UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK
FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES
INGENIERIA QUIMICA

EVALUACIÓN DE LA AGRESIVIDAD DEL AGUA DE FORMACIÓN PARA EVITAR LA CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA.

Fernando David Flor Salcedo

OBJETIVOS

GENERAL

- Determinar la agresividad del agua de formación del campo Shushufindi, mediante el cultivo e identificación de bacterias sulfato reductoras BSR regida por la norma ASTM G202, para posteriormente tratarlos químicamente y disminuir tanto la biocorrosión como la corrosión en tuberías y equipos.
- .

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar un equipo simple que simule un proceso teniendo variables operativas, temperatura y presión, para que facilite la investigación.
- Identificar bacterias sulfato reductoras y caracterización del agua utilizando la norma ASTM G202 para que posteriormente se pueda tratarla con biocida.
- Determinar la velocidad de corrosión del agua mediante cupones de corrosión y observar como varía, para así controlar dicho problema.

HIPÓTESIS

Debido a la presencia de Bacterias sulfato reductoras y de sales orgánicas e inorgánicas en el agua de formación del campo Shushufindi, esta tiende a destruir las tuberías y bombas por biocorrosión y corrosión, el biocida THPS, el inhibidor Imidazolina y el de Alkyl piridina serán efectivos para eliminar la presencia de bacterias sulfato reductoras e inhibir la corrosión respectivamente.

JUSTIFICACIÓN

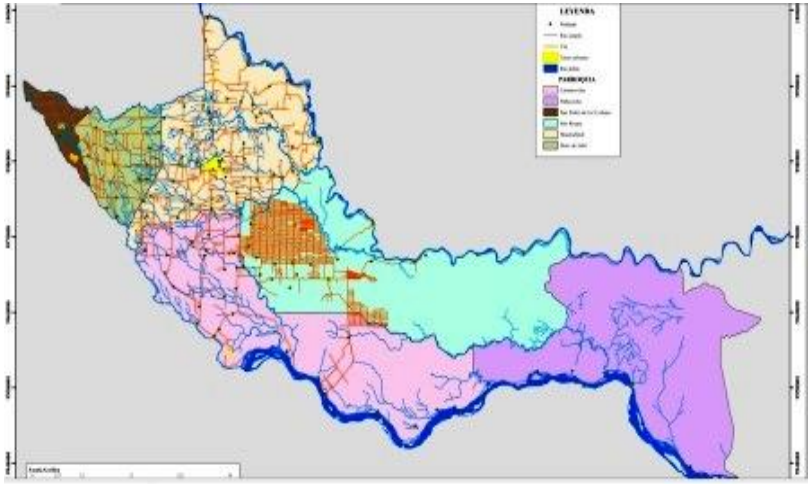
- Ante la presencia de agua de formación en los pozos de crudo, muchas compañías productoras de petróleo reaccionan con alarma. Especialmente si contiene impurezas y colonias de microorganismos que pueda haber corrosión en gran cantidad las tuberías y equipos. Incrementando así los costos de mantenimiento y manipulación del agua.

Definiciones

- Corrosión:
- Biocorrosión:
- Inhibidor de corrosión: (Imidazolina y alkil piridina)
- Biocida: (TETRAKIS (HIDROXIMETIL) FOSFONIO SULFATO (THPS).

Campo Shushufindi

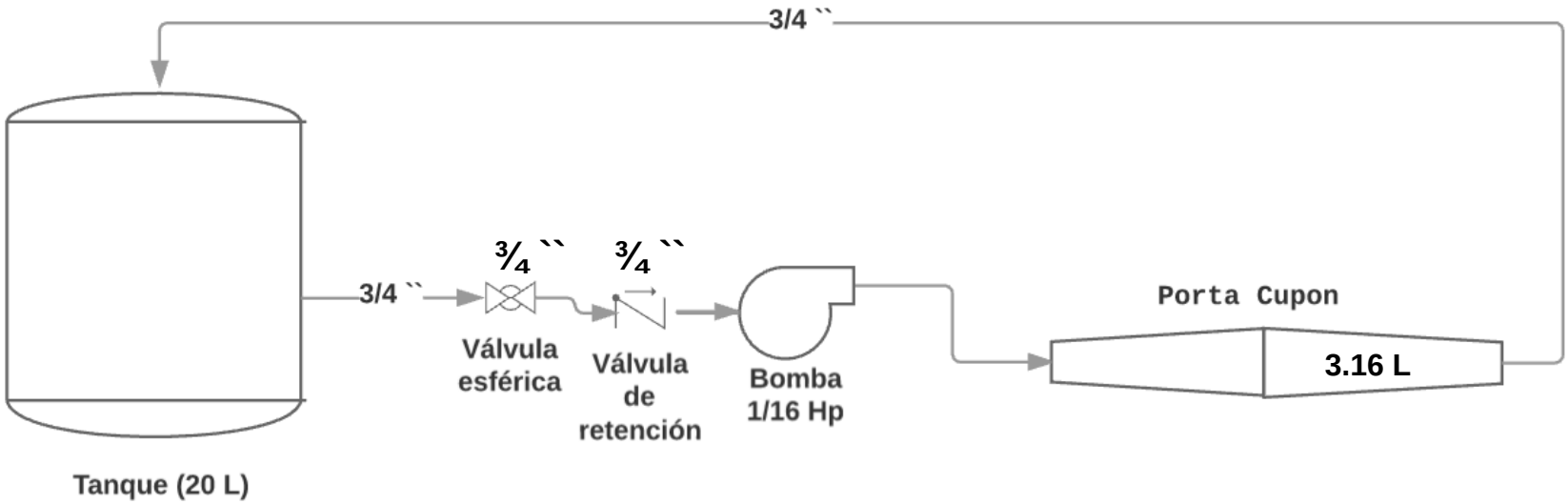
- El campo tiene producción diaria de barriles de petróleo: 75000 bbl/d (11900 m^3/d) y de agua de formación: 40000 bbl/d (Biedma et al., 2015).



