

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN INTERNA GENERADA POR EL SISTEMA  
H<sub>2</sub>S – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O EN GASODUCTOS**

**Autor**

**Ing. JAN ENDER PRADILLA PINEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2012**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN INTERNA GENERADA POR EL SISTEMA  
H<sub>2</sub>S – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O EN GASODUCTOS**

**Autor**

**Ing. JAN ENDER PRADILLA PINEDA**

**Trabajo de investigación para optar por el título de  
Magíster en Ingeniería de Materiales**

**Director**

**M.Sc. CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2012**

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo a mi Esposa Johana e hijas Mariajosé y Valentina, que son el motor de mi vida y la motivación de ser cada día mejor. A mis padres, hermana y familia por su apoyo. Al profesor Custodio por su paciencia, a Darío por su apoyo, al GIC, CDT del GAS y COINOBRAS por su confianza y a todas las personas que de una u otra forma me ayudaron desinteresadamente y dedicaron un poco de su tiempo para que esta meta se pudiera cumplir. Simplemente GRACIAS!!!

## TABLA DE CONTENIDO

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN.....  | 14 |
| 1. MARCO TEÓRICO .....   | 16 |
| 1.1 CORROSIÓN POR GASES ÁCIDOS .....   | 16 |
| 1.2 CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub> .....  | 16 |
| 1.2.1 Reacciones básicas de la corrosión por CO <sub>2</sub> . .....             | 17 |
| 1.3 CORROSIÓN POR H <sub>2</sub> S.....  | 18 |
| 1.4 CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S .....                       | 19 |
| 1.5 FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S..... | 20 |
| 1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS <sup>[19,20]</sup> .....                            | 24 |
| 1.6.1 Resistencia a la Polarización lineal (RP) .....                            | 24 |
| 1.6.2 Técnica de extrapolación Tafel .....                                       | 25 |
| 1.6.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. (EIS).....                    | 27 |
| 2. METODOLOGÍA .....   | 30 |
| 2.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....   | 30 |
| 2.2 MATERIALES Y EQUIPOS .....   | 30 |
| 2.2.1 Acero de trabajo.....  | 30 |
| 2.2.2 Gases .....  | 32 |
| 2.2.3 Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR).....                                 | 32 |
| 2.2.3 Autoclave .....  | 33 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....                                     | 35 |
| 3.1 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO .....  | 35 |
| 3.1.1 Tafel y Resistencia a la Polarización Lineal - RPL .....                   | 35 |
| 3.1.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica – EIS .....                    | 42 |
| 3.2 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS .....  | 47 |
| 3.2.1 Efecto de la Presión .....   | 47 |
| 4. CONCLUSIONES .....  | 49 |
| 6. RECOMENDACIONES .....   | 50 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA.....   | 51 |
| ANEXOS.....  | 54 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Cálculo de $R_p$ a partir de la curva E vs i .....               | 25 |
| Figura 2. Ejemplo de Curvas de Tafel .....                                 | 26 |
| Figura 3. Diagrama de Nyquist .....  | 28 |
| Figura 4. Diagrama de Bode (Ángulo) .....                                  | 29 |
| Figura 5. Ejemplo de un circuito equivalente. ....                         | 29 |
| Figura 6. Circuito equivalente propuesto para el sistema en análisis. .... | 44 |

## LISTA DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Diseño de experimentos planteado. ....  | 30 |
| Tabla 2. Composición química del acero de trabajo.....   | 31 |
| Tabla 3. Dureza del acero de trabajo. ....   | 31 |
| Tabla 4. Composición de los gases utilizados en la investigación.....  | 32 |
| Tabla 5. Velocidad de Corrosión para cada una de las mezclas en análisis en el ECR a Temperatura ambiente. ....                  | 36 |
| Tabla 6. Velocidad de Corrosión para cada una de las mezclas en análisis en el ECR a 40 °C.....                                  | 37 |
| Tabla 7. Valores de cada uno de los elementos del circuito equivalente propuesto para cada una de la condiciones realizadas..... | 44 |
| Tabla 8. Velocidad de Corrosión para las condiciones trabajadas en los ensayos gravimétricos en autoclave, presión 600 psi.....  | 47 |

## LISTA DE FOTOS

|   |    |
|---|----|
| Foto 1. Microestructura del acero de trabajo. 200X.....   | 32 |
| Foto 2. Montaje utilizado para las pruebas de ECR. ....   | 33 |
| Foto 3. Autoclave y montaje realizado para las pruebas .....  | 34 |
| Foto 4. Cabezal rotatorio para las pruebas en el autoclave.....   | 34 |
| Foto 5. Microscopía de barrido electrónico a una probeta de ECR.....  | 40 |
| Foto 6. Productos de corrosión en los cupones luego de estar en el autoclave. a)<br>condición 1. b) Condición 2. .... | 48 |
| Foto 7. Picado observado en los cupones luego de estar en el autoclave. a) condición 1.<br>b) Condición 2. ....       | 48 |

## LISTA DE GRÁFICAS

|   |    |
|---|----|
| Gráfica 1. Curvas Tafel obtenidas a las diferentes condiciones de análisis.....   | 35 |
| Gráfica 2. Curvas RPL obtenidas a las diferentes condiciones de análisis.....   | 36 |
| Gráfica 3. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema en estudio.....   | 38 |
| Gráfica 4. Efecto del H <sub>2</sub> S sobre la velocidad de corrosión para el sistema en estudio.....  | 39 |
| Gráfica 5. Diagrama de Pareto y Gráfica de efectos principales para el sistema, Resultados Iniciales.....   | 41 |
| Gráfica 6. Diagrama de Pareto y Gráfica de efectos principales para el sistema, Optimizado. ....  | 41 |
| Gráfica 7. Diagramas de Nyquist a diferentes condiciones de análisis.....   | 43 |
| Gráfica 8. Diagramas de Bode a diferentes condiciones de análisis.. ....  | 43 |
| Gráfica 9. Variación de la capacitancia del depósito C <sub>pc</sub> a las diferentes condiciones de trabajo, para cada una de las mezclas en estudio. ....   | 45 |
| Gráfica 10. Variación de la Resistencia del poro R <sub>pc</sub> a las diferentes condiciones de trabajo, para cada una de las mezclas en estudio. ....   | 45 |
| Gráfica 11. Comparación de la variación de la velocidad de corrosión y de la Capacitancia del depósito C <sub>pc</sub> a las diferentes condiciones de trabajo, para cada una de las mezclas en estudio. .... | 46 |
| Gráfica 12. Comparación de la variación de la velocidad de corrosión y de la Resistencia del poro R <sub>pc</sub> a las diferentes condiciones de trabajo, para cada una de las mezclas en estudio.).....     | 46 |

## LISTA DE ANEXOS

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| Anexo A. Circuitos equivalentes ..... | 54 |
|---------------------------------------|----|

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN INTERNA GENERADA POR EL SISTEMA H<sub>2</sub>S – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O EN GASODUCTOS

**AUTOR:** PRADILLA P, Jan Ender \*\*

**PALABRAS CLAVE:** Corrosión, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Gasoductos, Técnicas electroquímicas.

**DESCRIPCIÓN:** El fuerte incremento de la producción de gas natural en el país ha estimulado la investigación y el desarrollo de una adecuada infraestructura para transportarlo desde los campos de extracción hasta las plantas de tratamiento, las tuberías están expuestas a daños ocasionados por diferentes factores como lo es la corrosión interna. Este proceso se logra mediante una red de tubería que requiere del más alto nivel de confiabilidad con el fin de garantizar una entrega del producto a los usuarios finales en las máximas condiciones de confiabilidad. Las investigaciones sobre el efecto de los gases H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> contenidos en el gas natural y su efecto en los aceros con los cuales están fabricadas las tuberías de transporte hasta ahora está iniciando en el país, es por esto que el objetivo de esta investigación es estudiar el efecto que tienen las bajas concentraciones de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> y condiciones de operación como temperatura, presión y velocidad del fluido en un acero 1020, material similar al de fabricación de las tuberías de transporte de gas.

En este estudio se comprobó como el aumento en la concentración de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, así como, el aumento de la presión y de la temperatura aumentan la velocidad de corrosión y que un aumento en la velocidad del fluido conlleva a que la superficie del metal sea más susceptible a la corrosión localizada, fenómeno que puede llegar incluso hasta que se produzca una falla catastrófica del material, lo cual estaría asociado a evidentes riesgos para las personas, el medio ambiente y por supuesto los altos riesgos económicos y financieros.

---

\*\* UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, Facultad de Ingenierías Físico – Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Director del Proyecto: M.Sc. Custodio Vásquez

## SUMMARY

**TITLE:** ASSESSMENT OF INTERNAL CORROSION CAUSED BY THE SYSTEM H<sub>2</sub>S - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O IN GAS PIPELINES

**AUTHOR:** PRADILLA P, Jan Ender \*\*

**KEY WORDS:** Corrosion, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, pipelines, electrochemical techniques.

**DESCRIPTION:** The sharp increase in natural gas production in the country has stimulated research and development of adequate infrastructure for transport from the fields of extraction to treatment plants, the pipes are exposed to damage caused by different factors such as the internal corrosion. This process is accomplished through a network of piping that requires the highest level of reliability in order to ensure product delivery to end users in conditions of maximum reliability. Research on the effect of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> gases contained in natural gas and its effect on steels which are made to the pipelines now being launched in the country, which is why the objective of this research is to study the effect of low concentrations of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S and operating conditions as temperature, pressure and fluid velocity in a 1020 steel, material similar to manufacture the gas transmission pipelines.

In this study demonstrated as an increase in the concentration of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>, and the increased pressure and temperature increase rate of corrosion and that an increase in fluid velocity that leads to the metal surface is more susceptible to localized corrosion, a phenomenon that can occur even catastrophic failure of the material, which would be associated with obvious risks to people, environment and of course the high economic and financial risks.

---

\*\* *INDUSTRIAL UNIVERSITY OF SANTANDER, Physical - Chemical Engineering Faculty, School of Metallurgical Engineering and Materials Science, Project Director: M.Sc. Custodio Vasquez*

## INTRODUCCIÓN

El fuerte incremento de la producción de gas natural en el país ha estimulado el desarrollo de una adecuada infraestructura para transportarlo desde los campos de extracción hasta las plantas de tratamiento. Este proceso se logra mediante una red de tubería que requiere del más alto nivel de confiabilidad con el fin de garantizar una entrega del producto a los usuarios finales en las máximas condiciones de confiabilidad, se estima que la red de gasoductos del país está por encima de los 3,500 km.

Los daños en las tuberías son ocasionados algunas veces por atentados contra las líneas de transporte o por problemas con el producto transportado o con las tuberías. En este último caso las causas de falla se pueden deber a la antigüedad de los aceros, procedimientos antiguos de fabricación, puntos de revestimiento deteriorados, fallas en la protección catódica, transporte de diferentes productos por las tuberías lo que induciría a corrosión interna, etc. Para el caso de problemas con la corrosión, se hace necesario implementar técnicas de inspección, mantenimiento y control de la corrosión que como resultado planes de análisis de integridad que garanticen que las líneas de transporte puedan operar sin riesgo que algún tipo de falla pueda ocurrir, causando daños materiales, económicos, de contaminación ambiental y principalmente de pérdida de vidas. Algunos autores indican que la corrosión interna es el principal motivo de fallas en los ductos. Valoraciones recientes indican que alrededor del 50% de las fallas verificadas en los oleoductos ocurren por la corrosión interna contra el 15% debida a la corrosión externa, 10% correspondiente a atentados y 25% a otras causas.

Las secciones de tuberías de gas natural localizadas cerca de los campos de extracción y hasta el sitio de entrega para distribución, suelen ser mucho más susceptibles al deterioro y a la ocurrencia de fallas. Esta situación se debe a la alta concentración de agentes corrosivos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, calcio y tipos de cloruros que promueven el deterioro y afectan la integridad de las tuberías de acero, principalmente por fenómenos de corrosión – erosión y corrosión bajo esfuerzos (stress corrosión cracking SCC).

Además de los contaminantes mencionados, la usual presencia de agua salina en las corrientes de gas natural agravan aún más los procesos de corrosión. Variables tales como la velocidad de flujo, presión diseños, montajes de las tuberías, interactúan para

crear un efecto sinérgico de corrosión, erosión y SCC que adelgaza la tubería y promueve la nucleación y rápido crecimiento de grietas (debido a la acción combinada de esfuerzos y presencia de agentes contaminantes), lo cual, en su conjunto, amenaza seriamente la integridad de los sistemas de conducción de gas natural.

El objetivo de este estudio es estudiar el efecto que tienen las bajas concentraciones de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> y condiciones de operación como temperatura, presión y velocidad del fluido en un acero 1020, material similar al de fabricación de las tuberías de transporte de gas.

En este estudio se comprobó como el aumento en la concentración de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, así como, el aumento de la presión y de la temperatura aumentan la velocidad de corrosión y que un aumento en la velocidad del fluido conlleva a que la superficie del metal sea más susceptible a la corrosión localizada, fenómeno que puede llegar incluso hasta que se produzca una falla catastrófica del material, lo cual estaría asociado a evidentes riesgos para las personas, el medio ambiente y por supuesto los altos riesgos económicos y financieros.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 CORROSIÓN POR GASES ÁCIDOS

La corrosión tiene un muy importante impacto económico en la industria del petróleo, ya que anualmente se gastan miles de millones de dólares para estudiar, controlar o mitigar este fenómeno.

Los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en combinación con el agua son la principal causa de corrosión en la producción de gas y crudo<sup>6</sup>. La más predominante forma de corrosión encontrada en los campos de producción es la causada por el  $\text{CO}_2$ . El dióxido de carbono disuelto en las salmueras producidas es muy corrosivo para la tubería de acero de bajo carbono y para los equipos de proceso usados en esta industria. Los costos de control de corrosión son significativos y están principalmente relacionados con reemplazo de materiales y programas de control de corrosión.

Aproximadamente el 60% de las fallas en campos de petróleo están relacionados a la corrosión por  $\text{CO}_2$ , debido principalmente a un inadecuado conocimiento y capacidad predictiva, y a la pobre resistencia de los aceros y aleaciones de bajo carbono, a los cuales este fenómeno ataca<sup>7</sup>.

La corrosión interna causada por los fluidos producidos es el más costoso de los problemas de corrosión en la industria del gas y petróleo, debido a que los métodos de mitigación no pueden ser fácilmente mantenidos e inspeccionados. Por tal motivo, con la edad del campo, el control de la corrosión llega a ser más costosa.

### 1.2 CORROSIÓN POR $\text{CO}_2$

La corrosión por  $\text{CO}_2$  puede manifestarse como un desgaste general o ataque localizado. En la corrosión por  $\text{CO}_2$  es inusual encontrar corrosión uniforme que se extienda sobre grandes áreas.

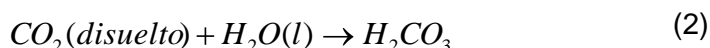
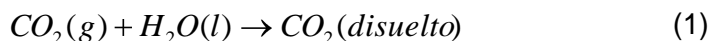
Entre las principales formas de corrosión por  $\text{CO}_2$  se encuentran ataques localizados como las picaduras, ataque tipo meseta y corrosión galvánica; es importante aclarar que la corrosión por rendijas aunque se presenta, no es muy común.

Las picaduras pueden ocurrir sobre el rango completo de temperaturas de operación, bajo condiciones de flujo moderado a estancado. Con el aumento de la temperatura y el aumento de la presión parcial del CO<sub>2</sub>, la susceptibilidad a la picadura se incrementa. Dependiendo de la composición de la aleación existe un rango de temperatura con susceptibilidad máxima para este tipo de ataque.

