EVALUACIÓN DE CAÑERÍAS DE TRANSPORTE DE AGUA TRATADA EN UNA PLANTA CELULÓSICA. I: PREDICCIÓN DE TIEMPOS DE FALLA

Ruiz, E. R. / Ensisa, N. O. / Schwiderke, E. E. / Stampella, R. S. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - U.Na.M. Félix de Azara Nº 1552 - Posadas - Misiones - (3300) Telefax: 03752- 425414.

EVALUATION OF TREATED WATERS TRANSPORT PIPES IN A PULP AND PAPER FACTORY. I: LIFE TIME PREDICTION

In this, the first part of a two part series, the probable time of failure of steel pipes of 12, 18 y 30" diameters that handle treated waters in a pulp and paper factory are the main topics of the present work. Firstly, the kind of corrosion attack is determined: it starts as pitting corrosion, sensitive to $SO_4^{=}$ ion and it is followed by crevice corrosion. For the life prediction a statistics method of extreme value distribution, the doubly exponential distribution or, more especifically, Gumbel's method was used. 12" pipes are the one with higher durability, much higher, than those of 18" and 30" pipes.

KEY WORDS: steel pipes, treated waters, pitting corrosion, crevice corrosion, extreme value distribution, life time.

En ésta, la primera parte de una serie de dos, se calculan los tiempos probables de falla de cañerías de acero de 12", 18" y 30" de diámetro, que transportan agua tratada en una planta de pasta celulósica. Se logra, primero, definir el tipo de ataque corrosivo: comienza como picado, sensible al ion SO₄⁼, y se extiende como corrosión en rendijas. Se predice, luego, el tiempo de vida útil de las cañerías aplicando un método estadístico de distribución de valores extremos, el método de distribución doble exponencial, más específicamente la distribución de Gumbel. Las cañerías de 12" presentan una vida útil mucho mayor que las cañerías de 18" y 30".

PALABRAS CLAVES: cañerías de acero, agua tratada, corrosión por picado, corrosión en rendijas, distribución de valores extremos, vida útil.

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

Se sabe que las aguas tratadas contienen gases y sales disueltas que influyen sobre sus propiedades corrosivas frente al acero [1, 2]. El pH de las aguas tratadas suele estar entre 6 y 8,5, intervalo dentro del cual el proceso catódico normal es la reducción del O_2 : $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-=2OH^-$. De aquí que el contenido en oxígeno sea, probablemente, el factor más importante respecto de la corrosión.

Debido a la limitada solubilidad del O_2 en agua, la reacción catódica en muchos casos se encuentra controlada por la difusión de este gas. Cuando en la superficie del metal existen áreas con diferente aporte de O_2 , se originan pilas de aereación diferencial, haciendo que las zonas más oxigenadas actúen como cátodos. Las diferencias en la concentración de O_2 pueden ser motivadas por la presencia de sedimentos, productos de corrosión, incrustaciones, resquicios, etc. Estos dan origen a corrosión localizada.

Con el aumento de la velocidad de circulación del agua se incrementa tanto el aporte de oxígeno como su facilidad de llegada a la superficie metálica ya que disminuye el espesor de la capa difusional esperándose una corrosión de tipo más uniforme. Si la velocidad es suficientemente elevada y están presentes posibles capas protectoras y/o de productos de corrosión, el agua es capaz de arrastrarlas, quedando estas zonas en contacto directo con el medio y favoreciendo otro ataque de tipo localizado: la erosión-corrosión.

Cuando existe corrosión por picado la vida útil de una cañería está íntimamente ligada al tiempo en que el primer *pit* alcance a perforar la pared del tubo. Esta perforación deberá ser reparada. De ahí que se precise una herramienta que permita predecir los tiempos de aparición de los *pits*.