Materiales

Diseño de equipo para la evaluación Diseño de equipo para la evaluación

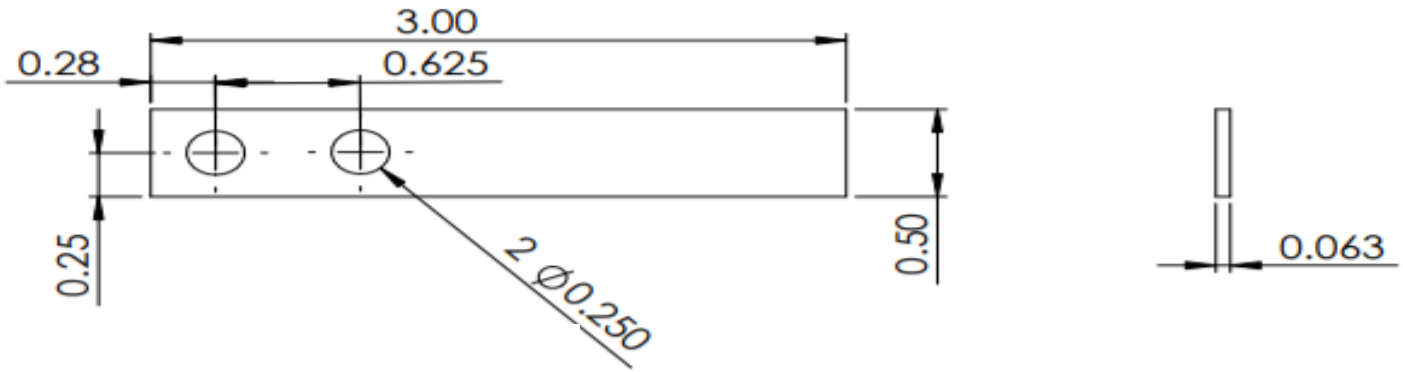
Esquema del equipo de simulación de condiciones de operación y obtención de velocidad de corrosión



Velocidad de corrosión y evaluación del agua

- Cupón de corrosión
- Agua de formación
- Equipo de simulación de condiciones de operación.
- Balanza electrónica.
- Instrumentos de laboratorio para la caracterización del agua
- Inhibidores de corrosión y biocida

Esquema del Cupón de corrosión



Aleación de acero al carbón.

Para el cultivo de BSR

- Bomba de vacío
- Equipo de filtración de agua
- Papel filtro cuadriculado
- Elementos de laboratorio
- Campana para mantener condiciones anaerobias.
- Agar sólido
- Incubadora

Métodos

Variables de operación

- Caudal real.
- Velocidad del flujo fuera del tubo.
- Velocidad del flujo dentro del tubo.
- Diámetros
- Área
- Capacidad del tanque.
- Capacidad del tubo.
- Potencia de la bomba

Variables de Operación

- Se midió el Caudal real (Q) de la bomba: 30.12 $\frac{L}{min}$.
- Potencia de la bomba= $\frac{1}{16}$ Hp.

Ley de la continuidad

Q1 = Q2

v1 x A1 = v2 x A2

Q1 $= 0.0005\ \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{s}}$

A1 = 0.0057 m^2

A2 = 0.0162 m^2

Q1 = v x A

v1 = $\frac{0.0005\ \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{s}}}{0.0057\ m^2}$ = $0.88\ \frac{m}{\mathrm{s}}$

v2 = $0.03\ \frac{m}{\mathrm{s}}$

Tipo de flujo en el tubo

$\mu = 0.001003 \frac{kg}{m\,seg}$

$\phi = 4$ `` $= 0.01016$ m

$\rho = 1000 \frac{kg}{m^3}$

$v = 0.03 \frac{m}{s}$

Re = 3038.88

Re < 4000

$$Re = \frac{\rho \vec{V} D}{\mu}$$

- Según Re el flujo es laminar

Medidas de la tubería

- Longitud= 140 cm o 1.40 m
- Diámetro= 0,1016 m
- Radio= 0.0508 m
- V= r2 x L = 3,61 L
- Se seleccionó un tanque de 20 Litros y una tubería de ¾ de pulg.
- Cada corrida durará 50 horas (2.1 días).
- La limpieza del cupón se rige a la norma NACE RP-0775 y G1, G4 de ASTM del 2015

Métodos de análisis de agua

- Pruebas de Laboratorio: Titulación para cloruros, dureza, dureza cálcica y dureza magnésica regulada por standard methods 2012

- Residual de Aceite, ácido sulfhídrico, ácidos carboxílicos y sulfatos (se obtuvo del registro de datos de la empresa que opera el campo)

- Cálculo de la producción diaria de ácido sulfhídrico en el campo Shushufindi.

Calculo de la velocidad de corrosión

$$mpy = \frac{WL * 22273}{D * A * T}$$

- MPY = mills per year
- WL= perdida de peso (g)
- D= Densidad del acero (g/cm3)
- A= área del cupón (pulg2)
- T= Tiempo en días

ASTM G4 y G1

Programas de tratamiento químico

- Basado en la caracterización del agua y análisis de BSR se procede a la evaluación de la corrosión con el uso de inhibidores y un biocida.

Numero	Cantidad de pruebas por dosis	Base química	Concentración (ppm)
1	2	Imidazolina	30, 50, 100
2	2	Alkyl Piridina	30, 50, 100, 200
3	2	THPS	200, 300, 600

Limpieza del cupón de corrosión

- Se la realizo según la norma NACE publication 1D182.
- **MATERIALES:**

Solución de HCL 0.1 N → Solución saturada de Bicarbonato de sodio → Agua Destilada → Estropajo y detergente → Benceno → Acetona

Cultivo de BSR (ASTM G202)

Medio cultivo

Concentración	Compuesto Químico
1,3 g/L	Cloruro de potasio
1 g/L	Cloruro de magnesio
23 g/L	Cloruro de sodio
0,1 g/L	Cloruro de calcio
0,5 g/L	Cloruro de amonio
0,2 g/L	Fosfato de potasio di básico
1,42 g/L	Sulfato de sodio
2,5 g/L	Bicarbonato de sodio
0,5 g/L	Sulfuro de sodio

Solución de elementos traza

Concentración	Compuesto Químico
6 g/L	Cloruro cobaltoso
30 mg/L	Cloruro cúprico
0,3 g/L	Cloruro ferroso
1,14 g/L	Ácido bórico
0,4 g/L	Cloruro manganoso
0,05 g/L	Molibdeno de sodio
0,3 g/L	Cloruro de níquel
0,01 g/L	Ácido clorhídrico
0,42 g/L	Cloruro de zinc

- Se utilizo 1 g de Pharmaton Complex en lugar de la solución vitamínica
- Se cultivó al vacío y en oscuridad a 35 ˚C durante 3.2 días.
- Se pudo confirmar la presencia de bacterias sulfato reductoras en el agua mediante tinción Gram y observación por el microscopio.

