

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI  
1020 EN PRESENCIA DE LA MEZCLA ÁCIDA SALMUERA /H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub>  
EN UN SISTEMA A ESCALA PILOTO, USANDO TÉCNICAS  
ELECTROQUÍMICAS**

**LUCÍA MARÍA ACERO LIZCANO  
GINA XIOMARA CASTRILLÓN RODRÍGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI  
1020 EN PRESENCIA DE LA MEZCLA ÁCIDA SALMUERA /H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub>  
EN UN SISTEMA A ESCALA PILOTO, USANDO TÉCNICAS  
ELECTROQUÍMICAS**

**LUCÍA MARÍA ACERO LIZCANO  
GINA XIOMARA CASTRILLÓN RODRÍGUEZ**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director  
CLEMENTE RETAMOSO RODRÍGUEZ  
Ingeniero Químico, M. Sc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Al profesor **Clemente Retamoso**, director del proyecto, por su asesoría y dirección en el desarrollo de este proyecto.

Al profesor **Darío Yesid Peña**, adscrito a la escuela de Ingeniería Metalúrgica, por su invaluable colaboración y su permanente acompañamiento en todas las etapas del desarrollo del presente trabajo.

Al ingeniero **Marlon Meza**, adscrito al Centro de Investigación del gas (CIG) por su asesoría y colaboración.

Al **Grupo de Investigación en Corrosión (GIC)**, adscrito a la escuela de Ingeniería Metalúrgica, por su colaboración y préstamo de equipos.

A las entidades **COLCIENCIAS y CIG** (Centro de Investigación del Gas) por la financiación y apoyo económico al proyecto.

Y a todas aquellas personas que contribuyeron de una u otra forma en la culminación de este proyecto.

## DEDICATORIA

*A DIOS por su compañía  
en cada minuto de mi vida.*

*A mi querida Madre, Carmen,  
por su gran amor, ternura y cariño.  
Y por su constante e incondicional apoyo  
y confianza en mí.*

*A mi Padre, Ignacio,  
por su amor, protección y apoyo.*

*A mis amigos del alma Luis, E y Carlos. A  
por su amistad incondicional.*

*A mis compañeros y amigos,  
por su colaboración y amistad.*

*LUCIA MARIA*

*A mi madre, faro de todos mis pasos.*

*A mi familia, por su apoyo incondicional.*

*A Jorge, cómplice de mis alegrías y bastón fuerte en momentos  
difíciles.*

*A mis amigos, por los invaluable momentos compartidos.*

*Xiomara.*

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA</b>	3
1.1 <b>ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN</b>	3
1.2 <b>TIPOS DE CORROSIÓN</b>	4
1.2.1 Corrosión uniforme	6
1.2.2 Corrosión galvánica	6
1.2.3 Corrosión por erosión	6
1.2.4 Corrosión por agrietamiento	6
1.2.5 Corrosión por picadura	6
1.2.6 Corrosión por exfoliación	6
1.2.7 Corrosión por disolución selectiva	7
1.2.8 Corrosión intergranular	7
1.2.9 Corrosión de fractura por tensión	7
1.2.10 Corrosión por fatiga	7
<b>2. ASPECTOS DE LA CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub></b>	8
2.1 <b>MECANISMOS DE CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub></b>	9
2.2 <b>FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub></b>	12
2.2.1 pH	13
2.2.2 Temperatura	13
2.2.3 Presión parcial de CO <sub>2</sub> (P <sub>CO<sub>2</sub></sub> )	13
2.2.4 Contenido de oxígeno	14

2.2.5	Contenido de hierro	14
2.2.6	Contenido de sulfuro de hidrógeno	14
2.2.7	Velocidad de flujo	15
2.2.8	Tratamiento térmico del acero	15
2.2.9	Formación de la escama de óxido	15
▪	Películas transparentes	16
▪	Películas de Carburo de hierro – Cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )	17
▪	Película de Carbonato de hierro – Siderita ( $\text{FeCO}_3$ )	18
▪	Películas de carbonato de hierro ( $\text{FeCO}_3$ ) + Carburo de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )	19
3.	<b>ASPECTOS DE CORROSIÓN POR <math>\text{H}_2\text{S}</math></b>	20
3.1	<b>MECANISMOS DE CORROSIÓN POR <math>\text{H}_2\text{S}</math></b>	20
3.2	<b>PELICULAS DE CORROSIÓN POR <math>\text{H}_2\text{S}</math></b>	21
4.	<b>TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS</b>	24
4.1	<b>RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN</b>	24
4.2	<b>EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL</b>	26
4.3	<b>TÉCNICA GRAVIMÉTRICA (POR PÉRDIDA DE PESO)</b>	28
5.	<b>METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	30
5.1	<b>DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA A ESCALA PILOTO EMPLEADO EN LA EXPERIMENTACIÓN</b>	30
5.2	<b>DISEÑO DE PRUEBAS</b>	32
5.3	<b>DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE EXPERIMENTACIÓN</b>	34
5.4	<b>MATERIALES</b>	38
5.5	<b>PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS</b>	40
5.6	<b>PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN</b>	40

5.7	<b>REACTIVOS</b>	41
5.8	<b>EQUIPOS</b>	41
6.	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	43
6.1	<b>RESULTADOS POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS</b>	44
	Efecto de las renovaciones en la velocidad de corrosión de un	
6.1.1	acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/ CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	45
	Efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión de un	
6.1.2	acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/ CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	49
	Efecto de la concentración en la velocidad de corrosión de un	
6.1.3	acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/ CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	53
6.2	<b>RESULTADOS POR LA TÉCNICA GRAVIMETRICA</b>	59
	<b>DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN</b>	
6.3	<b>DE UN ACERO AISI 1020 PRESENCIA DE LA MEZCLA</b>	
	<b>ÁCIDA SALMUERA/H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub></b>	62
6.4	<b>IONES DISUELTOS EN EL ELECTROLITO</b>	66
	<b>CONCLUSIONES</b>	69
	<b>RECOMENDACIONES</b>	70
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	71
	<b>ANEXOS</b>	77

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<b>Tabla 1.</b> Principales características de las películas de corrosión	16
<b>Tabla 2.</b> Tipos de sulfuros de hierro generalmente observados y sus estructuras cristalinas	21
<b>Tabla 3.</b> Diseño de Experimentos	33
<b>Tabla 4.</b> Composición química (% en peso) del acero al carbono AISI 1020	38
<b>Tabla 5.</b> Dimensiones de las probetas utilizadas en las pruebas gravimétricas y electroquímicas	39
<b>Tabla 6.</b> Caracterización de la salmuera (solución de NaCl al 3% en peso)	40
<b>Tabla 7.</b> Presiones parciales de H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> en la mezclas gaseosa estudiadas	43
<b>Tabla 8.</b> Velocidad de corrosión a 48 horas de exposición de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5% CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.	63
<b>Tabla 9.</b> Velocidad de corrosión a 48 h de exposición de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5% CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.	63
<b>Tabla 10.</b> Velocidad de corrosión a 48 horas de exposición de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5% CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.	63
<b>Tabla 11.</b> Velocidad de corrosión a 48 h de exposición de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5% CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.	64
<b>Tabla 12.</b> pH y concentraciones de Fe <sup>+2</sup> , H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> para la mezcla 2	66

ppm H<sub>2</sub>S 5% CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C (+/- 2°C)

- Tabla 13.** Valores de pH y Concentraciones de Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en la mezcla ácida salmuera/ 2 ppm H<sub>2</sub>S/ 5% CO<sub>2</sub> a temperatura 50°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi. 66
- Tabla 14.** Valores de pH y Concentraciones de Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en la mezcla ácida salmuera/ 6 ppm H<sub>2</sub>S/ 5% CO<sub>2</sub> a temperatura 26°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi. 67
- Tabla 15.** Valores de pH y Concentraciones de Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en la mezcla ácida salmuera/ 6 ppm H<sub>2</sub>S/ 5% CO<sub>2</sub> a temperatura 50 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi. 67

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Representación esquemática de una celda electroquímica de corrosión.	3
<b>Figura 2.</b> Esquema general de los tipos de corrosión	5
<b>Figura 3.</b> Esquema para las reacciones en solución H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> con las reacciones catódicas propuestas: (A) reducción directa de H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y (B) reducción de iones	10
<b>Figura 4.</b> Variables que influyen en la corrosión por CO <sub>2</sub>	12
<b>Figura 5.</b> Diferentes morfologías observadas para capas de corrosión no protectoras (a) y protectoras (b)	19
<b>Figura 6.</b> Diagrama potencial – densidad de corriente para determinar resistencia a la polarización.	25
<b>Figura 7.</b> Curvas de Tafel Anódica y Catódica	27
<b>Figura 8.</b> Sistema a escala piloto	31
<b>Figura 9.</b> Detalle tapa autoclave	32
<b>Figura 10.</b> Probeta electroquímica en electrodo de trabajo	34
<b>Figura 11.</b> Montaje para realización de pruebas electroquímicas	36
<b>Figura 12.</b> Conexión de potencióstato a electrodos autoclave. Vista superior	36
<b>Figura 13.</b> Conexión de potencióstato a electrodos autoclave. Vista lateral	37
<b>Figura 14.</b> Formas y dimensiones de las probetas utilizadas en las pruebas	39
<b>Figura 15.</b> Potencióstato y programador	42
<b>Figura 16.</b> Regímenes de corrosión para el sistema CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	44
<b>Figura 17.</b> Efecto de las renovaciones en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi	45

<b>Figura 18.</b>	Efecto de las renovaciones en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi	46
<b>Figura 19.</b>	Efecto de las renovaciones en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi	46
<b>Figura 20.</b>	Efecto de las renovaciones en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi	47
<b>Figura 21.</b>	Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> , sin renovación. Presión total 1000 psi.	49
<b>Figura 22.</b>	Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> , renovaciones 6 horas y 12 horas. Presión total 1000 psi.	50
<b>Figura 23.</b>	Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> , renovación 18 horas. Presión total 1000 psi.	50
<b>Figura 24.</b>	Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> , sin renovación. Presión total 1000 psi.	51
<b>Figura 25.</b>	Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> , renovación 6 horas. Presión total 1000 psi.	51
<b>Figura 26.</b>	Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> ,Renovación 12 horas.Presión total 1000psi.	52
<b>Figura 27.</b>	Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm	52

	H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> ,renovación 18 horas.Presión total 1000 psi.	
<b>Figura 28.</b>	Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/5% CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26°C, sin renovación. Presión total 1000 psi.	54
<b>Figura 29.</b>	Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26°C, renovación 6 horas. Presión total 1000 psi.	54
<b>Figura 30.</b>	Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26°C, renovación 12 horas. Presión total 1000 psi.	55
<b>Figura 31.</b>	Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26°C, renovación 18 horas. Presión total 1000 psi.	55
<b>Figura 32.</b>	Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50°C, sin renovación. Presión total 1000 psi.	56
<b>Figura 33.</b>	Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50°C, renovación 6 horas. Presión total 1000 psi.	56
<b>Figura 34.</b>	Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50°C, renovación 12 horas. Presión total 1000 psi	57
<b>Figura 35.</b>	Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50°C, renovación 18 horas. Presión total 1000 psi	57
<b>Figura 36.</b>	Velocidades de corrosión de un acero AISI 1020 determinadas por	59

	gravimetría en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26°C. Presión total 1000 psi.	
<b>Figura 37.</b>	Velocidades de corrosión de un acero AISI 1020 determinadas por gravimetría en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26°C. Presión total 1000 psi.	60
<b>Figura 38.</b>	Velocidades de corrosión de un acero AISI 1020 determinadas por gravimetría en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 26°C. Presión total 1000 psi.	60
<b>Figura 39.</b>	Velocidades de corrosión de un acero AISI 1020 determinadas por gravimetría en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50°C. Presión total 1000 psi.	61
<b>Figura 40.</b>	Cálculo de las pendientes de Tafel de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H <sub>2</sub> S/5 %CO <sub>2</sub> balance N <sub>2</sub> a 50°C, renovación cada 12 horas. Presión total 1000 psi.	62
<b>Figura 41.</b>	Efecto de la temperatura, concentración de H <sub>2</sub> S, y las renovaciones en la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/ H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub> . Presión total 1000 psi.	64
<b>Figura 42.</b>	Probeta gravimétrica después exposición a mezcla ácida salmuera/6ppm H <sub>2</sub> S/5% CO <sub>2</sub> 50 °C. Renovación cada 6 horas.	65
<b>Figura 43.</b>	Contenido de Fe <sup>+2</sup> en el electrolito final. Pruebas con 2 ppm H <sub>2</sub> S a 26°C (+/- 2°C) y 50°C (+/- 2°C)	67
<b>Figura 44.</b>	Contenido de Fe <sup>+2</sup> en el electrolito final. Pruebas con 6 ppm H <sub>2</sub> S a 26°C (+/- 2°C) y 50°C (+/- 2°C)	68