Se hicieron estudios empíricos sobre el proceso de picado. Un trabajo pionero fue el de Scott en 1933, quien descubrió que la profundidad de los *pits* seguía una distribución asimétrica [3]. Azis, en 1956, encontró que la distribución de Gumbel podía ser usada para muestras con *pits* [4]. La aparición de nuevos *pits* y el crecimiento de los mismos siguen leyes probabilísticas una vez superadas las condiciones ambientales requeridas [5]. Fundamentos teóricos sobre formación y propagación de *pits* fueron realizados por McDonald y Urquidi [6, 7]. La primera aplicación importante desde el punto de vista ingenieril fue de Finley y Toncre [8], quienes utilizaron la técnica de análisis estadístico de valores extremos para predecir el tiempo a la primera fuga en un sistema de cañerías sumergidas en el lago Maracaibo [8, 9]. Un estudio muy interesante de conceptos sobre predicción de vida útil de materiales utilizados en procesos industriales fue editado por Kowaka [10]. Provan y Rodríguez [12] realizaron un importante estudio de la corrosión por picado utilizando el desarrollo de Markov, y además desarrollaron un sistema de control de fallas para estimar la confiabilidad de estructuras.

El objetivo del presente trabajo fue predecir el tiempo en que ocurrirá la primera falla en cada cañería de transporte de agua tratada, y para ello se hizo uso de la técnica de análisis de probabilidad de Gumbel que representa una distribución doblemente exponencial de valores máximos, y más específicamente el método MVLUE (estimador lineal de mínima varianza) [10]. Para cumplir con esta finalidad se necesitó analizar, primeramente, el proceso de corrosión desde un punto de vista electroquímico.

PARTE EXPERIMENTAL

La Tabla 1 muestra los datos más relevantes de los análisis químicos de rutina correspondientes al agua que transporta el sistema de cañerías.

Se cortaron muestras de cañerías del sistema de distribución de agua, las que están constituidas en acero SAE 1020 (Fe, 0,20% C, 0,15 – 0,30% Si, 0,40 – 0,70% Mn, <0,045% S y <0,04% P). Se realizaron: inspecciones visuales, análisis químicos, ensayos electroquímicos y el análisis estadístico. Para los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo curvas de polarización de acuerdo con normas ASTM [11]. Los electrodos, provenientes de las muestras de Planta, poseían un área de 1 cm2. Las curvas de polarización, las que se cumplimentaron con curvas de potencial vs. tiempo, se realizaron con burbujeo de N_{2} , burbujeo de aire, con agitación sin burbujeo, y sin agitación ni burbujeo. Donde así se consigne, los electrodos fueron previamente precatodizados durante 10 minutos a E = -1.600 mV NHE.

Para el análisis estadístico, el primer paso consistió en seleccionar áreas unitarias o celdas, con posiciones al azar en las que se debió medir la profundidad del *pit* de mayor penetración. El área de cada celda fue lo suficientemente grande como para contener al *pit* de mayor diámetro. De esta

Tabla 1: Datos de Planta					
Dureza del agua	20.1 a 28.1	promedio 23.5 mg/l CaCO $_{_3}$			
PH	7.6 a 8.2	promedio 7.95			
Temperatura	25 a 30°C				
CI-	2.6 a 5	promedio 4.2 ppm			
Cl ₂	0.6 a 1.4	promedio 0.95 ppm			
SO ₄ =	4.5 a 9.9	promedio 7.5 ppm			
Alcalinidad total	16.0 a 21.1	promedio 19.0 ppm			
Fe total	0.04 a 1	promedio 0.06 ppm			
Fe++/Fe+++	3/2				
Sílice SiO ₂	11.6 a 12.8	promedio 12 ppm			
Tasa de corrosión (por métodos de pérdida de peso)	3 a 13	promedio 7 mpy			

manera se fijó la medida de la celda unitaria en 4 cm x 4 cm, y de ahí su superficie:

s = Superficie de la celda = 16 cm²

El sistema está formado por cañerías de tres diámetros diferentes: 12, 18 y 30 pulgadas. Por lo tanto, el paso siguiente es calcular la cantidad mínima de celdas a medir, por cañería, para lograr que las medidas tengan valor estadístico [13]. Para ello se hace uso de la fórmula:

$$n:\frac{?^{2}}{\frac{D^{2}}{z^{2}}?\frac{?^{2}}{T}}$$
(1)

donde:

n: número mínimo de celdas a medir por cañería; *?:* estimación de la desviación estándar respecto a la medida de profundidad;

