

Control de la Corrosión Interna

Oleoducto
Puesto Hernández – Luján de Cuyo

Ing. Raúl Bonotti

Objetivo

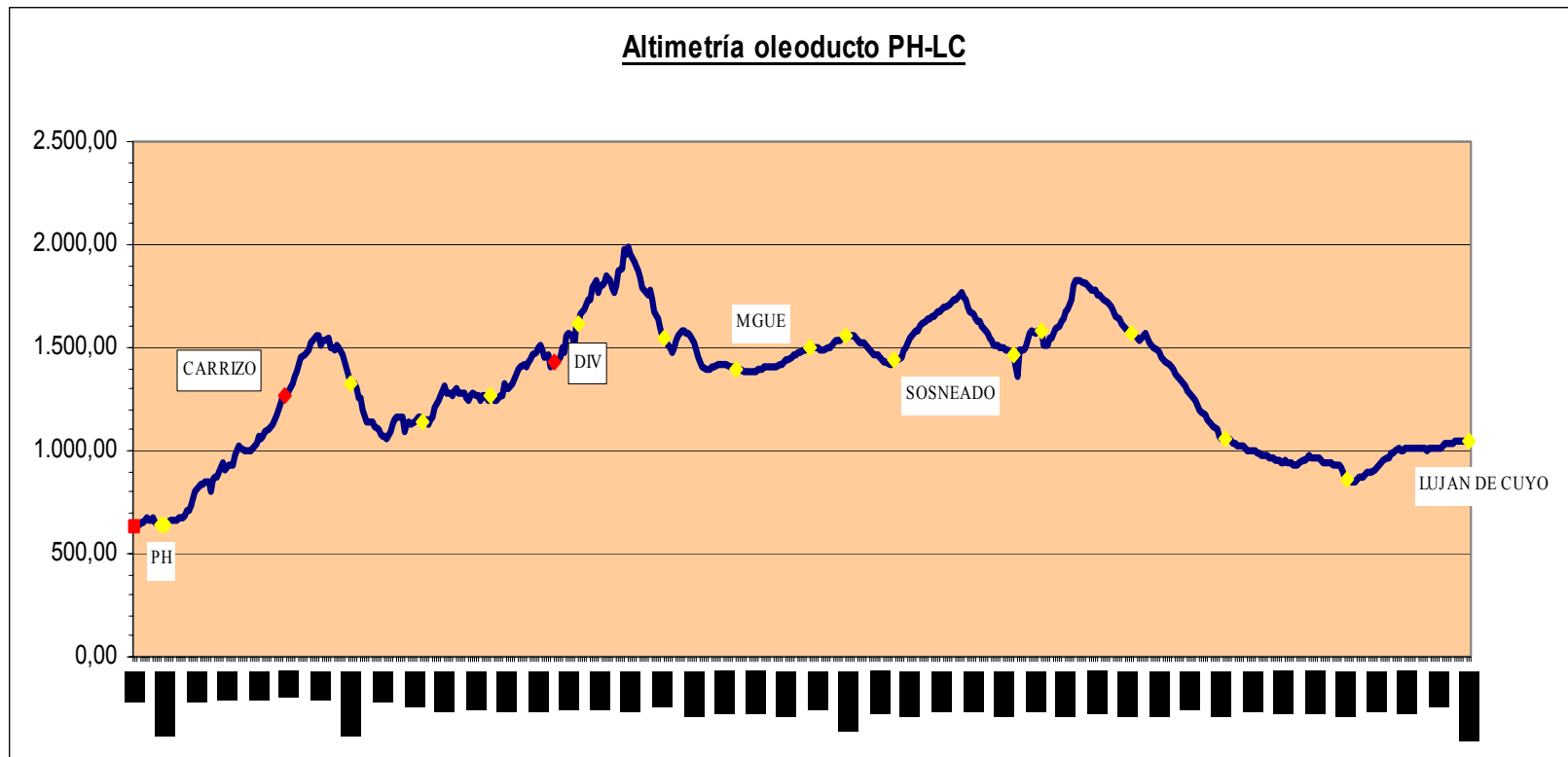
- Esta presentación tiene como objetivo dar a conocer las distintas tareas relacionadas con la confección y seguimientos de programas de control de la corrosión interna en un oleoducto que transporta crudo deshidratado, como también poder compartir esta experiencia con personal de aquellas empresas que esten trabajando en este tema o tengan planeado comenzar a controlar este tipo de corrosión.

Datos del Oleoducto

Puesto Hernández – Luján de Cuyo

- Este oleoducto comenzó a operar en el año 1990 siendo su función proveer de crudo a la Refinería Luján de Cuyo.
- Se extiende desde Puesto Hernández hasta Luján de Cuyo con una longitud de 530 Km.
- Transporta la producción de parte de la cuenca neuquina, de los yacimientos del sur de Mendoza, (Divisadero, Malargüe y Sosneado) y la producción de Ugarteche y Tupungato en el norte mendocino.

Altimetría del oleoducto



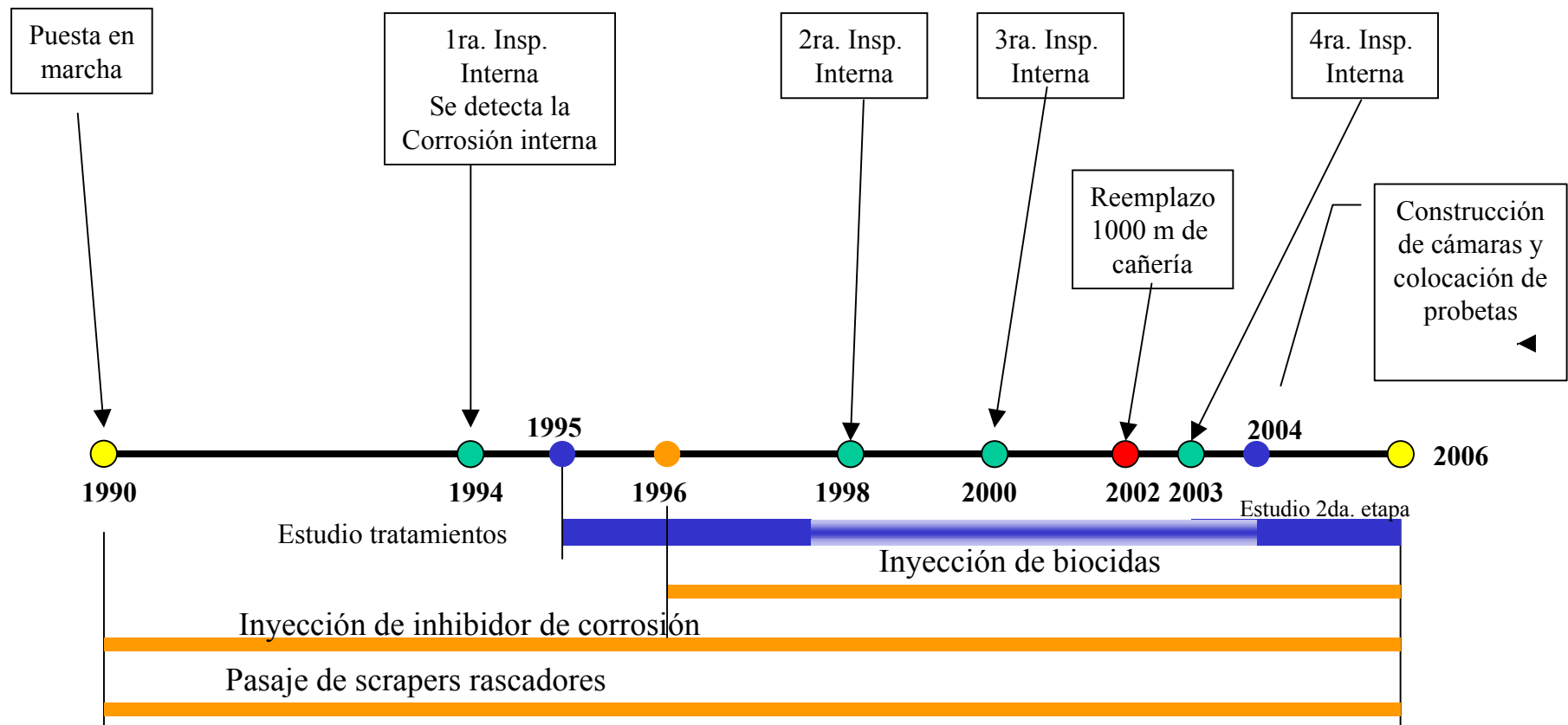
Datos de la cañería

- Diámetro: 16"
- Material: Acero al carbono.
- Norma de fabricación: API 5L X52
- Espesor: El espesor predominante es 6,35 mm pero hay tramos a la descarga de las estaciones de bombeo de 8,74 y 9,5. En el tramo Puesto Hernández – Aguas del Carrizo su espesor es de 8,74 hasta la progresiva Km 30 y de 6,35 hasta Aguas del Carrizo.
- Presión de diseño:
 - En el espesor de 8,74: 100 Kg./cm²
 - En el espesor de 6,35 mm: 80 Kg./cm²

Producto Transportado

- Este oleoducto transporta crudo deshidratado
- Porcentaje máximo de agua: 1%
- Porcentaje máximo de sales: 100 ppm
- Estos dos parámetros son exigencias de calidad en función de los procesos de refinación.
- Temperatura en la Estación Cabecera Puesto Hernández: Entre 35° a 44° C
- Caudal: Mínimo 170 m³/h – Máximo: 450 m³/h
 - Actualmente está en el orden de los 350 m³/h

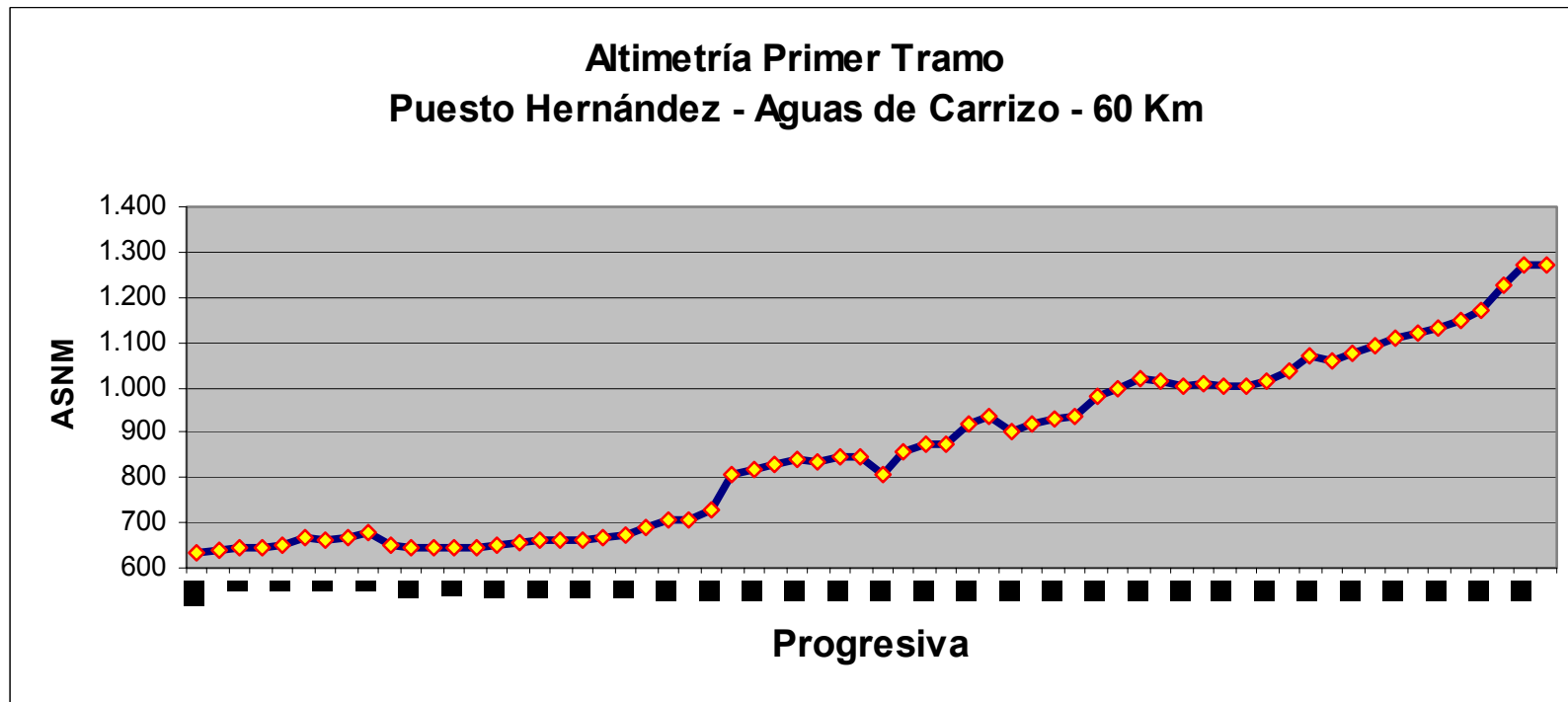
Esquema de las tareas realizadas



Primera inspección interna - 1994

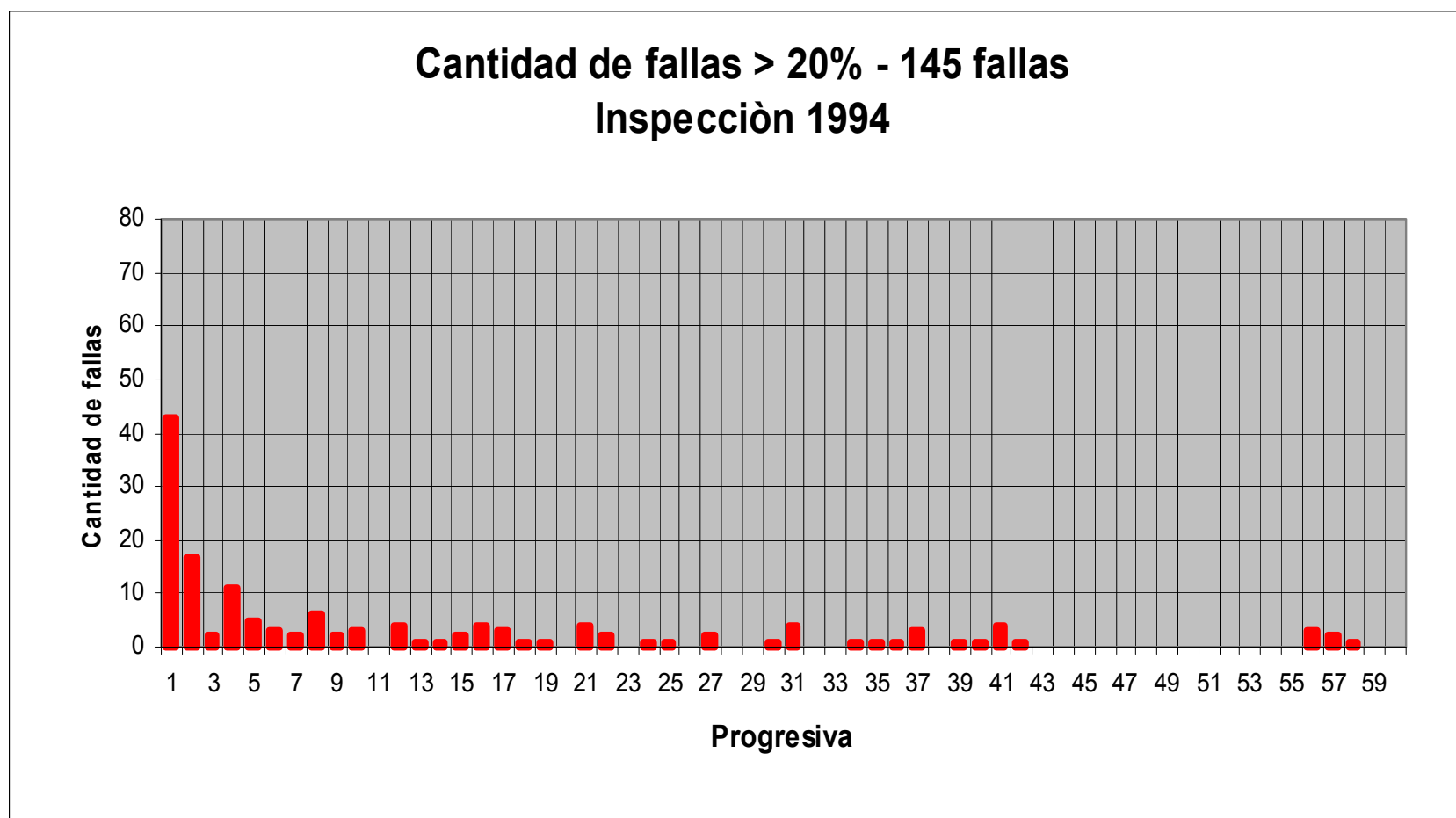
- Los resultados de esta primera inspección interna nos indicaron la existencia de una importante cantidad de celdas de corrosión, en la que todas eran internas en el primer tramo, Puesto Hernández – A. del Carrizo.
- En los demás tramos la corrosión era inexistente.
- A partir de este informe este tramo comenzó a ser objeto de estudio para averiguar las causas de la corrosión existente y definir algún método para su control.

Tramo de interes



Primera inspección interna - 1994

Gráfico cantidad de fallas vs. distancia



Acciones realizadas

- 1995: Se hizo un acuerdo de asesoramiento con el Laboratorio de Análisis Especiales (LAE) del upstream que estaba en Luján de Cuyo. Se analizaron existencia de bacterias en Malargüe y Divisadero.