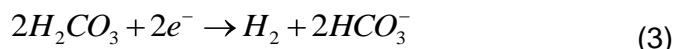
En las tuberías que transportan gas y petróleo es muy común encontrar corrosión localizada en las soldaduras, este es un problema complejo porque depende de muchos factores, tales como el ambiente, la metalurgia, la composición del acero y de la soldadura y particularmente de la geometría de la soldadura. Inicialmente, el ataque preferencial puede surgir de las diferencias galvánicas a través de la soldadura, originada por diferencias micro estructurales o de composición entre el metal de soldadura depositado, el acero base y la zona afectada por el calor.

### 1.2.1 Reacciones básicas de la corrosión por CO<sub>2</sub>.

El dióxido de carbono se disuelve en presencia de agua, formando ácido carbónico, el cual es corrosivo para el acero al carbono. Los siguientes son los pasos de la reacción con ácido carbónico:



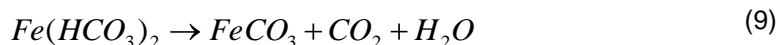
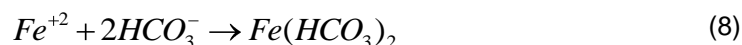
Varios mecanismos han sido propuestos para explicar la disolución del acero en presencia de soluciones acuosas con CO<sub>2</sub>. El principal proceso de corrosión puede ser resumido por tres reacciones catódicas y una reacción anódica<sup>6</sup>.



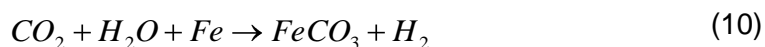
Debido a estos procesos, una capa de corrosión se forma sobre la superficie del acero. Las propiedades de esta capa y su influencia sobre la velocidad de corrosión son factores importantes

a considerar cuando se hacen estudios de corrosión de aceros en soluciones acuosas en presencia de  $\text{CO}_2$ <sup>6</sup>.

El carbonato de hierro  $\text{FeCO}_3$ , juega un papel importante en la formación de capas protectoras. Su formación puede ser explicada en las siguientes ecuaciones, porque por su baja solubilidad, precipita fuera de la solución ( $\text{pK}_{\text{sp}}=10.54$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>8</sup>.



La reacción global es:



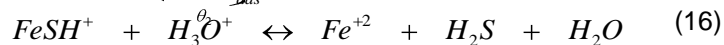
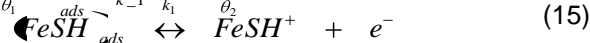
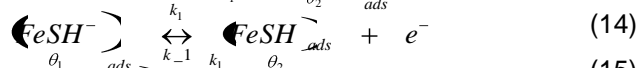
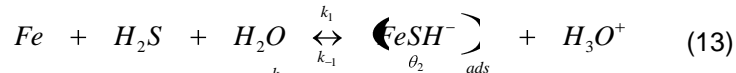
Debido a los sedimentos de productos de corrosión, como  $\text{FeCO}_3$ , una película se forma sobre la superficie del acero al carbono<sup>9</sup>. Los estudios de Videm y otros<sup>10</sup>, Crolet y otros<sup>11</sup>, Hausler y Stegmann<sup>12</sup> y Palacios y Shadley<sup>13</sup>, revelan que esta película sobre el acero al carbono, influye considerablemente sobre el comportamiento de la corrosión por dióxido de carbono sobre el acero. La capa de corrosión formada sobre el acero esta también compuesta de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), la cual es catódica con respecto a la ferrita en ambientes con  $\text{CO}_2$ , por lo que la ferrita se corroe.

La velocidad de corrosión dependerá principalmente de la capacidad protectora de la capa, y esta capacidad de protección de la capa formada, depende de la naturaleza de la aleación base (composición y microestructura) y de las propiedades del ambiente (temperatura, presión parcial de  $\text{CO}_2$ , pH, etc).

### 1.3 CORROSIÓN POR $\text{H}_2\text{S}$

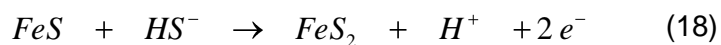
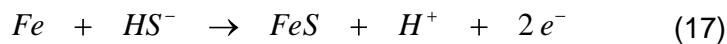
La corrosión del hierro y acero en soluciones que contienen sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ha sido estudiada extensivamente debido al efecto acelerador de la corrosión del  $\text{H}_2\text{S}$  en presencia de soluciones neutras y ácidas. Tales efectos de aceleración se atribuyen a la quimisorción y catálisis del  $\text{H}_2\text{S}$ . El proceso de corrosión generalmente está acompañado por la formación de una película de sulfuro, que es de gran importancia en la industria del petróleo y el gas<sup>20</sup>.

De acuerdo con Cheng y colaboradores<sup>20</sup> el mecanismo para el proceso de disolución del hierro en presencia de H<sub>2</sub>S es:



Donde  $\theta_1$  y  $\theta_2$  representan el grado de recubrimiento de la superficie de  $(\text{FeSH}^-)_{\text{ads}}$  y  $(\text{FeSH}^+)_{\text{ads}}$ , respectivamente. El recubrimiento total es  $\theta = \theta_1 + \theta_2$ .

Dependiendo del pH se pueden obtener productos del sulfuro formando una capa protectora sobre el acero.



**Películas de corrosión por H<sub>2</sub>S.** Hay muchas clases de sulfuros de hierro. Una forma amorfa de FeS y ocho formas cristalinas diferentes: mackinawita, pirrotita, pirita, marcasita, triolita, greigita, smitita y FeS cúbico. De estas formas cristalinas, solamente la pirita, marcasita y triolita existen en relación estequiométrica<sup>21</sup>.

El producto de corrosión que se obtiene en los sistemas con H<sub>2</sub>S es el sulfuro de hierro (FeS), éste durante su formación tiende a ubicarse preferencialmente en las regiones perlíticas y la corrosión o máximo deterioro se presenta en la zona ferrítica.

#### 1.4 CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S

La corrosión originada por la combinación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S en medios de producción de petróleo y gas, representa una de las más importantes áreas de la investigación en corrosión. Esto debido a la necesidad crítica de conocer la severidad de estos medios para permitir la utilización segura de los aceros. En los últimos cuarenta años los estudios que se han realizado sobre el tema se limitan a experimentos desarrollados en autoclaves estáticos y celdas de vidrio. Entre los avances que se han obtenido están: la identificación de

productos de corrosión y reacciones que los producen, influencia de la temperatura, el pH y la relación  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ .

La presencia simultánea de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en los fluidos de producción en la industria de los hidrocarburos, provoca la formación de un ambiente muy agresivo, el cual puede causar la corrosión severa del acero y su posterior falla. Ambas sustancias han demostrado en diversos experimentos, que pueden formar películas protectoras. Cuando el  $\text{H}_2\text{S}$  está presente en bajas concentraciones el sistema es dominado por el  $\text{CO}_2$ , sin embargo, se ha notado que la película de sulfuro de hierro ( $\text{FeS}$ ) interfiere con la formación de la capa de carbonato de hierro<sup>18</sup>.

Actualmente, existe un número limitado de estudios que tratan la corrosión en ambientes con  $\text{H}_2\text{S}$ , particularmente cuando se compara con la extensa literatura disponible de corrosión por  $\text{CO}_2$ . Los pocos estudios experimentales que han sido publicados son limitados a celdas de vidrio y autoclaves estáticos.

Investigaciones previas han mostrado que bajas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  (<30ppm) en una solución de agua saturada con  $\text{CO}_2$  puede acelerar la velocidad de corrosión. Se apreció que el efecto se desvanecía a mas altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  y altas temperaturas (>80°C)<sup>18,19</sup>. En un estudio también fue sugerido que el efecto del  $\text{H}_2\text{S}$  puede ser significativo en un rango de bajos pH (<5).

En general, las razones detrás del efecto que tiene el  $\text{H}_2\text{S}$  sobre la corrosión por  $\text{CO}_2$  no están enteramente entendidas.

## 1.5 FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN POR $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$

La corrosión por  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  está afectada por un número de factores que incluyen parámetros ambientales, metalúrgicos e hidrodinámicos. Entre los factores más importantes se encuentran la humedad, la presión parcial, la temperatura, contenido de oxígeno, el pH y la velocidad de flujo.

**Humedad.** Para que la corrosión por  $\text{CO}_2$  ocurra, debe estar presente el agua la cual debe humedecer la superficie del acero. La severidad del ataque de corrosión por  $\text{CO}_2$  es proporcional al tiempo durante el cual la superficie del acero está humedecida por la fase agua.

**Presión parcial.** La corrosión por CO<sub>2</sub> resulta de la reacción de la superficie del acero con el ácido carbónico, que se produce de la solución de CO<sub>2</sub> en una fase acuosa. La concentración de CO<sub>2</sub> en la fase acuosa, está directamente relacionada a la presión parcial del CO<sub>2</sub> en el gas, en equilibrio con la fase acuosa. Debido a esto, la velocidad de corrosión uniforme se incrementa con presiones parciales de CO<sub>2</sub> más altas, ya que el pH de la solución decrece y la velocidad de reducción del ácido carbónico se incrementa<sup>6,14</sup>.

Así, se estima que la velocidad de corrosión está basada en la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gas de la siguiente forma:

$$P_{CO_2} = P_{total} \times \text{fracción molar del } CO_2 \text{ en el gas} \quad (11)$$

Donde:

P<sub>CO<sub>2</sub></sub>: Presión parcial del CO<sub>2</sub>

P total : Presión total del gas.

Usando la presión parcial del CO<sub>2</sub> como una medida para predecir la corrosión, se han encontrado las siguientes relaciones:

- Una presión parcial por encima de 30 psi, generalmente indica corrosión.
- Una presión parcial entre 3 y 30 psi puede indicar corrosión.
- Una presión parcial por debajo de 3 psi generalmente es considerada no corrosiva.

Según el modelo propuesto por Anderko<sup>18</sup>, cuando se aumenta la presión de H<sub>2</sub>S aumenta la fracción de cobertura de la capa de FeS, sin embargo, al observar las velocidades de corrosión para elevadas presiones de H<sub>2</sub>S, estas aumentan, esto se debe a la reducción adicional que sufre el gas cuando esta disuelto en la solución.

La mackinawita tiende a formarse a bajas temperaturas y se va transformando a medida que las concentraciones y la temperatura varían hasta llegar a una fase más estable (pirrotita). En temperaturas por debajo de 60°C o por encima de 240°C, el H<sub>2</sub>S influye mucho en la corrosión previniendo la formación de una capa de carbonato estable, mas allá la capa de FeS llega a ser porosa e inestable, perdiendo su característica protectora<sup>18</sup>.

**Temperatura.** Como en la mayoría de las reacciones químicas, la velocidad de corrosión generalmente aumenta con la temperatura. A bajas temperaturas (menores a 60 °C), la velocidad de corrosión uniforme se incrementa con la temperatura, probablemente debido al incremento de la transferencia de masa y de las velocidades de transferencia de carga, y la conocida ecuación de De Waard y Millians<sup>15</sup> puede ser usada para calcular la velocidad de corrosión. Sin embargo, películas protectoras son formadas más fácilmente a altas temperaturas (más de 100 °C), en tales casos la velocidad de corrosión alcanza un máximo a una temperatura dada y luego decrece. Esta temperatura depende de la velocidad de flujo, de la presión parcial de CO<sub>2</sub> y de otros factores<sup>6,16</sup>.

**pH.** Este es un parámetro importante en la corrosión de aceros de baja aleación y aceros al carbono. El pH afecta las reacciones electroquímicas y la precipitación de los productos de corrosión.

La velocidad de corrosión uniforme en salmueras saturadas con CO<sub>2</sub> decrece cuando el pH incrementa. Esto está relacionado con la formación de sales de carbonato y bicarbonato, y también con la disminución de la solubilidad del FeCO<sub>3</sub>, los cuales conducen a una formación de película más consistente<sup>6</sup>.

La formación de FeS, en soluciones alcalinas, disminuye la velocidad de corrosión. Para pH entre 4 y 7, se forma una capa de sulfato que puede promover la pasivación de la superficie, pero esta capa puede ser quebradiza, permitiendo así, que la disolución del hierro prosiga y aumente la formación de precipitados desde el mismo sulfato sobre la capa inicial. A pH menores de 4, la solubilidad de los sulfatos aumenta, reduciendo la cantidad de precipitados sobre la superficie.

**Velocidad del fluido.** Usualmente la velocidad de corrosión se incrementa con la velocidad del fluido, debido a una o más de las siguientes causas:

- Prevención de formación de películas pasivadoras de FeCO<sub>3</sub>.
- Remoción de películas existentes.
- Retardo del crecimiento de películas por el aumento de la transferencia de masa de los reactantes cerca de la superficie.

Se ha reportado que la velocidad de corrosión es parcialmente controlada por difusión a velocidades menores de  $0.32 \text{ m/s}$ <sup>16,17</sup>. Generalizando se puede afirmar lo siguiente:

- Fluidos con baja velocidad o líquido estancado, usualmente dan bajas velocidades de corrosión, pero el picado es más probable.
- Las velocidades de corrosión usualmente aumentan con la velocidad del fluido, pero hay excepciones.
- Altas velocidades o la presencia de sólidos suspendidos y burbujas de gas, pueden llevar a corrosión erosión o cavitación.

**Contenido de oxígeno.** El  $\text{FeCO}_3$  es inestable en la presencia de oxígeno, debido a que las películas pasivantes de  $\text{FeCO}_3$  normalmente se forman bajo condiciones anaeróbicas. Tal vez por este motivo, es que el oxígeno es considerado como una de las principales dificultades del estudio de la corrosión por  $\text{CO}_2$  en el laboratorio. En aplicaciones de campo, el oxígeno puede entrar al equipo de producción debido a la inyección de agua, inhibidores u operaciones de workover. La concentración de oxígeno debería mantenerse por debajo de 40 ppb con el objetivo de disminuir la oxidación del hierro ( $\text{Fe}^{+2}$ ). Adicionalmente, contribuye en la modificación de la estabilidad de la película, ya que a una concentración de oxígeno más alta se incrementa la velocidad de reacción catódica (reducción de oxígeno)<sup>6,16</sup>.

## 1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS <sup>[19,20]</sup>

### 1.6.1 Resistencia a la Polarización lineal (RP)

La Resistencia a la Polarización lineal (Rp) es una técnica electroquímica muy utilizada en las últimas décadas. Durante estas décadas se han desarrollado varias técnicas experimentales de diferente grado de complejidad pero aún no han podido desplazar la técnica de Rp debido a la sencillez de esta.

En 1957 Stern y Geary <sup>[21]</sup> describieron una ecuación que relaciona la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización.

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2,303 i_{corr} (b_a + b_c)}$$

donde:

Rp =  $\Delta E/\Delta i$  es la pendiente de la región lineal,

$\Delta E$  = Diferencia de potenciales expresa en volts (V),

$\Delta i$  = Se expresa en microamperes ( $\mu A$ ),

$b_a$  = Pendiente de Tafel anódica (V/década),

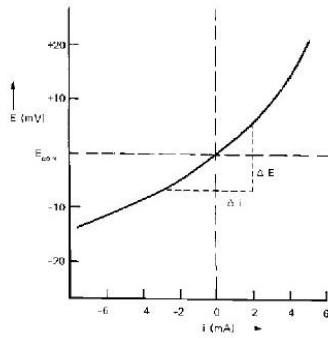
$b_c$  = Pendiente de Tafel catódica (V/década),

2.303 = Logaritmo natural de diez,

$i_{corr}$  = Corriente de corrosión ( $\mu A$ ).