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b>	Graficas de Tafel y sus pendientes anódica y catódica	pág. 77
<b>Anexo B.</b>	Concentración de iones en el electrolito después de 48 horas de exposición del acero AISI 1020 en la mezcla ácida salmuera/ H <sub>2</sub> S / CO <sub>2</sub> .	81

**TITULO:** DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 1020 EN PRESENCIA DE LA MEZCLA ÁCIDA SALMUERA /H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub> EN UN SISTEMA A ESCALA PILOTO, USANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.\*

**Autores:** Acero Lizcano, Lucía María y Castrillon Rodríguez, Gina Xiomara \*\*

**Palabras claves:** corrosión, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, acero, alta presión.

## RESUMEN

La corrosión de aceros al carbono por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S es un aspecto importante en la industria del gas y el petróleo ya que ocasiona gastos adicionales por reposición de equipos, paradas imprevistas, riesgos a operarios y daños al medio ambiente. El CO<sub>2</sub> al disolverse en agua forma el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), el cual es muy corrosivo al acero al carbono. El H<sub>2</sub>S disminuye el pH del agua, lo que incrementa el poder corrosivo de ésta. Los productos de corrosión (FeCO<sub>3</sub> y FeS) generados por estos gases pueden contribuir a mitigar la corrosión, o en algunos casos a acrecentarla. En el presente trabajo la velocidad de corrosión de un acero al carbono AISI 1020 se determinó por medidas electroquímicas y gravimétricas, en un autoclave usando una mezcla gaseosa de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, en una salmuera al 3%NaCl. Éstas medidas se realizaron en una planta piloto que simula condiciones de gasoducto. Se determinó la influencia de los siguientes factores: temperatura, la concentración de H<sub>2</sub>S y el tiempo de renovación del electrolito en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020. El aumento de la temperatura incrementó la velocidad de corrosión del acero AISI 1020, la velocidad de corrosión disminuyó al aumentar el tiempo entre renovaciones, y la mayor concentración de H<sub>2</sub>S presentó velocidades de corrosión más bajas.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Rodríguez Retamoso Clemente.

**TITLE:** DETERMINATION OF THE CORROSION RATE OF AISI 1020 STEEL IN PRESENCE OF THE MIXTURE SOUR BRINE /H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub> IN A SYSTEM TO SCALE PILOT, USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES \*

**Authors:** Acero Lizcano, Lucía María and Castrillon Rodríguez, Gina Xiomara \*\*

**Key Words:** corrosion, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, steel, high pressure.

### **ABSTRACT**

CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S corrosion of carbon steels is an important aspect in gas and oil industry because of additional expenses for reinstatement of equipments, stopped accidental, risks to operatives and damages to the environment. CO<sub>2</sub> dissolves in water to form carbonic acid (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), which is very corrosive to carbon steel. H<sub>2</sub>S decreased the pH of the water, what increases the corrosive power of this. The products of corrosion (FeCO<sub>3</sub> and FeS) generated by these gases can contribute to mitigate the corrosion, or in some cases to increase it. In the present work the corrosion rate of AISI 1020 carbon steel was determined from the electrochemical and weight-loss measurements, in an autoclave using mixed gases CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, in brine to 3% NaCl. These measures were carried out in a pilot plant that simulates gas pipelines conditions. Was determined the influence of the following factors: temperature, concentration of H<sub>2</sub>S and time of renovation of the electrolyte in the rate of corrosion of AISI 1020 steel. The increase of the temperature increased the corrosion rate of AISI 1020 steel, corrosion rate decreased with increasing time among renovations, and the highest concentration H<sub>2</sub>S presented lower corrosion rates.

---

\* Thesis of degree

\*\* Faculty of Engineerings Physical-Chemical, School of Chemistry Engineering, Rodriguez Retamoso Clemente

## INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores desafíos que enfrenta la industria del gas y el petróleo es reducir el gran capital invertido en problemas relacionados con el control de la corrosión, especialmente cuando se transporta gas natural con un alto contenido de componentes ácidos, tales como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ya que estos compuestos al reaccionar con el agua presente en el gas forman productos que son altamente corrosivos. La corrosión en gasoductos causa inconvenientes económicos y de seguridad. En el aspecto económico las detenciones en la producción por paradas imprevistas, el mantenimiento preventivo (aplicación de recubrimientos) y la reposición del equipo corroído ocasionan grandes gastos adicionales. Las fallas violentas producen incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos, lo que puede poner en peligro la vida de los operarios y causar daños al medio ambiente.

El  $\text{CO}_2$  se combina con agua para formar ácido carbónico, el cual disminuye el pH de la solución y es muy agresivo para el acero al carbono. Cuando el acero se corroe, se forma una película (conjunto de capas) de los productos de corrosión en la superficie, donde el tipo de acero, flujo y el ambiente corrosivo determinan la composición o naturaleza de la misma. La corrosión por  $\text{CO}_2$  puede manifestarse como un desgaste general con grandes zonas de pérdida rápida de metal o ataque localizado (picaduras, ataque tipo meseta, aberturas y ranuras).

El  $\text{H}_2\text{S}$  es un gas ácido y cuando se encuentra disuelto en una solución acuosa disminuye su pH. La corrosión generalmente se incrementa con la presión parcial de  $\text{H}_2\text{S}$ , originando productos de corrosión como el sulfuro de hierro ( $\text{FeS}$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). Uno de los efectos de la presencia del  $\text{H}_2\text{S}$  en un sistema salmuera –  $\text{CO}_2$  es la reducción en la velocidad de corrosión del acero cuando se compara con las velocidades de corrosión sin  $\text{H}_2\text{S}$ .

En este trabajo se plantea la determinación de la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 en contacto con una mezcla ácida salmuera /H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub>, a altas presiones, realizado en una planta piloto que simula las condiciones de operación de un gasoducto y la influencia que tienen variaciones en variables como la temperatura, el contenido de H<sub>2</sub>S y la renovación del electrolito, empleando técnicas electroquímicas (resistencia a la polarización lineal y polarización potenciodinámica - Tafel) y técnicas gravimétricas.

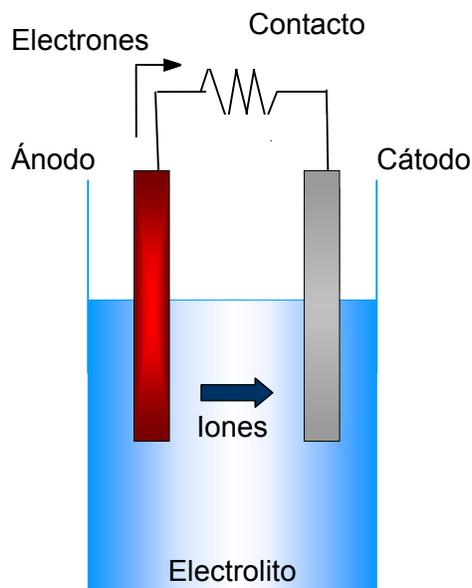
La determinación de la velocidad de corrosión, en las condiciones de presión y temperatura aquí dadas, no es una práctica corriente de laboratorio; por esta razón y por tratarse de una unidad experimental desarrollada en el país, este proyecto representa el punto culminante de un esfuerzo de varios años y por lo tanto representa un avance en el campo de la corrosión en el país.

## 1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

### 1.1 ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

La corrosión ha sido definida como la destrucción de un metal por reacción química o electroquímica con el medio ambiente. El proceso de corrosión requiere un ánodo y un cátodo en contacto eléctrico y una sustancia conductora como un electrolito. La corrosión ocurre una vez los electrones fluyen entre las áreas catódica y anódica, como resultado algunos de los elementos del metal o de la aleación cambian de un estado metálico a un estado no metálico, y el metal es corroído (ver figura 1). Los productos de corrosión pueden ser especies disueltas o sólidas <sup>[48]</sup>.

**Figura 1.** Representación esquemática de una celda electroquímica de corrosión.



Las reacciones electroquímicas involucradas en la corrosión del acero en un ambiente acuoso pueden ser generalmente descritas como sigue <sup>[48]</sup>:

Reacción anódica o de oxidación:

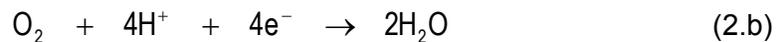


Y las reacciones catódicas o de reducción son:

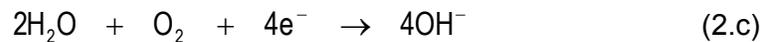
Reacción de reducción del hidrógeno:



Reducción del oxígeno disuelto en medio ácido:



Reducción del oxígeno disuelto en medio básico:



## 1.2 TIPOS DE CORROSIÓN

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores <sup>[10]</sup>:

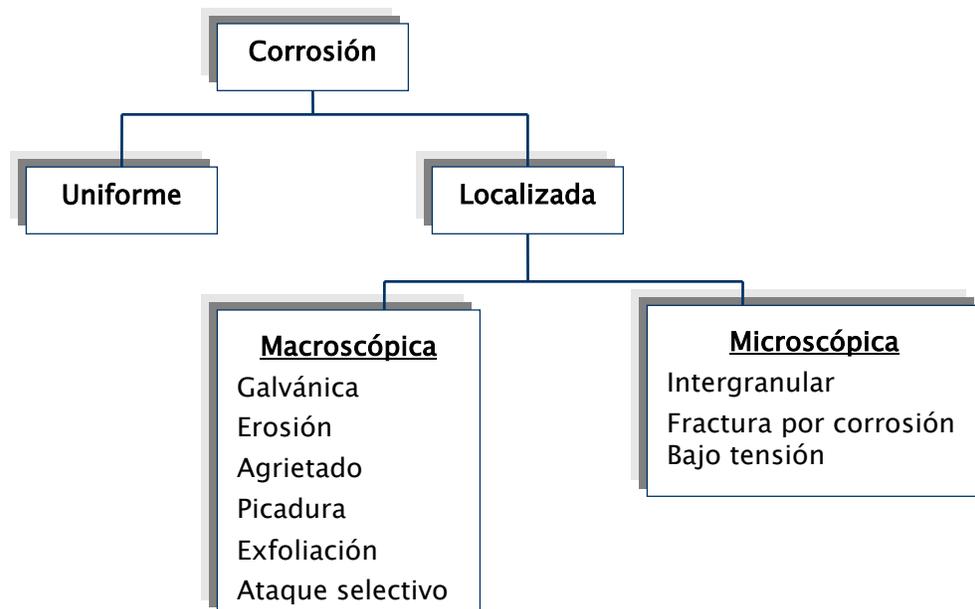
✘ *Naturaleza de la sustancia corrosiva*: la corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere de un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

✘ *Mecanismo de corrosión*: este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.

✘ *Apariencia del metal corroído*: la corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local. Los tipos de corrosión se presentan en la Figura 2.

**Figura 2.** Esquema general de los tipos de corrosión <sup>[10]</sup>



**1.2.1 Corrosión uniforme.** Es la forma más común de la corrosión y se caracteriza por la remoción regular del metal desde la superficie.

**1.2.2 Corrosión galvánica.** Cuando dos metales diferentes están en contacto uno es corroído (activo) mientras que el otro es protegido de la corrosión (metal mas noble). Esto es debido a la diferencia de potencial entre los metales.

**1.2.3 Corrosión por erosión.** La combinación de un fluido corrosivo y una alta velocidad de flujo resulta en corrosión por erosión. El mecanismo de este tipo de corrosión generalmente se atribuye a la remoción de películas superficiales protectoras. La corrosión por erosión tiene la apariencia de picaduras poco profundas de fondo terso y presentan una distribución direccional debido al camino seguido por el agente agresivo cuando se mueve por la superficie del metal.