- Se colocaron 5 probetas para medir la velocidad de corrosión.
 - 1 en Puesto Hernández – Antes de la inyecc. De inhibidor
 - 1 en Aguas del Carrizo – En la aspiración de la planta
 - 2 en Cerro Divisadero- En la aspiración del crudo de Puesto Hernández y en la línea de inyección de la PTC de Divisadero.
 - 1 en Malargüe

Acciones realizadas

- Se radiografiaron las fallas más importantes para visualizar la tipología de las celdas. Por el carácter localizado de las mismas se estimó que eran de origen bacteriológico.
- 1996 – Se comenzó a inyectar biocida en dosificaciones aconsejadas por el LAE. En batch de 200 ppm. c/15 días con dos biocidas de distintos principios activos. Delante del batch se lanzaba un scraper rascador con cepillos de acero y al final del mismo otro scraper, pero del tipo separador.
- La inyección de inhibidor se mantuvo desde el inicio de las operaciones del conducto variando sus dosificaciones entre 5 a 10 ppm. No se podía determinar la eficiencia a distintas dosificaciones.
- No se hicieron análisis en Puesto Hernández porque nos informaron que el tanque de entrega funcionaba sin colchón de agua y no se podía sacar una muestra de la fase acuosa.
- Se duplicó la frecuencia de lanzamiento de scrapers rascadores.

Scrapers tipo rascadores



Inspecciones internas

- Se realizaron hasta la fecha cuatro inspecciones internas.
 - Inspección 1: Julio 1994 a **54** meses del inicio de operaciones. – *Tuboscope*
 - Inspección 2: Agosto 1998 – **49** meses después de la primera corrida.- *Tuboscope*
 - Inspección 3: Agosto 2000 a **24** meses de la segunda. – *Rosen*
 - Inspección 4: Noviembre 2003 a **39** meses de la tercera. - *Rosen*

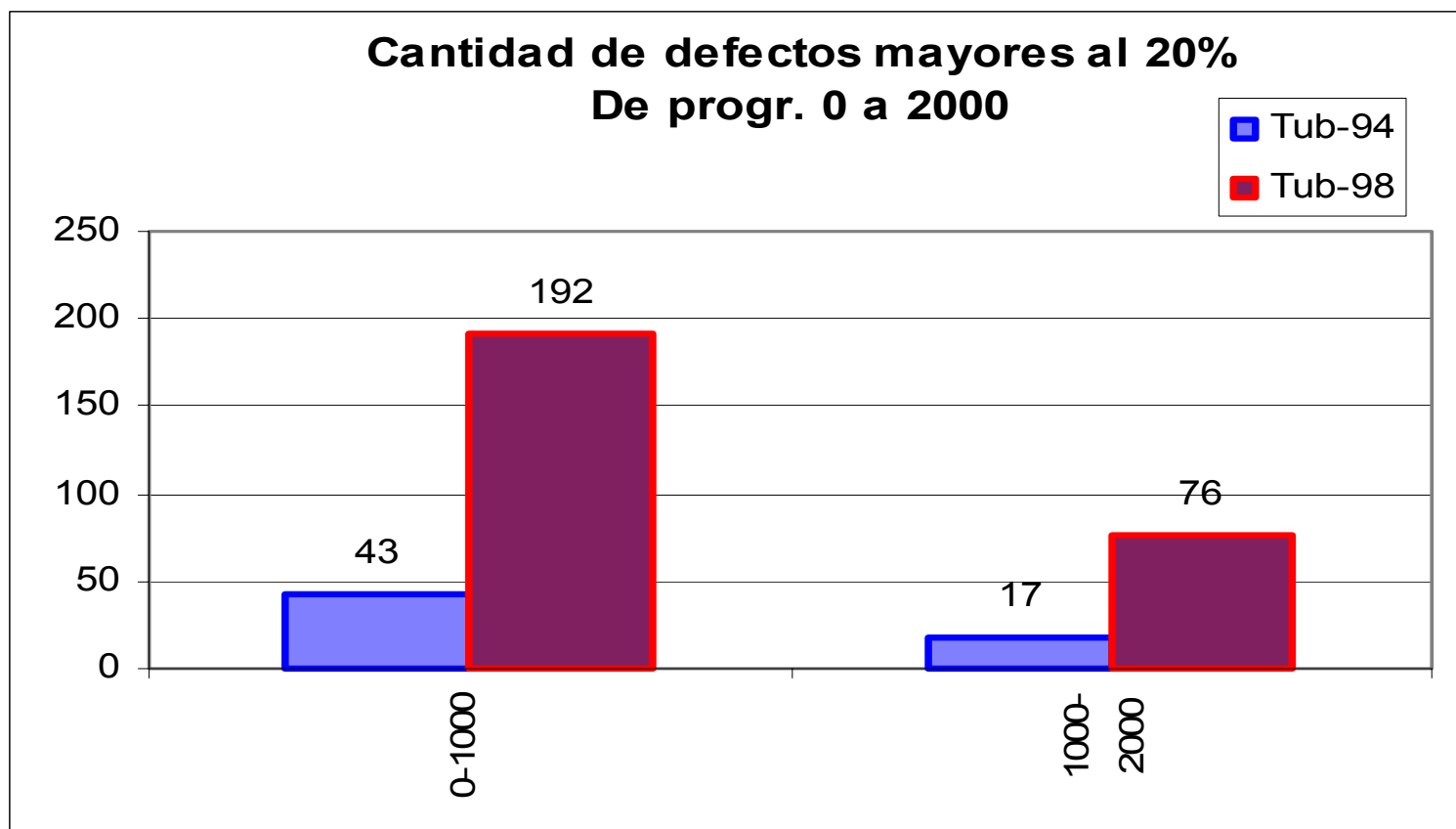
Segunda inspección interna - 1998

- Esta segunda inspección interna se realizó a aproximadamente a 48 meses de la primera. En base al informe de la misma se puede observar que la cantidad de celdas de corrosión interna aumentó en cantidad y longitud afectada pero se mantuvo prácticamente constante la profundidad.

Gráfico cantidad de fallas vs. Distancia

Fallas de profundidad mayor al 20%

Esquema 



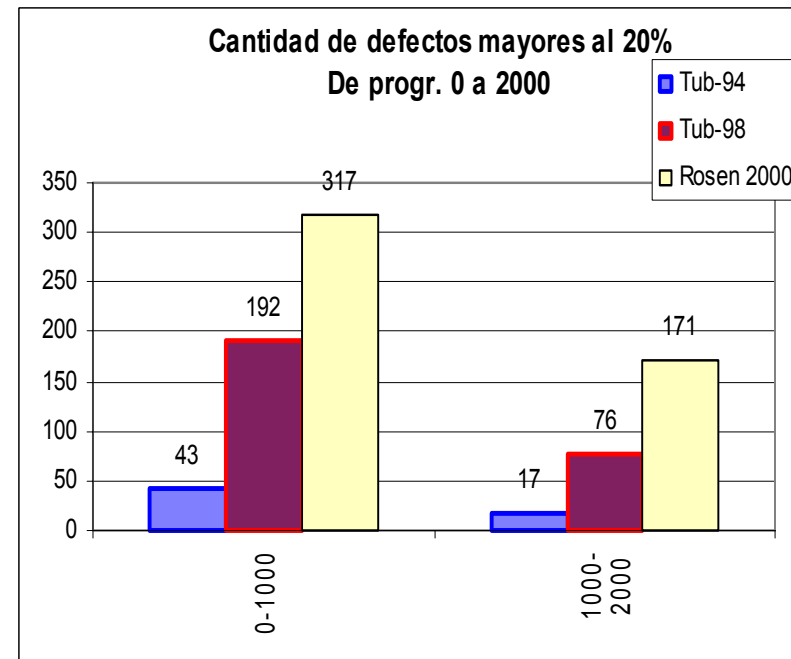
Tercera inspección interna

- Fecha: Agosto 2000
- Contratista: Rosen
- Esta inspección se realizó a sólo 24 meses de la anterior.
- Rosen informó fallas a partir del 10% de profundidad. Tuboscope las había informado a partir del 20% en ambas inspecciones anteriores.
- En este período se siguió con el tratamiento químico y mecánico.

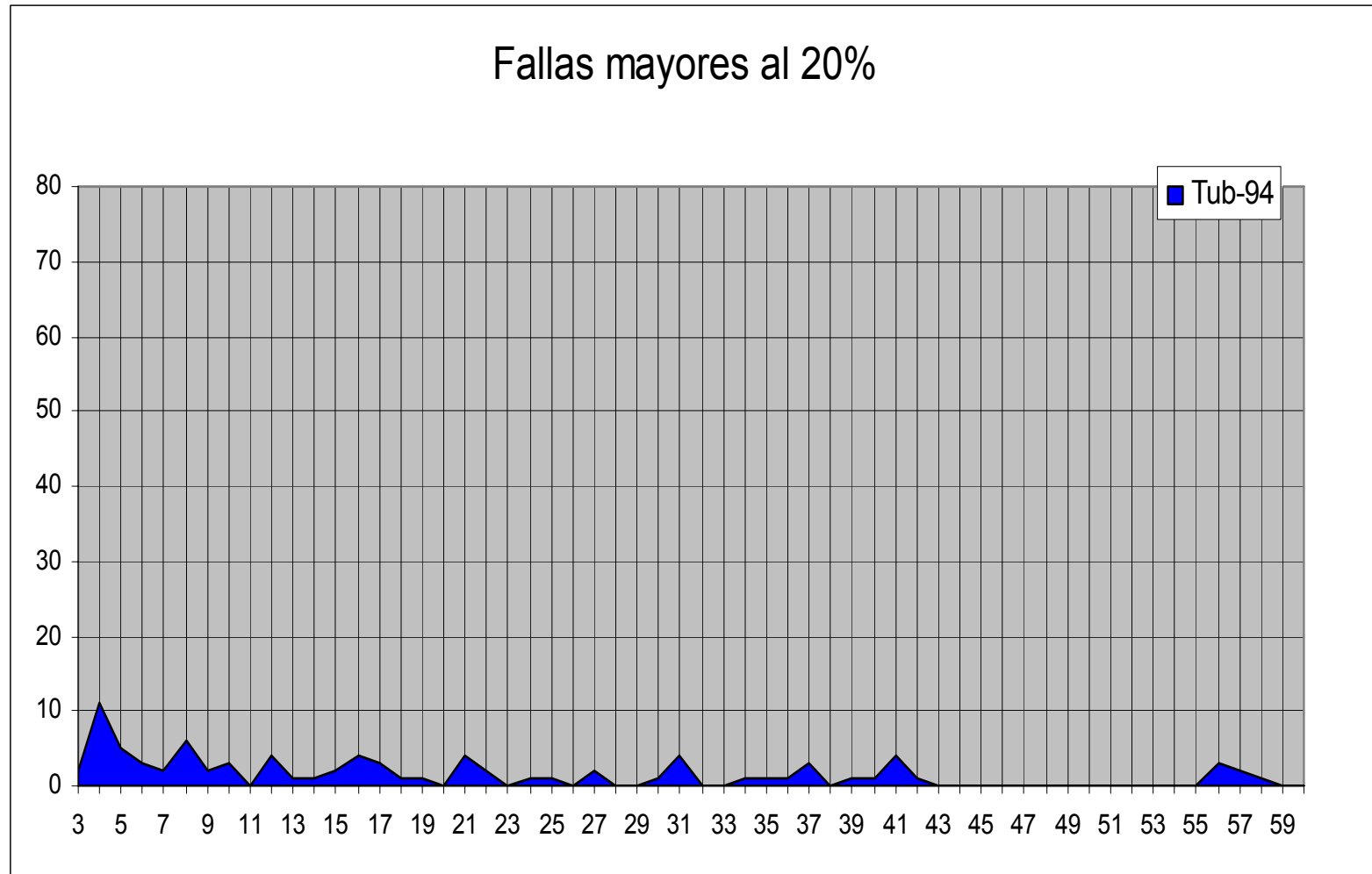
Gráfico comparativo de cantidad de fallas vs. Distancia

Fallas de profundidad mayor al 20%

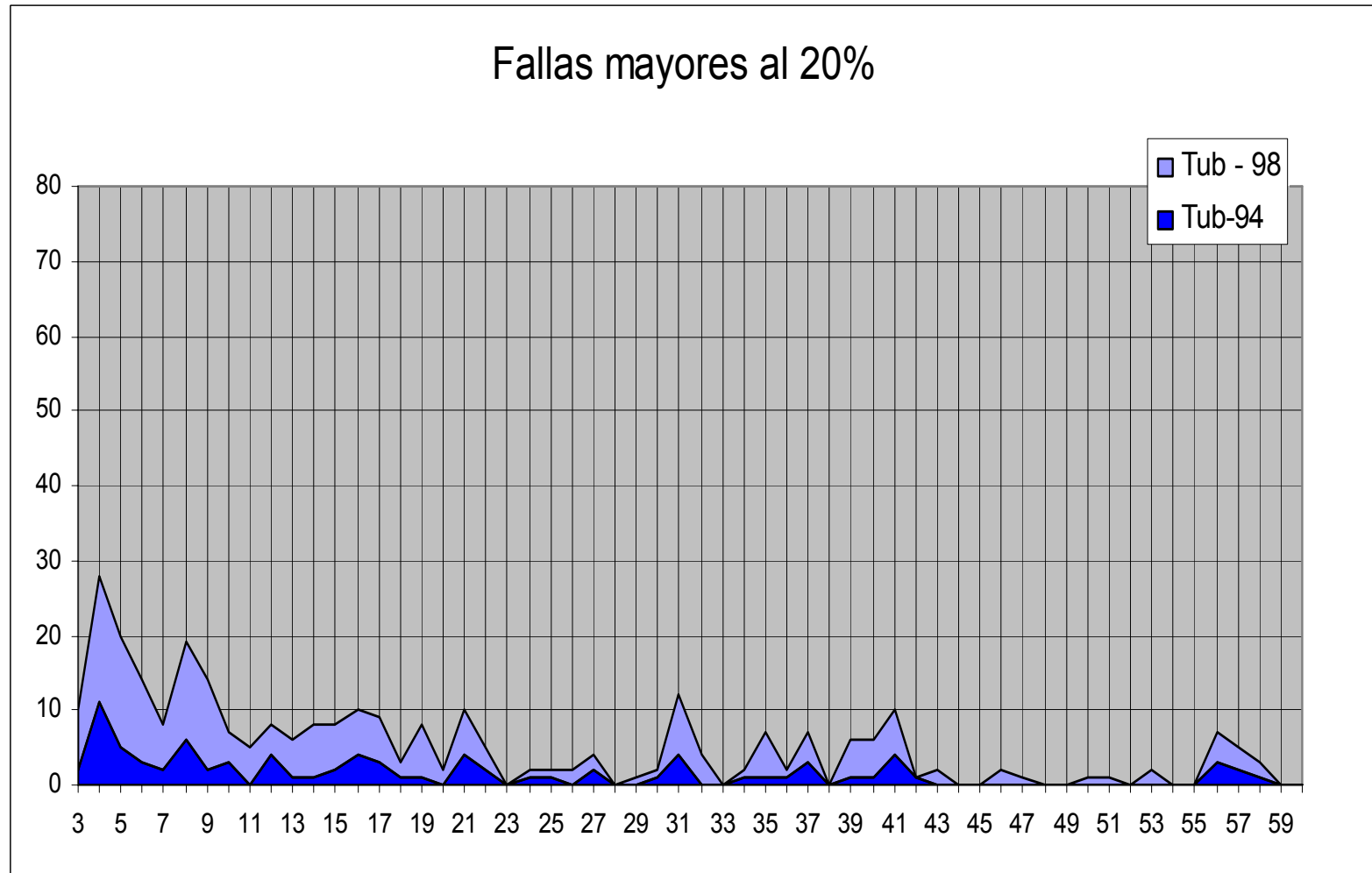
- Por razones de escala este gráfico muestra la cantidad de fallas en los dos primeros kilómetros de cañería.
- Si al aumento observado consideramos los tiempos transcurridos entre inspecciones este se vería más destacado.