Como se puede observar esta ecuación guarda cierta similitud con la ley de Ohm, en donde se dice que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

En los experimentos de Resistencia de Polarización, se pueden obtener los datos variando un rango de  $\pm 20$  mV alrededor del  $E_{corr}$ . Un barrido puede iniciar a -20 mV vs.  $E_{corr}$  y terminar a +20 mV vs.  $E_{corr}$ . La velocidad de barrido típica es de 0.1 mV/s. Se gráfica el potencial aplicado [E] vs. la corriente medida [i], ver Figura 1.



**Figura 1. Cálculo de Rp a partir de la curva E vs i.**

La técnica de Rp permite determinar la resistencia a la corrosión. Dado que la Rp es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, se puede clasificar materiales de acuerdo a sus valores de Rp. Asumiendo que todas las muestras tienen la misma área superficial, los materiales con más baja Rp, presentan la más alta resistencia a la corrosión.

Existen algunas ventajas de la técnica de Rp sobre otras técnicas de corriente directa como extrapolación de Tafel, por ejemplo:

- La medición de Rp se hace en un tiempo mucho más pequeño.
- La técnica Rp expone al espécimen a voltajes más pequeños, y así no se cambia significativamente la superficie del espécimen.
- No hace falta instrumentación muy sofisticada pues solamente se necesita un potencióstato y, en consecuencia, es una técnica económica.

Así como existen ventajas también existen algunas limitaciones o desventajas, tales como:

- Es necesario que el potencial sea estable.
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace poco recomendable.
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado.

### 1.6.2 Técnica de extrapolación Tafel

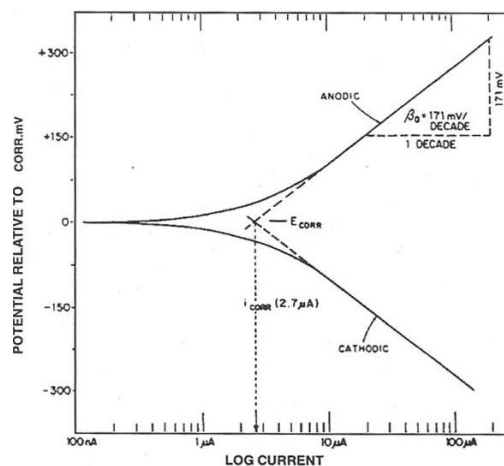
Hace casi más de un siglo que Tafel, dedujo de manera teórica la relación entre la corriente y el potencial del electrodo

Esta ley se expresa por las relaciones siguientes:

- para una reacción anódica ( $i > 0$ ):  
 $\eta_a = a + b \log i$  ( $b > 0$ ) (1)
- para una reducción catódica ( $i < 0$ ):  
 $\eta_a = a' - b' \log |i|$  ( $b > 0$ ) (2)

Esta técnica se utiliza para medir la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) de forma que se pueda calcular la velocidad de corrosión. Una curva de Tafel puede proporcionar directamente la  $i_{corr}$  o la pendiente de Tafel ( $b_a$  y  $b_c$ ). Las pendientes de Tafel son empleadas con el valor de  $R_p$  para calcular  $i_{corr}$ . Se puede generar una curva de polarización iniciando el barrido al  $E_{corr}$  y variándolo ya sea desde  $\pm 300$  mV a partir del  $E_{corr}$ . La velocidad de barrido es típicamente 0,1 mV/seg. Por lo tanto la curva resultante es una gráfica del potencial aplicado vs. el logaritmo de la corriente medida.

Una forma de calcular la  $i_{corr}$  es trazar una línea recta a lo largo de la porción lineal de la curva anódica o catódica y extraparlarlas a través del  $E_{corr}$ . Bajo condiciones ideales, la curva de Tafel debe ser lineal sobre algún rango de potenciales. Para una curva anódica, esto ocurre entre +50mV y +250mV vs.  $E_{corr}$ . Para la curva catódica, esto ocurre entre -50mV y -250mV vs.  $E_{corr}$ . Si se extrapola el mejor ajuste de una línea recta a través del  $E_{corr}$ , el punto de intersección en  $E_{corr}$  proporciona el valor de la  $i_{corr}$ . La pendiente de la línea recta que se ajusta a los datos de Tafel se llama Pendiente de Tafel ( $b$ ). Se puede determinar una pendiente de Tafel anódica ( $b_a$ ) de un ajuste de la región lineal anódica y una constante de Tafel catódica ( $b_c$ ) de un ajuste de la región lineal catódica. Ver Figura 2.



**Figura 2. Ejemplo de Curvas de Tafel**

### 1.6.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. (EIS)

La técnica de también llamada EIS, por sus siglas en inglés, es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dado por la ley de ohm.

$$E = IR$$

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de un señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E = IZ$$

En la ecuación Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

La impedancia de un sistema se puede representar en un plano complejo a través de los diagramas de Nyquist y de los diagramas de Bode.

#### a) Diagramas de Nyquist:

La impedancia generalmente se representa gráficamente con este diagrama, en donde se representa la parte imaginaria de la impedancia ( $-Z''$ ) frente la parte real ( $Z'$ ). De esta forma, podemos obtener información útil sin necesidad de realizar ningún ajuste de los datos experimentales ya que basta con colocar algunas líneas rectas sobre el diagrama y podemos obtener la resistencia del electrolito, la resistencia de transferencia de carga o resistencia de Faraday, y otros parámetros electroquímicos. Ver Figura 3.

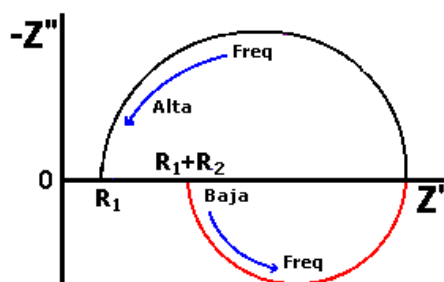
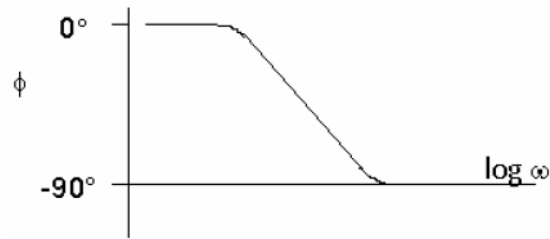


Figura 3. Diagrama de Nyquist

#### b) Diagramas de Bode (Ángulo):

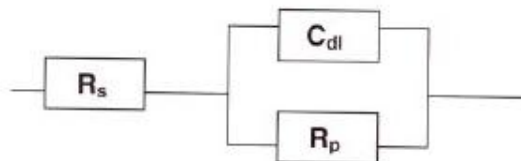
Este diagrama representa el ángulo de desfase  $\theta$  entre la parte real y la parte imaginaria de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia de excitación. Con esta representación, los posibles picos que pudieran aparecer tienen especial interés por su relación con el número de posibles reacciones que se están realizando, y si estas tienen un carácter “difusivo”, ya que en este caso a baja frecuencia la gráfica tendería a  $45^\circ$ . Ver Figura 4.



**Figura 4. Diagrama de Bode (Ángulo)**

El objetivo de interpretar un diagrama de impedancia es conseguir la mayor cantidad de información simplemente de su representación gráfica. La utilización de las distintas formas de representar los datos de impedancia, pretende averiguar de forma “intuitiva” la respuesta del sistema. En una primera aproximación, se vincula el número de semicírculos o picos que aparecen en estas representaciones con los distintos procesos químicos y con las posibles características estructurales y físicas del sistema en estudio. Así, por ejemplo, en el caso de que se esté trabajando con diagramas de Nyquist, la respuesta del sistema a altas frecuencias permite obtener información de la doble capa, mientras que para frecuencias bajas, se va cada vez más hacia los procesos que hay hacia el interior de la misma. Para frecuencias muy bajas se encuentra con los procesos de difusión, que son los procesos en los cuales hay una transferencia de carga a través de la doble capa, de la que se puede obtener una corriente faradaica asociable a una resistencia de transferencia de cargas para una reacción química.

Comúnmente el comportamiento de los sistemas electroquímicos se caracteriza en términos de circuitos modelo, equivalentes, compuestos de elementos pasivos (resistores, capacitores e inductores), un componente dependiente de la frecuencia, impedancia Warburg, donde se encuentran involucrados fenómenos de difusión. Ver Figura 5.



**Figura 5. Ejemplo de un circuito equivalente.**

## 2. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se explica la metodología empleada para la realización de los experimentos electroquímicos. Esta fase experimental se dividió en dos etapas; la primera correspondió a las pruebas realizadas con el electrodo de cilindro rotatorio, y la segunda a las pruebas realizadas en autoclave, ambas pruebas fueron llevadas a cabo en las instalaciones del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander

### 2.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para analizar la influencia del H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> en la velocidad corrosión de tuberías para el transporte de gas natural, se manipularon las variables de composición y temperatura las cuales dan una representación de las condiciones a las cuales pueden estar sometidas estas tuberías. Las composiciones tomadas se basaron en los históricos de los análisis realizados al gas transportado en una de las líneas de transporte de gas natural del país al igual que la temperatura.

Los valores utilizados así como el diseño de experimentos planteado se presentan a continuación en la Tabla 1.

**Tabla 1. Diseño de experimentos planteado.**

| VARIABLE               | -   | +    |
|------------------------|-----|------|
| CO <sub>2</sub> [%]    | 2,5 | 3,0  |
| H <sub>2</sub> S [ppm] | 3,0 | 4,0  |
| Temp [°C]              | 25  | 40   |
| Velocidad [rpm]        | 0   | 4000 |

### 2.2 MATERIALES Y EQUIPOS

#### 2.2.1 Acero de trabajo

El acero de trabajo que se utilizó para el desarrollo de esta investigación fue un AISI SAE 1020 ya que este acero es el que más se asemeja al material de fabricación de las tuberías para el transporte de gas natural. Al acero se le realizó análisis químico, mecánico y metalúrgico con el fin de corroborar la calidad del mismo. El análisis químico se realizó mediante microscopía de emisión óptica siguiendo los lineamiento de la norma ASTM E 415 y los resultados se compararon con la norma API 5L, ver Tabla 2. Con el objetivo de evaluar la dureza del acero de trabajo se realizó el ensayo de dureza Rockwell

B siguiendo los lineamientos de la norma ASTM E 18 y se realizó la conversión a Brinell utilizando la norma ASTM E 140. Los resultados se presentan en la Tabla 3. Para determinar la microestructura presente en el acero de trabajo se realizó la evaluación siguiendo la norma ASTM E 407 observándose granos de ferrita y perlita con tamaño de grano 8, estructura característica en aceros de bajo carbono normalizado. Ver Foto 1.

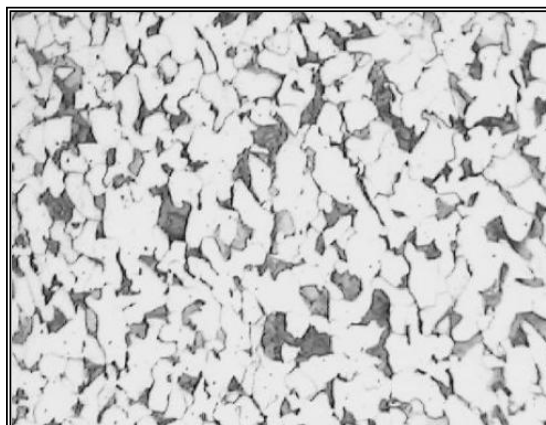
**Tabla 2. Composición química del acero de trabajo.**

| Elemento       | Muestra | API Spec 5L |
|----------------|---------|-------------|
| Carbono (C)    | 0,213   | 0,28 max    |
| Silicio (Si)   | 0,172   | -           |
| Manganeso (Mn) | 0,578   | 1,40 max    |
| Azufre (S)     | 0,007   | 0,030 max   |
| Fósforo (P)    | 0,004   | 0,030 max   |
| Níquel (Ni)    | 0,104   | -           |
| Cromo (Cr)     | 0,176   | -           |
| Molibdeno (Mo) | 0,013   | -           |
| Aluminio (Al)  | 0,000   | -           |
| Cobre (Cu)     | 0,135   | -           |
| Plomo (Pb)     | 0,000   | -           |
| Estaño (Sn)    | 0,002   | -           |
| Titanio (Ti)   | 0,001   | -           |
| Vanadio (V)    | 0,001   | -           |
| Antimonio (Sb) | 0,001   | -           |
| Zirconio (Zr)  | 0,002   | -           |
| Calcio (Ca)    | 0,000   | -           |
| Hierro (Fe)    | Bal     | Bal.        |

**Tabla 3. Dureza del acero de trabajo.**

| Toma       | HRB     | HB* |
|------------|---------|-----|
| 1          | 73      | 132 |
| 2          | 72      | 130 |
| 3          | 71      | 127 |
| 4          | 72      | 130 |
| 5          | 72      | 130 |
| Promedio   | 72      | 130 |
| Desviación | ± 0,707 | -   |

\* Conversión realizada utilizando la norma ASTM E140



**Foto 1. Microestructura del acero de trabajo. 200X**

### 2.2.2 Gases

Cada una de las cuatro mezclas de gases utilizados en el desarrollo de la investigación fueron suministradas por la empresa PRAXAIR y tenían las siguientes composiciones. Ver Tabla 4. La selección del rango de valores se determinó a partir de los históricos de cromatografías realizados a una línea de transporte de gas natural nacional.

### 2.2.3 Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR)

El ECR suministra velocidades de rotación en el rango de 0 - 10000 rpm. La celda de ensayo tiene un volumen de 1L con huecos laterales y posteriores para ubicar el electrodo de referencia (en los experimentos se trabajó con electrodo de calomel saturado, SCE), electrodos auxiliares de grafito, termómetro, medidores de pH, oxígeno disuelto y entrada de gases.

**Tabla 4. Composición las mezclas de los gases utilizados en la investigación.**

| Muestra | gases            | UNIDADES | Composición * |
|---------|------------------|----------|---------------|
| 1       | H <sub>2</sub> S | ppm      | 3,0 ± 0,4     |
|         | CO <sub>2</sub>  | %        | 2,5 ± 0,1     |
|         | N <sub>2</sub>   | -        | Balance       |
| 2       | H <sub>2</sub> S | ppm      | 3,0 ± 0,4     |
|         | CO <sub>2</sub>  | %        | 3,0 ± 0,1     |
|         | N <sub>2</sub>   | -        | Balance       |
| 3       | H <sub>2</sub> S | ppm      | 4,0 ± 0,4     |
|         | CO <sub>2</sub>  | %        | 2,5 ± 0,1     |
|         | N <sub>2</sub>   | -        | Balance       |
| 4       | H <sub>2</sub> S | ppm      | 4,0 ± 0,4     |
|         | CO <sub>2</sub>  | %        | 3,0 ± 0,1     |
|         | N <sub>2</sub>   | -        | Balance       |

\* Valores suministrados por PRAXAIR

El electrodo de trabajo fue un cilindro de 1,2 cm de diámetro por 0,8 cm de longitud, con un área expuesta de 3 cm<sup>2</sup>. La conexión eléctrica para las medidas electroquímicas se hizo mediante dos escobillas de grafito localizadas en la parte superior del eje de rotación. Los electrodos de grafito utilizados fueron dos, ubicados simétricamente alrededor del electrodo de trabajo. El electrodo de referencia externo fue calomel saturado (SCE), con conexión a la celda mediante un tubo capilar conocido como Luggin. La temperatura se monitoreó mediante un termómetro inmerso en el fluido de prueba y se mantuvo en un rango de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . En la Foto 2 se ilustra el montaje de la celda.