**1.2.4 Corrosión por agrietamiento.** La corrosión por agrietamiento generalmente se atribuye a los siguientes factores: cambio de acidez en la grieta, escasez de oxígeno en la grieta, desarrollo de iones diferentes en la grieta, agotamiento de inhibidor en la grieta.

**1.2.5 Corrosión por picadura.** Se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente inatacada. La zona afectada puede ser amplia y superficial, o estrecha y profunda. La velocidad de corrosión en la parte afectada es mucho mayor que la velocidad promedio sobre la superficie total. La corrosión por picadura es un proceso lento que puede llevar meses y años antes de ser visible, pero que naturalmente causará fallas inesperadas.

**1.2.6 Corrosión por exfoliación.** Es una corrosión sub-superficial que comienza sobre una superficie limpia pero se esparce debajo de ella y difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar. Capas completas del material son corroídas y el ataque generalmente es reconocido por el aspecto escamoso y en ocasiones ampollado de la superficie.

**1.2.7 Corrosión por disolución selectiva.** Se produce al efectuarse la remoción de uno de los elementos de una aleación, este fenómeno corrosivo produce un metal poroso que tiene propiedades mecánicas muy pobres.

**1.2.8 Corrosión intergranular.** El agente corrosivo ataca preferencialmente los límites de grano o una zona adyacente a él que ha perdido un elemento necesario que mejora la resistencia a la corrosión. La superficie tiene una apariencia rugosa y rasposa debido a la pérdida de los granos.

**1.2.9 Corrosión de fractura por tensión.** La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un ambiente corrosivo dará como resultado en algunos casos, la fractura de una aleación metálica.

**1.2.10 Corrosión por fatiga.** Es una forma especial del tipo de corrosión de fractura por tensión y se presenta en ausencia de medios corrosivos, debido a esfuerzos cíclicos repetidos. Esta falla es muy común en estructuras sometidas a vibración continua <sup>[15-10]</sup>.

## 2. ASPECTO DE LA CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub>

El gas CO<sub>2</sub> seco no es por sí mismo corrosivo en las temperaturas que se encuentran dentro de los sistemas de producción de gas y petróleo, pero cuando se disuelve completamente en una fase acuosa forma ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) el cual es muy corrosivo para el acero al carbono. Cuando el acero se corroe, una capa de productos de corrosión puede formarse sobre la superficie, donde el tipo de acero, el flujo, y las condiciones ambientales afectan esta capa.

Dos compuestos comúnmente asociados con la corrosión por CO<sub>2</sub> son el carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>) y el carburo de hierro (Fe<sub>3</sub>C). La formación del carbonato de hierro hace parte del proceso de corrosión; este precipitado proviene de la solución, debido a su baja solubilidad, y tiene el potencial para formar películas pasivas protectoras. El Fe<sub>3</sub>C, sin embargo, aparece como una consecuencia de la corrosión galvánica en el acero. Estos dos compuestos juegan un papel importante en el análisis de las velocidades de corrosión <sup>[13]</sup>.

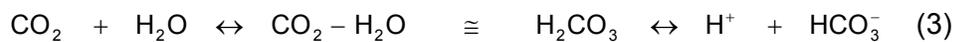
Algunos tipos de corrosión que se han identificado en los aceros en atmósferas húmedas con CO<sub>2</sub> son: corrosión uniforme, corrosión por picado y corrosión bajo ataque mesa. La iniciación del picado requiere grandes periodos de inducción algunas veces del orden de varios meses, por lo tanto en pruebas expuestas a corto plazo, y durante las medidas de polarización electroquímica, el picado es raramente observado. El picado ocurre cuando las capas de corrosión tienen defectos locales. Estas imperfecciones pueden ser debido al crecimiento uniforme o no de las capas y/o a la destrucción mecánica local por ataque hidromecánico, por rayado o esfuerzos mecánicos.

Para que se produzca el ataque tipo mesa se requiere de una solución saturada de Fe<sup>+2</sup> y un flujo rápido que evite la protección de las capas que se forman en la superficie del metal. En el material se presenta un efecto galvánico ya que mientras en unas zonas se produce el desprendimiento de una película (ánodo), ésta misma cubre otras regiones del material que cumple las funciones de cátodo. Este fenómeno se presenta en algunos ambientes, mientras que en otros la acción galvánica contribuye a la pasivación del ánodo. La velocidad de pérdida del espesor de pared de las regiones en donde está

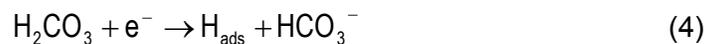
presente el ataque tipo mesa es mayor que cuando no se han formado las capas protectoras de  $\text{FeCO}_3$ . La turbulencia inducida por el ataque tipo mesa se caracteriza por presentar grandes áreas planas corroídas en donde el flujo impide la adherencia de las películas de carbonato, bajo condiciones donde el  $\text{Fe}^{+2}$  está por encima del límite de solubilidad para el  $\text{FeCO}_3$  [9].

## 2.1 MECANISMOS DE CORROSIÓN POR $\text{CO}_2$

En general, el  $\text{CO}_2$  se disuelve en agua para producir ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), un ácido débil comparado con los ácidos minerales, ya que éste no disocia completamente [17]:



De Waard y Milliams [7] concluyeron que el mecanismo de la velocidad de corrosión procede vía catalítica por la reducción directa del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y sugirieron un mecanismo que se manifiesta así [17,21]:



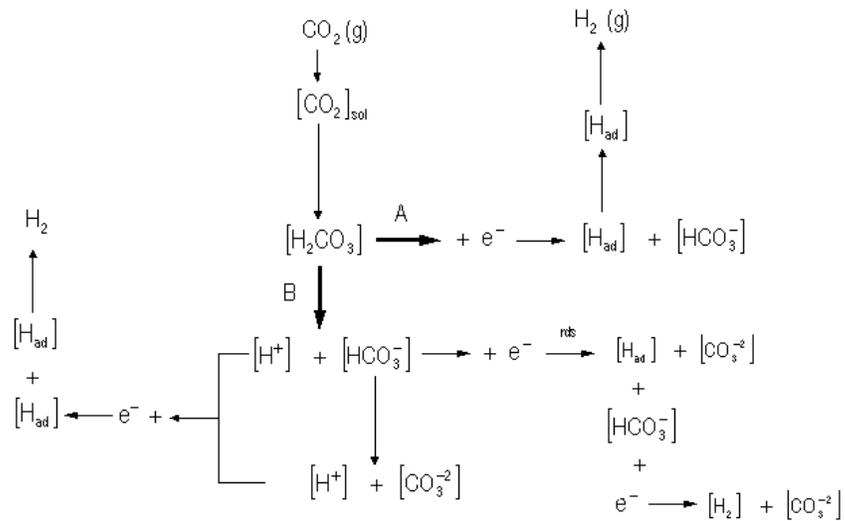
En el cual la reacción de transferencia de carga (ecuación 4) fue asumida como el paso determinante de la velocidad. Sin embargo, los resultados de las pruebas indicaron que la reducción de los iones  $\text{HCO}_3^-$  fue significativa [21].

Ogundele y White [32] puntualizaron que el ion  $\text{HCO}_3^-$  es reducido directamente [17].



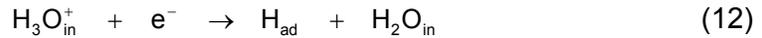
Con la ecuación 7 como el paso determinante de la velocidad. La reacción anterior justifica la formación del  $\text{FeCO}_3$  en soluciones con pH entre 6 y 8. Las reacciones más importantes que ocurren en solución  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ , y los diferentes mecanismos de reacción propuestos por los anteriores autores se muestran en la figura 3 [21].

**Figura 3.** Esquema para las reacciones en solución  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  con las reacciones catódicas propuestas: (A) reducción directa de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y (B) reducción de iones  $\text{HCO}_3^-$  [21]



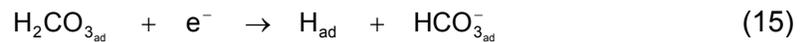
Schmitt y Rothman [39] en sus investigaciones proponen dos mecanismos para describir la corrosión por  $\text{CO}_2$ . En primer lugar, la reducción electroquímica de los iones hidrógeno los cuales provienen de la disociación del ácido carbónico y viajan a la superficie del metal [46]:





\*in: elementos muy cercanos al límite de fase.

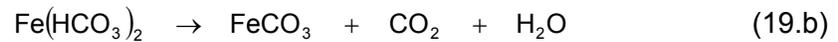
En segundo lugar, la formación del hidrógeno se logra de acuerdo a la siguiente cadena de reacciones:



En estas reacciones se puede observar que el ácido carbónico adsorbido se reduce directamente (ecuación 15) o se puede disociar para formar hidrógenos que viajan cerca de la superficie metálica (ecuación 16) [46]. La reacción anódica más significativa en la corrosión por  $\text{CO}_2$  es la oxidación del hierro a ion ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) dada en la ecuación (17). Debido a que la corrosión por  $\text{CO}_2$  ocurre en condiciones anaerobias, la oxidación al ion férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) no se incluye aquí.



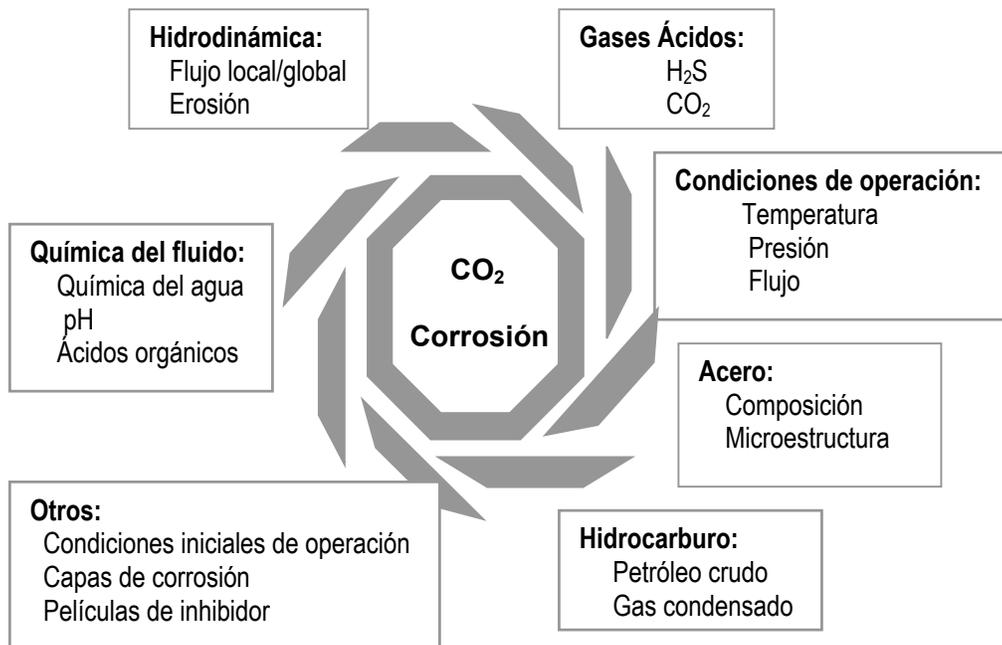
Las reacciones de corrosión por  $\text{CO}_2$  proporcionan un ambiente químico que permite la formación del carbonato de hierro ( $\text{FeCO}_3$ ). Este puede constituirse cuando los iones ferrosos reaccionan directamente con iones carbonato como se muestra en la ecuación (18). Sin embargo, también puede formarse por el proceso de dos etapas en las ecuaciones (19.a y 19.b). Cuando los iones ferrosos reaccionan con los iones bicarbonato se produce una especie llamada bicarbonato de hierro, el cual posteriormente se disocia en carbonato de hierro con dióxido de carbono y agua [12].



## 2.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub>

La corrosión por CO<sub>2</sub> se afecta por un gran número de variables, incluyendo ambientales, físicas, y metalúrgicas, como se ilustra en la figura 4. Todas estas variables son interdependientes y pueden interactuar en muchas formas para influenciar la corrosión por CO<sub>2</sub> [17].