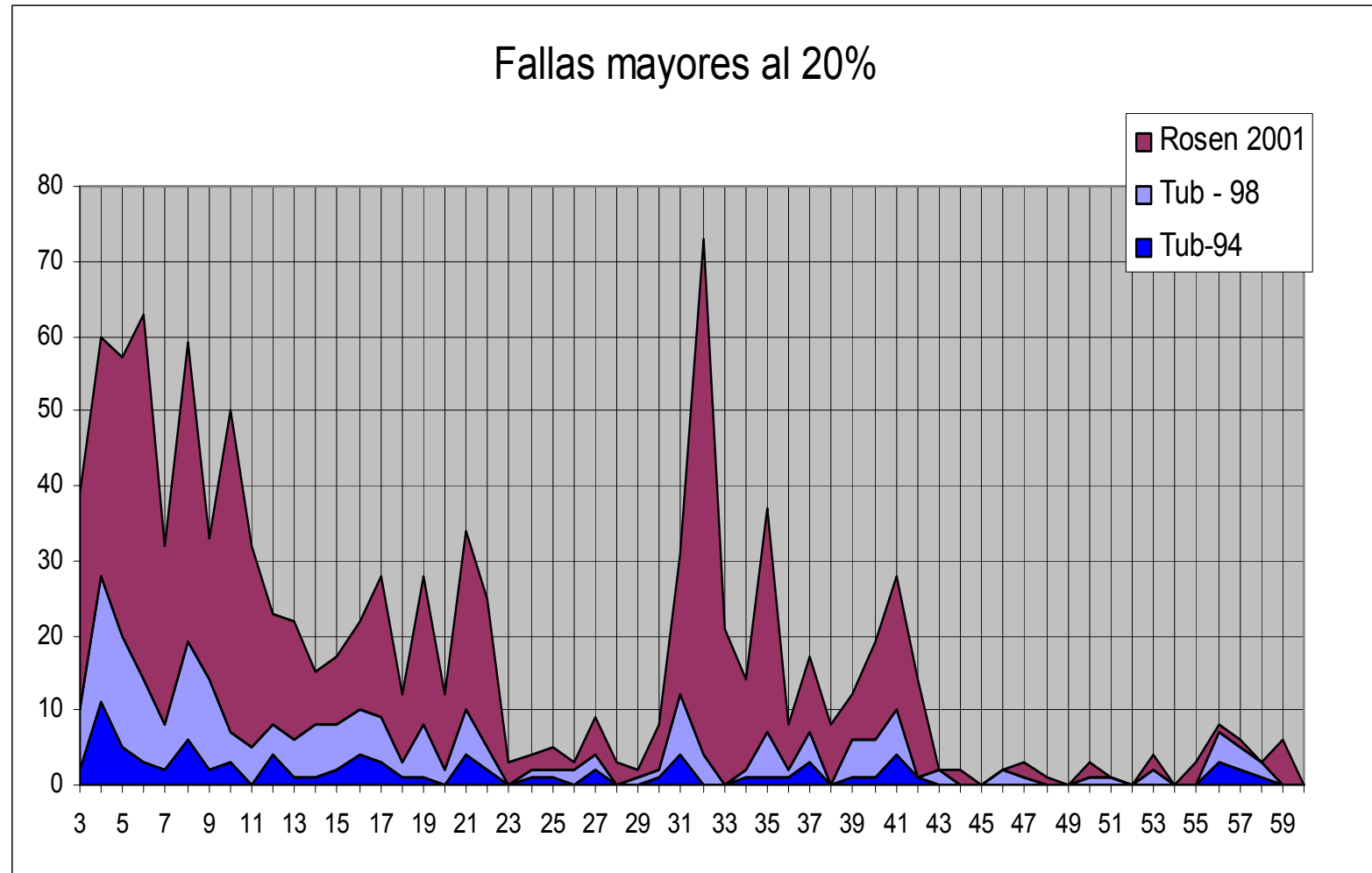
Distribución de fallas >20% - 1994



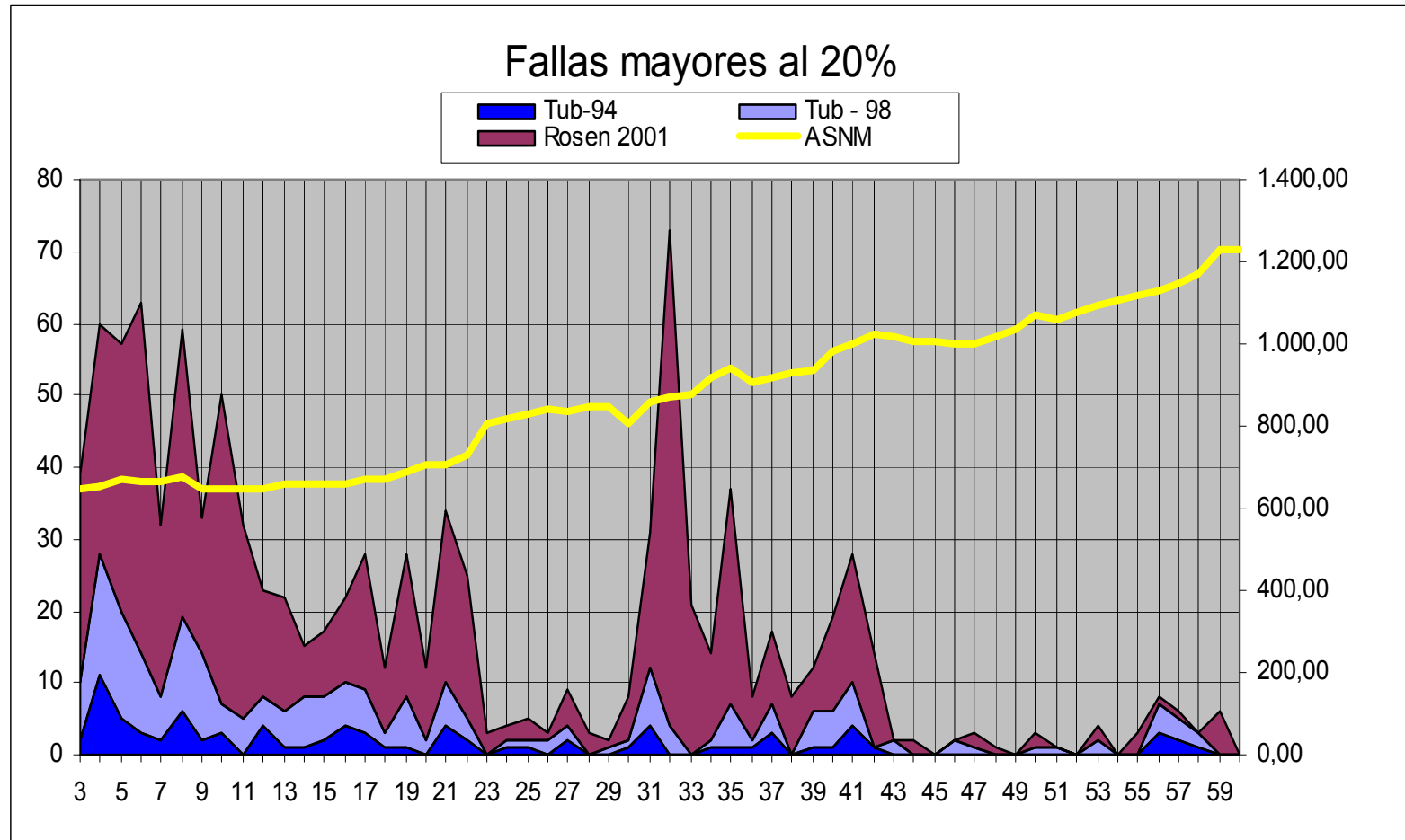
Distribución de fallas 1998



Distribución de fallas - 2000

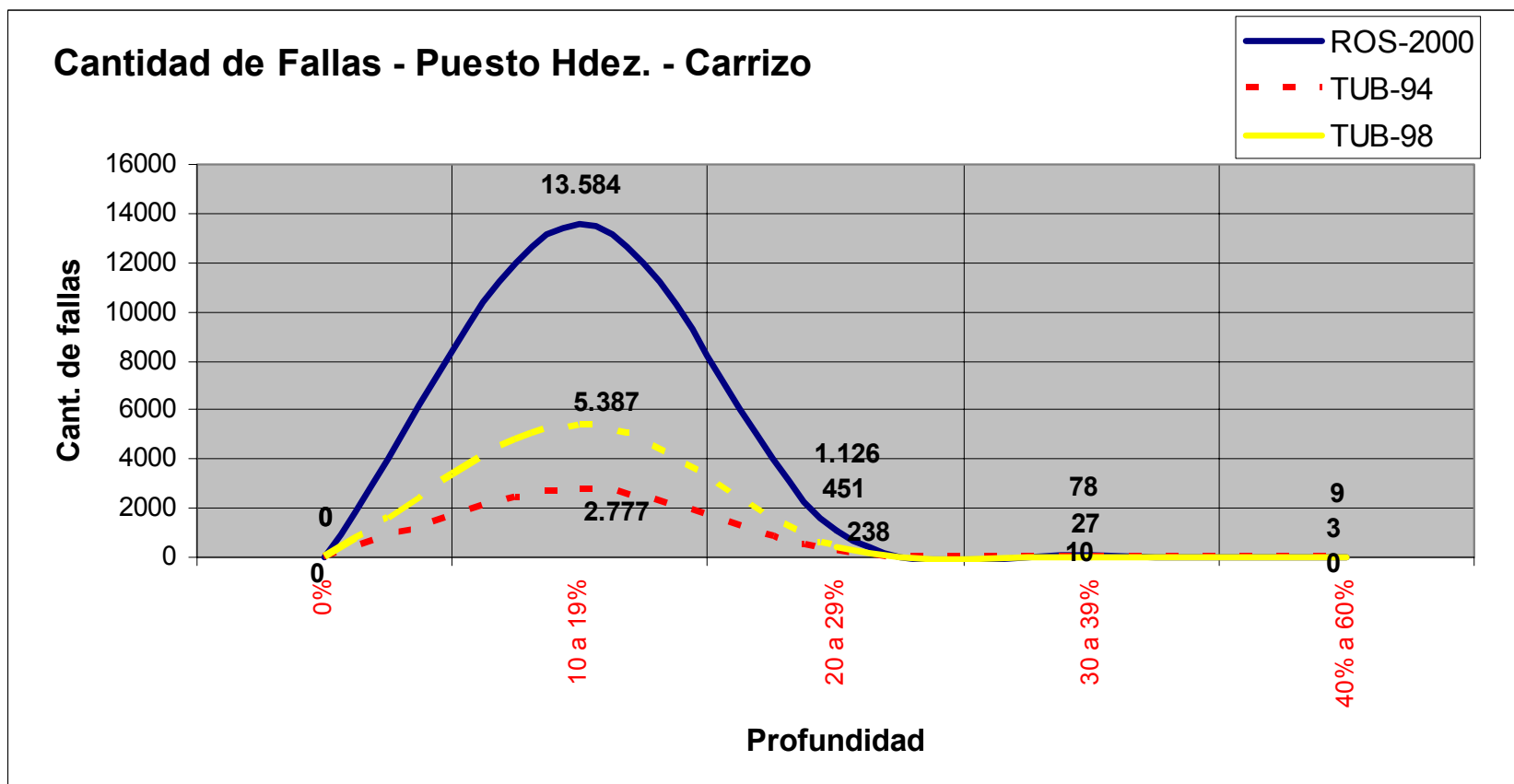


Agregando la altimetría del terreno



Evolución de la Cantidad de fallas por profundidad en todo el primer tramo. (Pto. Hdez. – Carrizo)

Extrapolando la cantidad de fallas menores al 20%



Se observa un aumento en la cantidad de corrosiones, pero hay muy pocas que superan el 30% de profundidad. La mayor cantidad se mantienen por debajo de este valor.

Reemplazo de cañería afectada

- 2002: Cambio de 1000 m de cañería en la zona más afectada, a la salida de Puesto Hernández. Se continúa con el mismo tratamiento y se decide profundizar en las causas de este tipo de corrosión y mejorar el monitoreo del tratamiento realizado.

Volver al esquema 

Segunda Etapa

Estudio del origen de la corrosión

Confección de Programas de control
Y Seguimiento

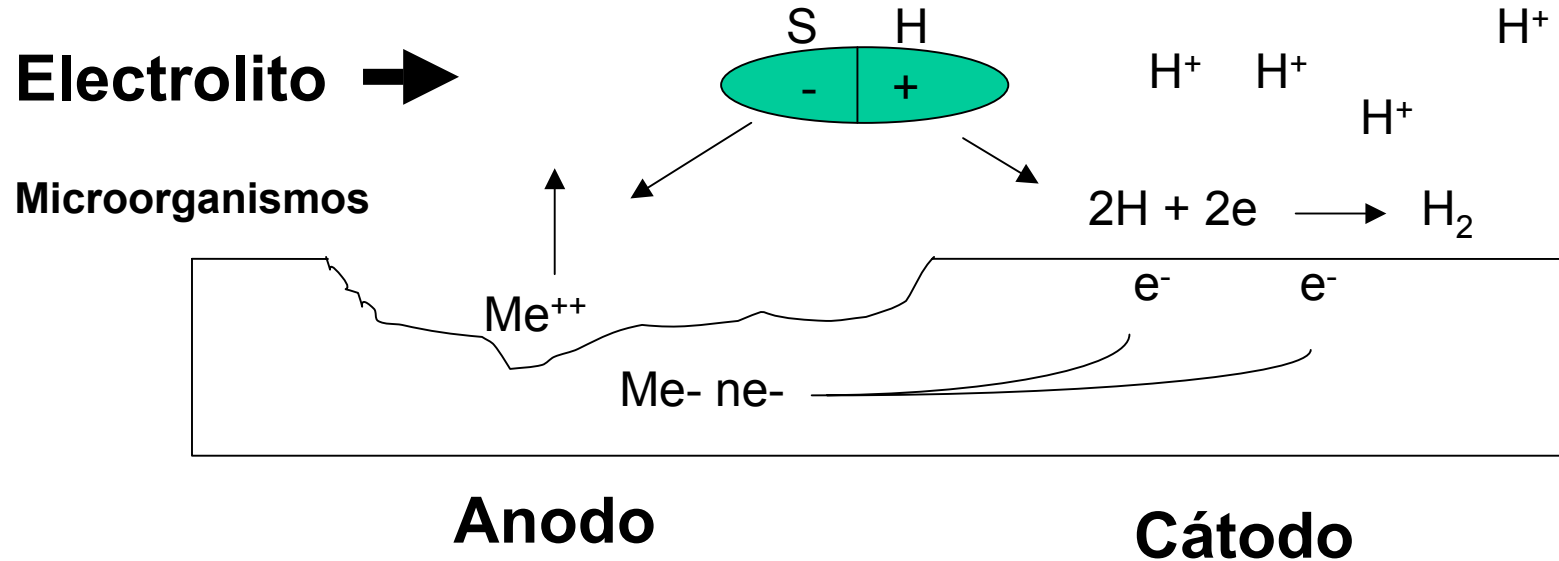
Corrosión Electroquímica

Conceptos Básicos

Reacciones anódicas y catódicas

- La corrosión acuosa es el resultado del acoplamiento de dos reacciones, oxidación y reducción, con intercambio de electrones sobre la superficie metálica.
- Donde se produce la oxidación (ánodo) el metal se disuelve, liberando electrones, que emigran hasta otra región (cátodo) en la que reaccionan con otra sustancia del medio (electrolito) para reducirla.

Las moléculas de las sustancias que lo componen se ionizan y los componentes positivos se combinan con los electrones del metal (cátodo) y los negativos se combinan con el metal produciendo su disolución en la zona anódica.



Zona de disolución del metal
que reacciona con un ión negativo
producto de la ionización del electrolito

Zona de reducción. Este
tipo de reacción es la
que se produce
normalmente en
ambientes anaeróbicos o
ácidos.

Corrosión acuosa o electroquímica

- Se la denomina electroquímica porque implica reacciones químicas en las que los reaccionantes intercambian electrones que viajan de unas regiones a otras del metal.
- Faraday estableció una relación cuantitativa entre corriente eléctrica y reacción química. Según la Ley de Faraday el paso de 96.493 coulombios (un Faraday) provocan la disolución de un equivalente gramo de sustancia.
- $I \times t / 96.493 = \text{Número de equivalente gramo}$
- Si a este último lo multiplicamos por la valencia del ión metálico que se corroe y lo dividimos por su peso atómico nos da como resultado el peso en gramos que se ha disuelto en el tiempo t.
- Siendo I la corriente en Amperios y t el tiempo en seg.

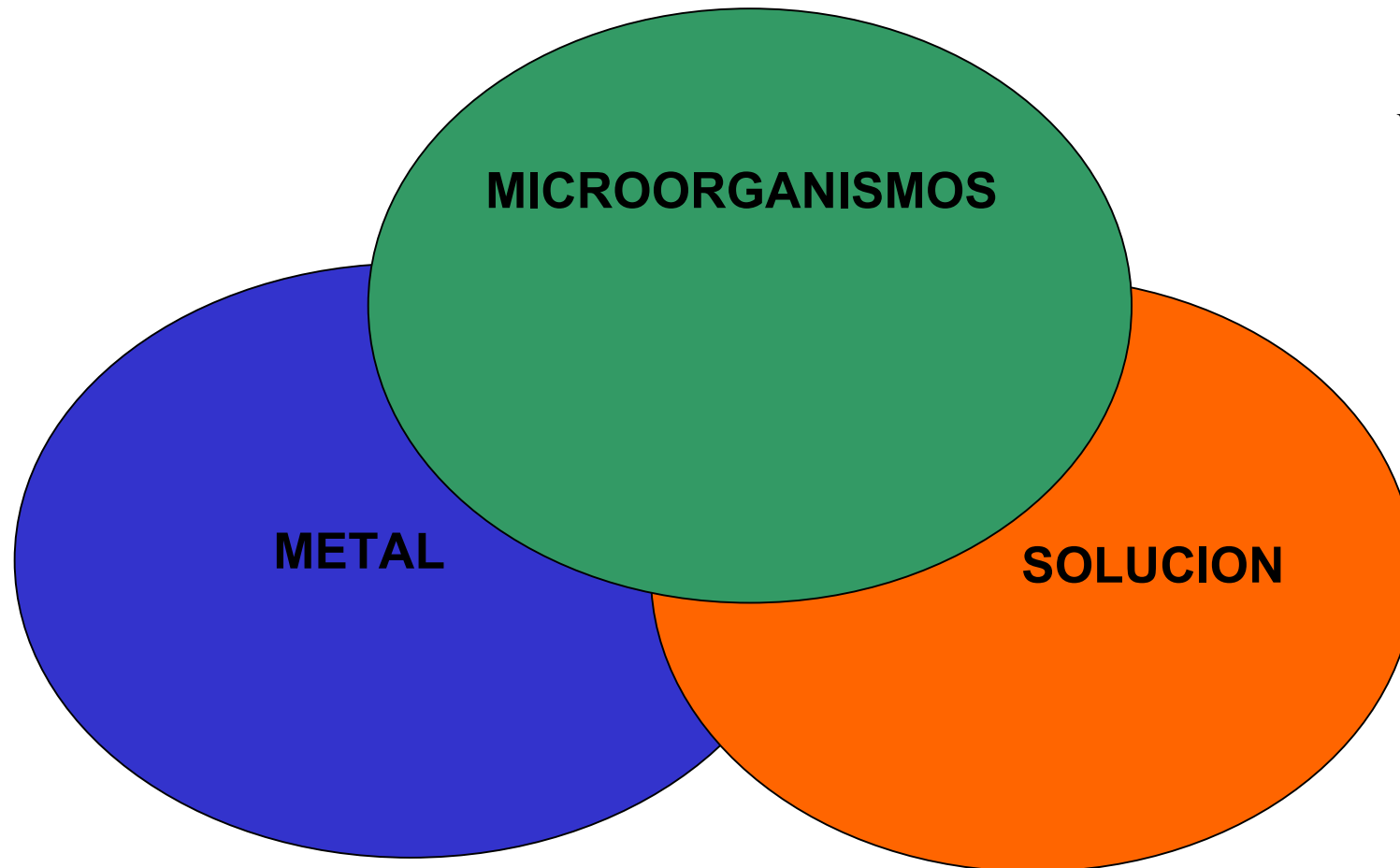
Morfología de la corrosión

- La morfología de la corrosión guarda relación con las heterogeneidades del metal y/o del electrolito. Estas heterogeneidades generan las diferencias de potencial que provocan la formación de la pila de corrosión.
- Por ejemplo el borde de grano suele tener mayor energía que el interior del mismo produciendo lo que se llama corrosión selectiva en bordes de grano.
- También zonas del metal sometidas a deformaciones plásticas o que presentan ciertas segregaciones son más activas que el resto de la superficie metálica.