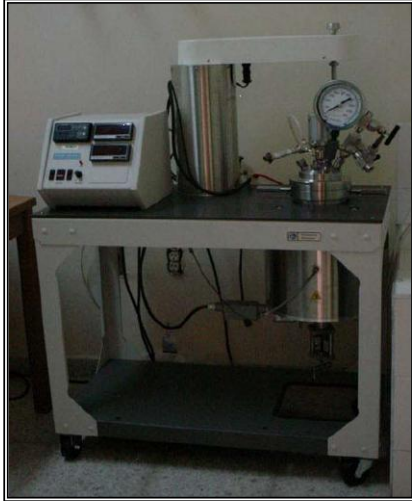


**Foto 2. Montaje utilizado para las pruebas de ECR.**

### **2.2.3 Autoclave**

Para la realización de pruebas se usó el autoclave Parr 4843, ver Foto 3, donde se muestra el autoclave usado y el montaje de las probetas en el mismo, para las pruebas electroquímicas, se adaptó un electrodo de cilindro rotatorio a la tapa del autoclave como se ve en la Foto 4.

El dispositivo adaptado cuenta en su parte externa, con un motor digital encargado de ejercer la función dinámica del autoclave, en la parte superior posee un cabezal que contiene una “trampa de presión” en donde se alivian las fugas de gas que pueden ser originadas durante el funcionamiento de la tapa. En su parte media se encuentran las boquillas de refrigeración y la parte inferior se encuentran los accesorios para toma de temperatura y medición de presión, así como los sellos de presión que evitan la fuga del gas.



**Foto 3. Autoclave y montaje realizado para las pruebas.**

Internamente la tapa posee un eje con un cuerpo en cobre revestido con Hastelloy para asegurar una buena conductividad y resistencia a la corrosión. Los electrodos de trabajo son cupones planos y poseen un área de  $20,775 \text{ cm}^2$  y es adaptado al eje que se conecta externamente al motor. Así mismo la celda presenta un sistema de refrigeración y un termopozo para asegurar la estabilidad de la celda.

La velocidad de corrosión se determina por pérdida de peso y se sigue la metodología indicada en la norma ASTM G1.



**Foto 4. Cabezal rotatorio para las pruebas en el autoclave.**

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

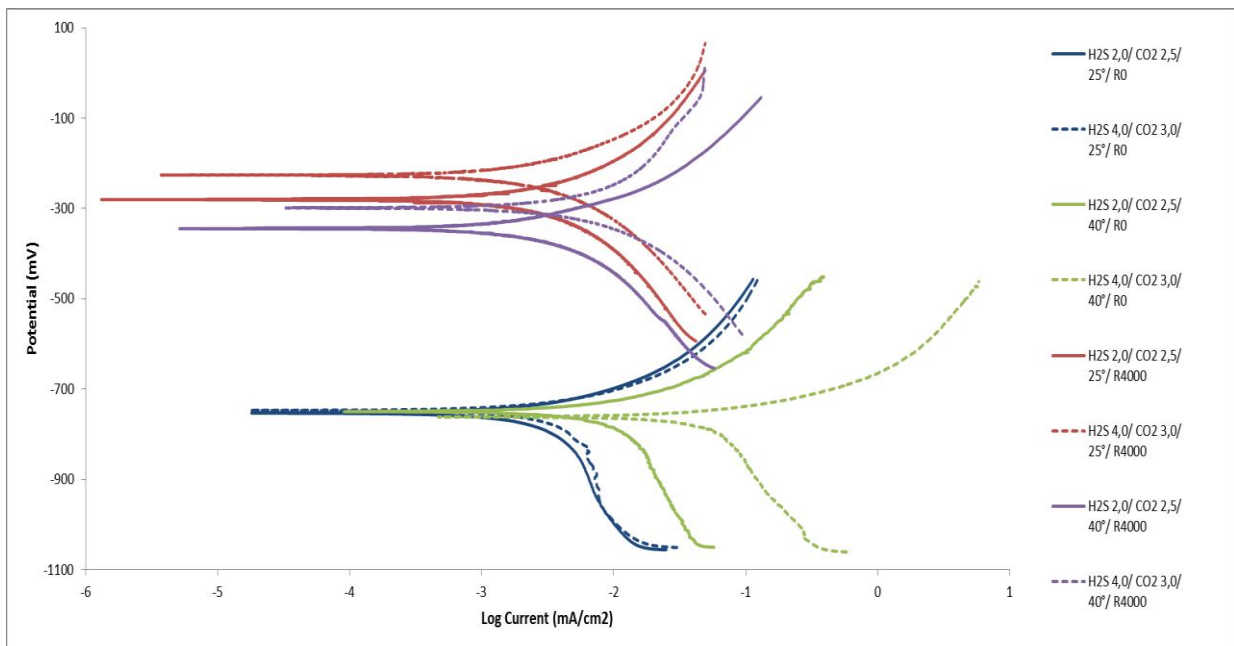
A continuación se presentan los resultados obtenidos en las diferentes pruebas realizadas con el fin de analizar el efecto de las mezclas en estudio en la velocidad de corrosión.

#### 3.1 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

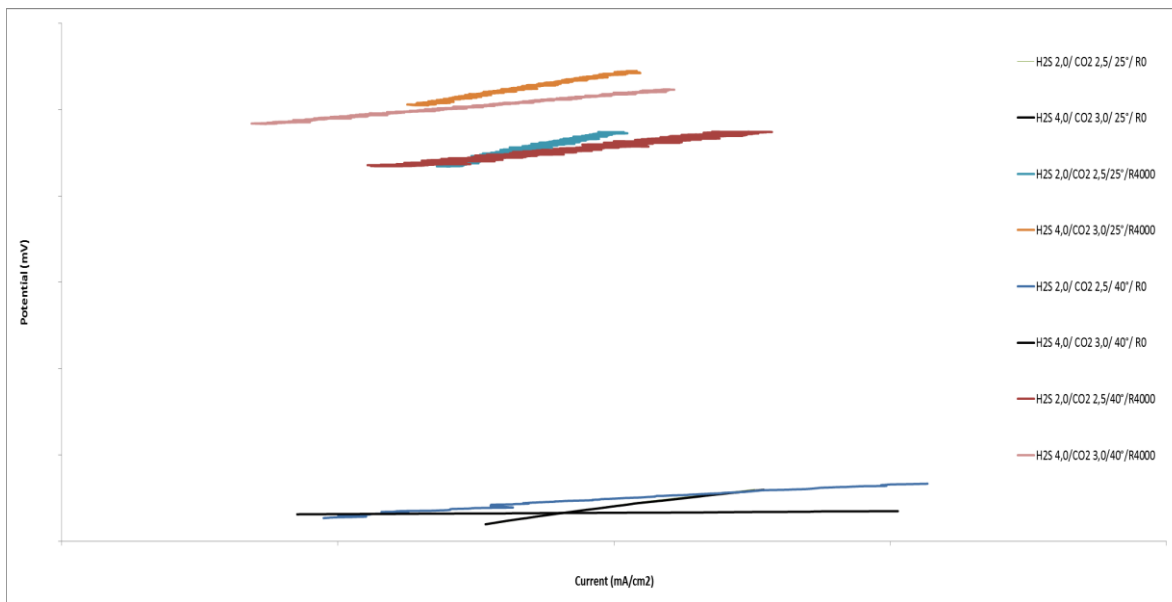
Con las diferentes muestras se realizaron pruebas de polarización estáticas y a 4000 rpm, a temperatura ambiente y a 40°C con el fin de evaluar el efecto de la composición del gas en la velocidad de corrosión. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

##### 3.1.1 Tafel y Resistencia a la Polarización Lineal - RPL

En las gráfica 1 se presentan los resultados de las curvas tafel y en las gráficas 2 los curvas de Resistencia a la Polarización Lineal para cada una de las mezclas a las diferentes condiciones en análisis.



Gráfica 1. Curvas Tafel obtenidas a las diferentes condiciones de análisis.



**Gráfica 2. Curvas RPL obtenidas a las diferentes condiciones de análisis.**

Con los resultados obtenidos en las pruebas anteriores se realiza el cálculo de la velocidad de corrosión en el cual se tienen en cuenta los parámetros electroquímicos de resistencia a la polarización lineal (LPR) y pendientes anódica ( $\beta_a$ ) y catódica ( $\beta_c$ ) de Tafel. En las Tablas 5 y 6 se presentan los valores obtenidos para cada uno de estos parámetros y las respectivas velocidades de corrosión calculadas en las diferentes condiciones de experimentación.

**Tabla 5. Velocidad de Corrosión para cada una de las mezclas en análisis en el ECR a Temperatura ambiente.**

| RPM  | Mezcla | LPR<br>(Ohm.cm <sup>2</sup> ) | $\beta_a$<br>(mV) | $\beta_c$<br>(mV) | I <sub>corr</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | Vel. Corrosión<br>(mm/year) | Vel. Corrosión<br>(mils/yr) |
|------|--------|-------------------------------|-------------------|-------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|
| 0    | M1     | 4749,8                        | 242,18            | 445,37            | 0,0143599                                  | 0,1664314                   | 6,5524                      |
|      | M2     | 4190,8                        | 262,23            | 431,4             | 0,0169203                                  | 0,1961066                   | 7,7207                      |
|      | M3     | 6228,3                        | 276,83            | 474,18            | 0,0122014                                  | 0,1414147                   | 5,5675                      |
|      | M4     | 3911,4                        | 256,52            | 461,81            | 0,0183314                                  | 0,2124608                   | 8,3645                      |
| 4000 | M1     | 8299,8                        | 248,24            | 324,70            | 0,0073697                                  | 0,0854145                   | 3,3627                      |
|      | M2     | 6883,6                        | 264,58            | 285,18            | 0,0086689                                  | 0,1004725                   | 3,9556                      |
|      | M3     | 6553,6                        | 233,75            | 273,39            | 0,0083600                                  | 0,0968920                   | 3,8146                      |
|      | M4     | 6782,8                        | 250,90            | 287,33            | 0,0085858                                  | 0,0995093                   | 3,9176                      |

**Tabla 6. Velocidad de Corrosión para cada una de las mezclas en análisis en el ECR a 40 °C**

| RPM  | Mezcla | LPR<br>(Ohm.cm <sup>2</sup> ) | Ba<br>(mV) | Bc<br>(mV) | I <sub>corr</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | Vel. Corrosión<br>(mpy) | Vel. Corrosión<br>(mils/yr) |
|------|--------|-------------------------------|------------|------------|--|-------------------------|-----------------------------|
| 0    | M1     | 1675,4                        | 238,2      | 503,9      | 0,0419733                                  | 0,486471                | 19,152                      |
|      | M2     | 2322,8                        | 276,41     | 482,35     | 0,0328906                                  | 0,3812022               | 15,007                      |
|      | M3     | 173,65                        | 227,94     | 362,44     | 0,3503482                                  | 4,060500                | 159,86                      |
|      | M4     | 97,975                        | 226,65     | 339,77     | 0,6033357                                  | 6,992600                | 275,30                      |
| 4000 | M1     | 4561,5                        | 195,02     | 293,13     | 0,0111621                                  | 0,1293689               | 5,0932                      |
|      | M2     | 7444,8                        | 370,99     | 257,93     | 0,0088856                                  | 0,1029836               | 4,0544                      |
|      | M3     | 5510,4                        | 321,67     | 318,05     | 0,0126184                                  | 0,1462475               | 5,7577                      |
|      | M4     | 4536,7                        | 417,88     | 245,32     | 0,014814                                   | 0,1716941               | 6,7596                      |

### Efecto de la velocidad de rotación

En la gráfica 1 se aprecia el efecto de la velocidad de rotación sobre la densidad de corriente límite para las mezclas en estudio, en dichas gráficas se observa la disminución de la densidad de corriente al incrementar la agitación del sistema.

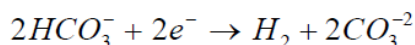
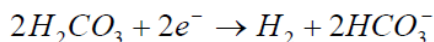
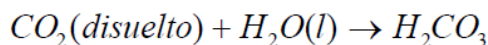
La zona catódica de las curvas tafel también indica que la reacción es parcialmente controlada por la transferencia de masa, este control parcial debido a que el cambio de la corriente límite catódica no es proporcional a  $v^{0,7}$ , tal como lo indica Wang en su trabajo.

Los resultados de velocidad de corrosión mostraron que disminuían al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, esto puede deberse a que las capas de los productos de corrosión formadas son muy débiles y no se adhieren a la superficie del electrodo evitando el daño por picado en las probetas.

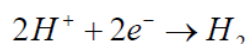
### Efecto de la temperatura

La velocidad de corrosión se ve afectada por la temperatura ya que influye en la cinética de corrosión y en la difusión de las especies hacia la superficie metálica. La temperatura aumenta la velocidad de corrosión a medida que ésta aumenta. Este comportamiento se ha presentado porque la difusividad de las especies se favorece con el incremento de esta variable. Sin embargo, el aumento no es en las mismas proporciones debido a la presencia de capas de óxido, cuya estabilidad depende de la temperatura, lo cual dificulta la difusión del oxígeno a la superficie metálica. Con un incremento de temperatura es

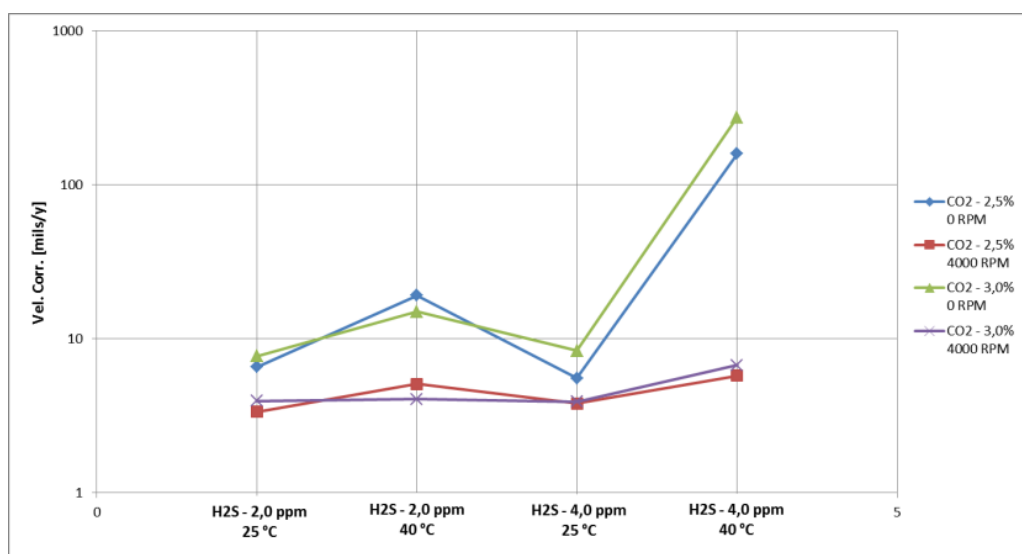
más probable que ocurran las reacciones catódicas que controlan el proceso de corrosión en estos sistemas, ya que el pH decrece permitiendo una mayor disponibilidad de iones hidrógeno que participan en la reacción de reducción del ión  $\text{HCO}_3^-$ ; por lo que se considera que el comportamiento del sistema estudiado es muy similar a lo expuesto en la literatura. El  $\text{H}_2\text{CO}_3$  se disocia en dos etapas:



La reducción del  $\text{H}^+$ :



En la Gráfica 3 se observa la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión.