**Figura 4.** Variables que influyen en la corrosión por CO<sub>2</sub> [17]



**2.2.1 pH.** Al incrementar el pH la solubilidad del FeCO<sub>3</sub> disminuye proporcionando una posibilidad más alta para la formación de una película protectora. A pH mas altos también se observan velocidades de corrosión mas bajas debido a la disminución en la

disponibilidad de iones hidrógeno ( $H^+$ ) y a la caída en la velocidad de la reacción de reducción del hidrógeno <sup>[27]</sup>. Una relación frecuentemente encontrada en soluciones ácidas altamente disociadas es <sup>[21]</sup>:

$$\log i_{\text{corr}} = -0.5 \text{ pH} + B_1 \quad (20)$$

Donde la densidad de corriente de corrosión en circuito abierto ( $i_{\text{corr}}$ ) esta relacionada directamente con la velocidad de corrosión. La constante  $B_1$  depende básicamente de la temperatura, preparación de la superficie y velocidad de la solución <sup>[21]</sup>.

**2.2.2 Temperatura.** El efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión del acero en soluciones que contienen  $CO_2$  es complicado debido a que la temperatura afecta la solubilidad del  $CO_2$  y el tipo de productos de corrosión <sup>[21]</sup>.

La influencia de la temperatura en la formación de la película ha sido resumida por Burke <sup>[27]</sup>. Por debajo de los 60 °C, la película de corrosión no es protectora y consiste principalmente de carbonato de hierro ( $FeCO_3$ ). Por encima de 60 °C se forma una capa protectora de  $FeCO_3$  hasta 100 °C. Este rango de temperatura (60 °C hasta 100 °C) es el rango de transición. Por encima de 100 °C se forma una película compacta y adherente. Por lo tanto, la formación de películas protectoras es más fácil a altas temperaturas y las velocidades de corrosión pueden ser bajas <sup>[21]</sup>.

**2.2.3 Presión parcial de  $CO_2$  ( $P_{CO_2}$ ).** La corrosión por  $CO_2$  es directamente proporcional a la presión parcial de  $CO_2$  en el sistema. Al incrementarse la presión parcial de  $CO_2$ , la cantidad de  $CO_2$  que se disuelve en la solución también aumenta y por tanto, de acuerdo con los mecanismos presentados previamente, la concentración de especies agresivas se eleva acelerando la velocidad de corrosión.

DeWaard y Milliams <sup>[7]</sup> desarrollaron un nomograma relacionando velocidad de corrosión, temperatura (°C) y  $P_{CO_2}$  basado en <sup>[21]</sup>:

$$\log i_c = 7.96 - \frac{2320}{T + 273} - 0.0055 T + 0.67 \log P_{CO_2} \quad (21)$$

**2.2.4 Contenido de oxígeno.** La contaminación por oxígeno es reconocida como la principal dificultad en el estudio de la corrosión por CO<sub>2</sub> en el laboratorio. La adición inesperada de O<sub>2</sub> (10 ppb hasta 1500 ppb) resulta en un moderado incremento en la velocidad de corrosión causado por una reacción catódica alterna, incrementándose la velocidad de corrosión global. Sin embargo, el O<sub>2</sub> también puede promover la formación de capas protectoras de los productos de corrosión, retardando el ataque corrosivo [21].

**2.2.5 Contenido de hierro.** Cuando la cantidad de Fe<sup>+2</sup> excede el límite de solubilidad, se forman las películas de corrosión. Videm y Dugstad [43] concluyeron que bajas concentraciones de Fe<sup>+2</sup> conducen a una velocidad de corrosión aproximadamente dos veces más grande que cuando la concentración de Fe<sup>+2</sup> está en su límite de solubilidad

**2.2.6 Contenido de sulfuro de hidrógeno.** De acuerdo a Smith y Wright [40], Kane [16], y Murata et al [24], cuando hay poco H<sub>2</sub>S presente (H<sub>2</sub>S < 0.01 psia), el CO<sub>2</sub> es la especie corrosiva dominante. Si la relación de presiones parciales (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> / P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>) es > 200, pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S pueden conducir a la formación de una capa de sulfuro de hierro a temperaturas < 120°C que logra mitigar la corrosión [11]. Cuando el sulfuro de hidrógeno está presente en bajas concentraciones en un sistema dominado por el CO<sub>2</sub>, se ha notado que la película de sulfuro de hierro (FeS) interfiere con la formación de la capa de carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>) [5]. Sin embargo, la película de sulfuro es considerada por tener un efecto protector alrededor de 60°C. Aunque una película protectora se forma en la presencia de H<sub>2</sub>S, observaciones hechas por Videm y Kvarekval [43] demostraron que pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S incrementaron la velocidad de corrosión debido a que la película puede ser fácilmente removida por los defectos de la superficie y el ataque no produce corrosión uniforme. Con altas concentraciones de H<sub>2</sub>S y altas temperaturas (>80°C) se forma una película protectora, por lo que la velocidad de corrosión disminuye [5].

**2.2.7 Velocidad de flujo.** Velocidades de flujo altas usualmente aumentan la velocidad de corrosión por el incremento de las velocidades de transporte de las especies reaccionantes hacia la superficie metálica y por destrucción de las películas protectoras. Bajo algunas condiciones, altas velocidades de flujo pueden conducir a velocidades de corrosión mas bajas por la remoción de películas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  <sup>[27]</sup>.

**2.2.8 Tratamiento térmico del acero.** Las microestructuras de los aceros al carbono o bajas aleaciones son conocidas por influir en su resistencia a la corrosión en ambientes ácidos, y en particular en el ambiente de  $\text{CO}_2$ . Además, se ha reportado que los aceros al carbono y los aceros de baja capacidad de endurecimiento son más resistentes cuando son templados o doblemente templados para formar la microestructura martensítica, se encontró que el espesor de la escala primaria  $\text{FeCO}_3$  es mas uniforme con grandes cristales en muestras normalizadas que en muestras formadas con templado <sup>[21]</sup>.

**2.2.9 Formación de la escama de óxido.** La corrosión por  $\text{CO}_2$  de acero al carbono o de baja aleación es fuertemente dependiente de la película superficial formada durante el proceso de corrosión. En general, la capacidad protectora de una película de corrosión depende de las características del acero al carbono (microestructura, historia del tratamiento térmico, elementos de la aleación) y variables medioambientales (pH de la solución, temperatura, composición de la solución, velocidad de flujo, etc). Es interesante anotar que una capa de corrosión conteniendo los mismos componentes sólidos puede ser extremadamente protectora, no muy protectora o corrosiva.

Basados en extensivas observaciones de las películas de corrosión en el rango de temperatura entre  $5^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$ , éstas generalmente son divididas en cuatro clases principales <sup>[17]</sup>, las cuales se resumen en la tabla 1.

**Tabla 1.** Principales características de las películas de corrosión <sup>[17]</sup>

Clase de película	Temperatura de formación	Características	Crecimiento y composición
<i>Transparente</i>	Se forma a temperatura ambiente e inferiores.	Espesor menor de 1 $\mu\text{m}$ . Transparente, una vez formada es muy protectora.	Se forma cuando hay una disminución rápida de la temperatura ambiente. Consiste principalmente de hierro y oxígeno.
<i>Carburo de hierro</i>	Sin rango	Espesor menor de 100 $\mu\text{m}$ , metálica, conductora, y no adherente.	Esponjosa y quebradiza, consistente de Fe y C.
<i>Carbonato de hierro</i>	50°C a 70°C mínimo requerido en condiciones de laboratorio.	Adherente, protectora y no conductora.	Morfología cúbica, consistente de Fe, C y O
<i>Carbonato de hierro + Carburo de hierro</i>	Máximo 150°C (altas temperaturas no se han estudiado)	Depende de cómo el $\text{FeCO}_3$ esté combinado con el $\text{Fe}_3\text{C}$	Consistente de carburo de hierro y carbonato de hierro

- **Películas transparentes.** Las películas transparentes son raramente citadas en la literatura. Tienen un espesor menor de 1 $\mu\text{m}$ , y solo pueden ser observadas a temperaturas cercanas al ambiente. La película aparece al reducirse rápidamente la temperatura por debajo del ambiente. Esta clase de película no es termodinámicamente el producto de corrosión más estable y puede formarse en agua conteniendo  $\text{CO}_2$  con una muy baja concentración de iones ferrosos. Al incrementar la concentración de iones ferrosos esta película se hace más protectora, disminuyendo la velocidad de corrosión alrededor de un orden de magnitud y posiblemente más después de largas exposiciones.

- **Películas de carburo de hierro – Cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).** Diferente a la capa de  $\text{FeCO}_3$ , la película de  $\text{Fe}_3\text{C}$  puede ser frágil y porosa y por lo tanto susceptible a las condiciones de flujo. A velocidades rápidas de flujo de agua conteniendo  $\text{CO}_2$ , la película de corrosión consiste principalmente de  $\text{Fe}_3\text{C}$  mas constituyentes de algún elemento de aleación. Una reducción de la velocidad de flujo puede incrementar la cantidad de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , pero esto también conduce a la presencia de  $\text{FeCO}_3$  en la película.

Una red de cementita forma una capa conductiva porosa en la cual la reacción catódica puede tomar lugar. Ésta es muy adherente, con una apariencia metálica a negra. Su espesor es menor a 100  $\mu\text{m}$  cuando es formada sobre condiciones de laboratorio y de milímetros en campo. La película de  $\text{Fe}_3\text{C}$  afecta significativamente el proceso de corrosión e incrementa la velocidad de corrosión por un factor de 3 a 10 al tomar varias funciones, incluyendo:

- ⊗ *Par galvánico:* el  $\text{Fe}_3\text{C}$  tiene mucho más sobrepotencial para las reacciones catódicas que el hierro y entonces el contacto galvánico entre los dos puede acelerar la disolución del hierro, al acelerar la reacción catódica en la presencia de 1 ppm de  $\text{Fe}^{+2}$  en agua, o mucho menos.

- ⊗ *Acidificación local:* las reacciones catódicas pueden tomar lugar preferencialmente en los sitios  $\text{Fe}_3\text{C}$ , entonces separando físicamente las reacciones de corrosión anódica y catódica. Esto conduce a cambios en la composición del agua, donde la fase acuosa en regiones catódicas se hace más alcalina y los sitios anódicos más ácidos.

- ⊗ *Enriquecimiento de  $\text{Fe}^{+2}$ :* los iones  $\text{Fe}^{+2}$  se difunden en la superficie del metal, conduciendo a una supersaturación local lo que facilita la formación del carbonato de hierro ( $\text{FeCO}_3$ ).

- **Película de carbonato de hierro – Siderita ( $\text{FeCO}_3$ ).** En términos de mitigación de la corrosión, el  $\text{FeCO}_3$  o siderita, es la película más importante que puede crecer sobre aceros al carbono en ambientes dulces. La formación de la película es fuertemente dependiente de la termodinámica y la cinética de precipitación de  $\text{FeCO}_3$ . La supersaturación juega el papel más importante en el crecimiento de la película de  $\text{FeCO}_3$

y su morfología. Una alta supersaturación de  $\text{FeCO}_3$  es necesaria para formar una película protectora, particularmente a bajas temperaturas. En principio, el proceso de precipitación comprende dos pasos, nucleación y crecimiento de partícula. La morfología de la película depende del paso dominante. La adherencia y espesor de la capa  $\text{FeCO}_3$  depende de la microestructura del metal. El crecimiento de la capa sobre aceros normalizados con una estructura ferrita/perlita fue más adherente, teniendo grandes cristales empacados más densamente y más espesor que aquellas formados sobre aceros templados y temperados.

Se ha argumentado que las películas protectoras formadas a altas temperaturas y presiones proveen mejor protección que las formadas a bajas temperaturas y presiones. El nivel de protección se incrementa con el tiempo de exposición.

Algunos factores que influyen en la formación y crecimiento de la capa de  $\text{FeCO}_3$  son:

♣ *Efecto de la temperatura:* el crecimiento de la capa de  $\text{FeCO}_3$  tiene una pequeña dependencia con la temperatura del proceso. Se ha reportado que la capa de  $\text{FeCO}_3$  fue más protectora a altas temperaturas (entre  $60^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ ) con pequeña protección a bajas temperaturas ( $<60^\circ\text{C}$ ), con  $\text{Fe}_3\text{C}$  predominando en la película <sup>[17]</sup>.

♣ *Efecto del pH:* el pH es un factor importante en la formación de la capa de  $\text{FeCO}_3$ . Incrementando el pH disminuye la solubilidad del  $\text{FeCO}_3$  y promueve su precipitación, resultando en bajas velocidades de corrosión, al reducir la difusión de las especies reactivas a través de la capa de carbonato.