Corrosión electroquímica

- Hemos visto que el proceso de corrosión electroquímico es el resultado de la interacción entre el metal y la solución acuosa o electrolito.
- El potencial corrosivo de la solución dependerá de su composición química, (contenidos de cloruros, sulfuros, sulfatos, etc), pH, temperatura, velocidad, conductividad eléctrica, etc.
- Además, si a la solución se le agrega la presencia de microorganismos estos a través de su proceso metabólico aumentan la capacidad corrosiva de la solución.

- Interrelación entre los tres componentes, define las características corrosivas del proceso



Volver a 94



METAL

- En el caso del metal es importante una propiedad que tienen, que alteran el proceso de corrosión, que se conoce como **pasividad**.
- La pasividad es la propiedad que presentan algunos metales de permanecer inertes en condiciones ambientales en las que esperaríamos reacciones violentas.

Pasividad

- El origen de la pasividad se debe, en la mayoría de los casos a la formación de una película superficial de óxido. Por lo tanto su presencia está condicionada a la naturaleza del medio en el que se encuentra el metal.
- Este fenómeno se puede observar construyendo una curva de polarización anódica.

Curva de Polarización

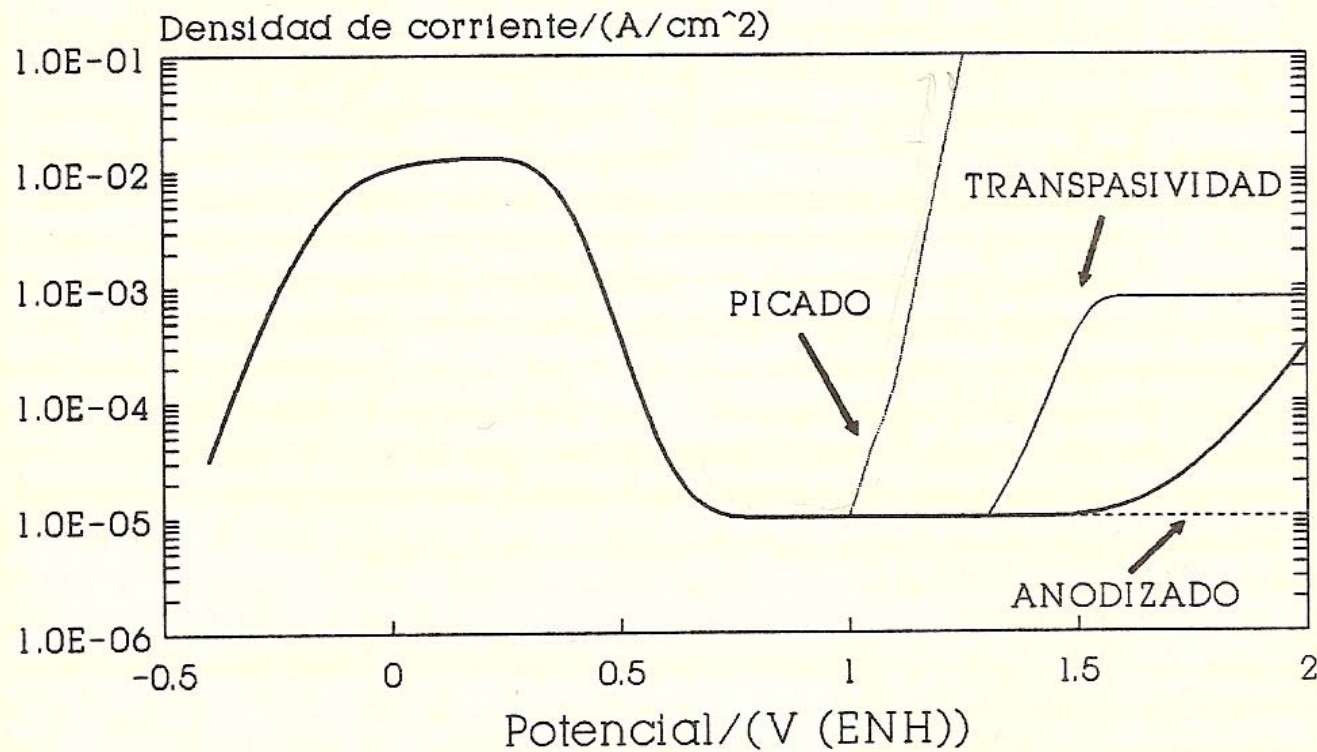
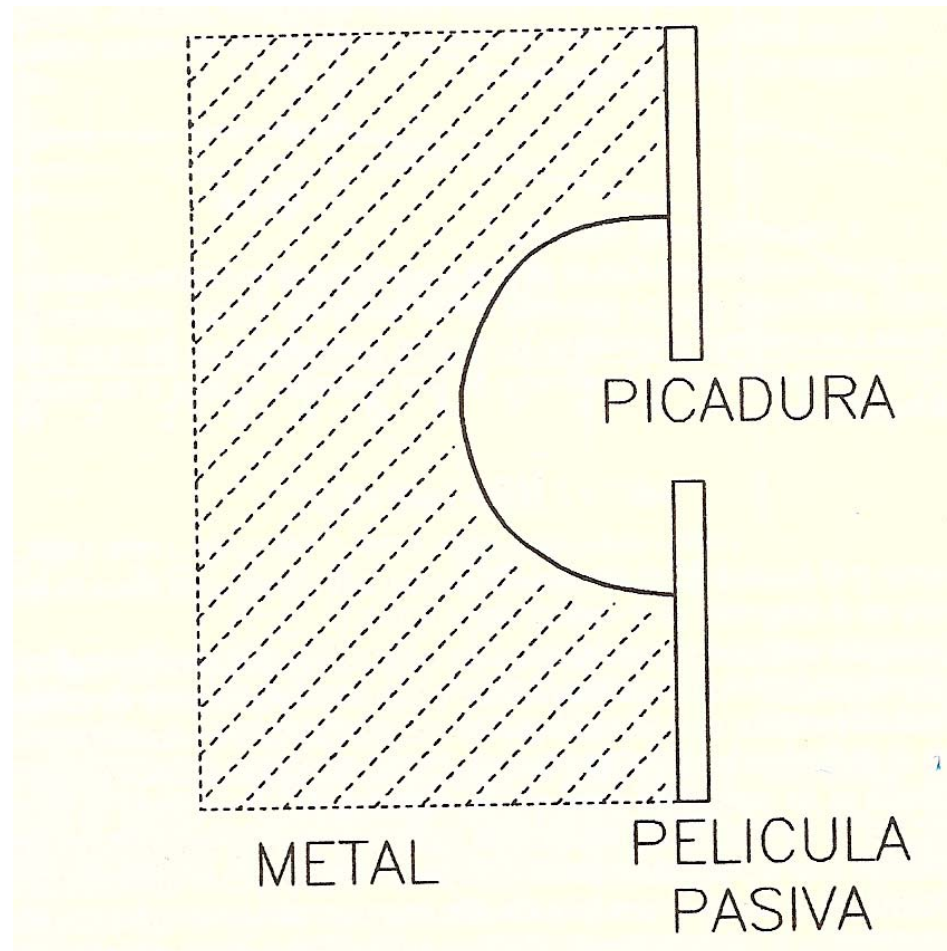


Fig. 2

Ruptura de la pasividad

- La ruptura de la pasividad por la acción de aniones es uno de los fenómenos generales de la corrosión.
- En presencia de aniones agresivos se produce la ruptura de la película de óxido en determinados puntos, iniciándose un ataque localizado en el metal.
- El anión más involucrado en este tipo de procesos es del cloruro (Cl^-)

Ruptura de la pasividad



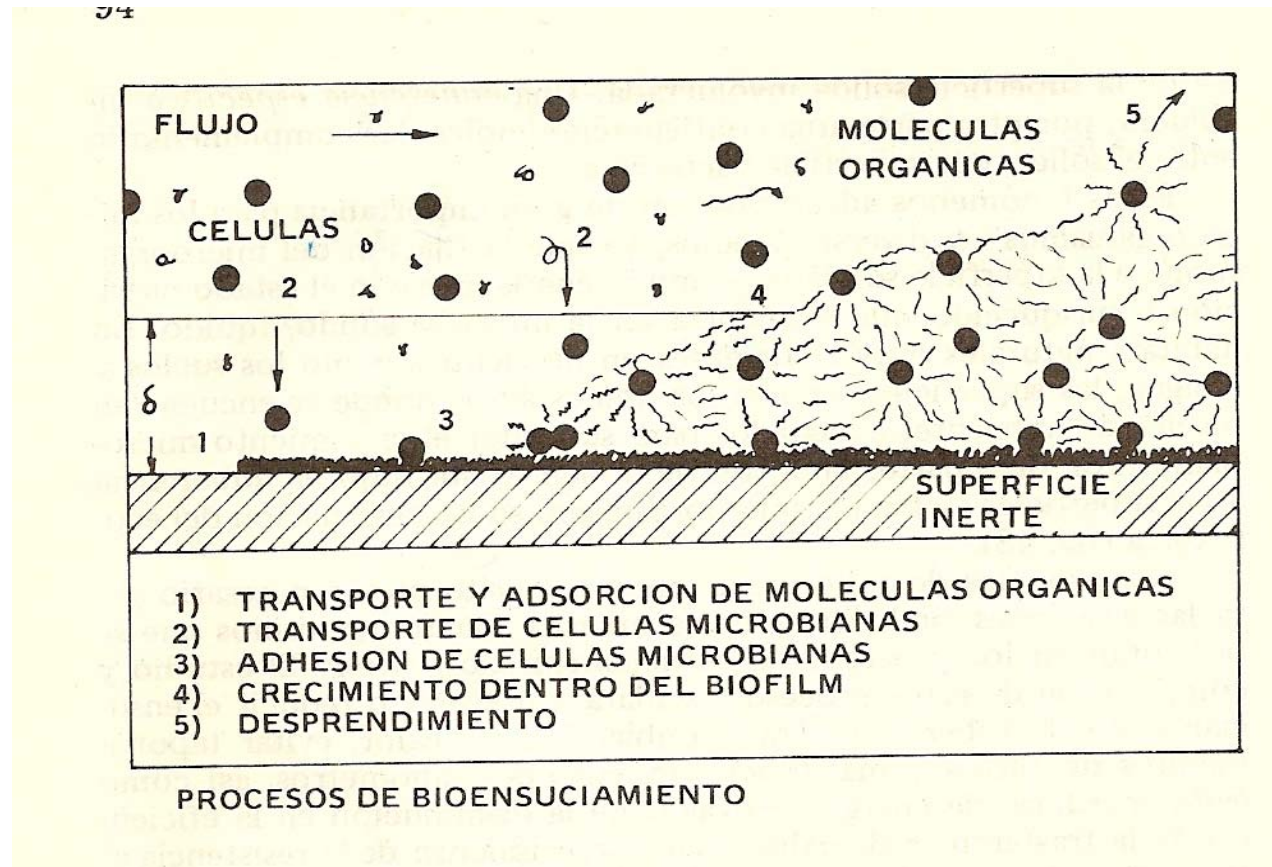
Participación de los microorganismos en el proceso de corrosión

- Una interfase metal – solución puede ser totalmente modificada, por la acción de los microorganismos en pocas horas. La gran variedad de productos metabólicos producidos por estos son normalmente de naturaleza corrosiva y transforman el medio circundante al metal de inerte en agresivo.
- Su gran velocidad de reproducción y su alta relación superficie / volúmen pueden incrementar el proceso de corrosión en un orden de 1000 a 100.000 veces.

Biofouling

- Es el término aplicado a la formación de depósitos de organismos vivos o sus productos de descomposición que cubren parcial o totalmente estructuras con el medio líquido circundante.
- Se inicia a través de biopelículas microbianas y tienen un alto grado de hidratación.
- Los microorganismos se adhieren firmemente a casi todas las superficies que se sumergen en medios acuosos.

Proceso de bioensuciamiento o biofouling



Ruptura de la pasividad del hierro por acción de los microorganismos

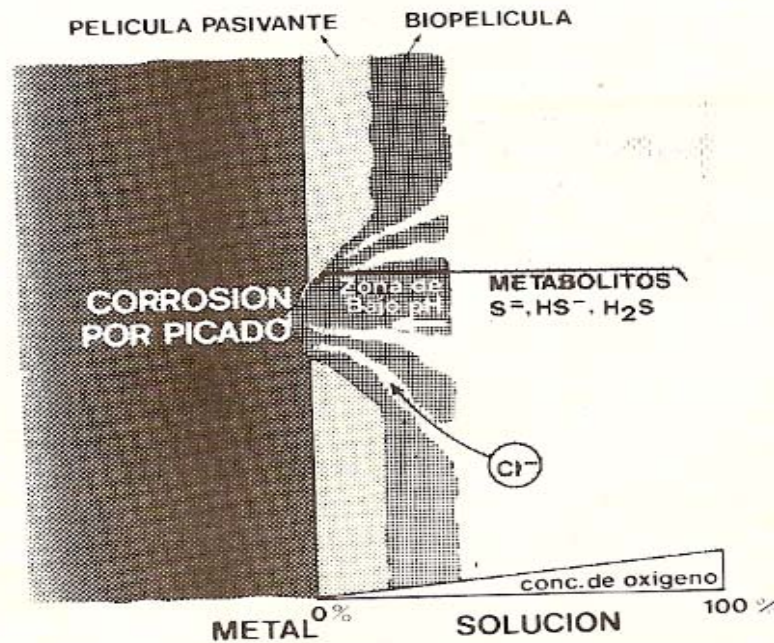


Fig. 2. Esquema idealizado de la ruptura de la pasividad metálica en presencia de biopelículas por acción de las bacterias sulfatorreductoras.

Segunda etapa de estudio y definición de nuevos tratamientos.

- 2003: En el mes de febrero se firma un convenio con el laboratorio de micro biología de la Universidad de La Plata para verificar la eficiencia de biocidas e inhibidores.
- Simultáneamente se inicia la compra de probetas de corrosión para medir velocidad de corrosión y actividad bacteriana en la pared interna del conducto.
- Se definieron dos puntos de control, uno a la salida de Puesto Hernández y el segundo a 60 Km, en el ingreso de la E. B. Aguas de Carrizo.
- En base a este convenio, el 10 de marzo comienzan las tareas del personal del laboratorio y el trabajo realizado ha tenido las siguientes etapas y resultados.

Síntesis del trabajo realizado en laboratorio.

- Extracción de muestras de agua en:
 - Planta de Tratamiento de crudo de PH
 - Trampa de scraper de Puesto Hernández
 - Purga Válvula de bloqueo 1
- Determinación de las especies de bacterias en dichas muestras y que ingresan al conducto.
- Resistencia de estas especies bacterianas a los dos tipos de biocidas que se estaban utilizando y a las mismas dosificaciones. (Bolland)
- Eficiencia de los biocidas e inhibidor a distintas concentraciones.
- Selección de cepas resistentes al tratamiento.
- Se consiguieron otros tipos de biocidas (Champion, General Electric y tres más de Bolland) y se realizaron análisis de eficiencia de estos comparándolos con los que se están utilizando.

Resultados de los trabajos en laboratorio

- Bacterias: Se detectaron dos especies de bacterias: [Sulfato reductoras](#) (anaeróbicas) y [heterótrofas](#) (anaeróbicas y aeróbicas)
- Estas bacterias se detectaron también en la segunda Estación de Bombeo (Aguas de Carrizo), indicando hasta donde se extendieron.
- Alto poder corrosivo del agua que viene con el crudo. Alto porcentaje de iones cloruros
- Los biocidas utilizados son eficientes a mayores dosificaciones que las que estamos utilizando. Lo mismo que el inhibidor de corrosión.
- Se detectaron productos químicos de mayor eficiencia biocida de los que estamos utilizando actualmente.

Cultivo de bacterias en laboratorio



4 de abril 2003

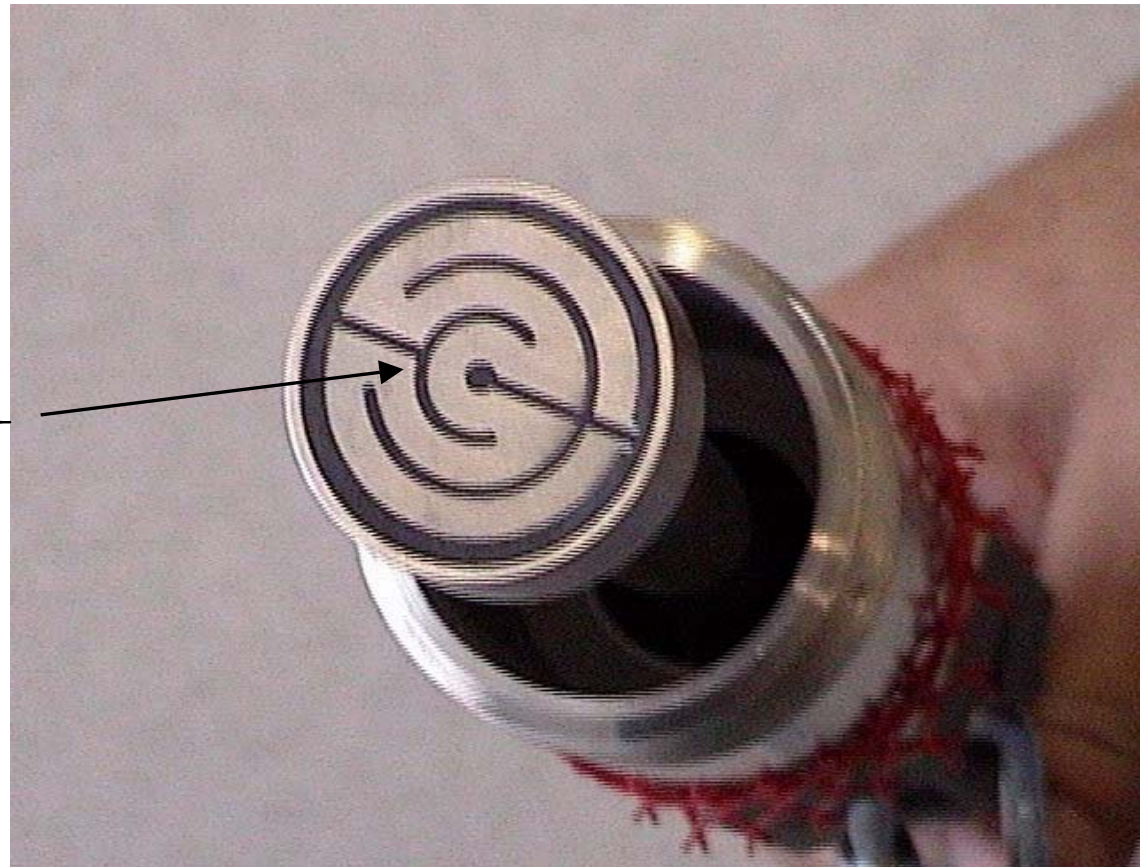
Cultivo de bacterias en laboratorio (UNLP)

Cultivo de
bacterias
sulfato
reductoras.
(4 de abril 2003)



Probeta tipo flash que mide velocidad de corrosión.