D: tolerancia (en tanto por uno) de la precisión en profundidad: precisión para medir la profundidad / valor máximo de la profundidad;

z: cantidad de desviaciones estándar correspondiente a la precisión con la que se desea trabajar; *T*: población de la cañería, es decir, el número de celdas que habría si toda la cañería estuviese dividida en celdas: S_c/s : superficie de la cañería / superficie de la celda. La distribución de valores extremos de este conjunto de datos ajustó correctamente al modelo de distribución de Gumbel. Las líneas se podrían haber ajustado con el método de mínimos cuadrados pero se empleó uno más avanzado, ya nombrado, el método MVLUE.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inspección visual

Se observa, en primera instancia, una superficie irregular. En todas las muestras, los productos de oxidación se encuentran formando capas superpuestas. Desde el exterior y hacia el metal se observan capas marrón y naranja de poco espesor donde el material es suelto. Una capa gris metálico que es compacta y de mayor espesor que las anteriores, y después una negra, que es la más abundante y el material es suelto, a veces con oquedad en su parte central. Las capas marrón y naranja probablemente estén en su mayor parte compuestas por óxidos férricos, mientras que las capas gris y negra por magnetita. Resumiendo, las observaciones correspondieron a los típicos estados de oxidación del hierro. La zona de contacto pared-productos de corrosión tiene una estructura irregular, lo cual sugiere que la corrosión no es uniforme.



FIGURA 1: Potenciales de corrosión versus tiempo

Análisis químicos

Se llevaron a cabo para indicar la presencia de sulfuros en los productos de corrosión. Dieron resultados lo suficientemente bajos como para descartar la acción microbiológica como proceso significativo.

Ensayos electroquímicos

Las curvas de polarización realizadas con el agua de planta en condiciones de aereación muestran resultados ligeramente diferentes. Si se analizan, por ejemplo, una con burbujeo de aire y otra con agitación sin burbujeo (no mostradas aquí) se aprecia que ambas curvas tienen comportamientos similares, siendo los potenciales de corrosión, E_{corr} , -0,047V y -0,006V respectivamente, y la densidad de corriente de corrosión, i_{corr}, aproximadamente, 1,0 ? A/cm² en ambas experiencias.

En la Figura 1 se muestran medidas de potenciales de circuito abierto *vs.* tiempo en diferentes condiciones de precatodización y de aereación.

Las curvas 1 (sin precatodizado, expuesto a la atmósfera y sin agitación) y 3 (con pre-catodizado y burbujeo de aire) mostraron respuestas similares. Ambas partieron de potenciales entre -0,1V y -0,3V, estabilizándose entre -0,4V y -0,5V. La curva 2 (con precatodizado, expuesto a la atmósfera y con agitación) presentó en cambio un lento decrecimiento desde -0,2V a -0,25V que, luego de tiempos más prolongados, probablemente alcanzarían un E_{corr} con valores similares a las curvas anteriores. Los potenciales más elevados se deben a que el agitado produce una mayor oxigenación del sistema. Podría inferirse que el burbujeo en solución no es tan eficiente como la agitación para proveer de oxígeno al electrodo. El salto hacia valores más catódicos que se observa a las 40 horas fue porque se interrumpió intencionalmente

la agitación. Al devolver la agitación al sistema, el potencial recuperó su valor anterior.

Todos estos resultados comprueban la conocida influencia del O_2 en la corrosión de cañerías de acero [1, 2].