Identificación de Bacterias

- Tinción Gram y tinción de endosporas (Manual de prácticas del laboratorio de Microbiología general, 2012).
- Pruebas de catalasa.
- Análisis óptico en el microscopio electrónico.

RESULTADOS

Resultado de la construcción del equipo

Caracterización del agua de formación

ANÁLISIS DE AGUA		
TIPO	UNIDAD	DATOS
Na^{+}	(mg/l)*	29263.96
Mg^{2+}	(mg/l)	864
Ca^{2+}	(mg/l)	6320
Total Fe	(mg/l)	50.3
Cl^{-}	(mg/l)	58700
SO_4^{2-}	(mg/l)	60
Bicarbonatos (Alcalinidad	(mg/l HCO3)	240
Acidos carboxilicos	(mg/l)	0
pH		6.10
Oil	(BOPD)	0
H2S Gas	ppm	5

Los Análisis de aceite, H_2S, SO4 y ácidos carboxílicos fueron obtenidos del registro de Schlumberguer, Shushufindi en Noviembre del 2017
Los demás análisis se realizaron según Standars Methods 2013.

Producción diaria de H_2S

$$2CH_2O + SO_4^- \rightarrow 2HCO_3^-(g) + H_2S(g)$$

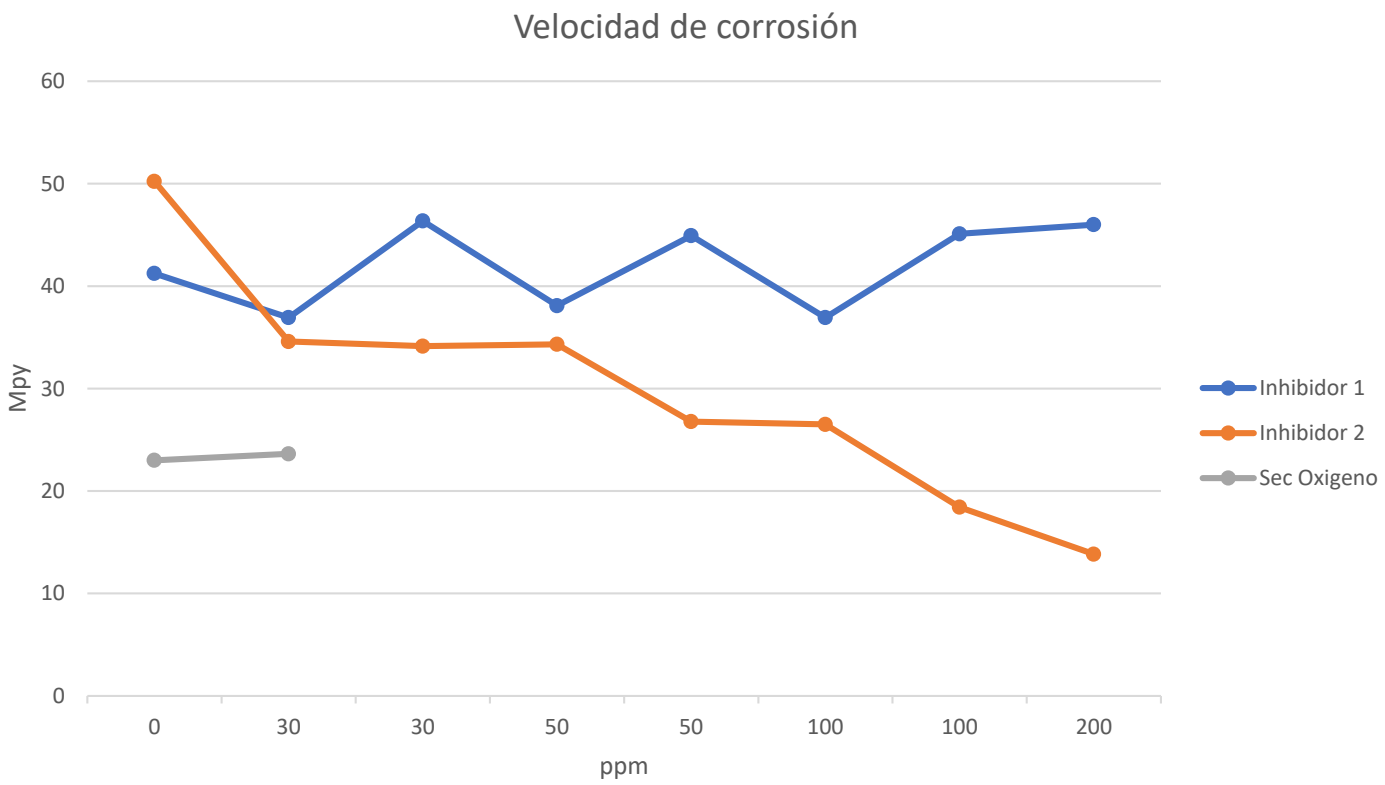
$$60\frac{mg}{L}SO_4^- \text{ X } \frac{1\,mol}{96{,}06\,mg} = 0.62\frac{mol}{L}SO_4^-$$

$$0.62\frac{mol}{L}SO_4^- \text{ X } \frac{1\,mol\,H_2S}{1\,mol\,SO_4} \text{ X } \frac{34{,}1\,mg\,H_2S}{1\,mol\,H_2S} = 21{,}3 \text{ ppm}$$