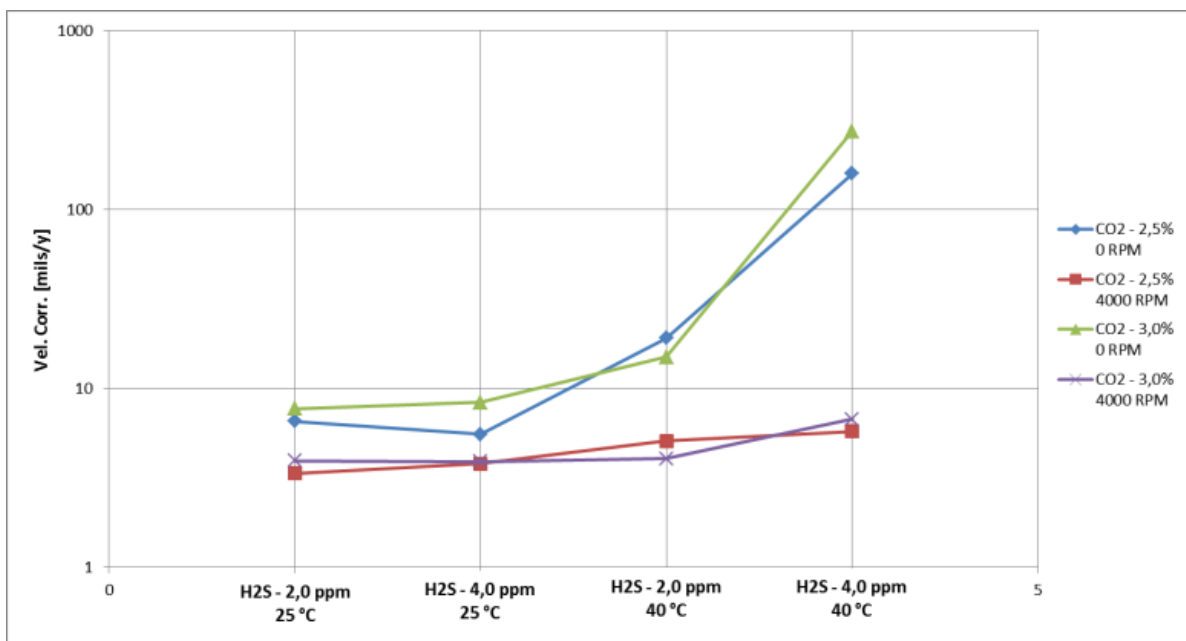


**Gráfica 3. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema en estudio.**

### Efecto del $\text{H}_2\text{S}$

Como se puede ver en la Gráfica 4, para el sistema en estudio la velocidad de corrosión aumenta al incrementar el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$ . Este aumento puede ser ocasionado porque el  $\text{H}_2\text{S}$  actúa como un promotor de la disolución anódica a través de la adsorción de sulfuro y afectando el pH. Sin embargo  $\text{H}_2\text{S}$  con el aumento del tiempo de puede

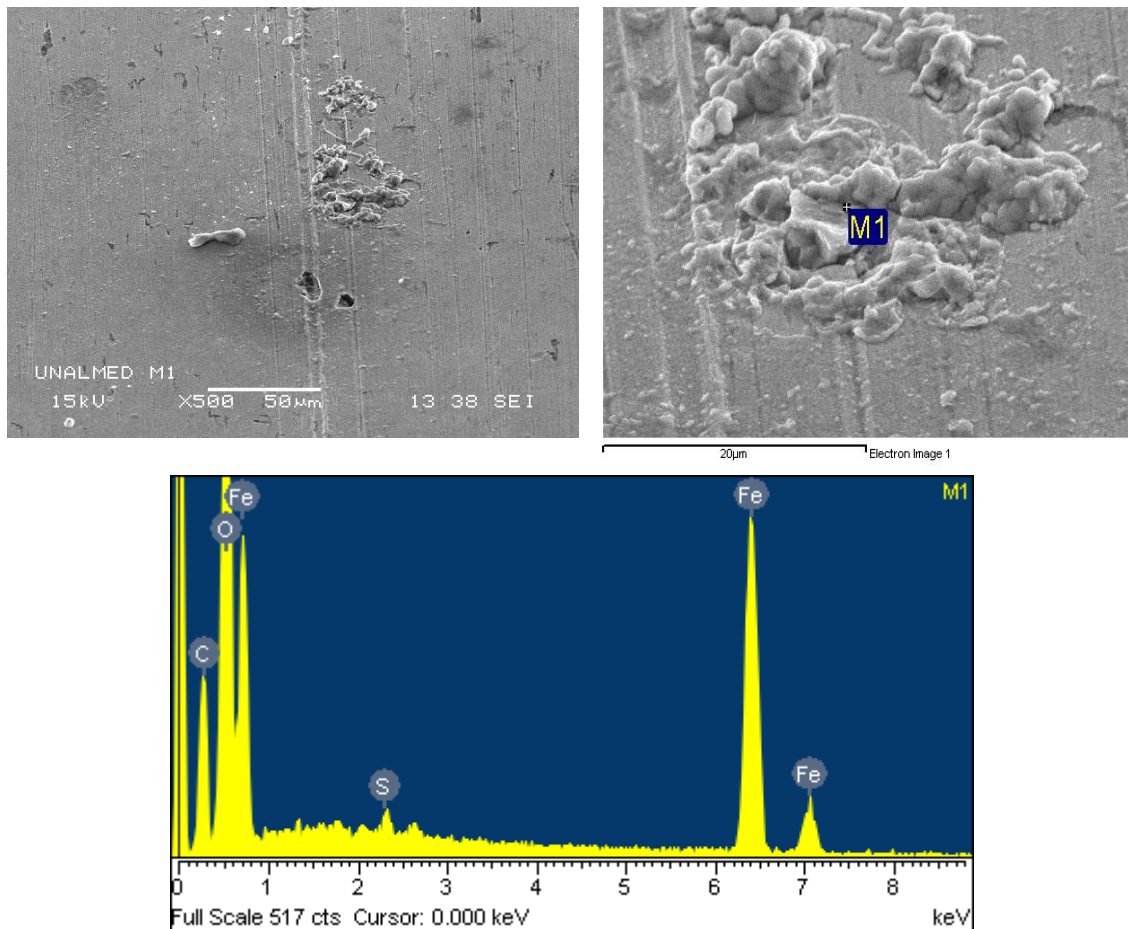
formación de una película de sulfuro protectora que ayuda a disminuir la velocidad de corrosión. La interacción exacta del H<sub>2</sub>S en las reacciones de disolución anódica no es clara. Videm y Kvarekval en 1995 reportaron resultados opuestos relacionados con los contenidos de H<sub>2</sub>S. Algunas veces, pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S en CO<sub>2</sub> aumentaron la velocidad de corrosión, y otras veces pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S tenían un efecto inhibitorio en la corrosión por CO<sub>2</sub> de los aceros.



**Gráfica 4. Efecto del H<sub>2</sub>S sobre la velocidad de corrosión para el sistema en estudio.**

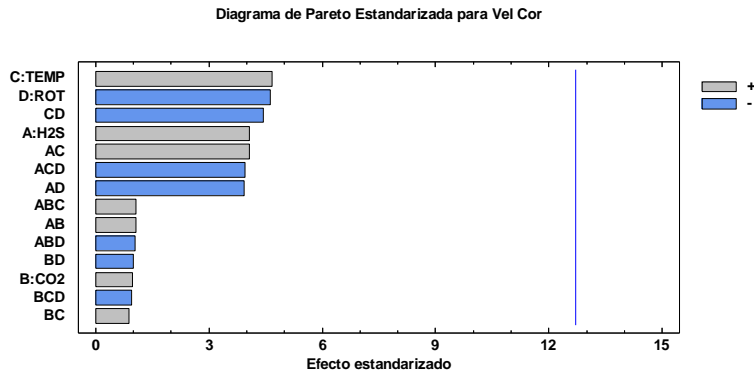
Para el sistema en estudio el aumento de la velocidad de corrosión se puede deber a que la capa de sulfuro que se deposita sobre el metal es muy inestable y se desprende fácilmente evitando la formación de una capa de carbonato más estable y protector que ayude a disminuir la velocidad de corrosión.

Se realizó microscopía de barrido electrónico (SEM) a la superficie de las probetas con el fin de caracterizar los productos de corrosión encontrados sobre las probetas de las pruebas de ECR. En general se encontraron formaciones de FeS amorfas, las cuales son características para sistemas con pH entre 5,5 y 7 (Harmandas y Koutsoukos). En la Foto 5 se muestra un ejemplo de los productos encontrados.

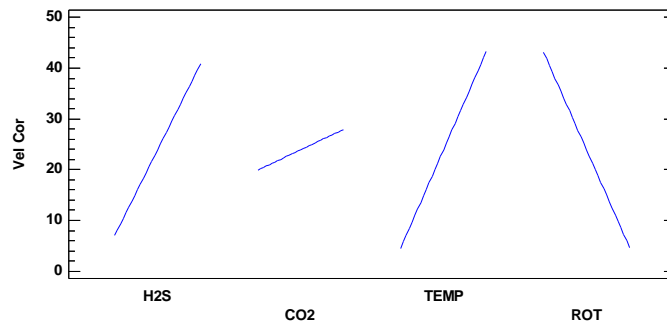


**Foto 5. Ejemplo de los productos de corrosión encontrados en los electrodos de cilindro rotatorio.**

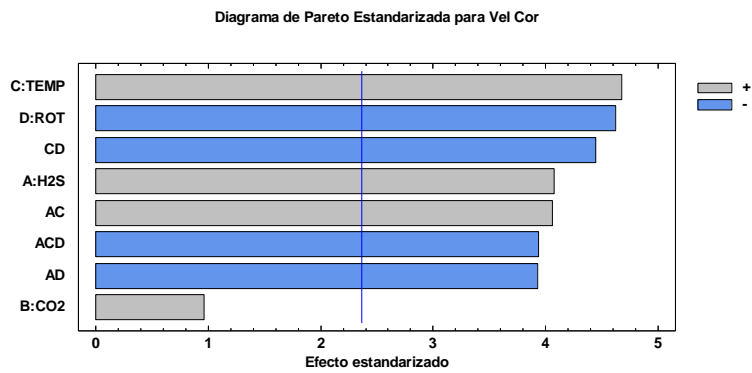
Se realizó un análisis estadístico  $2^4$ , con  $H_2S$ ,  $CO_2$ , Temperatura y Rotación del electrodo como variables de entrada y la velocidad de corrosión como variable de respuesta con el objetivo de apreciar cuales eran las variables que más influyen en la corrosión del sistema planteado. Este análisis inicialmente mostró que la temperatura, la velocidad de rotación del electrodo, la concentración de  $H_2S$  y sus interacciones eran las que más influían sobre la velocidad de corrosión, pero se encuentran lejos del valor crítico, ver Gráfica 5. Con el fin de mejorar el análisis y aclarar cuales variables son significativas en el sistema propuesto se enviaron al error los efectos no significativos, en este caso, todas las interacciones con la variable B (concentración de  $CO_2$ ), obteniendo los resultados mostrados en la Gráfica 6.



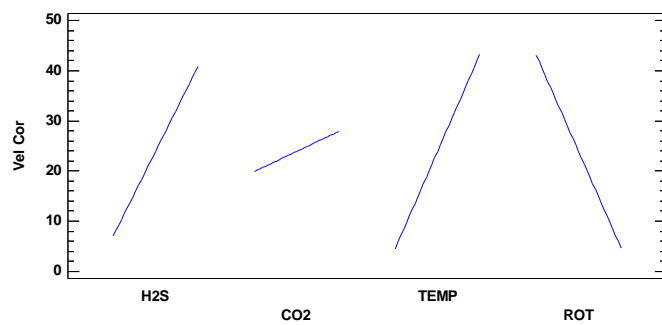
Gráfica de Efectos Principales para Vel Cor



**Gráfica 5. Diagrama de Pareto y Gráfica de efectos principales para el sistema, Resultados Iniciales.**



Gráfica de Efectos Principales para Vel Cor



**Gráfica 6. Diagrama de Pareto y Gráfica de efectos principales para el sistema, Optimizado.**

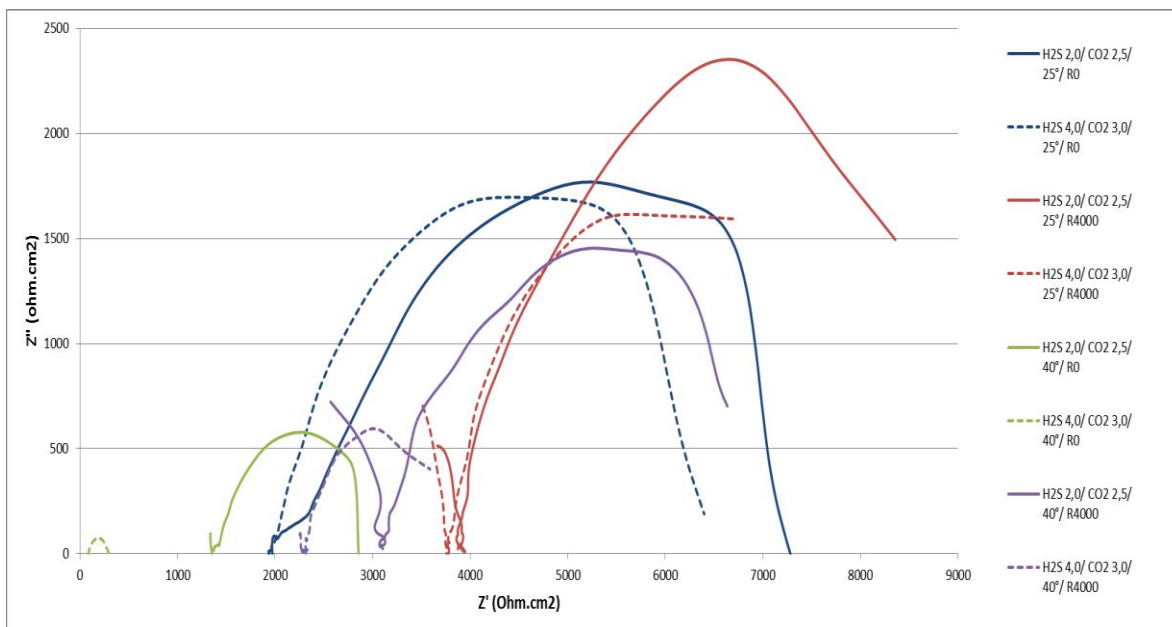
En la gráfica 6 se puede observar que al enviar al error los efectos menos significativos, la concentración de  $H_2S$ , la temperatura y la velocidad de rotación, así como sus interacciones, siguen teniendo un efecto significativo en la velocidad de corrosión. También se puede observar que la velocidad de corrosión aumenta cuando se trabaja con los valores máximos de  $H_2S$ ,  $CO_2$  y Temperatura y mínimo de rotación (con los valores en estudio) y que la velocidad de corrosión es menor cuando los valores de  $H_2S$ ,  $CO_2$  y Temperatura son los mínimos y la rotación es máxima para el sistema en estudio.