- Lo que se observa es una placa delgada de acero, similar al de la cañería, que en la primera probeta colocada fue de 2,5 milésimas de pulgada de espesor.



Registrador de datos

- Este registrador se conecta a la probeta tipo flash y almacena los datos de velocidad de corrosión que son medidos y registrados con una frecuencia que es “seteada” por el usuario. En nuestro caso, se registraron un dato por día.



Probeta que se utiliza para determinar actividad bacteriana.



Probetas



- Probeta colocada en la parte inferior del conducto, con los accesorios correspondientes.



Herramienta que permite extraer la probeta con seguridad con alta presión en el conducto.

Tareas de campo

Relacionadas con las probetas.

- Colocación de las probetas: 2 de junio 2004
- Se capacitó a personal propio para realizar cultivos de bacterias en Puesto Hernández.
- Personal del laboratorio de la UNLP proveyó todos los insumos necesarios para realizar los cultivos.
- Se compró una estufa para dichos cultivos.

Capacitación de personal propio en tareas de laboratorio



Capacitación del personal para la realización de cultivos de bacterias.

Probetas que miden actividad bacteriana

- Al momento de instalar las probetas se colocaron seis cupones en cada una de ellas. (Ver foto)
- Se retiraron dos cupones por probeta cada 30 días y se reemplazaban con dos cupones nuevos. Se raspaba uno de ellos y con el producto de este raspado, se hicieron cultivos bacterianos.
- El otro cupón se enviaba a La Plata donde, personal del laboratorio analizaron con el microscopio de barrido electrónico ambiental.
- Este procedimiento se realizó durante 90 días.
- Extracción de agua directamente de la parte inferior del caño y se realizó un cultivo con los reactivos.

Informe:

1.- Resultado de los análisis de los bullets realizado en Puesto Hernández

Probeta: Colocada en Puesto Hernández

Fecha de retiro del bullet	Número de días en la probeta	Número de bacterias heterótrofas	Número de bacterias sulfato reductoras
6 de Julio	34	100 – 1.000	Menor de 10
13 de Agosto	72	10.000 a 100.000	Menor de 10
17 Setiembre	107	1.000 a 10.000	Menor de 10

A partir de los resultados observados se puede inferir que en aproximadamente dos meses se detecta la formación de desarrollo bacteriano estable en la superficie de los bullets.

Informe:

1.- Resultado de los análisis de los bullets realizado en el laboratorio de Puesto Hernández

Probeta: Colocada en Aguas de Carrizo

Fecha de retiro del bullet	Número de días en la probeta	Número de bacterias heterótrofas	Número de bacterias sulfato reductoras
6 de Julio	34	100 – 1.000	Menor de 10
13 de Agosto	72	Menor de 10	Menor de 10
17 Setiembre	107	Menor de 10	Menor de 10

En ninguna de las probetas fue detectada la presencia de bacterias sulfato reductoras durante los 107 de de permanencia de los bullets en contacto con el crudo. Al extraer las probetas se observa una importante cantidad de agua, lo que constituye un riesgo potencial de biocorrosión en corto tiempo.

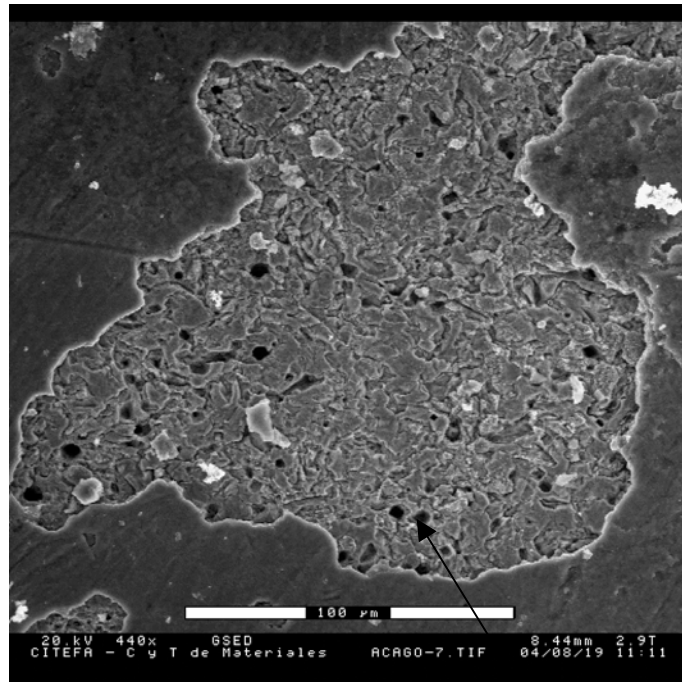
Bio probe

- El resultado de los cultivos realizados con el raspado de las tres tandas de cupones fue:
- Sólo se detectó una baja cantidad de bacterias heterótrofas en la probeta de PH.
- No se detectaron bacterias sulfato reductoras
- En el cultivo del agua que se extrajo de la cañería en la probeta de Aguas de Carrizo, se detectaron BSR.

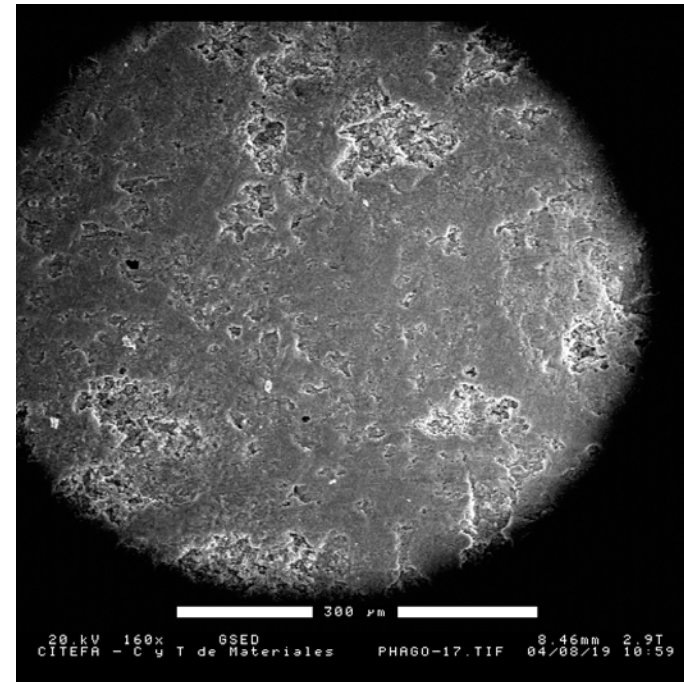
Resultado del seguimiento con las bio probe – Análisis de los cupones

- Cultivos del material raspado de los cupones
 - Con este método hemos detectado muy baja cantidad de bacterias, esto puede ser por:
 - Los cupones no representan exactamente lo que pasa en el caño.
 - El método del raspado de los cupones no es el correcto.
 - Tenemos que mejorar el procedimiento de los cultivos.
- Cultivo del agua extraída de la cañería
 - Se detectaron bacterias sulfato reductoras y heterótrofas.
 - Dio un alto porcentaje de cloruros. 6,7 gramos/litro

Bullets: Fotos de lo observado con el microscopio de barrido electrónico



Cupón de la probeta de **Aguas de Carrizo**.
Se observa la zona del acero afectada con
puntos de corrosión (60 días)



Cupón de la probeta de **Puesto Hernández**.
Se observa menos zonas afectadas

Resultado de las probetas que han medido velocidad de corrosión

La probeta de Aguas de Carrizo fue consumida por la corrosión antes de los dos meses. Velocidad de corrosión no inferior a los 20 mpy (mili pulgadas por año)

- La probeta ubicada en PH se consumió a los cuatro meses exactos, dando una velocidad de corrosión de 7,5 mpy
- La velocidad de corrosión tendría que estar en el orden de las 2 mpy

Gráfico de pérdida de metal Probeta de Puesto Hernández

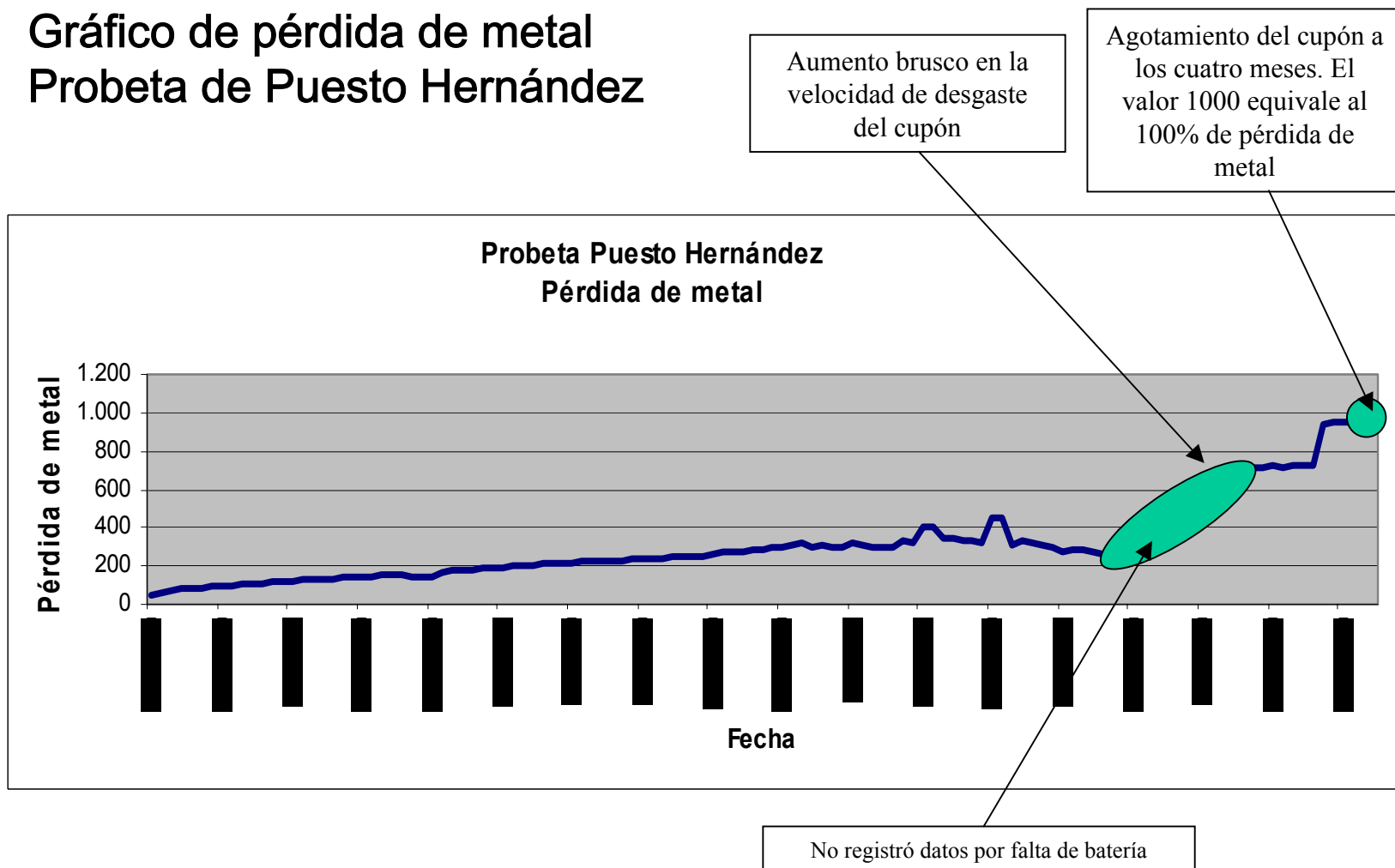
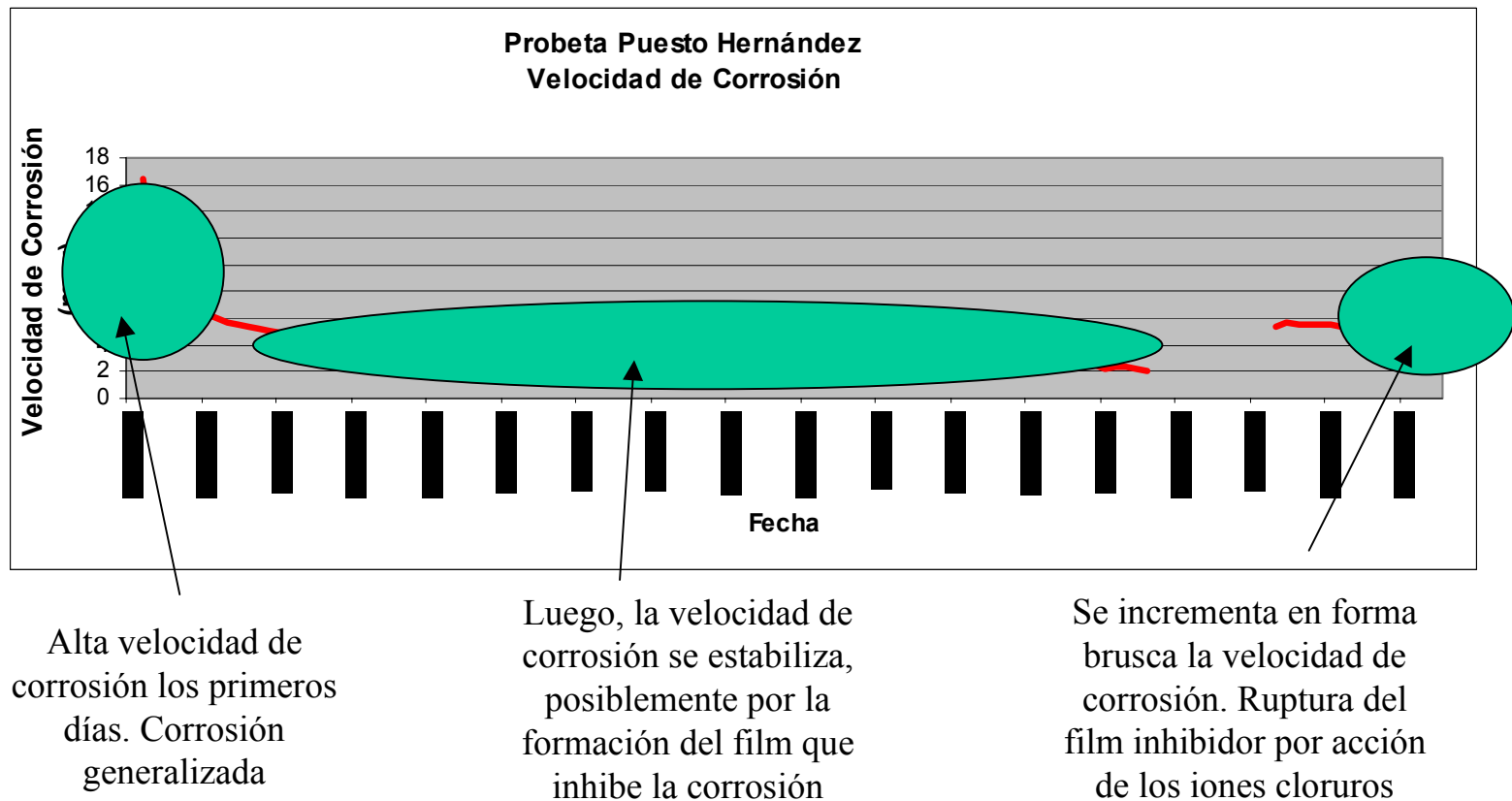


Gráfico de velocidad de corrosión

Probeta ubicada en Puesto Hernández



Comparación entre una probeta agotada y una nueva.



Se observa que ha desaparecido la parte metálica, por corrosión. En esta probeta ocurrió después de cuatro meses en contacto con el crudo.

Probeta nueva. Se observa claramente la parte metálica en buen estado.



Nuevo tratamiento

- Con toda la información obtenida, tanto de los análisis de laboratorio como en el campo a través de las probetas, se decidió modificar algunas variables, como ser:
 - **Reemplazar uno de los biocidas** por otro de mayor eficiencia. De estos, se seleccionó uno de costo similar al reemplazado.
 - **Aumentar los porcentajes de dosificación de los biocidas.**
 - Se duplica, de 200 a 400 ppm en cada bach.
 - **Aumentar el porcentaje de dosificación del inhibidor de corrosión.**
 - De 10 a entre 15 a 20 ppm
 - Un bacheo mensual de 200 litros a máxima concentración.
 - **Mejoramiento de los scrapers.** Se lanzarán aquellos que tengan mayor capacidad de arrastre de agua.

Seguimiento del nuevo procedimiento

- El seguimiento de la eficiencia del mismo se hará a través de:
 - Se colocaran probetas nuevas en los dos puntos de control, pero de menor sensibilidad, es decir de mayor espesor.
 - Se medirá la velocidad de corrosión la que se comparará con los valores medidos anteriormente.
 - A través de los cupones de las bio probe.
 - Se realizarán cultivos del material adherido a los mismos
 - Se observarán al microscopio de barrido electrónico si la corrosión sobre los mismos es menor que lo observado en los cupones del tratamiento anterior.

Características del nuevo tratamiento químico

- El programa del nuevo tratamiento químico sugerido por personal de la UNLP fue:
- Biocidas:
 - Aumentar la dosificación: De las 200 ppm actuales, llevarla a 400 ppm. Manteniendo la frecuencia de quince días entre batches.
 - Cambio de biocida: Cambiar el biocida BX600 por el BXC 2070. Que tiene mayor eficiencia y costo similar.
- Inhibidor:
 - Pasar de 10 ppm a una proporción comprendida en la banda de 20 a 50 ppm.