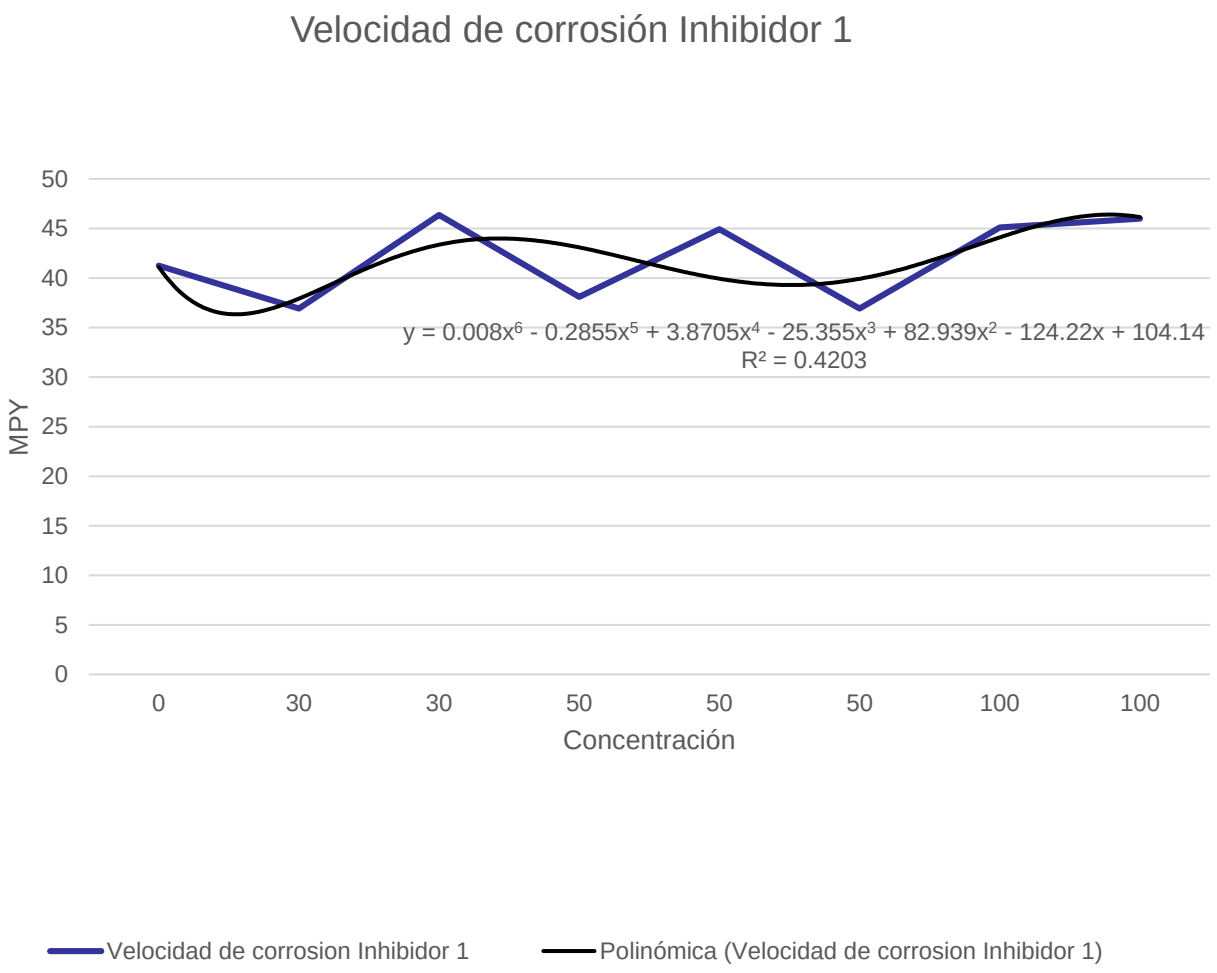
$$21.3\frac{mg}{L} \times \frac{159\,L}{1\,Bbl} \times \frac{40000\,bbl}{1\,día} = 135{,}46\,\frac{\text{K}g}{día}\,H_2\text{S}$$