### **3.1.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica – EIS**

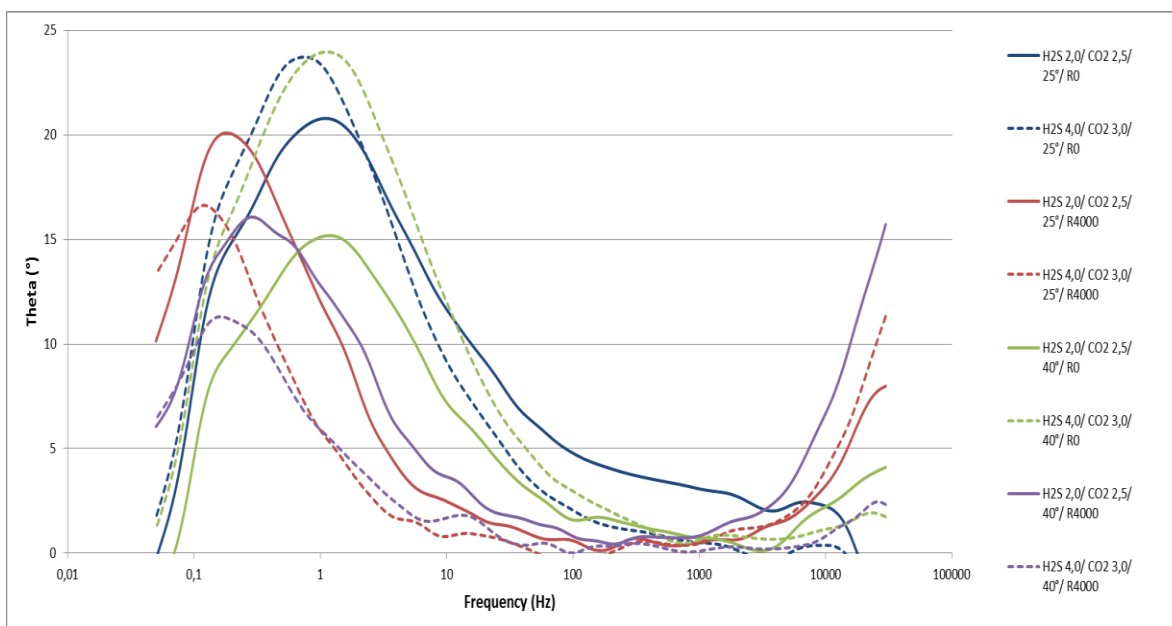
En las gráficas 7 y 8 se presentan los diagramas de Nyquist a diferentes condiciones de análisis. En estos diagramas se observa principalmente una disminución en el ángulo de fase cuando aumenta la velocidad de rotación en el sistema. Esta disminución ocasiona que el sistema sea más susceptible a la corrosión localizada, debido a que las altas velocidades con llevan a la remoción mecánica de las capas de corrosión dejando la superficie limpia expuesta a un medio corrosivo que produce el aumento en la velocidad de corrosión.

Con los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se puede simular el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos, ya que el diagrama de impedancias ofrece una visión completa de los fenómenos que tienen lugar. Algunos de los procesos que se desarrollan en la interfaz son: reacciones electroquímicas, adsorción de productos, transporte de materia por difusión, etc. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfaz del electrodo esta se divide en dos partes: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas.

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas de EIS se pueden realizar simulaciones del sistema utilizando circuitos equivalentes. Estos circuitos son comúnmente usados para simular la superficie del electrodo con una pequeña capa superficial.



**Gráfica 7. Diagramas de Nyquist a diferentes condiciones de análisis.**



**Gráfica 8. Diagramas de Bode a diferentes condiciones de análisis.**

En la Figura 6 se muestra el circuito propuesto para el sistema en estudio, donde  $R_s$  es la resistencia de la solución,  $C_{pc}$  es la capacitancia del depósito,  $R_{pc}$  es la resistencia del poro,  $CPE$  es el elemento de fase constante y representa la capacitancia de doble capa del electrolito en la superficie del metal y  $R_e$  es la resistencia del metal base. En la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos para cada una de las mezclas en análisis y en el Anexo A los resultados completos.

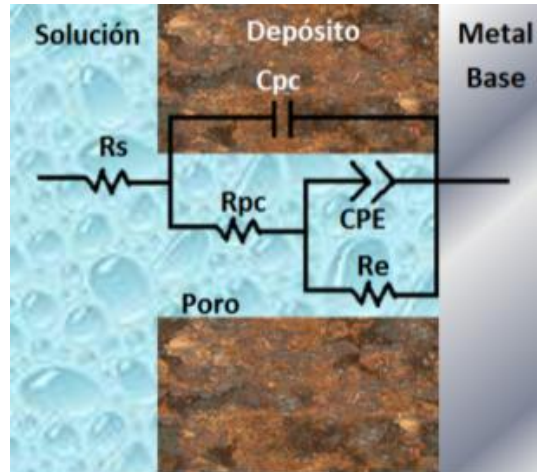


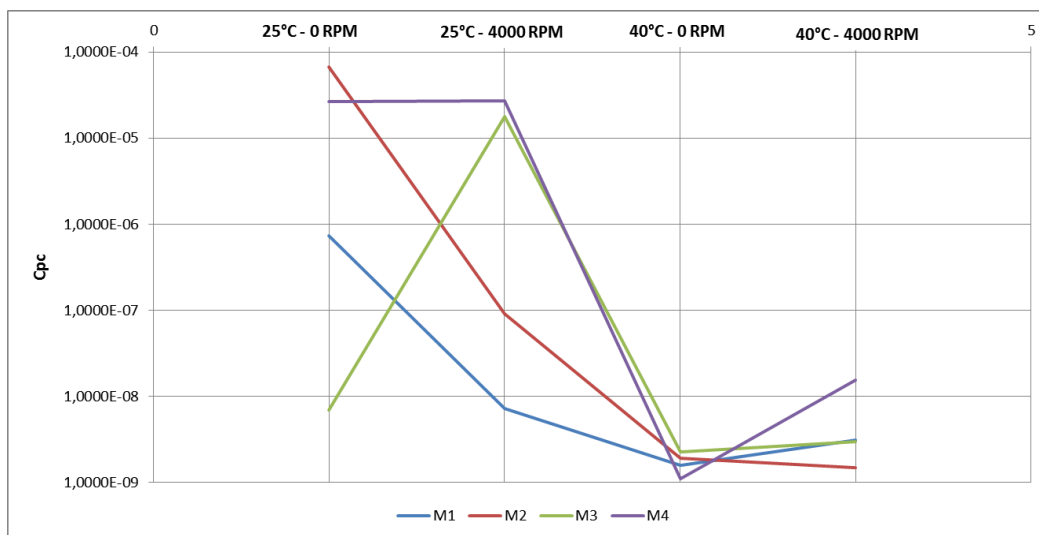
Figura 6. Circuito equivalente propuesto para el sistema H<sub>2</sub>S – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O en gasoductos.

Tabla 7. Valores de cada uno de los elementos del circuito equivalente propuesto para cada una de las condiciones realizadas.

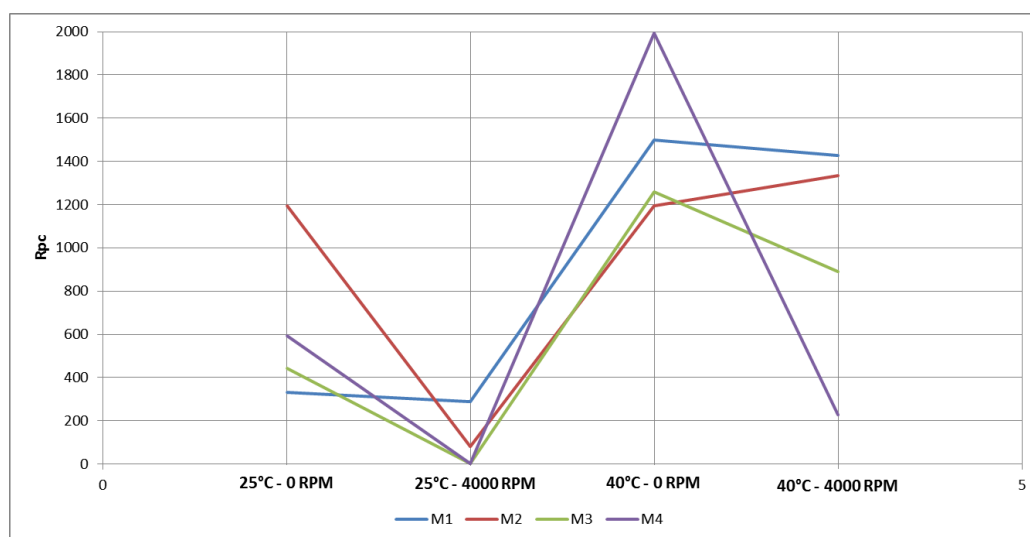
| M  | H <sub>2</sub> S<br>Ppm | CO <sub>2</sub><br>% | T<br>°C | VE<br>rpm | Rs<br>Ω | Cpc<br>Farad/cm <sup>2</sup> | Rpc<br>Ω cm <sup>2</sup> | CPE - T<br>Farad/cm <sup>2</sup> | CPE - P<br>Farad/cm <sup>2</sup> | Re<br>Ω cm <sup>2</sup> |
|----|-------------------------|----------------------|---------|-----------|---------|------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| M1 | 2                       | 2,5                  | 25      | 0         | 1994    | 7,2972E-07                   | 332,4                    | 8,0153E-05                       | 0,6938                           | 5540                    |
|    |                         |                      | 40      | 0         | 1071    | 7,1640E-09                   | 289,7                    | 1,9211E-04                       | 0,73827                          | 1710                    |
|    |                         |                      | 25      | 4000      | 2395    | 1,5929E-09                   | 1500                     | 1,9960E-04                       | 0,84159                          | 5592                    |
|    |                         |                      | 40      | 4000      | 1708    | 3,0767E-09                   | 1426                     | 1,8260E-04                       | 0,78642                          | 4103                    |
| M2 | 2                       | 3,0                  | 25      | 0         | 2333    | 6,7098E-05                   | 1195                     | 2,3336E-04                       | 0,9859                           | 1660                    |
|    |                         |                      | 40      | 0         | 1219    | 9,0383E-08                   | 81,84                    | 2,2659E-04                       | 0,75625                          | 1479                    |
|    |                         |                      | 25      | 4000      | 2173    | 1,9241E-09                   | 1194                     | 2,5755E-04                       | 0,76963                          | 4271                    |
|    |                         |                      | 40      | 4000      | 1795    | 1,4802E-09                   | 1333                     | 3,1422E-04                       | 0,81083                          | 2905                    |
| M3 | 4                       | 2,5                  | 25      | 0         | 2922    | 6,9533E-09                   | 444                      | 1,1876E-04                       | 0,79851                          | 4046                    |
|    |                         |                      | 40      | 0         | 83,24   | 1,7757E-05                   | 0,75313                  | 8,2672E-04                       | 0,73738                          | 406,4                   |
|    |                         |                      | 25      | 4000      | 2019    | 2,2409E-09                   | 1260                     | 4,4752E-04                       | 0,87498                          | 3962                    |
|    |                         |                      | 40      | 4000      | 2055    | 2,9469E-09                   | 891,3                    | 8,8969E-04                       | 0,86974                          | 1085                    |
| M4 | 4                       | 3,0                  | 25      | 0         | 1980    | 2,6649E-05                   | 592,8                    | 1,0367E-04                       | 0,81369                          | 3974                    |
|    |                         |                      | 40      | 0         | 81,58   | 2,6936E-05                   | 2,301                    | 2,0823E-03                       | 0,73657                          | 215,3                   |
|    |                         |                      | 25      | 4000      | 1780    | 1,0955E-09                   | 1992                     | 4,5116E-04                       | 0,88373                          | 3989                    |
|    |                         |                      | 40      | 4000      | 2082    | 1,5355E-08                   | 227                      | 7,5386E-04                       | 0,84978                          | 1470                    |

En las gráficas 9 y 10 se aprecia la variación de la capacitancia de los depósitos  $C_{pc}$ , y la resistencia de los poros  $R_{pc}$ , respectivamente, para cada una de las mezclas en análisis a las condiciones de trabajo empleadas. En la gráfica 11 se observa que el comportamiento de la variación de la capacitancia es similar a la variación de la velocidad de corrosión para cada una de las muestras en estudio. Mientras que en la gráfica 12 la comportamiento de la variación de la resistencia del poro es inversa a la variación de la velocidad de corrosión, esto se debe a que cuando la resistencia del poro aumenta se

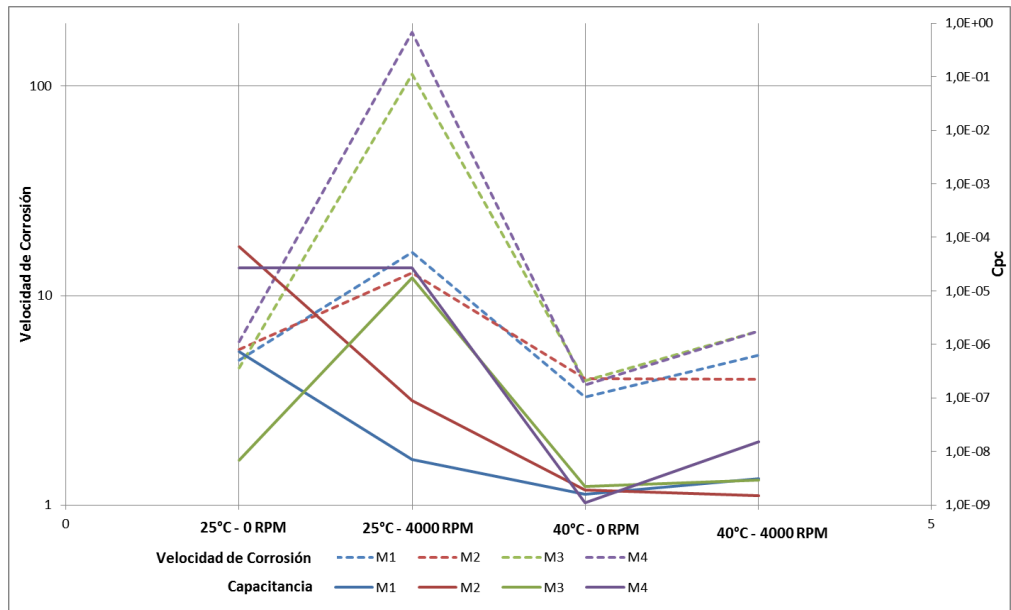
forma una capa de depósito más estable que actúa como una capa protectora sobre el metal base.