Observaciones ópticas de los electrodos usados en las experiencias de la Figura 1 mostraron a éstos parcialmente cubiertos por manchas de productos de la corrosión. En cada mancha sobresalían uno o más montículos del mismo material. La eliminación de estos productos mostró la presencia de *pits* debajo de cada montículo y un ataque corrosivo irregular, tipo *crevice*, localizado debajo de las manchas. Observaciones morfológicas más detalladas de la capa de productos de corrosión mostraron una gran similitud con lo que, en otra escala, se describió en la inspección visual de las muestras de Planta.

Después de finalizar la curva 1 (Figura 1), al cabo de 68 horas de inmersión, se realizó una curva de polarización. El E_{corr} ? -0,455V es similar al obtenido en una medida de polarización llevada a cabo con burbujeo de N₂ (no expuestas en este trabajo). Esto significa que el electrodo, al estar totalmente cubierto de óxido, se comporta como en ausencia de O₂, de lo que se concluye que la velocidad inicial de corrosión no se mantiene sino que disminuye marcadamente con el transcurso del tiempo.

La bibliografía específica supone que el ataque localizado es, principalmente, debido a la acción de los cloruros. Sin embargo la agresividad del medio probado resulta exagerada para la concentración de cloruros presentes (?4,2 ppm). Se decidió entonces probar la acción combinada de cloruros con sulfatos, presentes estos en concentración de 7,5 ppm aproximadamente. Se tomó agua destilada y se le agregó Cl⁻ y SO₄⁼ en distin-



FIGURA 2: Curvas de polarización con diferentes concentraciones de Cl- y SO4

tas concentraciones para analizar el efecto de estos iones sobre el picado. La Figura 2 muestra las curvas de polarización de las experiencias más relevantes. La primera y tercera curva corresponden a una concentración de Cl⁻ y SO₄⁼ similar a la del agua de planta (4 y 7,5 ppm respectivamente), mientras que la segunda corresponde a una mezcla de ambos iones a las mismas concentraciones. Las curvas con SO₄⁼ muestran histéresis en la zona de picado en contraste con la curva 1 en donde no se observó este fenómeno.

Observaciones ópticas de los electrodos después de las experiencias mostraron lo siguiente: curva 1: electrodos libres de óxidos y de picado; curvas 2 y 3: electrodos parcialmente recubiertos de óxidos que una vez eliminados mostraron signos de picado y de *crevice*. En definitiva, tanto las curvas de polarización como las observaciones ópticas prueban que el verdadero agente picante es, cuando la concentración de cloruro es menor o igual que 4 ppm, el ion SO₄⁼.

A partir de los ensayos electroquímicos se puede concluir que el proceso de corrosión se inicia como picado y se propaga como *crevice*. Sobre la superficie original, se forman *pits* que se van cubriendo con montículos de productos de corrosión. A medida que el espesor de óxidos sobre el *pit* va creciendo, la velocidad de picado disminuye. Paralelamente, debajo de la capa de óxido, se va desarrollando un fenómeno de *crevice* que finalmente abarca a toda la superficie y lentamente va creciendo en profundidad. Se pudo observar, además, que el fenómeno de picado se debe a la presencia del $SO_4^{=}$. En contraste con lo que ocurre en otros sistemas, el ion Cl⁻ no ejerce una participación significativa sobre el proceso de picado, quizás debido a la baja concentración presente en el sistema bajo estudio.