Cupones de corrosión

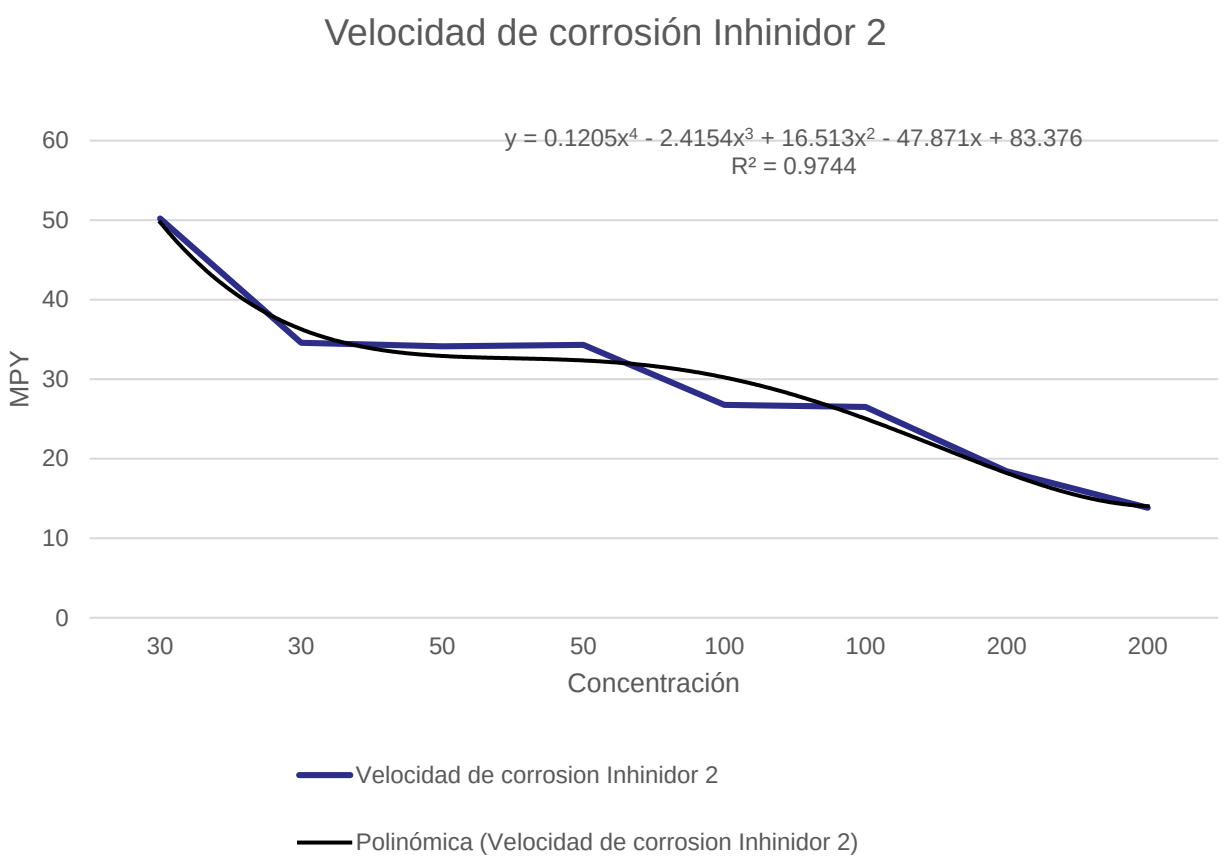
Resultados de las pruebas



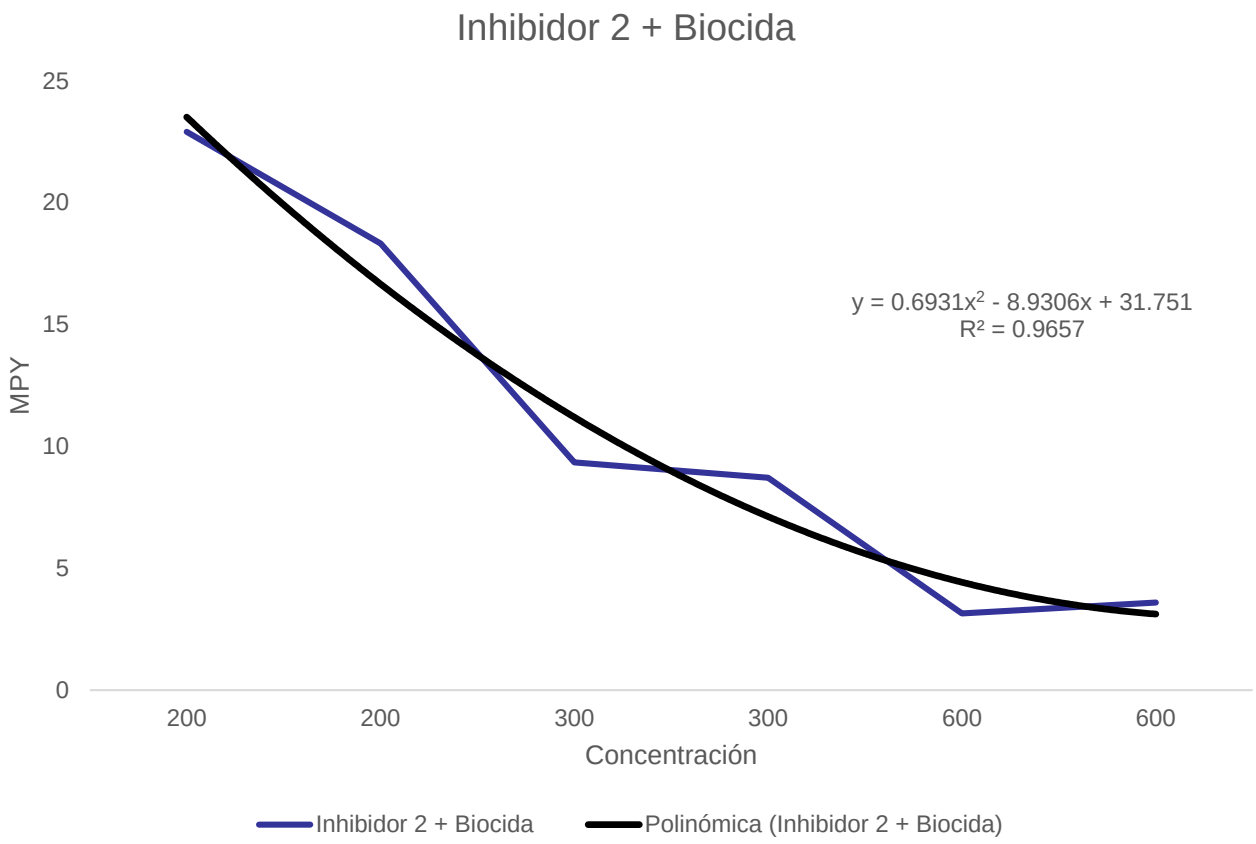
Resultados de las pruebas



Resultados de las pruebas



Resultados de las pruebas

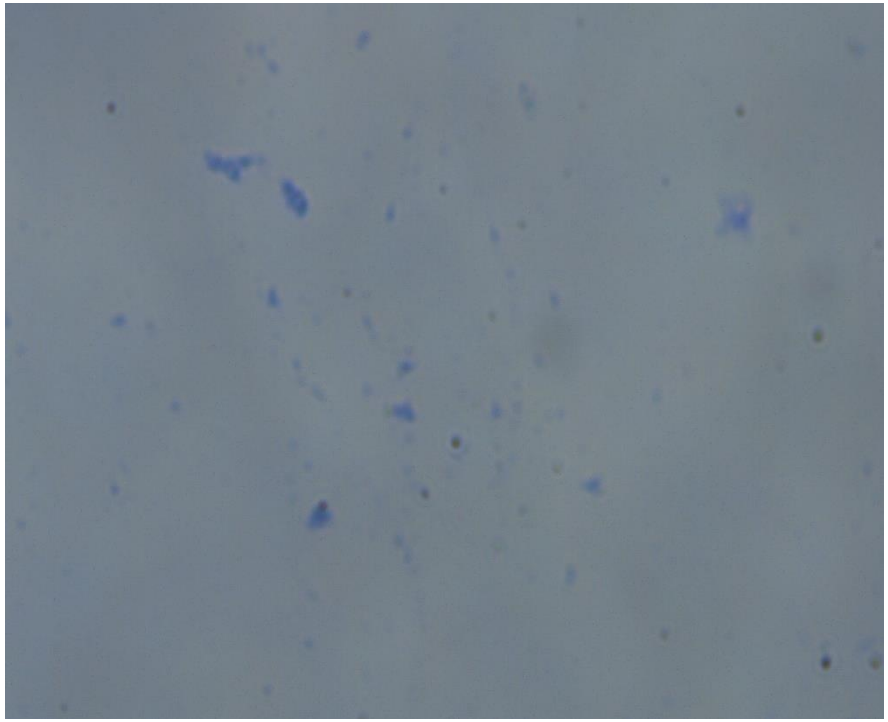