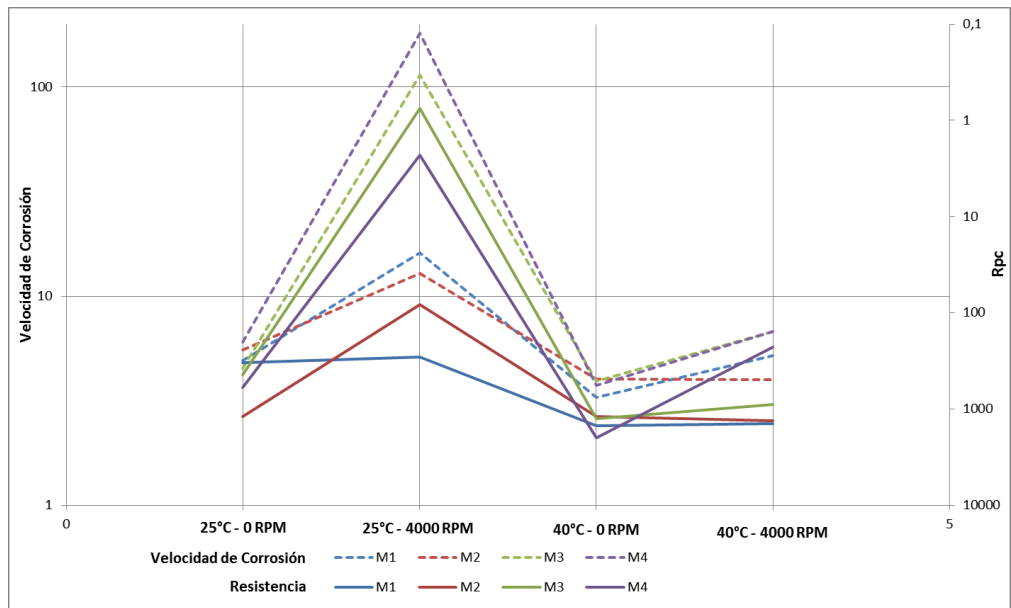
**Gráfica 9. Variación de la capacitancia del depósito  $C_{pc}$  a las diferentes condiciones de trabajo, para cada una de las mezclas en estudio.**



**Gráfica 10. Variación de la Resistencia del poro  $R_{pc}$  a las diferentes condiciones de trabajo, para cada una de las mezclas en estudio.**



**Gráfica 11. Comparación de la variación de la velocidad de corrosión y de la Capacitancia del depósito Cpc a las diferentes condiciones de trabajo, para cada una de las mezclas en estudio.**



**Gráfica 12. Comparación de la variación de la velocidad de corrosión y de la Resistencia del poro Rpc a las diferentes condiciones de trabajo, para cada una de las mezclas en estudio.**

## 3.2 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

### 3.2.1 Efecto de la Presión

Con el fin de analizar el efecto de la presión en sistema y comparar las velocidades de corrosión obtenidas mediante técnicas electroquímicas con el método gravimétrico, se realizaron pruebas de gravimetría con dos condiciones de trabajo. Del análisis estadístico de los ensayos electroquímicos se determinó que la velocidad de corrosión disminuye cuando los valores de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y Temperatura son los mínimos y la rotación en máxima (*condición 1*) y la velocidad de corrosión aumenta cuando los valores de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y Temperatura son máximos y de rotación mínimo (*condición 2*). Con base en esto se tomaron estas dos condiciones para los ensayos gravimétricos pero sometiéndolos a una presión de 600 psi en un autoclave y una humedad de 3 lb/mmscf\*, obteniendo que la condición 1 tiene una velocidad de corrosión menor que la condición 2 tal y como se esperaba. También se observa que la velocidad de corrosión aumenta al aumentar la presión en el sistema debido a que el gas sufre una reducción adicional cuando se disuelve en la solución <sup>36</sup>.

La velocidad de corrosión para este método se calculó según la norma ASTM G1 usando para el acero una densidad de 7.86 g/cm<sup>3</sup> y un área de exposición de 20,775 cm<sup>2</sup>. En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 8. Velocidad de Corrosión para las condiciones trabajadas en los ensayos gravimétricos en autoclave, presión 600 psi.**

| Condición | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S | Temp | Rotación | Vel. Corr. promedio |                     |
|-----------|-----------------|------------------|------|----------|---------------------|---------------------|
|           | %               | ppm              | °C   | rpm      | mpy                 | g/m <sup>2</sup> .d |
| 1         | 2,5             | 3,0              | 25   | 800      | 4,252               | 2,325               |
| 2         | 3,0             | 4,0              | 40   | 0        | 9,341               | 5,107               |

La inspección visual de los cupones indicó que los productos de corrosión correspondían a una capa delgada de color naranja y de fácil remoción, ver Foto 6. Luego de la limpieza de los cupones en algunos lugares de las probetas se encontró picado, ver Foto 7.

---

\* Valor promedio de los análisis de humedad realizados a un gasoducto de la red nacional

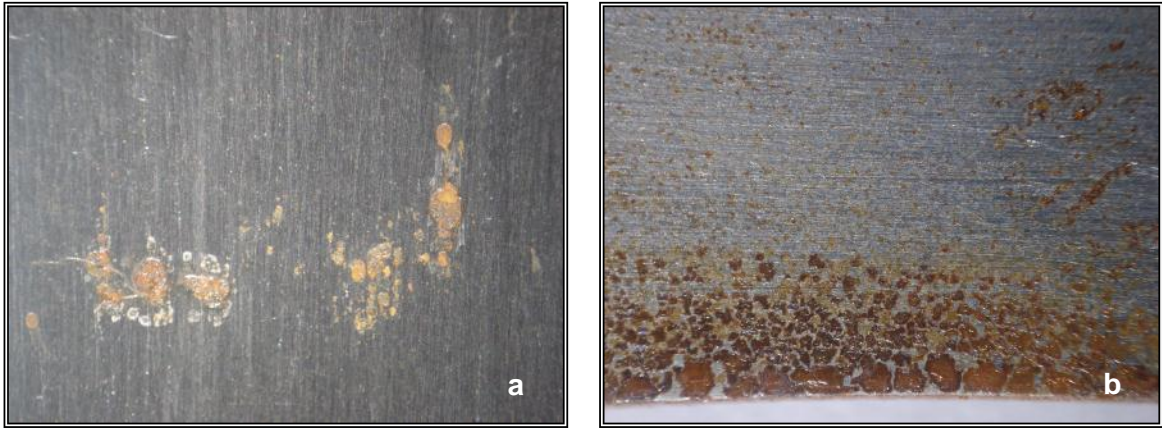


Foto 6. Productos de corrosión en los cupones luego de estar en el autoclave. a) condición 1. b) Condición 2.

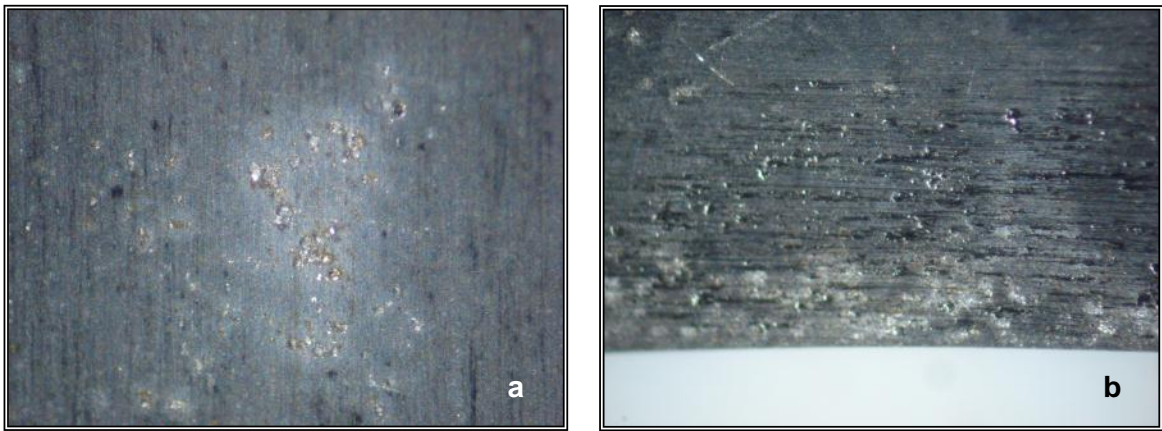


Foto 7. Picado observado en los cupones luego de estar en el autoclave. a) condición 1. b) Condición 2.

#### 4. CONCLUSIONES

- Según los resultados electroquímicos y el análisis estadístico se concluye que la velocidad de corrosión, para el sistema  $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  bajo las condiciones en estudio, se ve fuertemente influenciada por la temperatura, el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$ , la velocidad de rotación y las interacciones entre estas variables.
- En condiciones estáticas el cambio en la concentración de  $\text{CO}_2$  aumenta la capacitancia de los productos, lo que implica un aumento en las propiedades conductoras de la película, mientras que el cambio de la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  disminuye la capacitancia disminuye las propiedades conductoras de dicha película.
- El circuito equivalente propuesto para el sistema en estudio  $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  que se aproxima al posible comportamiento de la interfase metal-solución, está compuesto por una capacitancia en paralelo con una resistencia de poro que está en serie con una resistencia de transferencia de carga y un elemento de fase constante.
- Los ensayos gravimétricos realizados al sistema en estudio a la presión de 600 psi mostraron un aumento en la velocidad de corrosión con respecto a sistema sin presión, esto se debe a que un aumento de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  hace que el pH disminuya y la velocidad del ácido carbónico se incremente.

## 6. RECOMENDACIONES

- Realizar simulaciones del sistema en circuitos Loop con el fin de profundizar más en los mecanismos de corrosión presentes en los gasoductos.
- Realizar estudios de investigación en los cuales se puedan colocar probetas in-situ, con el fin de analizar las velocidades de corrosión teniendo como fluido gas natural.
- Realizar pruebas electroquímicas a presiones superiores a 600 psi, con las mezclas en estudio, con el objetivo de profundizar en los mecanismos de corrosión presentes en los gasoductos colombianos.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. KANE, R. D., EDEN, D.A, EDEN, D.C., “*Online, Real-Time Corrosion Monitoring For Improving Pipeline Integrity – Technology And Experience*”, Corrosion/2003, Paper No. 03175, NACE International, Inc., Houston, Texas, March 2003.
2. López D.A., Pérez, T y Simison S.N. “*The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state of the art appraisal.*” Materials & Desing (561-575). 2003.
3. Kermani M, Smith L. “*CO<sub>2</sub> control in the oil and gas production desing considerations*”. European Federation of Corrosion, 1997. (Publicación N°23).
4. Lide DR, editor. 79<sup>th</sup> ed. *Handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC Press, 1998-1999.
5. Wu S.L., Cui Z.D., Zhao G.X., Yan M.L., Zhu S.L. y Yang X.J. “*EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion*”. ELSEIVER 2004.
6. Videm K, Dugstad A. “*Corrosion of carbon steel in an aqueous carbon dioxide environment.Part I: Solut effects*” Mater Perform. 1989;28(3):63–67.
7. Crolet JL, Thevenot N, Nestic S. “*The role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers*”. Corrosion 1998;54: 194–203.
8. R. H. Hausler and D. W. Stegmann “*CO<sub>2</sub> corrosion and its prevention by chemical inhibition in oil and gas production*”, Corrosion/88, Paper 863, St. Louis, MO, 1988.
9. Palacios C A, and Shadley J R, “*Characteristics of corrosion scales on steel in a CO<sub>2</sub>-saturated NaCl brine*”. Corrosion 47 (1991) pp. 122–127.
10. Cardoso Filho JC, Orazem ME. “*Application of a submerged impinging jet to investigate the influence of temperature, dissolved CO<sub>2</sub>, and fluid velocity on corrosion of pipeline-grade steel in brine*”. Corrosion 2001, Paper N° 01058, Houston.
11. De Waard C., Millians D.E. “*Carbonic acid corrosion of steel*”. Corrosion 31 (5) (1975), pp. 177–181.
12. Mishra B., Al-Hassan S., Olson D.L. y Salama M.M. “*Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide*”. Corrosion Vol 53. N° 11, 1997.
13. Sun Y.H., Hong T. y Jepson W. P. “*Pipeline corrosion Ander wet gas conditions. Chemical treatment*”. October 2001.

14. Bruce Brown, Kun-Lin Lee y Srdjan Netic. *“Corrosion in multiphase flow containing small amounts of H<sub>2</sub>S”*. Corrosion 2003. Paper N° 03341.
15. Valdes A., Case R., Ramirez M. y Ruiz A. *“The effect of small amounts of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> corrosion of a carbon steel”*. CORROSION/98, Paper N° 22. 1998.
16. Cheng X.L., Ma H.Y., J.P. Zhang, X. Cheng, S.H. Cheng y H.Q. Yang. *“Corrosion of iron in acid solutions with hydrogen sulfide”* Corrosion Vol. 54 N°5. NACE International, 1998.
17. Sridhar N., Dunn D.S., Anderko A.M., Lenka M. M. and Schutt H.U. *“Effects of water and gas compositions on the internal corrosion of gas pipelines – Modeling and experimental studies”*. Corrosion, March 2001.
18. Anderko A. *“Simulation of FeCO<sub>3</sub>/FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models”*. Paper N° 102, Corrosion 2000.
19. Rodríguez G., F. J. TECNICAS ELECTROQUIMICAS DE CORRIENTE DIRECTA PARA LA MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION - RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN
20. ALMERAYA F. Técnicas electroquímicas. Memorias II Congreso Internacional de Materiales y VI congreso nacional de Corrosión y Protección, CITEMA-UIS, Bucaramanga , Agosto, 2003.
21. Stern M., Geary A. L. Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves (J. of the Electrochemical Society, Vol. 104, No. 1, 56-63, 1957)
22. Kvarekval J., Nyborg R.. Formation of Multilayer Iron Sulfide Films During High Temperature CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion of Carbon Steel. CORROSION 2003. NACE
23. Kvarekval J., Nyborg R.. Corrosion Product Films on Carbon Steel in Semi-Sour CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Environments. CORROSION 2002. NACE
24. Srinivasan S., Kane R.. Experimental Simulation of Multiphase CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Systems. CORROSION 1999. NACE
25. Sun W., Netic S.. Kinetics of Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Scale Precipitation in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion. CORROSION 2006. NACE
26. PEDRAZA T. Sandra R. *“Estudio de la Corrosión de un Acero AISI 1020 Bajo Condiciones de Flujo Multifásico Salmuera – CO<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>S, Salmuera – Aceite Mineral – CO<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>S, hidrodinámicamente controlado”* Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2004
27. ASTM G1. Preparing, cleaning and evaluating Corrosión Test Specimens.

28. ASTM G5. Making Potenciostatic and potenciodynamic anodic polarization measurement.
29. Rey S. Evaluación de la corrosión de un acero aisi sae 1020 en un flujo multifásico salmuera- aceite mineral-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, por medio de un simulador de flujo. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2008
30. Harmandas N.G., Koutsoukos P.O. The formation of iron(II) sulfides in aqueous solutions (1996) *Journal of Crystal Growth*, 167 (3-4), pp. 719-724.
31. Greco E. C., Wright W. B., Corrosion of iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system, *Corrosion*, 18 (1962) 119-124.
32. Bonis M., Girgis M., Goerz K., MacDonald R., Weight loss corrosion with H<sub>2</sub>S: using past operations for designing future facilities, *Corrosion/2006*, paper no. 06122, NACE International, Houston, Texas, 2006.
33. Smith S. N., Joosten M., Corrosion of carbon steel by H<sub>2</sub>S in CO<sub>2</sub> containing oilfield environments, *Corrosion/2006*, paper no. 06115, NACE International, Houston, Texas, 2006.
34. Smith S. N., A proposed mechanism for corrosion in slightly sour oil and gas production, Twelfth International Corrosion Congress, Houston, Texas, September 19 – 24, paper no. 385, 1993.
35. Smith S. N., Wright E. J., Prediction of minimum H<sub>2</sub>S levels required for slightly sour corrosion, *Corrosion/94*, paper no. 11, NACE International, Houston, Texas, 1994.
36. Sridhar Srinivasan, Russell D. Kane. Prediction of Corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Production Environments. *CORROSION* 96.