Costos y modificación del tratamiento sugerido

- Con respecto al biocida el aumento de la dosificación sugerida no influye en forma importante en el costo total, lo que si tiene influencia es el aumento de la dosificación del inhibidor CY50W debido a que se lo inyecta en forma permanente.
- Ante esto se habló con la empresa Bolland para buscar una solución técnica viable más económica.

Propuesta de Bolland

- Bolland propuso:
 - Extraer una muestra de agua del oleoducto.
 - Analizarla
 - Hacer en laboratorio un agua con las mismas características físico – químicas (agua sintética)
 - Analizar distintos biocidas y a distintas dosificaciones hasta encontrar una relación aceptable de eficiencia y volumen a inyectar.
 - De esta manera determinaron que el inhibidor CY51W, soluble en agua, con una dosificación de 15 ppm alcanzaba un buen nivel de inhibición y es viable económicamente.

Características del agua existente en el oleoducto

Resultado del análisis	
ION	CONCENTRACION (mg/l)
Na ⁺⁺	12,201.35
Ca ⁺⁺	680.00
Mg ⁺⁺	145.50
Ba ⁺⁺	0.00
Sr ⁺⁺	0.00
Cl ⁻	19,000.00
CO ₃ ⁼	30.00
HCO ₃ ⁻	2,440.00
SO ₄ ⁼	10.00
pH	8.00



Se observa una concentración muy alta de cloruros

Acción del ion cloruro

- El ión cloruro y en menor medida otros iones halógenos, impiden la pasividad en el hierro. A partir de la teoría del film de óxido (pasivador), el cloruro penetra en la película de óxido a través de poros o defectos facilitados por otros iones como el sulfato $\text{SO}_4^{=}$. El cloro puede dispersar el film de óxido e incrementar su permeabilidad.
- Eliminada o rota la pasividad por el cloruro, ocurre en forma localizada más que generalizada sobre la superficie pasiva, en sitios preferidos siendo estos puntos determinados por pequeñas variaciones en la estructura del film pasivo y en su espesor.
- Esto fija la zona anódica en un lugar que da como resultado una corrosión localizada o pitting. También el mayor flujo de corriente y la protección catódica en cada pit hace menos probable se inicie en la “vecindad”.

Inicio del nuevo programa

- El día miércoles 16 de febrero 2005 se inició el nuevo tratamiento químico, con un batcheo de biocida, dosificación permanente del mismo a 15 ppm.
- Biocidas: Batcheo quincenales con una dosificación de 400 ppm.
- Biocidas: BX838 y BXC2070

Cambio de inhibidor

- El nuevo programa de dosificación con el inhibidor de corrosión CY51W se inició el 16 de febrero 2005.
- Dosificación programada
 - Permanente: 15 ppm
 - Batch: Un batcheo mensual de 200 litros de inhibidor a la mayor concentración posible.

Seguimiento del nuevo tratamiento

- El seguimiento del nuevo programa consiste en:
 - Velocidad de corrosión:
 - Deberemos colocar las nuevas probetas una vez que se estabilice el nuevo tratamiento. Se registrarán los datos diarios de velocidad de corrosión en el colector de datos para su análisis.
 - Actividad bacteriana:
 - Cupones: Se retirarán tres cupones mensuales los que se enviarán al laboratorio de la Universidad de La Plata, también, para su análisis.
 - Análisis de agua de la cañería: Retiraremos agua de la cañería en la que sembraremos medios de cultivo para detectar presencia de bacterias.

Síntesis de lo observado, a partir de la colocación de las primeras probetas.

Período: Junio 2004 a Enero 2005

- Como síntesis de las conclusiones a las que podemos arribar en base a los datos objetivos extraídos de las probetas y de los análisis de laboratorio, es que la elevada velocidad de corrosión se debería más al carácter agresivo del electrolito (agua) por el alto contenido de cloruro, que por la acción bacteriana, que si bien contribuye a la acción de la corrosión localizada, lo haría en menor proporción por la escasa población de bacterias detectadas.
- Trataremos de verificar esta presunción en base a los resultados del nuevo tratamiento.

Nuevo tratamiento

Período iniciado en marzo del 2005

- Después de 20 días de iniciado el nuevo tratamiento químico se colocaron las nuevas probetas.
- *Aguas de Carrizo*: 8 de marzo 2005
 - **Velocidad de Corrosión**: Se colocó la nueva probeta que mide velocidad de corrosión, del tipo flash, modelo FM40, con un espesor cuatro veces superior al de la primera colocada.
 - **Probeta bio probe**: Se retiraron los 6 bullets estuvieron colocados desde el 4 de octubre y se enviaron a La Plata, al Laboratorio de Microbiología para su análisis. Se colocaron 6 nuevos.
 - **Extracción de una muestra de agua**: Se extrajo del oleoducto una muestra de agua y se inoculó en Puesto Hernández con reactivos PGB y R2A
- *Puesto Hernández*: 10 de marzo 2005
 - En la cámara de Puesto Hernández, igual que en Aguas de Carrizo se colocó una nueva probeta para medir velocidad de corrosión y se reemplazaron los 6 bullets de la bio probe. También fueron enviados al Laboratorio de Microbiología.
 - La probeta que mide velocidad de corrosión es modelo FM 20

Extracción de muestra de agua

- En la cámara ubicada en Aguas de Carrizo se hizo una extracción de agua de la cañería
- Resultados:
 - Bacterias Heterótrofas: Positivos dos frascos.
 - Sulfato Reductoras: Positivo sólo el primer frasco.
Cantidad de bacterias entre 0 a 10 bacterias/ml.

Probetas colocadas



Bio probe con bullets nuevos



Probeta para medir velocidad de corrosión

Vista de la cámara y montaje de las probetas

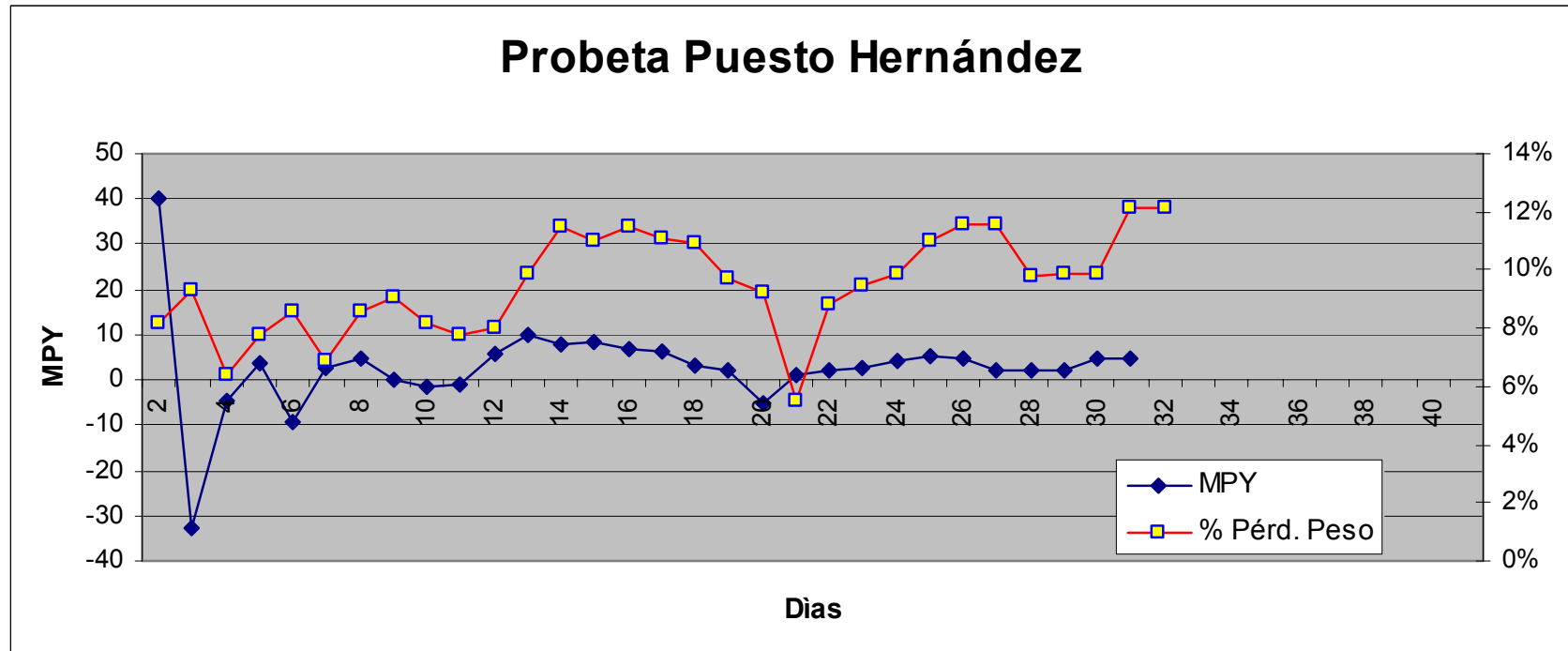
Bio probe

Registrador de datos

Probeta que mide
velocidad de corrosión



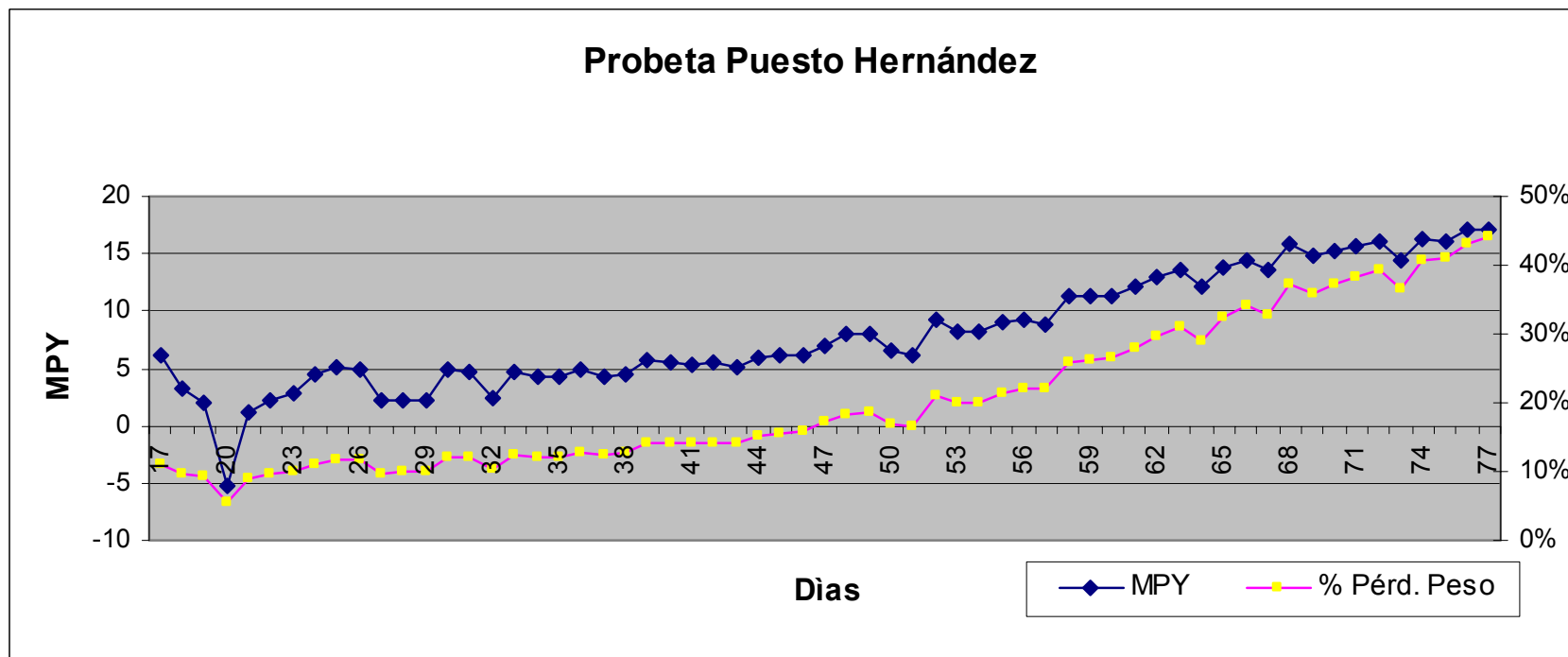
Velocidad de corrosión medida a los 30 días. (12/4/05)



Después de 31 días se observa un leve aumento en la pérdida de peso de la probeta, que nos da una velocidad de corrosión estabilizada entre 2,2 y 4,75 mpy. La velocidad medida en el anterior tratamiento estaba en el orden de 7,5 mpy

Análisis de los datos y conclusiones.

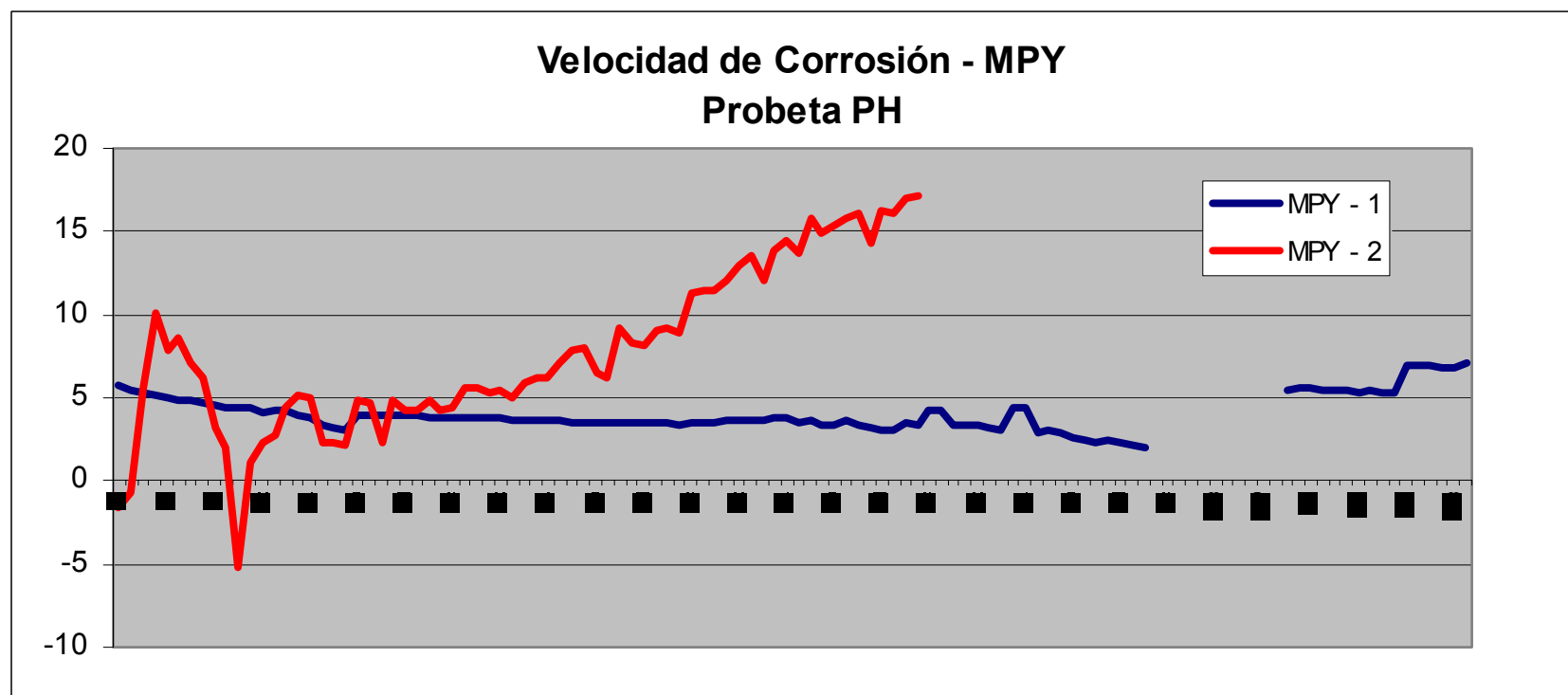
Velocidad de Corrosión – Probeta PH a los 77 días



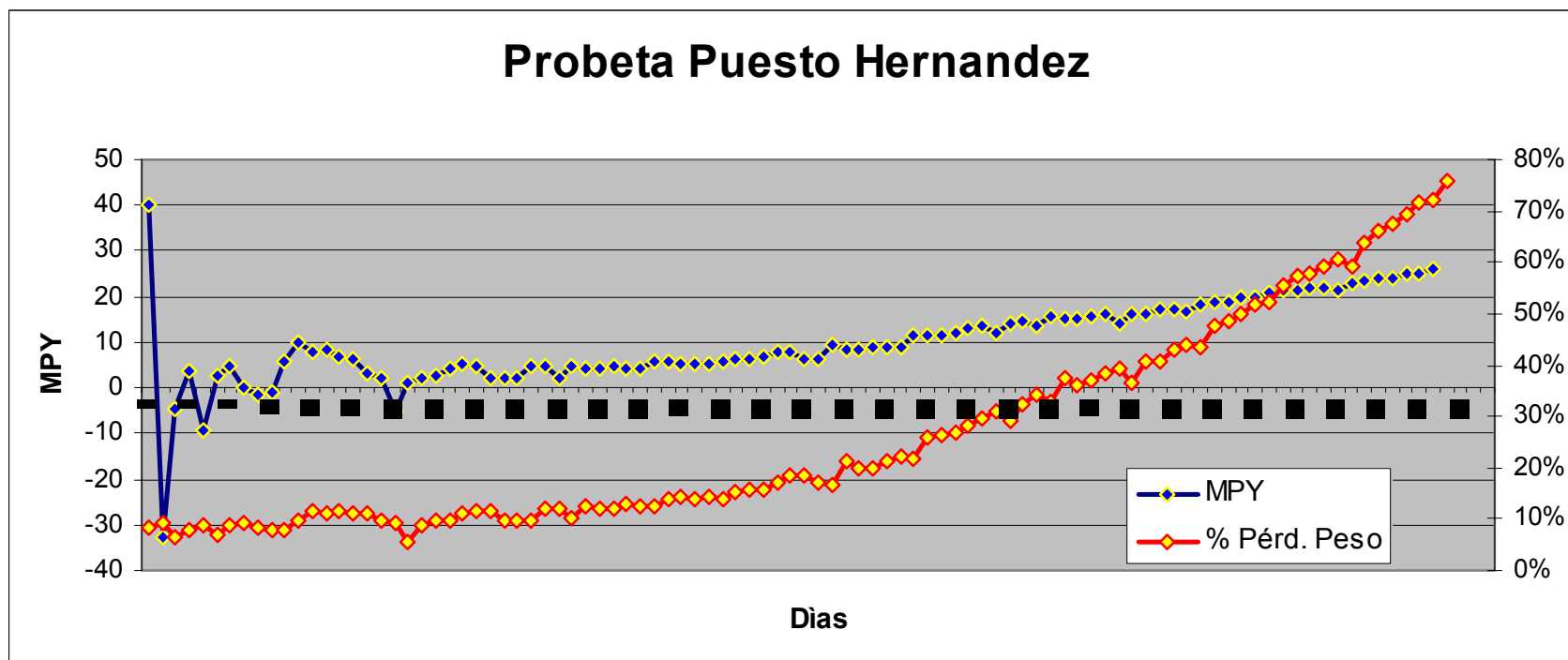
Se observa que la velocidad de corrosión se mantuvo baja, en el orden de los 5 mpy, pero a partir del día 44 comienza a aumentar en forma pronunciada llegando a la fecha a 17 mpy. El porcentaje de pérdida de peso llegó al 44%. Con estos datos, observamos que tenemos una velocidad de corrosión mayor, en este punto, respecto al anterior tratamiento que fue de 7,5 mpy.