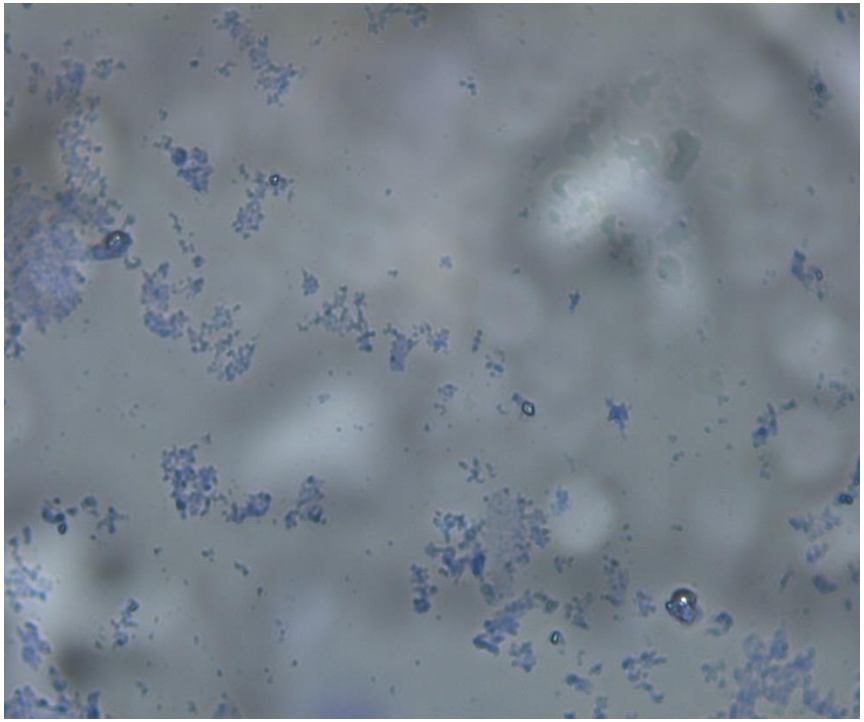
Resultados del cultivo de BSR

Precipitación de hierro posterior al cultivo

Resultado de la tinción Gram

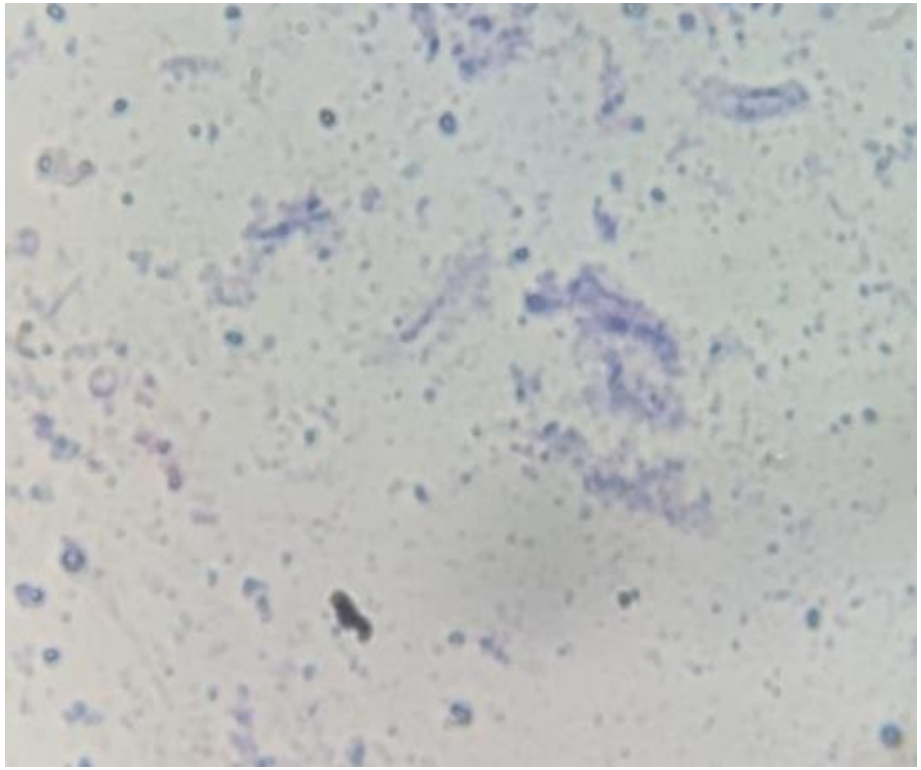
Bacterias en forma de cocos, Gram positivas.