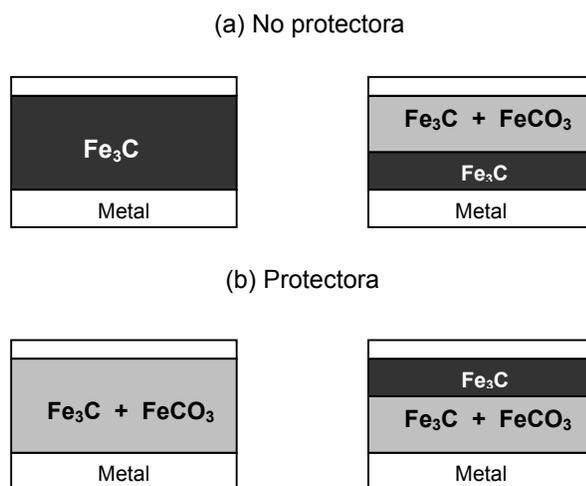
♣ *Efecto de la concentración de iones  $\text{Fe}^{+2}$ :* la formación de siderita ocurre en condiciones donde la concentración de iones  $\text{Fe}^{+2}$  en la fase acuosa exceda el rango de solubilidad de  $\text{FeCO}_3$ .

♣ *Efecto del  $\text{H}_2\text{S}$ :* en la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$ , cálculos simplificados indican que el sulfuro de hierro podría constituir la capa de producto de corrosión cuando la relación  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  excede la proporción 1/5. Ocasionalmente ha sido reportado que la

película del producto de corrosión formado bajo estas condiciones (conteniendo FeS o Fe<sub>2</sub>S dependiendo de la presión parcial de H<sub>2</sub>S) fue aparentemente mas protectora que el FeCO<sub>3</sub>. Lo opuesto también ha sido reportado, especialmente a muy bajas concentraciones de H<sub>2</sub>S, donde una mezcla de las capas formadas consta internamente de carbonato y externamente de sulfuro.

• **Películas de carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>) + Carburo de hierro (Fe<sub>3</sub>C).** Este tipo es el mas común encontrado sobre superficies de acero al carbono y aceros de baja aleación en ambientes conteniendo CO<sub>2</sub>. Durante la corrosión por CO<sub>2</sub> de aceros al carbono, la fase Fe<sub>3</sub>C es catódica y podría estar entre la película de FeCO<sub>3</sub>. La estructura de la película dependería de donde y cuando tenga lugar la precipitación de FeCO<sub>3</sub>. Si ocurre directamente y se integra entre la fase carburo, luego una capa protectora y estable se formaría que resiste altas condiciones del fluido. Por otro lado, la formación inicial de una capa de cementita sobre la superficie seguida por un sellamiento parcial de FeCO<sub>3</sub> puede producir una película no protectora. En contraste, si la fase cementita efectivamente sella la capa siderita formada en contacto con la superficie del metal, un sellamiento incompleto o redisolución parcial de FeCO<sub>3</sub> no es perjudicial y la película de corrosión permanece protectora <sup>[17]</sup>.

**Figura 5.** Diferentes morfologías observadas para capas de corrosión no protectoras (a) y protectoras (b) <sup>[17]</sup>



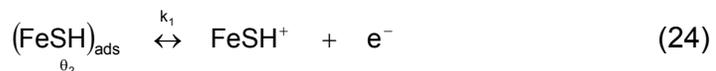
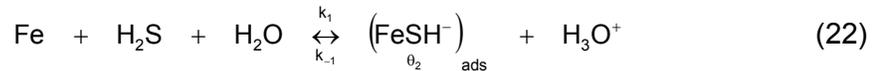
### 3. ASPECTOS DE CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S

#### 3.1 MECANISMOS DE CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S

La corrosión del hierro y acero en soluciones que contienen sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) ha sido estudiada extensivamente debido al efecto acelerador de la corrosión del H<sub>2</sub>S en presencia de soluciones neutras y ácidas. Tales efectos de aceleración se atribuyen a la quimisorción y catálisis del H<sub>2</sub>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>[6]</sup>.

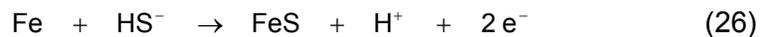
Hay tres tipos de sulfuro de hierro (FeS) que son encontrados comúnmente en la corrosión en campos petroleros. Estos son pirita, pirrotita y mackinawita. La pirita, una solución sólida ordenada de FeS y azufre (S), se encuentra solamente cuando el azufre está presente en el sistema. La pirrotita es una forma no estequiométrica del FeS que se forma en la mayoría de ambientes ácidos. La mackinawita es una forma semiestable del FeS que se forma bajo condiciones especiales de baja actividad del H<sub>2</sub>S en el ambiente <sup>[37]</sup>.

De acuerdo a Cheng, et al <sup>[6]</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  $\theta = \theta_1 + \theta_2$ . La velocidad de reacción es determinada por la ecuación 24 [6].

Dependiendo del pH se pueden obtener productos del sulfuro formando una capa protectora sobre el acero [31]:



### 3.2 PELICULAS DE CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S

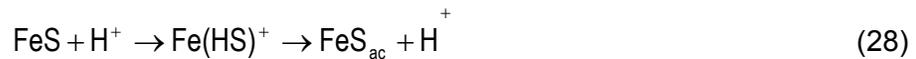
Hay muchas clases de sulfuros de hierro. Una forma amorfa de FeS y ocho formas cristalinas diferentes: mackinawita, pirrotita, pirita, marcasita, triolita, greigita, smitita y FeS cúbico (ver tabla 2). De estas formas cristalinas, solamente la pirita, marcasita y triolita existen en relación estequiométrica. [37]

**Tabla 2.** Tipos de sulfuros de hierro generalmente observados y sus estructuras cristalinas [41]

Sulfuro	Fórmula Química	Estequiometría	Estructura del cristal
<i>Mackinawita</i>	$\text{Fe}_{1+x}\text{S}$	$X = 0.057 - 0.064$	Tetragonal
<i>Pirrotita</i>	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$	$X = 0 - 0.14$	Variable
<i>Greigita</i>	$\text{Fe}_3\text{S}_4$	-----	Cúbico
<i>Smitita</i>	$\text{Fe}_{3+x}\text{S}_4$	$X = 0 - 0.25$	Hexagonal
<i>Pirita</i>	$\text{FeS}_2$	S o Fe deficiencia	Cúbico
<i>Marcasita</i>	$\text{FeS}_2$	S deficiencia, inestable	Ortorrómico

La mackinawita es una forma semi-estable del FeS, que se forma rápidamente y usualmente se encuentra a bajas presiones parciales. Debido a que la cinética de reacción química favorece la formación de la mackinawita sobre las otras especies, no es común encontrar mackinawita en la superficie del metal debajo de otras formas de FeS en una escala de capas. La greigita es un producto intermedio de corrosión del FeS que puede formarse mientras la mackinawita se transforma a pirrotita. La smitita generalmente ocurre cuando el H<sub>2</sub>S transforma los productos de corrosión de FeCO<sub>3</sub> a FeS. La cinética de formación de la pirita y la marcasita es muy lenta <sup>[38]</sup>.

En la región donde la mackinawita es el producto de corrosión, ésta se disuelve continuamente para formar FeS o FeHS<sub>2</sub> en solución. Una vez que suficiente mackinawita ha sido formada y disuelta para incrementar la concentración apropiada del ion Fe<sup>+2</sup> de la solución hasta el punto de saturación, la pirrotita precipita en la superficie de la mackinawita y la restante que quedó oculta es rápidamente transformada en pirrotita.



La etapa controlante de la velocidad en la corrosión ligeramente ácida es la disolución de la mackinawita, debido a que la mackinawita se forma únicamente bajo condiciones donde la solución no está aun saturada de Fe<sup>+2</sup> y el H<sub>2</sub>S, por lo tanto la mackinawita es aún soluble. La reacción de formación de la mackinawita es muy rápida mientras que la reacción de disolución es lenta. <sup>[37]</sup>

Smith y Miller <sup>[35]</sup> revisaron los efectos de varios compuestos de sulfuro de hierro en la corrosión del hierro en solución acuosa y encontraron lo siguiente:

↳ La protección de la escama de sulfuro depende de la concentración de sulfuro en la solución acuosa y el pH. Por ejemplo, la escama protectora de pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>S) fue reportada en el rango de 15 ppm hasta 1700 ppm, mientras que la no protectora

mackinawita fue observada sobre esta concentración y en el rango de pH de 6.5 hasta 8.8.

↪ La corrosividad del sulfuro de hierro depende de la química de la solución acuosa. En agua destilada saturada con  $H_2S$ , una escama no protectora de mackinawita fue formada inicialmente pero transformada a la escama protectora pirrotita y pirita ( $FeS_2$ ). En la presencia de salmuera y  $CO_2$ , únicamente una escama no protectora de mackinawita fue formada.

En una solución acuosa con suspensiones de sulfuro de hierro e igual base molar, se encontró que la pirita es la más corrosiva, seguida por la smitita, greigita ( $Fe_3S_4$ ), mackinawita y pirrotita. También, fue encontrado que estos sulfuros producen una fuerte despolarización en la superficie del metal, lo cual neutraliza la protección de la película. De esta manera, algún defecto en la película probablemente aumente considerablemente la velocidad de corrosión del acero <sup>[41]</sup>.

## 4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La mayoría de los procesos de corrosión son de naturaleza electroquímica, la cual se presenta a través de la formación y desplazamiento de partículas con carga eléctrica (iones metálicos). Esta propiedad permite estimar el estado y la velocidad de la corrosión, midiendo magnitudes eléctricas relacionadas con este fenómeno, usualmente la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), directamente proporcional a la velocidad de corrosión. Siendo este el fundamento de los métodos electroquímicos cuantitativos y cualitativos de estudio y control de la corrosión.

Las técnicas electroquímicas son ampliamente usadas para estudiar la corrosión debido a que está ocurre en ambientes acuosos y procede por un mecanismo electroquímico. Las dos cantidades que se usan para caracterizar una reacción electroquímica son la corriente y el potencial.

En el procedimiento experimental de las técnicas electroquímicas se utiliza la celda de tres electrodos, conformada por el electrodo de prueba o espécimen, el electrodo de referencia, y el electrodo auxiliar o inerte que generalmente es de platino o de grafito puro, y un sistema de control en la variación del potencial o de la corriente (potenciostato / galvanostato) <sup>[47]</sup>.

### 4.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

La resistencia a la polarización se define como la resistencia del espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión se puede calcular con esta técnica ya que esta directamente relacionada con  $R_p$  ( Resistencia a la polarización).

Experimentalmente se ha comprobado que para valores pequeños de potencial, próximos al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), existe un comportamiento lineal entre los valores de

potencial aplicado (catódico/anódico) y la corriente. La técnica consiste en un barrido de potencial entre -25 mV y +25 mV con respecto al  $E_{\text{corr}}$  a una velocidad de 0.1 mV/s. La corriente resultante, producto de la variación del potencial, es linealmente graficada contra el potencial (ver figura 6).

La aplicación más útil de las mediciones de  $R_p$  es el cálculo de la velocidad de corrosión. La  $R_p$  se determina por el cálculo de la pendiente de la región lineal de la curva. Este valor de pendiente, junto con las pendientes de Tafel se utiliza para calcular la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), según la ecuación de Stern – Geary (ecuación 30):

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3 A R_p (b_a + b_c)} \quad (\mu\text{A}/\text{cm}^2) \quad (30)$$

Donde,

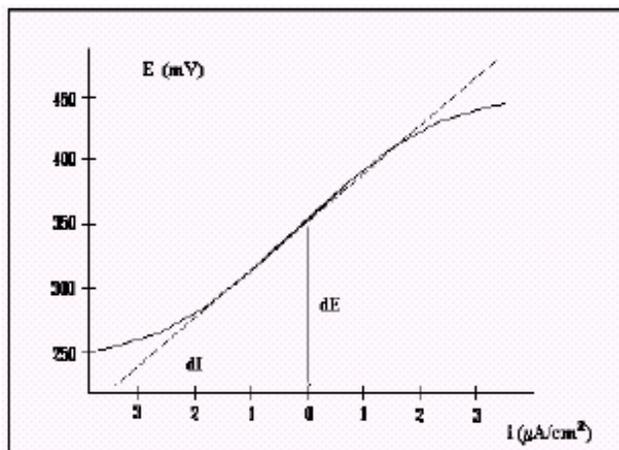
$b_a$ : Constante de Tafel anódica, mV/ década de corriente

$b_c$ : Constante de Tafel catódica, mV/ década de corriente

$R_p$ :  $dE/di$ , pendiente de la región lineal,  $k\Omega$

A: área del espécimen,  $\text{cm}^2$

**Figura 6.** Diagrama potencial – densidad de corriente para determinar resistencia a la polarización <sup>[42]</sup>



Los valores de las pendientes de Tafel deben ser calculados, a menos de que se conozcan, y si los datos de polarización no son realmente lineales, el valor de Rp se obtiene de la tangente de la curva donde la corriente es cero.