Probeta Puesto Hernández

Gráfico comparativo de la velocidad de corrosión entre la probeta 1 y la 2



Punto de control: Puesto Hernández
Día: 98 – Fecha 15 de Junio 2005
Velocidad de Corrosión

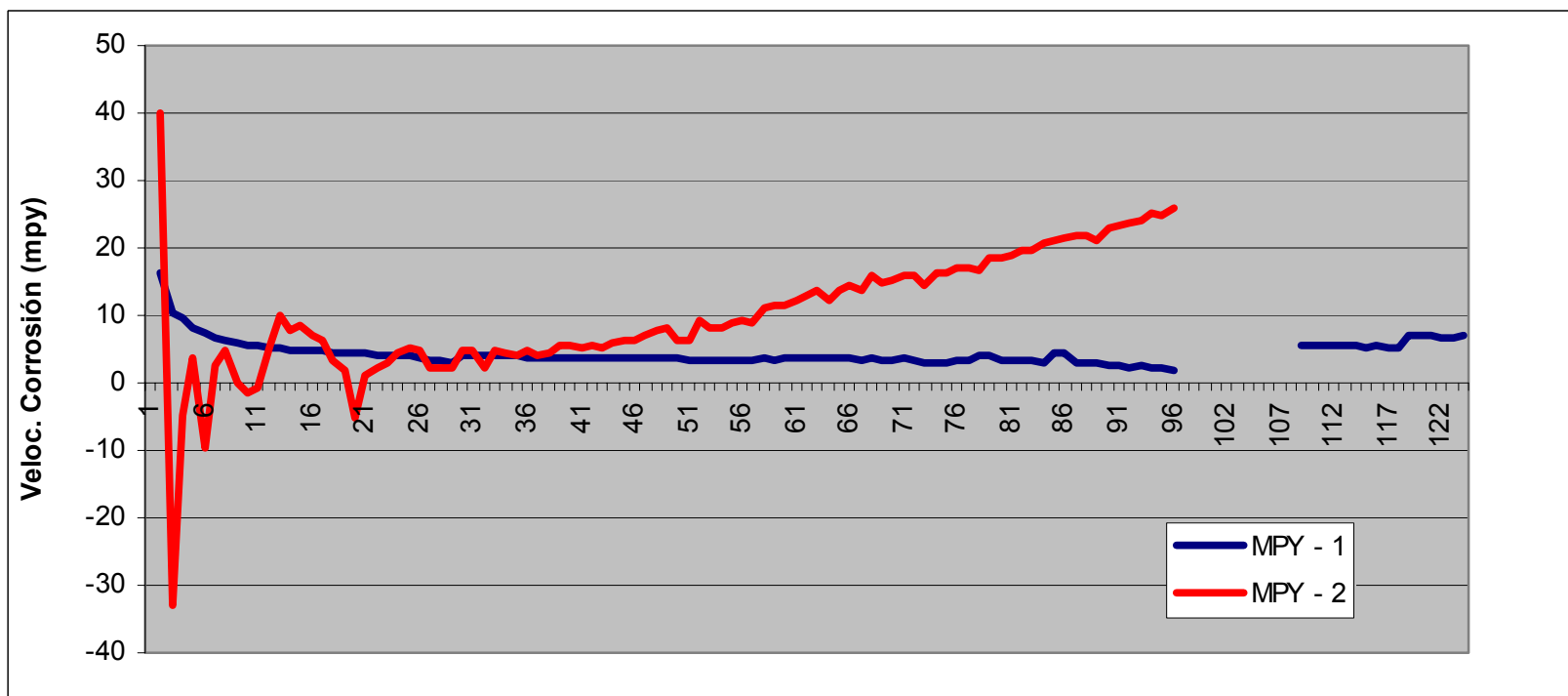


El gráfico nos indica que tanto la pérdida de peso y la velocidad de corrosión continúan aumentando. La velocidad de corrosión alcanzó un valor de 26 mpy y la pérdida de peso es del 76%. Posiblemente en 15 días más la probeta quede totalmente agotada.

Punto de control: Puesto Hernández

Día: 98 – Fecha 15 de Junio 2005

Velocidad de corrosión comparativa entre el primer y segundo tratamiento

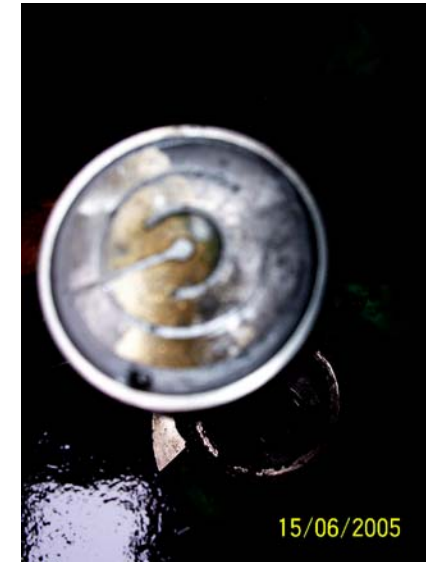


Se observa que en el segundo tratamiento (línea roja) la velocidad de corrosión es mucho más alta.

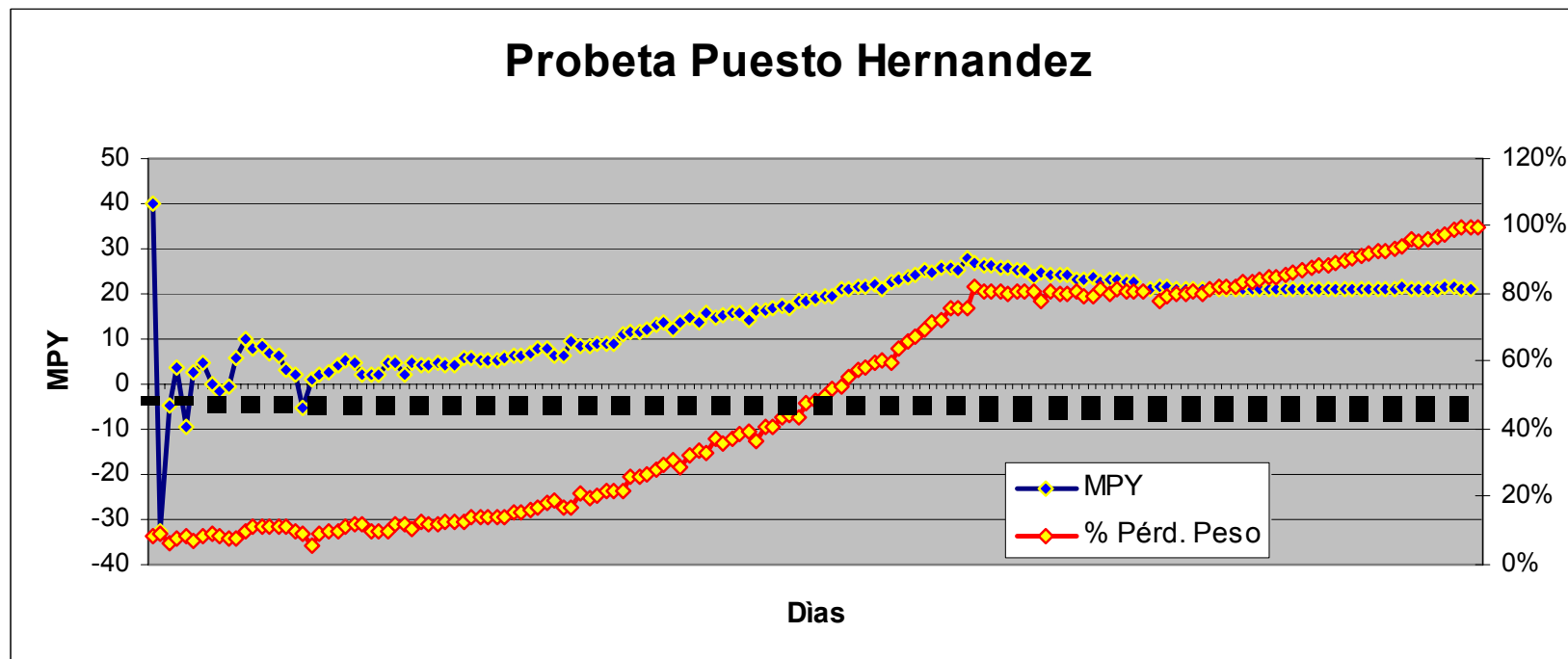
Punto de control: Puesto Hernández
Día: 98 – Fecha 15 de Junio 2005
ESTADO DE LA PROBETA



Estado de la probeta al ser retirada de la
cañería



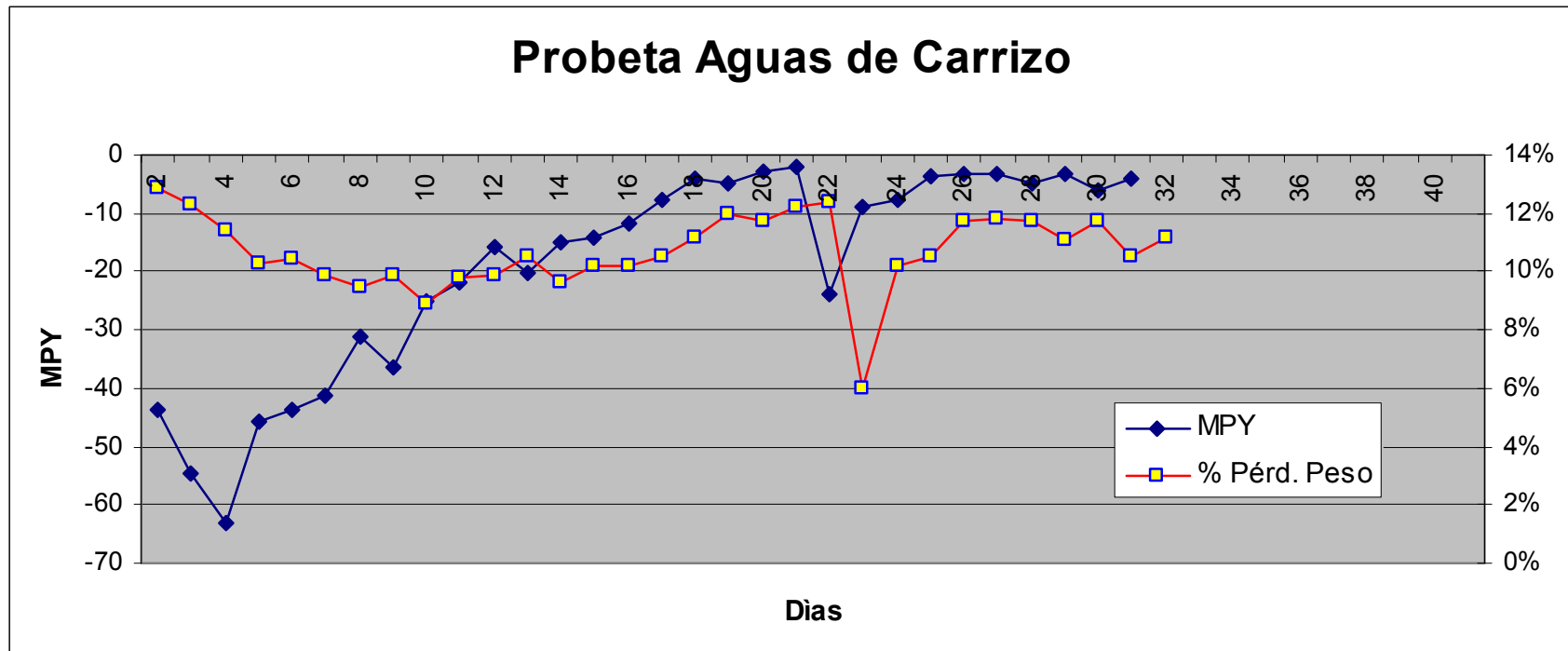
Velocidad de Corrosión Final Punto 1 – Puesto Hernández



La probeta se agotó a los 159 días dando una velocidad de corrosión de 21 MPY superior a los valores medidos en la primera probeta.

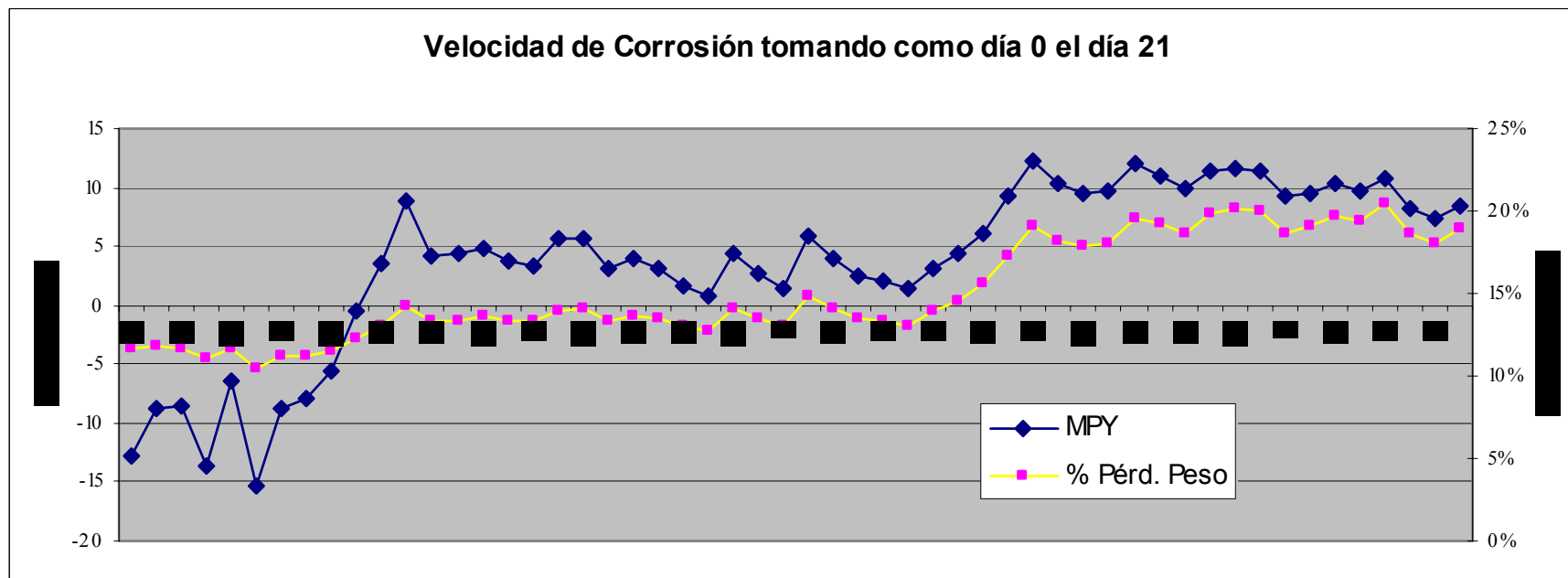
El punto de quiebre se produjo porque limpiamos la probeta y una vez colocada se realizó el bacheo de biocida que muy probablemente la haya cubierto y mantuvo una muy baja velocidad de corrosión.

Velocidad de corrosión medida a los 30 días. (10/04/05)



Se observa en el gráfico que la probeta arranca con un valor inicial muy bajo y a partir del día 20 se estabilizan los valores de velocidad de corrosión y pérdida de peso. Todavía no se puede asegurar valores por lo inestable de los valores. Groseramente se puede decir que los valores medidos son menores que con el tratamiento anterior.