Análisis estadístico

Utilizando la ecuación (1) se determinan las magnitudes de la Tabla 2. Se trabajó con los siguientes valores:

?: se supone 0.6 mm (valor que se comprueba más adelante en este trabajo), lo que implica un n=41.33;

D: hubo consenso del personal de Planta con respecto a que la tolerancia *D* sea de un 28% para los diferentes diámetros. Así, pesando el valor obtenido para la cañería de 18", donde el número mínimo de celdas a medir fue de 41.33, se tomó 50 como número de celdas a analizar;

z: en este trabajo se usó una precisión de tres desviaciones estándar [10];

Tabla 2: Número mínimo de celdas por cañería							
Cañería	<i>d</i> mm	$S_c m^2$	Т	n	n _c		
12"	10,31	35	21875	41,33	50		
18"	14,27	495	309375	41,33	50		
30"	12,70	314	196250	41,33	50		

 n_c : cantidad de celdas que efectivamente se usaron en la práctica por cada una de las cañerías; d: espesor nominal del tubo en mm;

e: espesor mínimo de la celda en mm;

x: profundidad máxima de ataque en la celda, en mm: d-e.

Cuando la distribución de probabilidad de la variable aleatoria x sigue la distribución doble exponencial de valores máximos, la función de distribución acumulativa que corresponde, $F_I(x)$, está dada por

$$F_1?x?? \exp ?? e^{??x???a}$$
 (2)

?: parámetro de locación.

?: parámetro de escala.

En este caso la variable normalizada se define por

$$y ? ?x ? ??/?$$
 (3)

y de ahí que:

$$F_{I}^{2}y^{2}? \exp^{2} e^{2y}?$$
 (4)

Conociendo las profundidades x de los *pits* más profundos en cada celda se hace una escala en orden creciente de profundidades de 1 a n_c, una por cada cañería, para calcular la función distribución.

$$F_{I}?y??i/?n_{c}?1?$$
 (5)

i: es el número de orden del *pit* en la escala.

El valor estimado de *x* para la distribución de Gumbel de acuerdo con el método MVLUE es:

$$x_m ? ? ? ? ? y$$
 (6)

Para este caso el tipo de distribución utilizada fue la correcta, lo que se evidencia en el excelente ajuste mostrado en las Figuras 3, 4 y 5, correspondientes a la probabilidad acumulativa expresada en términos de y respecto a la profundidad máxima de *pit*, *x*. Conociendo el valor de *T*, se puede calcular $F_t(y)$ usando la ecuación

$$F_1?y?? 1? \frac{1}{T}$$
 (7)

sustituyendo este valor en

$$y ? ? 1n?? 1nF_{I}?y??$$
(8)

permite calcular así la profundidad máxima de *pit* utilizando la ecuación (6).

Haciendo uso de la Tabla de Coeficientes Estándar MVLUE se pueden determinar

$$V_{x_{m}}? [A!N,n!y^{2}? B!N,n!y? C!N,n!]?^{2}$$
(9)

 V_{x_m} : varianza de la profundidad máxima estimada de *pit*.

A(N,n), B(N,n), C(N,n), $a_{i(N,n)}$ y $b_{i(N,n)}$: son los llamados coeficientes MVLUE. Estos coeficientes, hasta N = 23, se extrajeron de tablas [10] tal que cuando los valores de x se distribuyen según una función doble exponencial, se ordenan de mayor a menor de manera tal que los valores para el parámetro de locación y el parámetro de escala estén dados por:

? ?
$$? ? a_{i?N,n?} x_i$$
 y ? ? $? ? b_{i?N,n?} x_i$



FIGURA 3: Cañería de 12"







FIGURA 4: Cañería de 18"

respectivamente y la varianza por la ecuación (9) siendo

$$?_{x_m}? \mathcal{V}_{x_m} \mathcal{V}_2 \tag{10}$$

 r_{x_m} : desviación estándar de la profundidad máxima estimada de *pit*.

Se considera seguro aceptar un valor límite superior de tres sigmas [10].

$$x_m^* ? x_m ? 3?_{x_m}$$
 (11)

Una vez conocidos los valores extremos de profundidades, el paso siguiente es calcular la velocidad de crecimiento de estos valores para poder predecir el tiempo en que se producirá la primera falla. El procedimiento más correcto sería hacer un seguimiento de los valores extremos durante varios años y encontrar la función que describa este crecimiento. Lamentablemente en este trabajo solamente se contó con un conjunto de datos para un solo tiempo de medida.