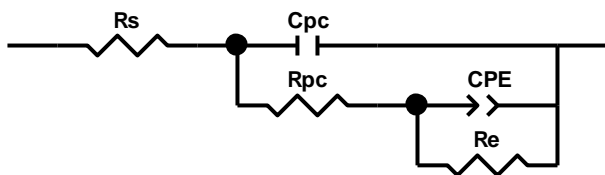
## ANEXOS

### ANEXO A

#### CIRCUITOS EQUIVALENTES

##### Temperatura Ambiente

##### M1 - 0 RPM

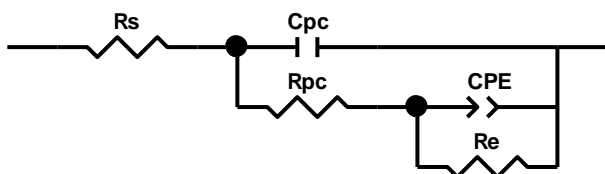


| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| $R_s$          | Free( $\pm$ )  | 1994         | 12,108       | 0,60722        |
| $C_{pc}$       | Free( $\pm$ )  | 7,2972E-07   | 6,0786E-08   | 8,33           |
| $R_{pc}$       | Free( $\pm$ )  | 332,4        | 18,699       | 5,6255         |
| CPE-T          | Free( $\pm$ )  | 8,0153E-05   | 2,085E-06    | 2,6013         |
| CPE-P          | Free( $\pm$ )  | 0,6938       | 0,01103      | 1,5898         |
| $R_e$          | Free( $\pm$ )  | 5540         | 96,344       | 1,7391         |

Chi-Squared: 0,0053795

Weighted Sum of Squares: 0,75313

##### M2 - 0 RPM

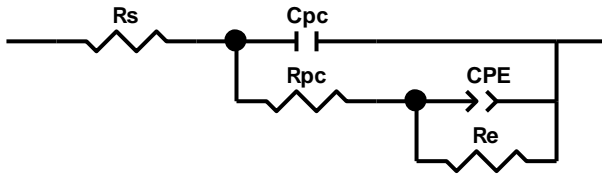


| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| $R_s$          | Free( $\pm$ )  | 2333         | 11,175       | 0,479          |
| $C_{pc}$       | Free( $\pm$ )  | 6,7098E-05   | 3,6094E-06   | 5,3793         |
| $R_{pc}$       | Free( $\pm$ )  | 1195         | 105,85       | 8,8577         |
| CPE-T          | Free( $\pm$ )  | 0,00023336   | 2,232E-05    | 9,5646         |
| CPE-P          | Free( $\pm$ )  | 0,9859       | 0,044011     | 4,464          |
| $R_e$          | Free( $\pm$ )  | 1660         | 131,23       | 7,9054         |

Chi-Squared: 0,0027736

Weighted Sum of Squares: 0,22189

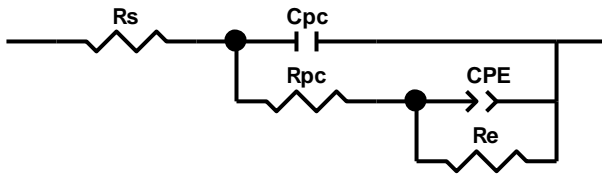
### M3 - 0 RPM



| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| Rs             | Free(±)        | 2922         | 248,35       | 8,4993         |
| Cpc            | Free(±)        | 6,9533E-09   | 2,0814E-09   | 29,934         |
| Rpc            | Free(±)        | 444          | 13,996       | 3,1523         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00011876   | 3,1431E-06   | 2,6466         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,79851      | 0,016247     | 2,0347         |
| Re             | Free(±)        | 4046         | 93,735       | 2,3167         |

Chi-Squared: 0,0025838  
 Weighted Sum of Squares: 0,15503

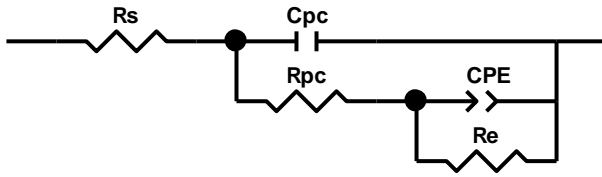
### M4 - 0 RPM



| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| Rs             | Free(±)        | 1980         | 9,3214       | 0,47078        |
| Cpc            | Free(±)        | 2,6649E-05   | 7,5106E-07   | 2,8183         |
| Rpc            | Free(±)        | 592,8        | 19,423       | 3,2765         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00010367   | 3,3198E-06   | 3,2023         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,81369      | 0,020419     | 2,5094         |
| Re             | Free(±)        | 3974         | 133,7        | 3,3644         |

Chi-Squared: 0,0042401  
 Weighted Sum of Squares: 0,43249

### M1 - 4000 RPM

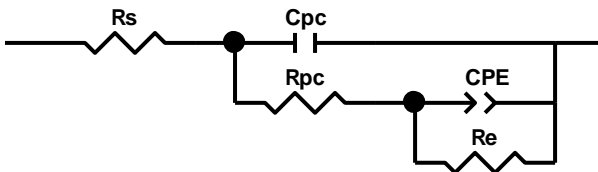


| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| Rs             | Free(±)        | 2395         | 171,54       | 7,1624         |
| Cpc            | Free(±)        | 1,5929E-09   | 4,5106E-11   | 2,8317         |
| Rpc            | Free(±)        | 1500         | 7,1977       | 0,47985        |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,0001996    | 1,7774E-06   | 0,89048        |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,84159      | 0,0072614    | 0,86282        |
| Re             | Free(±)        | 5592         | 72,225       | 1,2916         |

Chi-Squared: 0,00057103

Weighted Sum of Squares: 0,041114

### M2 - 4000 RPM

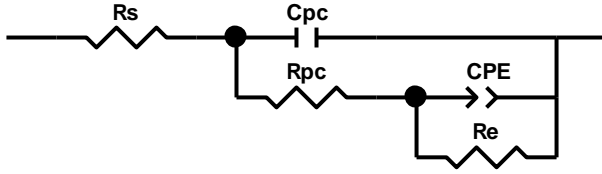


| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| Rs             | Free(±)        | 2173         | 164,72       | 7,5803         |
| Cpc            | Free(±)        | 1,9241E-09   | 7,8009E-11   | 4,0543         |
| Rpc            | Free(±)        | 1194         | 6,9182       | 0,57941        |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00025755   | 2,8984E-06   | 1,1254         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,76963      | 0,0093926    | 1,2204         |
| Re             | Free(±)        | 4271         | 71,413       | 1,672          |

Chi-Squared: 0,00047712

Weighted Sum of Squares: 0,026719

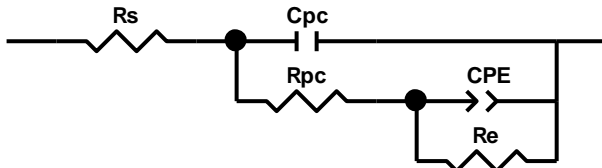
### M3 – 4000 RPM



| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| Rs             | Free(±)        | 2019         | 110,49       | 5,4725         |
| Cpc            | Free(±)        | 2,2409E-09   | 7,4556E-11   | 3,3271         |
| Rpc            | Free(±)        | 1260         | 104,94       | 8,3286         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00044752   | 5,0016E-06   | 1,1176         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,87498      | 0,01084      | 1,2389         |
| Re             | Free(±)        | 3962         | 87,544       | 2,2096         |

Chi-Squared: 0,00086518  
 Weighted Sum of Squares: 0,04845

### M4 – 4000 RPM



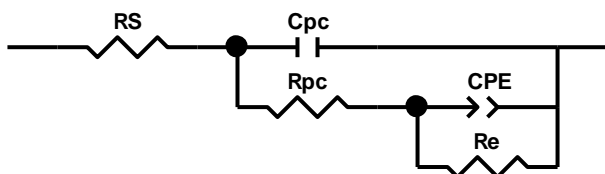
|     |         |            |            |        |
|-----|---------|------------|------------|--------|
| Cpc | Free(±) | 1,0955E-09 | 2,1793E-11 | 1,9893 |
|-----|---------|------------|------------|--------|

| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| Rs             | Free(±)        | 1780         | 154,78       | 8,6955         |
| Cpc            | Free(±)        | 1,0951E-09   | 1,7158E-10   | 15,668         |
| Rpc            | Free(±)        | 1992         | 150,93       | 7,5768         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00045116   | 3,9909E-06   | 0,88459        |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,88373      | 0,0083976    | 0,95024        |
| Re             | Free(±)        | 3989         | 71,728       | 1,7981         |

Chi-Squared: 0,00082441  
 Weighted Sum of Squares: 0,0709

## Temperatura 40°C

### M1 - 0 RPM

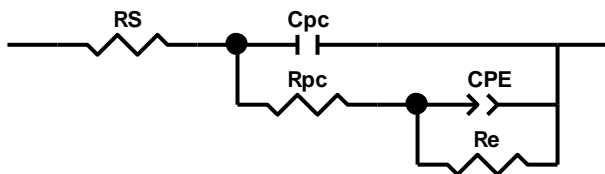


| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| RS             | Free(±)        | 1071         | 260,56       | 24,329         |
| Cpc            | Free(±)        | 7,164E-09    | 1,6494E-09   | 23,023         |
| Rpc            | Free(±)        | 289,7        | 4,377        | 1,5109         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00019211   | 5,5335E-06   | 2,8804         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,73827      | 0,012824     | 1,737          |
| Re             | Free(±)        | 1710         | 26,697       | 1,5612         |

Chi-Squared: 0,0033445

Weighted Sum of Squares: 0,22743

### M2 - 0 RPM

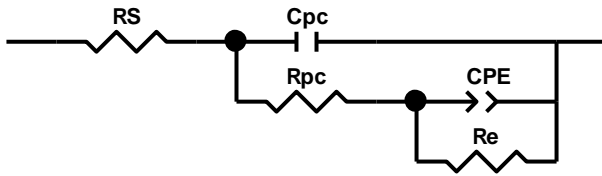


| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| RS             | Free(±)        | 1219         | 53,579       | 4,3953         |
| Cpc            | Free(±)        | 9,0383E-08   | 2,5843E-08   | 28,593         |
| Rpc            | Free(±)        | 81,84        | 3,3728       | 4,1212         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00022659   | 5,3035E-06   | 2,3406         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,75625      | 0,011058     | 1,4622         |
| Re             | Free(±)        | 1479         | 21,55        | 1,4571         |

Chi-Squared: 0,0020195

Weighted Sum of Squares: 0,1454

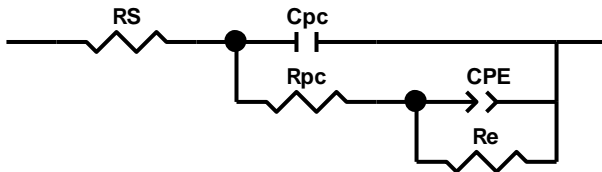
### M3 – 0 RPM



| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| RS             | Free(±)        | 83,24        | 1,3969       | 1,6782         |
| Cpc            | Free(±)        | 1,7757E-05   | 2,7996E-06   | 15,766         |
| Rpc            | Free(±)        | 0,75313      | 0,32492      | 43,143         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00082672   | 2,2095E-05   | 2,6726         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,73738      | 0,029341     | 3,9791         |
| Re             | Free(±)        | 406,4        | 6,5622       | 1,6147         |

Chi-Squared: 0,0016879  
 Weighted Sum of Squares: 0,097899

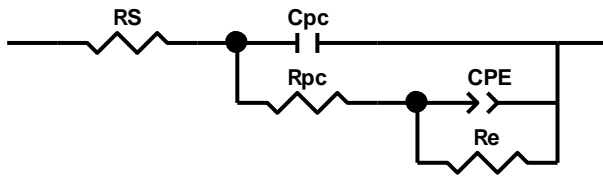
### M4 – 0 RPM



| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| RS             | Free(±)        | 81,58        | 5,6023       | 6,8672         |
| Cpc            | Free(±)        | 2,6936E-05   | 1,1778E-05   | 43,726         |
| Rpc            | Free(±)        | 2,301        | 0,40838      | 17,748         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,0020823    | 9,2935E-05   | 4,4631         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,73657      | 0,023222     | 3,1527         |
| Re             | Free(±)        | 215,3        | 3,5778       | 1,6618         |

Chi-Squared: 0,0056038  
 Weighted Sum of Squares: 0,57159

### M1 – 4000 RPM

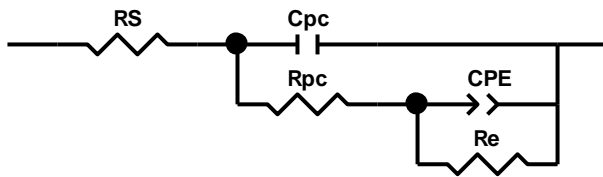


| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| RS             | Free(±)        | 1708         | 56,023       | 3,28           |
| Cpc            | Free(±)        | 3,0767E-09   | 2,4867E-10   | 8,0824         |
| Rpc            | Free(±)        | 1426         | 49,675       | 3,4835         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,0001826    | 2,7977E-06   | 1,5321         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,78642      | 0,0107       | 1,3606         |
| Re             | Free(±)        | 4103         | 69,419       | 1,6919         |

Chi-Squared: 0,00089784

Weighted Sum of Squares: 0,061053

### M2 – 4000 RPM

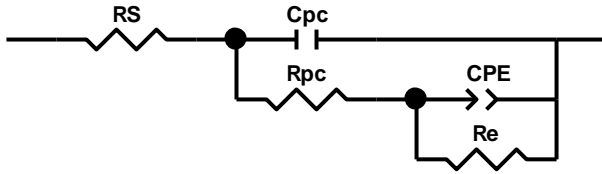


| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| RS             | Free(±)        | 1795         | 215,69       | 12,016         |
| Cpc            | Free(±)        | 1,4802E-09   | 4,7763E-11   | 3,2268         |
| Rpc            | Free(±)        | 1333         | 6,0492       | 0,4538         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00031422   | 4,5138E-06   | 1,4365         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,81083      | 0,010947     | 1,3501         |
| Re             | Free(±)        | 2905         | 50,168       | 1,727          |

Chi-Squared: 0,00081576

Weighted Sum of Squares: 0,057103

### M3 – 4000 RPM

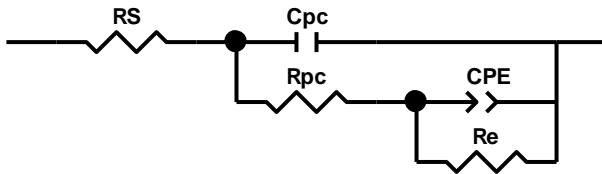


| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| RS             | Free(±)        | 2055         | 178,01       | 8,6623         |
| Cpc            | Free(±)        | 2,9469E-09   | 1,3223E-10   | 4,4871         |
| Rpc            | Free(±)        | 891,3        | 6,3396       | 0,71128        |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00089686   | 3,2095E-05   | 3,5786         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,86974      | 0,027524     | 3,1646         |
| Re             | Free(±)        | 1085         | 42,338       | 3,9021         |

Chi-Squared: 0,001477

Weighted Sum of Squares: 0,082711

### M4 – 4000 RPM



| <u>Element</u> | <u>Freedom</u> | <u>Value</u> | <u>Error</u> | <u>Error %</u> |
|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| RS             | Free(±)        | 2082         | 67,745       | 3,2538         |
| Cpc            | Free(±)        | 1,5355E-08   | 2,1184E-09   | 13,796         |
| Rpc            | Free(±)        | 227          | 4,1953       | 1,8481         |
| CPE-T          | Free(±)        | 0,00075386   | 1,2551E-05   | 1,6649         |
| CPE-P          | Free(±)        | 0,84978      | 0,01361      | 1,6016         |
| Re             | Free(±)        | 1470         | 31,803       | 2,1635         |

Chi-Squared: 0,00072377

Weighted Sum of Squares: 0,037636