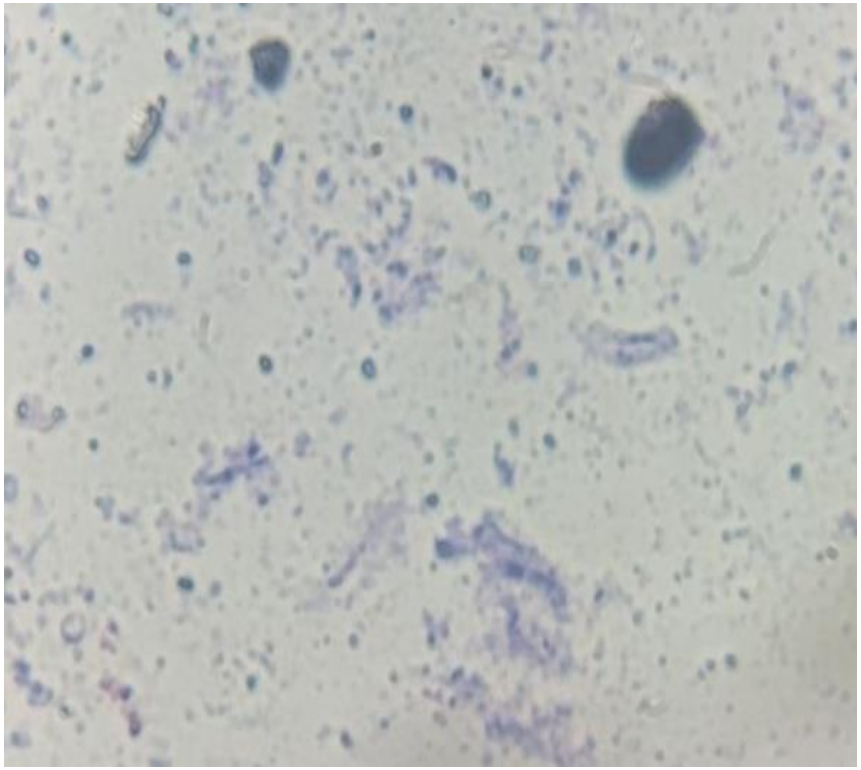




Tinción Gram y tinción de endosporas (Manual de prácticas del laboratorio de Microbiología general, 2012).

Resultado de prueba endosporas





Conclusiones

- El diseño y construcción del simulador de condiciones como presión y temperatura es muy favorable para evaluar el proceso de corrosión, con estos análisis a nivel de laboratorio, con seguridad se puede hacer un programa de tratamiento químico para las instalaciones de todo el campo de producción de petróleo y agua de formación.

- Es totalmente factible realizar el cultivo selectivo de bacterias sulfato reductoras en anaerobiosis y mediante observación microscópica se pudo confirmar la presencia de dichos microorganismos para posteriores análisis bioquímicos y de ADN, para así mejorar la eficiencia de los tratamientos aplicados en el agua.

- Es posible mencionar que, como no se encontró aun alguna bacteria sulfato reductora referenciada y descrita que concuerde con los datos arrojados por el análisis, es probable que exista un nuevo género de BSR presente en el agua de formación del campo Shushufindi.

Conclusiones

- Mediante el cálculo de producción de ácido sulfhídrico se puede mejorar el tratamiento químico aplicando algún producto que neutralice el agua y reduzca la acidez, para así desarrollar un programa de control de corrosión por H_2S necesariamente con un biocida ya que el ácido es producido por las BSR.
- El inhibidor de corrosión a base de alkyl piridina, se disminuyó la velocidad de corrosión a 13,8 mpy con una dosis de 200 ppm demostrando así que, en este inhibidor dentro del sistema utilizado bajo los MPY en comparación con el anterior, en el proceso no se dosificó biocida. Lo cual nos dice también que este inhibidor de corrosión, es mejor para formar un film o película protectora en las paredes de la tubería.
- Con el inhibidor de corrosión a base de imidazolina dosificado solamente, se obtuvieron datos de velocidad de corrosión entre 35 y 46 mpy, son niveles muy altos de corrosión, es decir que no solo se debe tener en cuenta la dosificación del inhibidor sino también las condiciones operacionales de los equipos ya que se han conseguido en otros estudios buenos resultados y una baja velocidad de corrosión con dosis más bajas.

Conclusiones

- Se confirma que la aplicación del producto químico biocida a base de THPS también va a ser muy favorable al control de biocorrosión y mantenimiento preventivo en cualquier campo petrolero, que presente dicho tipo de bacterias, con lo cual esto podría representar un ahorro económico en cuanto a costos de mantenimiento.

- Los datos obtenidos del análisis estadístico y en cuanto a la línea de tendencia y obtención de la ecuación que se acerca al comportamiento de 2 de los 3 productos químicos utilizados en esta investigación y con un coeficiente de correlación mayor a 0.95, nos permitirá predecir datos de velocidad de corrosión muy cercanos a la realidad y con un error mínimo, esto hace que sea de mucho provecho para un analista ya que se ahorraría tiempo y recursos de la empresa que requiera este tipo de análisis.

Recomendaciones

- Agregar más variables de operación y sistemas de control al equipo de simulación.
- Si el cupón es recuperado es necesario realizar una limpieza previa a iniciar la prueba ya que así se obtendrán datos con menos variación y se reducirá el error.
- Se recomienda incrementar el tiempo de duración de las pruebas.

- Realizar al menos 3 pruebas de velocidad de corrosión por cada dosis de químico aplicado.
- Se debe tener en cuenta que el equipo no presente fugas ni daños para no perder agua.
- Se recomienda realizar un conteo bacteriano para mejorar el análisis y actuar de mejor manera.

- Realizar pruebas de ADN al cultvo de bacterias aislado.
- .Por último, la realización de análisis de acidez total en cuanto a la presencia de ácidos carboxílicos, nos dará mejor información técnica para optimizar la dosificación del inhibidor de corrosión, del biocida y de otros productos químicos, que se usan en el control de la corrosión y bacteriológico de un campo de petróleo.