Una vez determinado  $i_{corr}$  se puede calcular la velocidad de corrosión expresada en milipulgadas por año (mpy), según la expresión de Faraday:

$$mpy = 0.13 \frac{i_{corr} P_e}{d} \quad (31)$$

Donde,

d: densidad del espécimen, g/cm<sup>3</sup>

$i_{corr}$ : densidad de corriente de corrosión  $\mu A / cm^2$

$P_e$ : peso equivalente del espécimen, g

Existen varios factores que pueden causar errores en las mediciones de resistencia a la polarización: elección de la velocidad de barrido, resistencia del electrolito y falta de certeza en el parámetro B dado por:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \quad (mV) \quad (32)$$

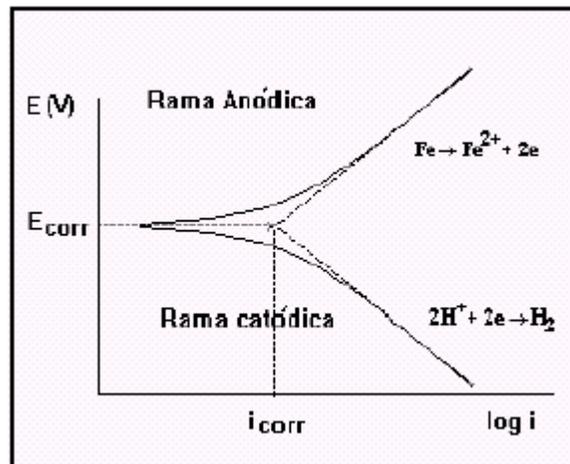
Existen casos en donde no se puede aplicar la técnica Rp particularmente por reacciones del medio, como la desorción y/o descomposición de inhibidores, que dificultan la lectura electroquímica, mostrando desviaciones en la linealidad <sup>[47]</sup>.

## 4.2 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Se puede generar una curva de Tafel empezando un barrido de potencial desde el  $E_{corr}$  hasta -250 mV respecto al  $E_{corr}$  (para una curva Tafel catódica) o haciendo un barrido desde el  $E_{corr}$  hasta +250 mV respecto al  $E_{corr}$  (para una curva Tafel anódica). Es posible

obtener, también, ambas curvas Tafel en un solo barrido empezando desde -250 mV hasta +250 mV respecto al  $E_{\text{corr}}$  a una velocidad de barrido entre 0.1 mV/s y 0.5 mV/s, siendo recomendada una velocidad de 0.2 mV/s o menos para la mayoría de las mediciones. La curva resultante es una curva de potencial aplicado contra el logaritmo de la densidad de corriente (ver figura 7).

**Figura 7.** Curvas de Tafel Anódica y Catódica <sup>[42]</sup>



Las curvas de Tafel pueden proporcionar directamente el valor de  $i_{\text{corr}}$  ó las constantes de Tafel anódica y catódica ( $b_a$  y  $b_c$ ), las cuales se pueden reemplazar en la ecuación de Faraday (ecuación 31) de la técnica de resistencia a la polarización y junto con el valor de  $R_p$  calcular  $i_{\text{corr}}$ . Un camino para determinar la corriente de corrosión es suponiendo una línea recta a lo largo de la parte lineal de la curva anódica o catódica u extrapolándola a través del  $E_{\text{corr}}$ . Bajo condiciones ideales, la curva Tafel será lineal sobre algún rango de potenciales. Para una curva Tafel anódica y Tafel catódica, la extrapolación de las dos líneas rectas interceptará el  $E_{\text{corr}}$ . Si no se presenta esto, entonces la reacción catódica ó la anódica no es consistente con el modelo sobre el cual se basa la técnica, por consiguiente otro mecanismo más complejo es probable que esté afectando una de las reacciones. En este caso se toma la curva Tafel más lineal para determinar la corriente de corrosión <sup>[47]</sup>.

### 4.3 TÉCNICA GRAVIMETRICA (POR PÉRDIDA DE PESO)

Es el tipo de prueba más común, el procedimiento de evaluación consiste en exponer una pieza del material bajo estudio al ambiente agresivo, por un periodo de tiempo específico. Como resultado del ataque corrosivo, el cupón pierde una fracción del material metálico mediante un proceso de disolución o a través de la formación de productos de oxidación que pueden eliminarse de la superficie mediante la limpieza cuidadosa de la pieza después de la prueba.

El resultado de la prueba se puede expresar en términos de masa pérdida por unidad de área expuesta y por unidad de tiempo o bien, utilizando la densidad del metal, en unidades de longitud de ataque por unidad de tiempo.

Para obtener la velocidad de corrosión por pérdida de peso se realizan los siguientes pasos:

1. Se limpia el cupón (limpieza mecánica o química)
2. Se mide y se pesa el cupón ( $w_1$ )
3. Se introduce el cupón en el sistema de prueba.
4. Se saca el cupón después de un tiempo de exposición al medio corrosivo.
5. Se limpia del cupón (mecánica o química) <sup>[1]</sup>
6. Se pesa el cupón ( $w_2$ )

La velocidad de corrosión se calcula con la siguiente ecuación:

$$mpy = \frac{3.45 * 10^6 W}{D A T} \quad (33)$$

Donde,

$W = w_1 - w_2$  (g)

D = Densidad del metal (g / cm<sup>3</sup>)

A = Área expuesta (cm<sup>2</sup>)

T = Tiempo de exposición (horas)

Para la aplicación de esta ecuación (33) se asume corrosión uniforme a través del cupón. Esta técnica además de tener una información cuantitativa, permite obtener una identificación del tipo de corrosión que se está presentando.

## **5. METODOLOGIA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL**

El presente capítulo encierra la base experimental con la cual se determinó la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera /H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub>, y la influencia que pueden ejercer variables como la temperatura, contenido de H<sub>2</sub>S y tiempo de renovación del electrolito. Además se describen las características del sistema a escala piloto en el cual se realizaron las pruebas, las formas y tamaños de las muestras a ensayar, los equipos usados en las pruebas electroquímicas, los métodos y técnicas que se aplicaron.

### **5.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA A ESCALA PILOTO EMPLEADO EN LA EXPERIMENTACIÓN**

Un sistema como el mostrado en la Figura 8 y esquematizado en el anexo A se utilizó para la ejecución de las pruebas gravimétricas y electroquímicas. Este sistema permite simular ambientes corrosivos típicos de gasoductos a alta presión.

El sistema consta de 3 tanques, cada uno con un volumen de 2000 ml. De derecha a izquierda como se ve en la figura 8, tanque de mezcla, autoclave y tanque de alivio. A continuación se proporciona una breve descripción de éstos y sus funciones en el desarrollo de la prueba.

**Figura 8.** Sistema a escala piloto.



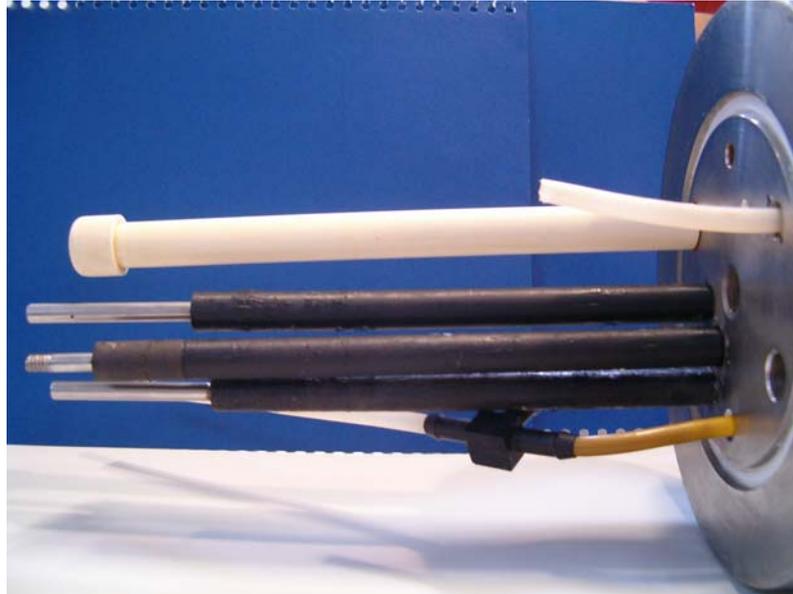
Centro de Investigación del Gas. Sede UIS – Guatiguará.

El *tanque de mezcla* está fabricado en acero inoxidable 316-L, se emplea para desairear la salmuera (solución al 3% NaCl) y posteriormente para la formación y almacenamiento del electrolito (Salmuera/H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>).

El *autoclave* está fabricado en Hastelloy C, se emplea para realizar los ensayos de corrosión (pruebas gravimétricas y electroquímicas), en su interior tiene un electrodo de Hastelloy en el cual se coloca el material de trabajo (electrodo de trabajo), en este caso acero al carbono AISI 1020, un contraelectrodo (Hastelloy), un electrodo de referencia elaborado en Hastelloy (Figura 9). Además cuenta con un sistema de calentamiento por resistencia eléctrica y un termopozo para realizar un control efectivo de la temperatura por medio de una termocupla.

En el *tanque de alivio* se deposita el electrolito que ha sido retirado del autoclave en las renovaciones. Su material de construcción es acero inoxidable 316-L.

**Figura 9.** Detalle tapa autoclave.



El proceso denominado *renovación de electrolito* en el autoclave consiste básicamente en retirar un volumen de electrolito del autoclave, y conducirlo al tanque de alivio, de igual manera agregar el mismo volumen del tanque de mezcla al autoclave, conservando un volumen constante de electrolito a lo largo de toda la prueba. Hay que tener presente que esta planta esta sujeta a un proceso dinámico tipo batch. Este sistema está automatizado por un software acondicionado para controlar la presión y el nivel en todos los tanques durante el desarrollo de la prueba (48 horas).

## **5.2. DISEÑO DE PRUEBAS**

Con el fin de determinar la velocidad de corrosión de un acero al carbono AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/ $H_2S/CO_2$  se realizaron medidas de resistencia a la polarización lineal (cada 6 h en los blancos y después de cada renovación en las demás pruebas), polarización potenciodinámica –Tafel (al final de cada prueba) y se efectuaron pruebas gravimétricas, todo lo anterior en el sistema ya mencionado. La presión de

operación del autoclave durante las pruebas fue de 1000 psi, el volumen del electrolito fue de 950 ml y la duración total de las pruebas fue de 48 horas.

Se realizaron pruebas sin renovación del electrolito, las cuales se tomaron como *blancos*, y pruebas realizando renovación cada 6 horas, cada 12 horas y cada 18 horas del tiempo total de exposición (48 horas). En la tabla 3 se presenta el diseño de experimentos que se siguió en el presente trabajo de investigación.

