1	1	4	1	1	1
50	50	40	17	5	3	30	10	2	1	20	5	1	1
100	100	80	33	10	5	60	20	4	1	40	10	2	1
500	500	400	170	50	25	300	100	20	5	200	50	8	1
1000	1000	800	330	100	50	600	200	40	10	400	100	16	2
5000	5000	4000	1670	500	250	3000	1000	250	50	2000	500	80	10

S_{IT}	Inspection Effectiveness												
	E	4 Inspections				5 Inspections				6 Inspections			
		D	C	B	A	D	C	B	A	D	C	B	A
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	10	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
50	50	10	2	1	1	5	1	1	1	1	1	1	1
100	100	20	5	1	1	10	2	1	1	5	1	1	1
500	500	100	25	2	1	50	10	1	1	25	5	1	1
1000	1000	200	50	5	1	100	25	2	1	50	10	1	1
5000	5000	1000	250	25	2	500	125	5	1	250	50	2	1

Con el factor de daño se puede determinar la probabilidad de falla (según API-RP-581) utilizando la tabla 4.

Tabla 4: Probabilidad de falla (fallas/año) en función del valor del factor de daño determinado.

Table 4.1—Numerical Values Associated with POF and Area-based COF Categories

Category	Probability Category ^{1,2,3}		Consequence Category ⁴	
	Probability Range	DF Range	Category	Range (ft ²)
1	$P_f(t, I_E) \leq 3.06E-05$	$D_{f-total} \leq 1$	A	$CA_f^{flam} \leq 100$
2	$3.06E-05 < P_f(t, I_E) \leq 3.06E-04$	$1 < D_{f-total} \leq 10$	B	$100 < CA_f^{flam} \leq 1,000$
3	$3.06E-04 < P_f(t, I_E) \leq 3.06E-03$	$10 < D_{f-total} \leq 100$	C	$1,000 < CA_f^{flam} \leq 10,000$
4	$3.06E-03 < P_f(t, I_E) \leq 3.06E-02$	$100 < D_{f-total} \leq 1,000$	D	$10,000 < CA_f^{flam} \leq 100,000$
5	$P_f(t, I_E) > 3.06E-02$	$D_{f-total} > 1,000$	E	$CA_f^{flam} > 100,000$

En función a lo detallado anteriormente, se puede determinar para cada caso (en función del contenido de agua en el producto) un rango de probabilidad de falla (Pf) y una categoría de la misma según API-RP-581 (POF). Ver tabla 5.

Tabla 5: Resumen de determinación de probabilidad de falla.

Caso	[% wt H ₂ O]	Severity index	Damage Factor	Pf Range (fallas/año)	POF (API)
A	[0 – 0,05]	50	50	$3.06E^{-4}$ - $3.06E^{-3}$	3
B	[0,05 – 0,1]	500	500	$3.06E^{-3}$ - $3.06E^{-2}$	4
C	[0,1 – 0,2]	5000	5000	$>3.06E^{-2}$	5
D	[0,2 – 0,5]	500	500	$3.06E^{-3}$ - $3.06E^{-2}$	4
E	[0,5 – 2]	50	50	$3.06E^{-4}$ - $3.06E^{-3}$	3

En función a esto, y teniendo en cuenta que ya existió una fisura en el tanque (PC-TK-9) de Planta Comercial Campana se considera que la probabilidad de falla para este equipo y para el tanque otro tanque de planta comercial de similar servicio (PC-TK-10) es alta (POF: $5 / >3.06E^{-02}$ fallas/año)¹.

Ensayos no destructivos

La técnica recomendada en API-RP-571 es el ensayo de partículas magnéticas húmedas fluorescentes (WFMT) desde la parte interior del equipo. De no poder acceder a una inspección interna, se puede realizar, desde el exterior, ensayos con ultrasonido angular de onda de corte o bien phased array (UTSW / PAUT).

Otra alternativa es realizar medición de campo de corriente alterna (ACFM) que requiere menor preparación superficial (Hay que tener en cuenta que se trata de fisuras de muy bajo espesor y la preparación superficial puede enmascararlas).

Se extiende el plan de inspección a todos los tanques de servicio similar en la compañía.

Conclusiones

Teniendo en cuenta los estudios realizados y lo consultado en bibliografía se concluye que el mecanismo de daño que causó la falla es corrosión bajo tensión por Etanol.

Bajo la gestión de integridad de PAE existen otros tanques en otras locaciones que tienen las mismas condiciones de operación por lo tanto las acciones que se tomen para el tanque que falló se deben tomar para lo otros tanques para evitar que se repita la falla. Debido a que el mecanismo de daño se comenzó a estudiar a partir de la necesidad del blendeo de combustibles bio con combustibles fósiles, por lo tanto, los tanques más nuevos cuentan con recubrimiento interno para evitar el daño.

Se implementó un plan de inspección externa para monitorear en inicio del daño con las técnicas recomendadas por la API RP 571 y se extendió dicho plan a los tanques que no tienen tratamiento post soldadura ni recubrimiento interno.

Referencias

1. API Recommended Practice 571, “Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry” 3rd Edition, March 2020
2. Recommended Practice, API 581, “Risk-Based Inspection Methodology”, 3rd Edition, April 2016
3. Paper N°04543. “Stress Corrosion Cracking in Fuel Ethanol: A Newly Recognized Phenomenon”. R. D. Kane and J. G. Maldonado. Ene 2004.
4. La Metallurgia Italiana. “Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Methanol”. C. Farina and U. Grassini. Feb 2022.

¹ Se refiere a ~3 (3.06) fallas en una muestra total de 100 tanques en un año.

Vanesa Casariego (Autor)

Título y lugar de estudio: Ing. Química UBA – Magister Ciencia y Tecnología de los Materiales Universidad de San Martín/ CNEA.

Trayectoria: 17 años de experiencia en la industria del O&G en los campos de RBI, CCDs, DC&M, Inspección de Equipos, IOW, FFS, Corrosión y Metalurgia.

Certificaciones: Inspector API 580, Inspección Basada en Riesgo Instructor global ASME.

Cargo actual en la empresa: Especialista en Materiales y corrosión de Refinería Campana, Panamerican Energy LLC

Gerardo Chiari (co autor)

Título y lugar de estudio: Estudios Universitarios: Ingeniería Civil, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, el 24 de Mayo de 2006. Posgrado en Ingeniería Gerencial Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Delta.

Trayectoria: 17 años de experiencia en Refinería

Cargo actual en la empresa: Inspector de Equipos Específicamente en el Área de Tanques de almacenamiento, Muelles, Sistema de Emergencia; desde Julio 2022. Panamerican Energy LLC.