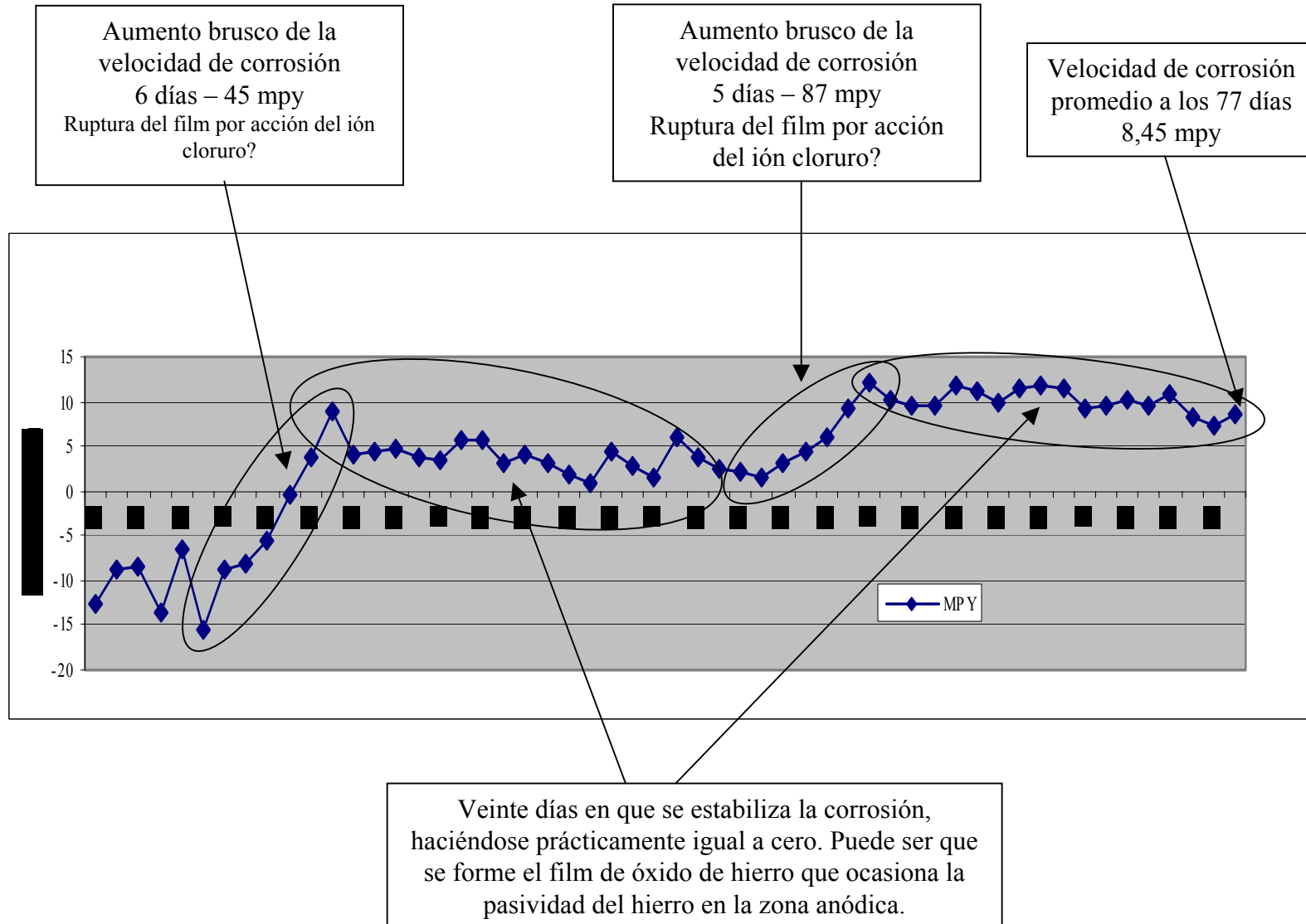
Se observa en el gráfico que la corrosión es menor que en la probeta ubicada en Puerto Hernández. El valor se encuentra en 8 mpy. Durante el tratamiento anterior la velocidad medida fue del orden de los 20 mpy



Ir al día 98

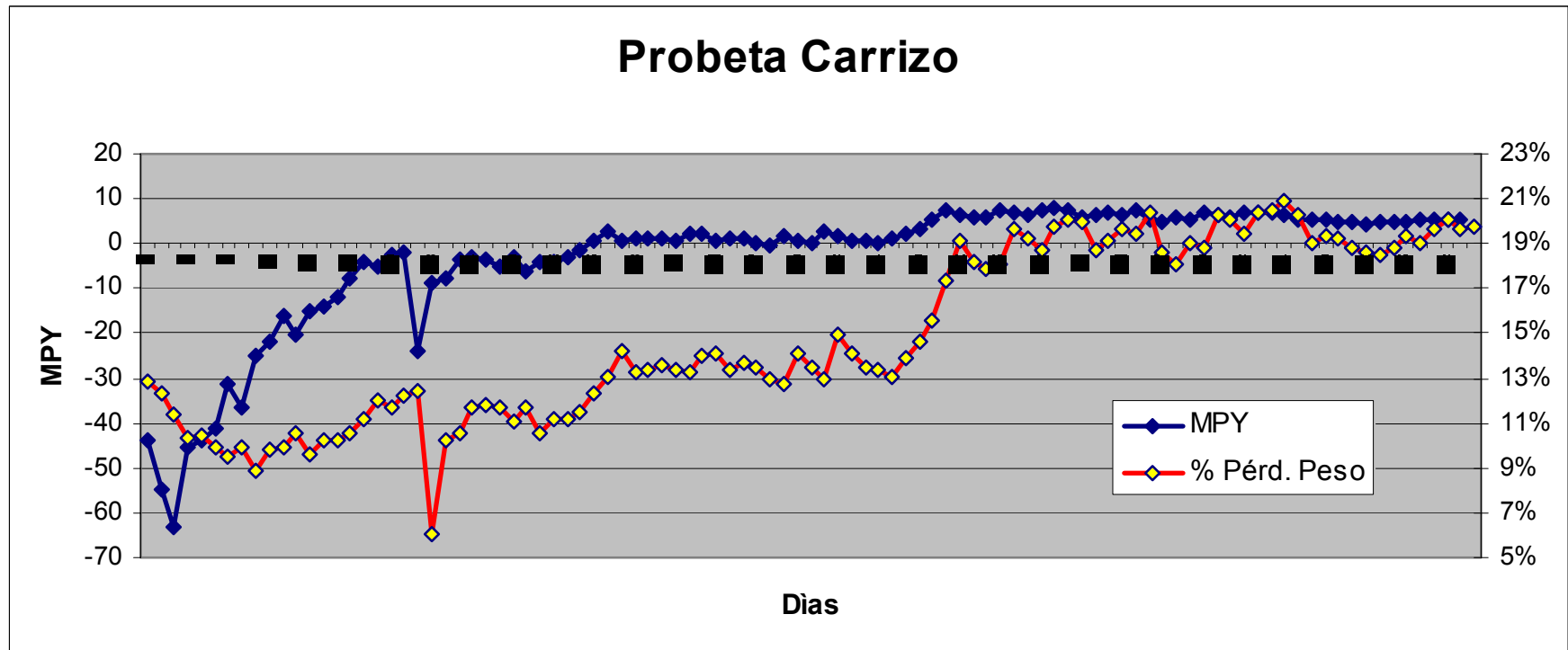
Característica de la velocidad de corrosión

Probeta Aguas de Carrizo



Punto de control: Aguas de Carrizo

Velocidad de Corrosión



En el gráfico podemos observar que:

El porcentaje de pérdida de peso es del orden del 20%

La velocidad de corrosión a los 98 días es de 5,14 mpy. Se observa que se ha Estancado a partir del día 62 y no ha habido saltos como se preveía



Ir al día 30

Tiempo: 98 días: Aguas de Carrizo Estado de la probeta



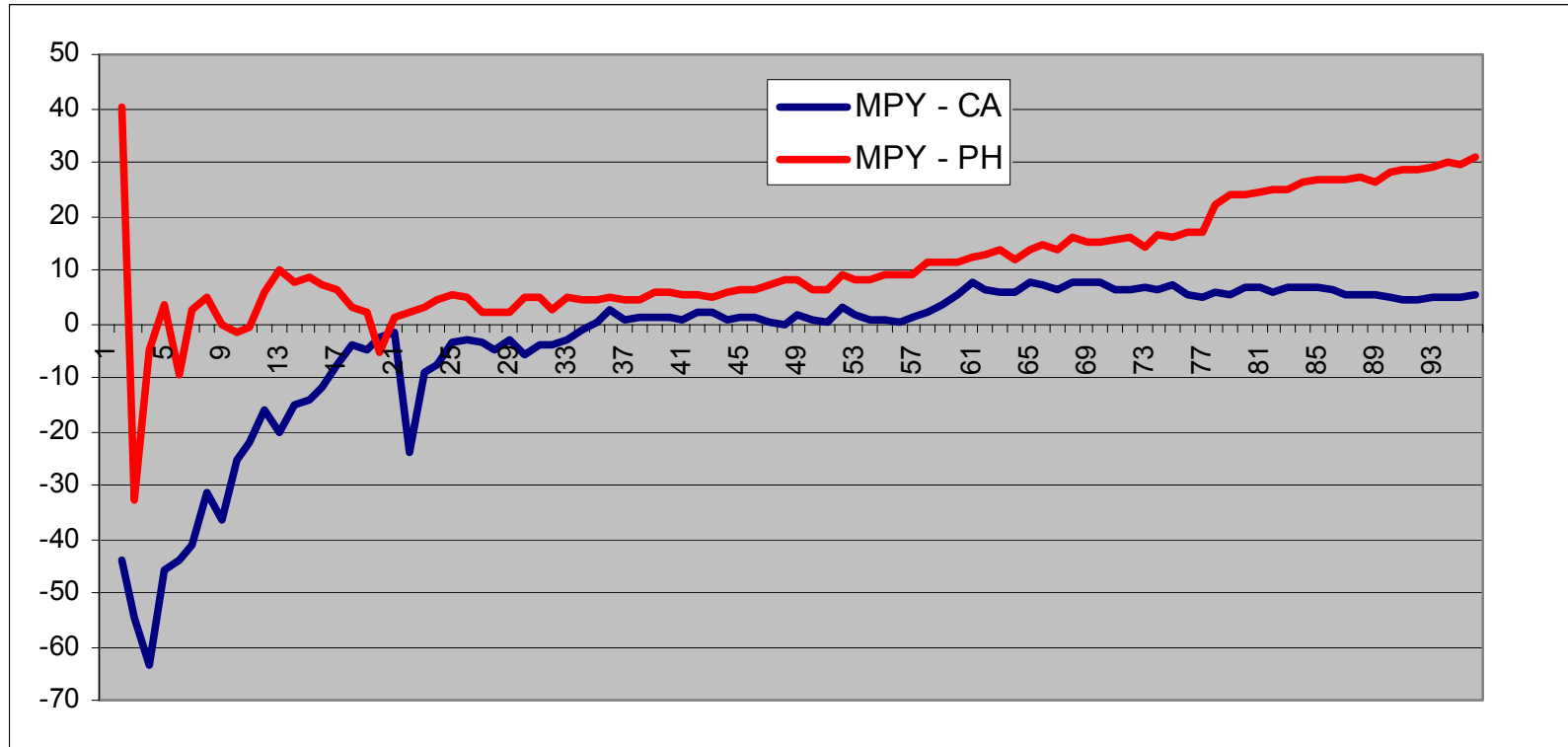
Estado de la probeta cuando se
retira de la cañería



Se observa, la corrosión de la
probeta en la parte blanca. Al lado
una probeta nueva para
comparar.

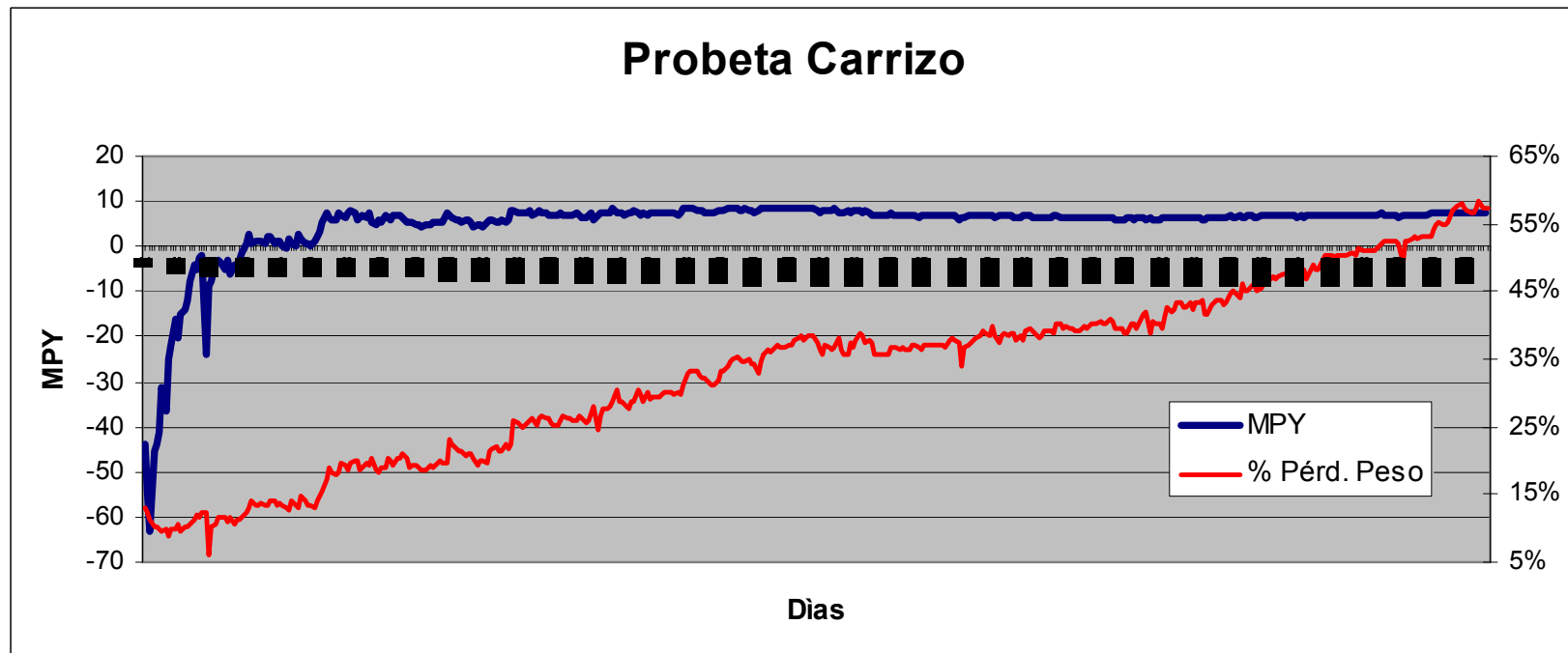


Velocidades de corrosión comparativas en las probetas de Carrizo y Puesto Hernández, a los 98 días de colocadas.



En este gráfico podemos ver las diferencias en la velocidad de corrosión en ambos puntos de control.

Velocidad de Corrosión Final Punto 2 – Aguas de Carrizo



Como se observa en el gráfico la velocidad de corrosión se mantuvo en el orden de los 8 MPY hasta los 437 días. Ese día cambiamos las pilas al registrador de datos y al día siguiente los valores indicados por el registrador fueron de 1000, es decir bruscamente llegó al 100% de la pérdida de peso. Posiblemente no se debe a un desgaste brusco de la probeta sino que puede estar relacionado con el cambio de pilas al registrador.

Resultado del análisis del agua extraída del oleoducto. Cámara de Aguas de Carrizo

- Determinación bacterias heterótrofas.
 - Se sembró el agua con el reactivo R2A, después de 5 días, dieron positivo cuatro de los cinco frascos. Cantidad de bacterias: 10.000 a 100.000 bacterias por mililitro.
- Determinación de BSR
 - Dio positivo el primer cultivo, indicando una escasa población bacteriana, de 10 a 100 bact./ml
- Análisis químico (Bolland)
 - No lo pudo realizar bien por tener muy poco volumen la fase acuosa de la muestra.

Caracterización de los sólidos

- Puesto Hernández: (Punto 1)
 - El componente principal es el óxido de hierro que coincide con una mayor actividad corrosiva. En menor proporción arena, SH, y materia orgánica (no hidrocarburo) asociado a la existencia de biomasa.
- Aguas de Carrizo (Punto 2)
 - Se componen mayoritariamente de Carburo de Calcio y en menor proporción por arena, sulfuro de hierro y materia orgánica.

Síntesis de los detectado y medido

PARAMETROS	PH (P1)	AC (P2)
Velocidad de corrosión	25 mpy	8 mpy
ELECTROLITO		
Temperatura	40 a 44	28 a 30
Cloruros (Cl-)	6700 a 19000 mg/lit	6700 a 19000 mg/lit
Sulfatos	420	180
pH	8	8
SOLIDOS		
Materia orgánica	18%	13%
Óxidos de hierro	42,5%	9,2%
Carbonato de calcio	5,2%	41,7%
BACTERIAS		
Sulfato Reductoras (BSR)	0 a 10 bact/ml	10 a 100
Heterótrofas en bullets	< al límite de detección	550 bact/ml
Heterótrofas en sólido	1050 Ufc/ml	21 x 104 Ufc/ml



Síntesis

- Se observa en la solución un alto contenido de iones cloruros que en forma conjunta con la actividad bacteriana y la temperatura juegan un rol fundamental en la velocidad de corrosión. La mayor velocidad de corrosión en PH se debería a una mayor temperatura de la solución que potencia la actividad corrosiva de los cloruros en la ruptura de la película de pasivación y en la mayor actividad bacteriana.
- Para hierros que se corroen en presencia de cloruros un aumento de 10 °C en la temperatura puede duplicar la Vc. (Herbert Uhlig en su libro Corrosión y Control de la Corrosión)

Que hacer

- Tratar de disminuir la temperatura de ingreso del crudo al sistema.
- La cantidad de cloruros no se puede modificar.
- Programar una nueva dosificación de productos químicos o cambiar alguno de ellos.
- Curvas de polarización anódica y catódica en laboratorio a distintas temperatura y/o dosificaciones.
- Controlar estado de los scrapers.

Muchas gracias.....

Síntesis de los resultados obtenidos en los primeros 98 días del segundo tratamiento

- **Velocidad de corrosión**
 - La velocidad de corrosión en la probeta de Carrizo es mucho menor que la de Puesto Hernández y a su vez respecto al primer tratamiento. En estos momentos tiene un valor próximo al objetivo de alcanzar una V_{corr} entre 2 y 5 mpy.
 - En cambio en la probeta de Puesto Hernández tenemos una alta velocidad de corrosión, mayor que en Carrizo y mucho mayor que en el tratamiento anterior. Se encuentra en el orden de las 26 mpy.
- **Bacterias:**
 - BSR: Hemos detectado solamente en muestras de agua del crudo de la cañería y poca cantidad. No se han detectado en los bullets.
 - » Heterótrofas: En el agua y algo en los bullets. Mayor cantidad que las sulfato reductoras.