**Tabla 3.** Diseño de Experimentos

Temperatura (°C)	Composición fase gaseosa	Tiempo de renovación (h)	Volumen de renovación (ml)	Ensayos a realizar
25	2 ppm H <sub>2</sub> S 5% CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6	200	1. Gravimetría 2. Resistencia a la polarización (Rp) 3. Extrapolación de Tafel
		12	450	
		18	700	
25	6 ppm H <sub>2</sub> S 5% CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6	200	1. Gravimetría 2. Resistencia a la polarización (Rp) 3. Extrapolación de Tafel
		12	450	
		18	700	
50	2 ppm H <sub>2</sub> S 5% CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6	200	1. Gravimetría 2. Resistencia a la polarización (Rp) 3. Extrapolación de Tafel
		12	450	
		18	700	
50	6 ppm H <sub>2</sub> S 5% CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6	200	1. Gravimetría 2. Resistencia a la polarización (Rp) 3. Extrapolación de Tafel
		12	450	
		18	700	

### 5.3 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE EXPERIMENTACIÓN

Antes de iniciar la prueba los tanques fueron previamente lavados con agua desionizada y enjuagados con acetona para eliminar cualquier residuo que contamine el electrolito. Se preparó el volumen requerido de salmuera y se agregó al tanque de mezcla, en donde se desaireó con  $N_2$  de alta pureza (Grado 4.6 FID) durante dos horas para garantizar un contenido de oxígeno menor de 10 ppb, el cual fue medido por medio del kit colorimétrico CHEMets Kit Disolved Oxigen.

Se colocó la probeta electroquímica en el electrodo de trabajo (Figura 10), teniendo especial cuidado que ésta quede bien ajustada, para evitar la entrada del electrolito en su parte interior, inmediatamente se verificó la conductividad de la probeta con la parte superior del electrodo, ubicada sobre la tapa del autoclave, y adicionalmente se colocó la probeta gravimétrica.

**Figura 10.** Probeta electroquímica en electrodo de trabajo.



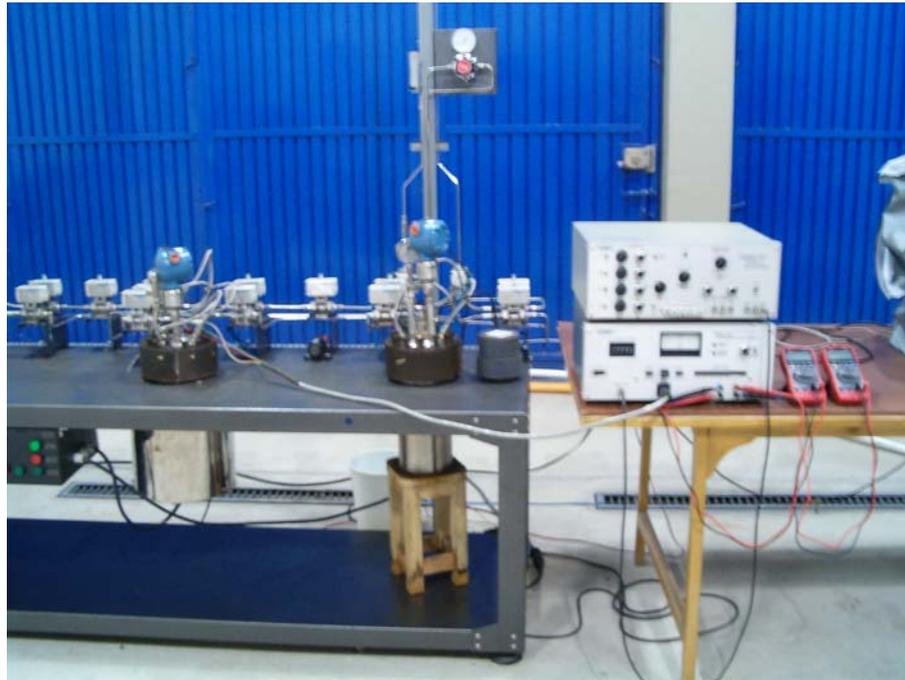
Del tanque de mezcla se retiraron 950 ml de electrolito y se condujeron al autoclave, luego se procedió a presionar el autoclave hasta la presión de trabajo (1000 psi) con la mezcla gaseosa de  $H_2S/CO_2/N_2$ , en este momento se inició la prueba.

Para las pruebas con *renovación de electrolito*, se preparó el volumen requerido de salmuera (solución el 3% en peso de NaCl), y se desaireó por dos horas en el tanque de mezcla. Una vez desaireado se presionó con la mezcla gaseosa  $H_2S/CO_2/N_2$  a la misma presión del autoclave. Para realizar la renovación primero se verificaron las presiones y los volúmenes en los tanques de alivio y de mezcla. Luego se procedió a retirar un volumen de electrolito (salmuera/ $H_2S/CO_2/N_2$ ) del autoclave, este mismo volumen de electrolito (salmuera/ $H_2S/CO_2/N_2$ ) se ingresó al autoclave proveniente del tanque de mezcla, esta operación se realizó con ayuda del software para esta planta piloto.

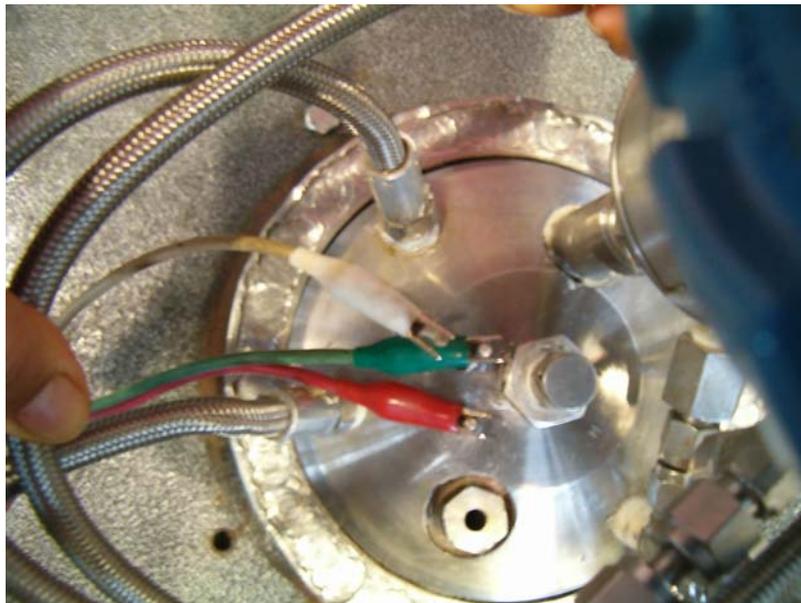
El tiempo de las renovaciones (cada 6 horas, cada 12 horas, cada 18 horas) y los volúmenes de cada una de las pruebas se especifican en la Tabla 3.

Después de cada renovación se realizó una prueba de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), haciendo un barrido de  $\pm 20$  mV del potencial de circuito abierto, a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Esta es la menor velocidad de barrido que proporciona el equipo (programador universal modelo 175 marca EG&G INSTRUMENTS) empleado para realizar las medidas electroquímicas. Las conexiones realizadas para hacer las medidas electroquímicas de las terminales del potencióstato a la parte superior del autoclave, donde sobresalen los electrodos se muestra en la figuras 11, 12 y 13.

**Figura 11.** Montaje para realización de pruebas electroquímicas



**Figura 12.** Conexión de potencióstato a electrodos autoclave. Vista superior.



**Figura 13.** Conexión de potenciostato a electrodos autoclave. Vista lateral.



Para las pruebas denominadas *blanco*, un mismo volumen de electrolito permaneció en el autoclave desde el inicio hasta el final de la prueba. En estas pruebas no hubo renovación. Se efectuaron pruebas de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) cada 6 horas.

Al cumplirse el tiempo total de exposición, es decir 48 horas, se realizó una prueba de  $R_p$  y luego una Tafel para todos los experimentos. La curva de Tafel se realizó haciendo un barrido de potencial de +/- 250 mV del potencial de circuito abierto, a una velocidad de barrido de 1 mV/s.

Para finalizar la prueba se procedió a despresurizar los tanques descargando los gases en una lechada de cal. Posteriormente se retiró el electrolito del autoclave y se midió el respectivo contenido de  $Fe^{+2}$ ,  $H_2S$  y de  $CO_2$ , con los kits colorimétricos CHEMetrics y finalmente se midió el pH de esta solución.

Las probetas gravimétricas fueron retiradas y guardadas para una determinación posterior de la pérdida de peso, que se llevo a cabo siguiendo la norma ASTM G1 <sup>[1]</sup>.

## 5.4 MATERIALES

El acero empleado fue acero al carbono AISI 1020, cuya composición química se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4.** Composición química (% en peso) del acero al carbono AISI 1020

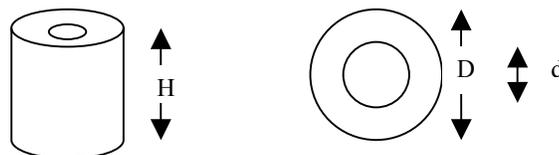
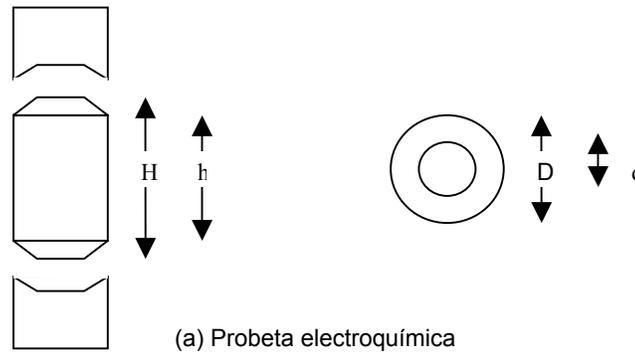
Elemento	% Peso
C	0.224 ±0.0014
Mn	0.521 ±0.0071
P	0.001 ±0.0012
S	0.009 ±0.0041
Si	0.157 ±0.0031
Cu	0.322 ±0.0366
Ni	0.135 ±0.0053
Cr	0.189 ±0.0017
Mo	0.023 ±0.0005
As	0.007 ±0.0008
Nb	0.013 ±0.008
Co	0.028 ±0.0023
Fe	Balance

Se fabricaron probetas con este material para las mediciones electroquímicas y gravimétricas, con la forma y dimensiones especificadas en la tabla 5 y figura 14. El área expuesta en las pruebas electroquímicas de corrosión es solamente el área cilíndrica, ya que el portacupones tiene en sus extremos la forma cónica que se muestra en la figura 8.

**Tabla 5.** Dimensiones de las probetas utilizadas en las pruebas gravimétricas y electroquímicas

<b>PROBETAS</b>	<b>Probeta electroquímica</b>	<b>Probeta gravimétrica</b>
<i>D (diámetro externo), mm</i>	12.55	12.45
<i>d (diámetro interno), mm</i>	6.5	6.35
<i>H (altura), mm</i>	H = 16	10
	h = 10.5	

**Figura 14.** Formas y dimensiones de las probetas utilizadas en las pruebas (a) electroquímicas y (b) gravimétricas



## 5.5 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

Las probetas antes de cada prueba de corrosión fueron preparadas superficialmente con papel esmeril grado 360, 400, 600 y 1200. Se enjuagaron con agua desionizada y luego con alcohol y finalmente se secaron, todo lo anterior siguiendo las especificaciones de la norma ASTM G1-90 [24]. Posteriormente fueron pesadas y medidas.

## 5.6 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN

Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada y cloruro de sodio, NaCl al 3% en peso, y su pH estuvo entre 6.49 y 6.06. Dicha solución se preparó con agua desionizada para mantener un mejor control en los iones presentes y evitar la posible formación de productos de corrosión diferentes a los debidos a la interacción con la mezcla gaseosa de CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S. La caracterización de esta solución se presenta en la tabla 6.

**Tabla 6.** Caracterización de la salmuera (solución de NaCl al 3% en peso)

<b><i>pH</i></b>	6.35
<b><i>Conductividad (Siemens)</i></b>	1.7
<b><i>Dureza</i></b>	N.D*
<b><i>Cloruros (ppm)</i></b>	29889
<b><i>% NaCl (%W)</i></b>	3
<b><i>Hierro (ppm)</i></b>	N.D.

\*ND: No detectado

## 5.7 REACTIVOS

Los reactivos usados durante la investigación están relacionados con la preparación y limpieza de las probetas; preparación de la salmuera y las mezclas gaseosa usadas para el desarrollo de las pruebas.