FIGURA 5: Cañería de 30

Para poder predecir la vida residual en el caso presente y asegurar la estimación respecto a la seguridad, se toma la ley de potencia [10] para representar la cinética de corrosión.

$$x ? a_0 ? k ! t ? t_i !^p$$
 (12)

x: profundidad máxima del *pit*, variable aleatoria.

Sustituyendo con $a_0 = 0$ y $t_i = 0$ y suponiendo x=x^{*}_m a t= t^{*}, queda

$$x_m^* ? k t^* t^*$$
 (13)

El tiempo de vida de la cañería se define como el período al que x iguala al espesor de la pared.

$$d? k t^{0} t^{0} t^{p}$$
(14)

de (13) y (14) se tiene

$$t^0$$
 ? $d / x_m^* t$

p: está en el rango 0.3-0.5, en sistemas que se pican. En este caso se toma n = 0.5 para ubicarse del lado de la seguridad;

Tabla 3: Resumen de resultados									
Diámetro	?	?	F, (y)	У	x _m mm	Vx _m	? x _m mm	x*mm	t ⁰ años
12"	0.1316	1.3962	0.99995	9.993	2.7113	0.07599	0.27566	3.5383	93.50
18"	0.2490	5.33606	0.99999	12.642	8.484	0.42699	0.65345	10.443	20.53
30"	0.2240	5.05197	0.99999	12.187	7.782	7.78206	0.56711	9.483	19.73

Tabla 4: Verificación del valor de ?						
D	n	n _c	?	n (recalculado)		
12"	41,33	50	0,27566	8,7		
18"	41,33	50	0,65345	48,9		
30"	41,33	50	0,56711	36,9		

*t**: tiempo de funcionamiento de la planta: 11 años.

LCS t^{0} se evaluaron para una probabilidad del 99%.

Se verificó el valor de ? y por ende del n_c seleccionado lo que implicó volver a calcular n: Tabla 4.

CONCLUSIONES

• El proceso de corrosión se inicia como picado y se propaga como *crevice*.

• El fenómeno de picado se debe a la concentración salina del medio, fundamentalmente la del $SO_A^{=}$.

• La cañería de 12" no fallará en los próximos 93 años.

• La cañería de 18" no fallará en los próximos 20 años.

• La cañería de 30" no fallará en los próximos 19 años. «

REFERENCIAS

 FONTANA, M. G.; GREENE, N. D., Corrosion Engineering. McGraw Hill, New York. 1967.
 UHLIG, H. H., Corrosion Handbook. Wiley. 1976.

3. SCOTT, G. N., API Committee on Corrosion of Pipe Lines. API Bulletin. 1933.

4. AZIZ, P. M., Corrosion, 12, p. 495t. 1956.

5. GRABIELLI, C.; HUET, F.; KEDDAM, M.;

OLTRA, R., Corrosion, 46-4, p. 266. 1990.

6. MACDONALD, D. D.; URQUIDI-MACDONALD, M.,

Corrosion, 48-5, p. 354. 1992.

7. ENGELHARDT, G.; MACDONALD, D. D.,

Corrosion, 54-6, p. 469. 1998.

8. FINLEY, H. F.; TONCRE, A. C., *Materials Protection*, 3-9, p. 29. 1964.

9. FINLEY, H. F., *Corrosion*, 23, p. 83. 1967.
 10. KOWAKA, M., *Introduction to Life*

Prediction of Industrial Plant Materials.

Allerton Press, New York. 1994. 11. ANNUAL BOOK OF A.S.T.M. STANDARDS, Vol. 03.02, Wear and Erosion; Metal

Corrosion. 1987.

12. PROVAN, J. W.; RODRÍGUEZ, E. S., **III.**

Corrosion, 45-3, p. 178. 1989.

13. HAMBURG, M., *Statistical Analysis for Decision Making*. Hartcourt Brace

Jovanovich, Publishers, San Diego. 1987.