Bibliografía

- Abdou, M., Carnegie, A., Mathews, S. G., Mccarthy, K., O'Keefe, M., Raghuraman, B., … Xian, C. (2010). Operators usually consider formation water an undesirable byproduct of hydrocarbon. *Ofr*, *Spring*, 24–35.
- Biedma, D. F., Corbett, C., Marín, G. A., Navarre, P. R., Zaidiza, R., Miguel, L., & Neira, S. (2015). Shushufindi : El renacimiento de un gigante, 46–62.
- Cai, M., Wang, L., Cai, H., Li, Y., Wang, Y. N., Tang, Y. Q., & Wu, X. L. (2011). Salinarimonas ramus sp. nov. and Tessaracoccus oleiagri sp. nov., isolated from a crude oil-contaminated saline soil. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, *61*(8), 1767–1775. https://doi.org/10.1099/ijs.0.025932-0
- Castro, H. F., Williams, N. H., & Ogram, A. (2000). Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Ecology*, *31*(1), 1–9. https://doi.org/10.1016/S0168-6496(99)00071-9
- Figeroa de Gil, Y., Bonilla, J., & Morales, J. (2001). Evaluación de inhibidores de corrosión bacteriana (BSR) en las aguas de formación asociadas a los cru- dos de pdvsa distrito maturin. *Revista Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales*, *21*(1), 46–49.
- Figueroa de Gil, Y., Bruzual, Y., López, G., C, R., J, P., & N, B. (2012). Evaluación de la eficiencia de biocida como inhibidor de la corrosión inducida por microorganismos. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, *V*, S5: 8-11.

Bibliografía

- Figueroa De Gil, Y., Camero, S., Prin, J. L., & Réquiz, R. (2008). Evaluación De La Corrosión Inducida Por Bacteria Sulfato Reductora En Un Acero Inoxidable 316L. *Revista Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales*, *28*(1), 60–72.
- Gutierrez, A. V., Terrazas, L. E., & Álvarez, M. T. (2009). Cultivo a escala de laboratorio de baceterias sulfato reductoras acidófilas y su aplicación en procesos de biorremediación utilizadas para la precipitación de metales pesados. *Biofarbo*, *17*(1), 1–8.
- Steinsbu, B. O., Thorseth, I. H., Nakagawa, S., Inagaki, F., Lever, M. A., Engelen, B., … Pedersen, R. B. (2010). Archaeoglobus sulfaticallidus sp. nov., a thermophilic and facultatively lithoautotrophic sulfate-reducer isolated from black rust exposed to hot ridge flank crustal fluids. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, *60*(12), 2745–2752. https://doi.org/10.1099/ijs.0.016105-0
- Zapata, I., & Romero, J. (2005). Biocorrosión en instalaciones petroleras. *Ciatec Programa De Ingeniería Molecular*, *III*, 1–4.

FIN DE LA PRESENTACIÓN

GRACIAS POR SU ATENCIÓN

Resultado de las pruebas de velocidad de corrosión

REPORTE DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN										
PRODUCTO	CONCENTRACION (ppm)	# CUPON	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	PERDIDA DE PESO (g)	DENSIDAD DEL ACERO (g/cm^3)	ÁREA DEL CUPON (in^2)	TIEMPO (días)	CONSTANTE	MPY
ND	0	10632	10.9490	10.9031	0.0459	7.87	1.5	2.1	22273	41.2
SECUESTRADOR DE OXIGENO	42	10631	11.0739	11.0483	0.0256	7.87	1.5	2.1	22273	23
SECUESTRADOR DE OXIGENO	42	10633	11.2692	11.2429	0.0263	7.87	1.5	2.1	22273	23.6
INHIBIDOR 1	30	10633	11.2435	11.2024	0.0411	7.87	1.5	2.1	22273	36.9
INHIBIDOR 1	30	10631	11.0024	10.9508	0.0516	7.87	1.5	2.1	22273	46.4
INHIBIDOR 1	50	10631	11.0471	11.0047	0.0424	7.87	1.5	2.1	22273	38.1
INHIBIDOR 1	50	10632	10.9012	10.8512	0.0500	7.87	1.5	2.1	22273	44.9
INHIBIDOR 1	50	10633	11.2435	11.2024	0.0411	7.87	1.5	2.1	22273	36.9
INHIBIDOR 1	100	10631	10.9468	10.8966	0.0502	7.87	1.5	2.1	22273	45.1
INHIBIDOR 1	100	10632	10.8457	10.7945	0.0512	7.87	1.5	2.1	22273	46
INHIBIDOR2	30	10633	11.1532	11.0973	0.0559	7.87	1.5	2.1	22273	50.2
INHIBIDOR 2	30	10632	10.7867	10.7482	0.0385	7.87	1.5	2.1	22273	34.6
INHIBIDOR 2	50	10631	10.8899	10.8519	0.0380	7.87	1.5	2.1	22273	34.1
INHIBIDOR 2	50	10632	11.0948	11.0566	0.0382	7.87	1.5	2.1	22273	34.3
INHIBIDOR 2	100	10631	10.7455	10.7157	0.0298	7.87	1.5	2.1	22273	26.8
INHIBIDOR 2	100	10633	10.8455	10.8160	0.0295	7.87	1.5	2.1	22273	26.5
INHIBIDOR 2	200	10632	11.0565	11.036	0.0205	7.87	1.5	2.1	22273	18.4
INHIBIDOR 2	200	10632	10.706	10.6906	0.0154	7.87	1.5	2.1	22273	13.8
INHIBIDOR 2 + BIOCIDA	200	10633	11.0341	11.0086	0.0255	7.87	1.5	2.1	22273	22.9
INHIBIDOR 2 + BIOCIDA	200	10631	10.8088	10.7884	0.0204	7.87	1.5	2.1	22273	18.3
INHIBIDOR 2 + BIOCIDA	300	10632	10.6722	10.6618	0.0104	7.87	1.5	2.1	22273	9.34
INHIBIDOR 2 + BIOCIDA	300	10633	11.0086	10.9989	0.0097	7.87	1.5	2.1	22273	8.71
INHIBIDOR 2 + BIOCIDA	600	10631	10.7884	10.7849	0.0035	7.87	1.5	2.1	22273	3.14
INHIBIDOR 2 + BIOCIDA	600	10632	10.6618	10.6578	0.0040	7.87	1.5	2.1	22273	3.59