- Mezcla gaseosa CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S ( 5% CO<sub>2</sub>/ 2 ppm H<sub>2</sub>S/ balance N<sub>2</sub>), Oxígenos de Colombia
- Mezcla gaseosa CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S ( 5% CO<sub>2</sub>/ 6 ppm H<sub>2</sub>S/ balance N<sub>2</sub>), Oxígenos de Colombia
- Gas Nitrógeno Grado 4.6 FID, Oxígenos de Colombia
- NaCl, p.a, CARLO ERBA REAGENTI (95% pureza)
- Alcohol etílico absoluto, p.a, CARLO ERBA REAGENTI
- Acetona, p.a, MERCK
- Hidróxido de sodio, p.a, MERCK
- Zinc metálico, p.a, MERCK

## 5.8 EQUIPOS

Para la realización de las pruebas electroquímicas se usó un potencióstato modelo 363 marca EG&G INSTRUMENTS y un programador universal modelo 175 marca EG&G

INSTRUMENTS (Figura 15). Además se utilizó una balanza Mettler AE240 y un pHmetro 744 pH Metrohm.

La determinación de las cantidades de oxígeno disuelto, Fe, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se realizaron por medio de: CHEMets Kit Disolved Oxigen – CHEMetrics, VACUETTES KIT Iron – CHEMetrics, Titrets for titrimetric análisis Carbon Dioxide – CHEMetrics y CHEMets Kit Hydrogen sílfide – CHEMetrics.

**Figura 15.** Potenciostato y programador



## 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para la interpretación y análisis de los resultados obtenidos es importante establecer previamente las presiones parciales de los componentes de las mezclas gaseosas con las cuales se trabajó (tabla 7).

**Tabla 7.** Presiones parciales de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa.

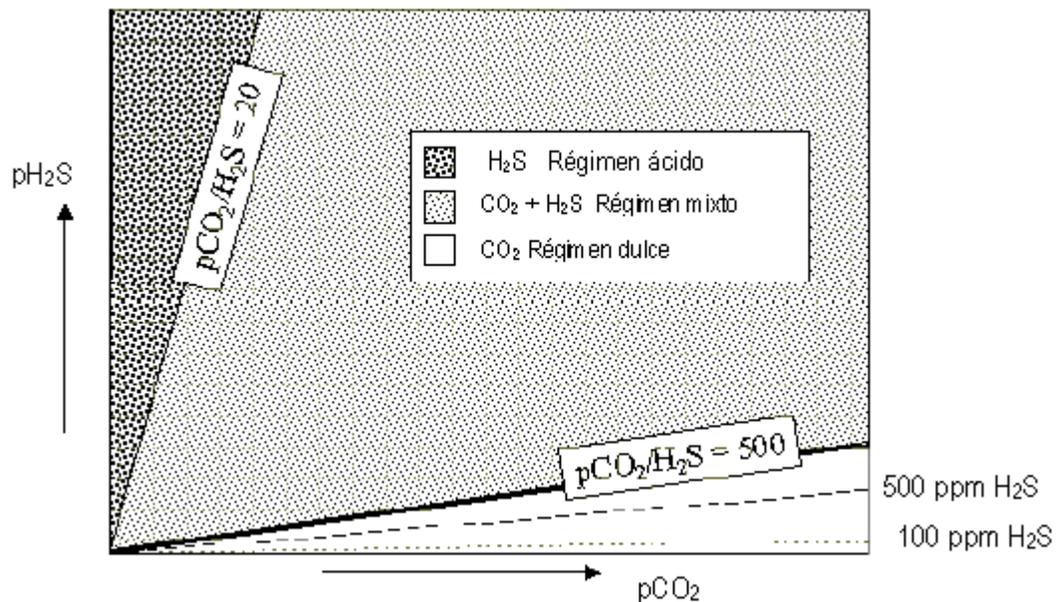
<b>Tipo de mezcla</b>	<b>P<sub>H2S</sub> (psi)</b>	<b>P<sub>CO2</sub> (psi)</b>
2 ppm H <sub>2</sub> S/5% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1.06E-2	50
6 ppm H <sub>2</sub> S/5% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	3.16E-2	50

Con el fin de determinar cual fue la especie corrosiva dominante y tener una idea preliminar de los productos de corrosión que se pueden esperar se calculó la relación de presiones parciales para las dos mezclas gaseosas usadas: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S para 2 ppm de H<sub>2</sub>S fue 4732 y CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S para 6 ppm H<sub>2</sub>S fue 1580.

Respecto a la corrosión en ambientes donde se encuentran presentes tanto el CO<sub>2</sub> como el H<sub>2</sub>S se han realizado estudios anteriores <sup>(36, 34,20, 30,11,28)</sup>. Uno de ellos propone que cuando la relación molar de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S es mayor de 500 el sistema es dominado por CO<sub>2</sub>. Si es menor de 20 el sistema es dominado por H<sub>2</sub>S. Si está en el rango de 20 a 500 es una corrosión combinada, como se muestra en la Figura 10. <sup>(28)</sup>. Hernández <sup>(11)</sup> determinó que cuando no hay H<sub>2</sub>S presente (H<sub>2</sub>S < 0.01 psia) el CO<sub>2</sub> es la especie corrosiva dominante. Cuando la relación de presiones parciales (pCO<sub>2</sub>/pH<sub>2</sub>S) > 200, pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S pueden conducir a la formación de una película de sulfuro de hierro a temperaturas menores de 120 °C que pueden mitigar la corrosión. De acuerdo a estos dos autores se puede tener hipótesis inicial que el sistema puede ser dominado por el CO<sub>2</sub> Dunlop <sup>(8)</sup> plantea que estableciendo la relación de presiones parciales de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S se

puede definir la coexistencia de  $\text{FeCO}_3$  y todas las formas de  $\text{FeS}$ . Basado en datos tabulados a  $25^\circ\text{C}$  y específicamente, ignorando la temperatura y los efectos de la solución, Dunlop determinó que  $\text{FeCO}_3$  podría ser el producto de corrosión si la relación de presiones parciales es mayor que 500 y que el  $\text{FeS}$  se podría formar si esta relación es menor de 500.<sup>(36)</sup>

**Figura 16. Regímenes de corrosión para el sistema  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ .**<sup>(30)</sup>



## 6.1 RESULTADOS POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

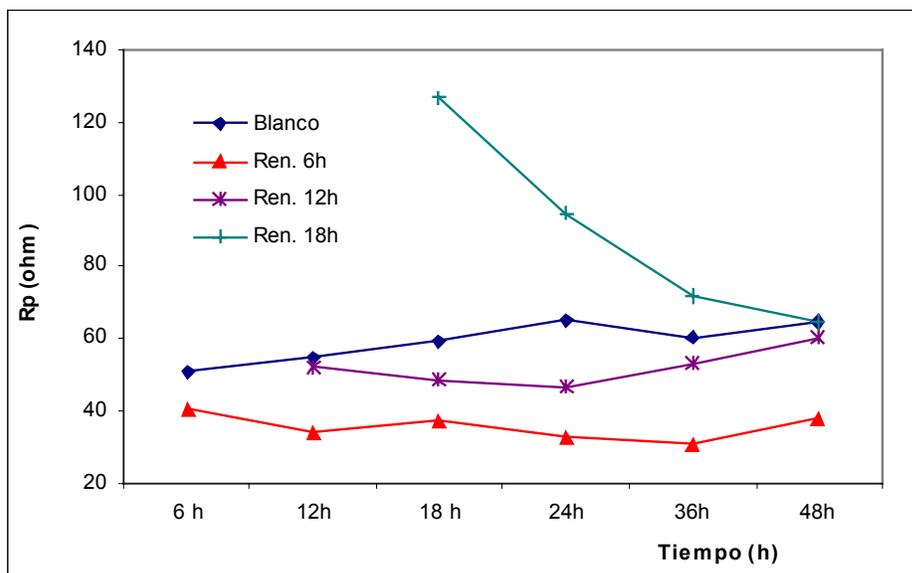
Por medio de las técnicas de resistencia a la polarización lineal y Tafel se determinó la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 en presencia de una mezcla ácida salmuera/ $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , y se analizó el efecto que tuvieron las renovaciones, la temperatura y el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  en ella. A continuación se muestran los resultados obtenidos y se hace un análisis por separado de cada una de las variables estudiadas.

### 6.1.1 Efecto de las renovaciones en la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/ CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

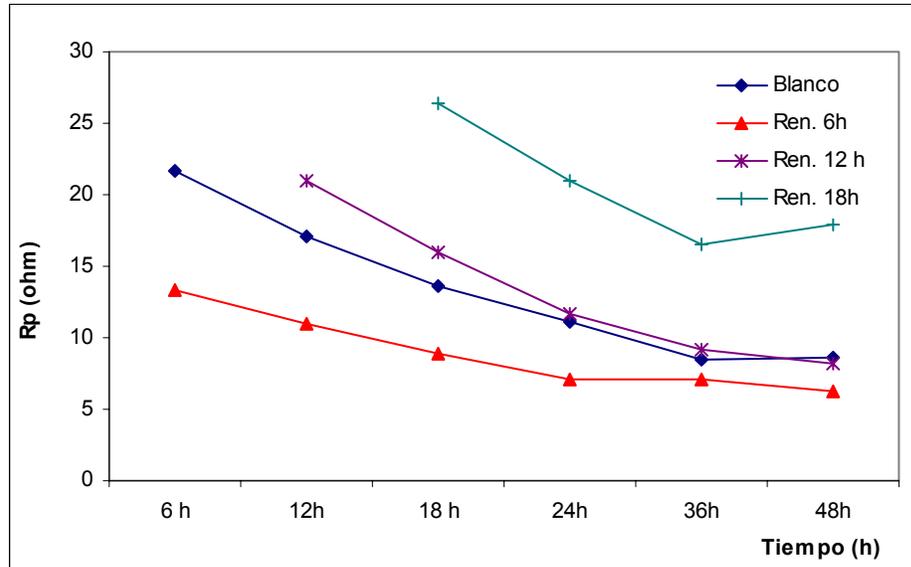
El efecto de las renovaciones es un parámetro relativamente nuevo. En la literatura se conoce el efecto del flujo en la velocidad de corrosión de aceros al carbono, sin embargo, en este trabajo, la “renovación” produce un movimiento del electrolito que no es comparable con el que se genera cuando hay un flujo, ya que este movimiento solo se presenta en el momento de hacer las renovaciones. También la “renovación” representa un medio corrosivo más activo.

La influencia de este parámetro en la velocidad de corrosión se estudió mediante la determinación de la Rp y Tafel. En las tablas que se exponen a continuación se muestra el comportamiento de la Rp con la renovación a lo largo de todo el periodo de prueba o exposición (48 h) para todas las condiciones establecidas en el diseño de pruebas, ver tabla 6. A su vez se presenta una discusión del comportamiento de la velocidad de corrosión del acero estudiado con la variación en el parámetro denominado “renovación del electrolito”.

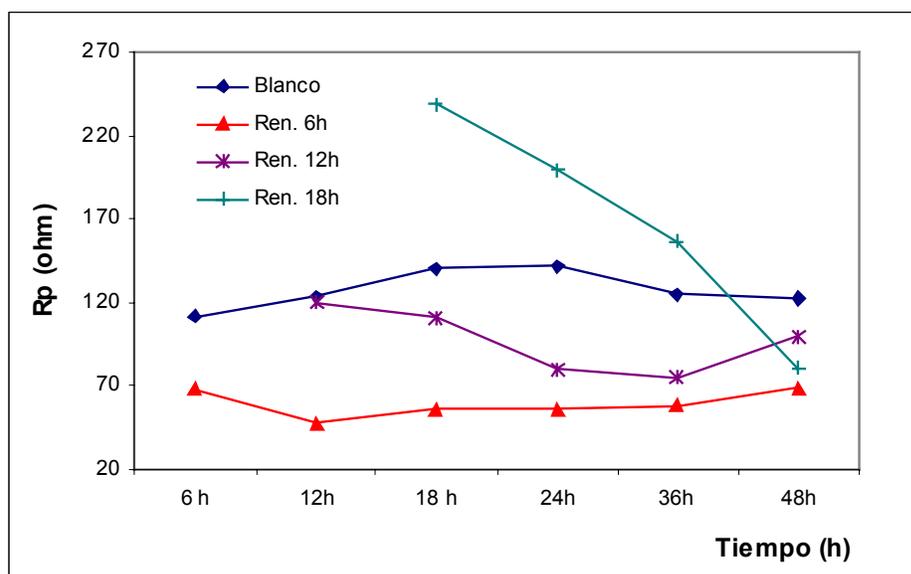
**Figura 17.** Efecto de las renovaciones en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera / 2ppm H<sub>2</sub>S / 5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi



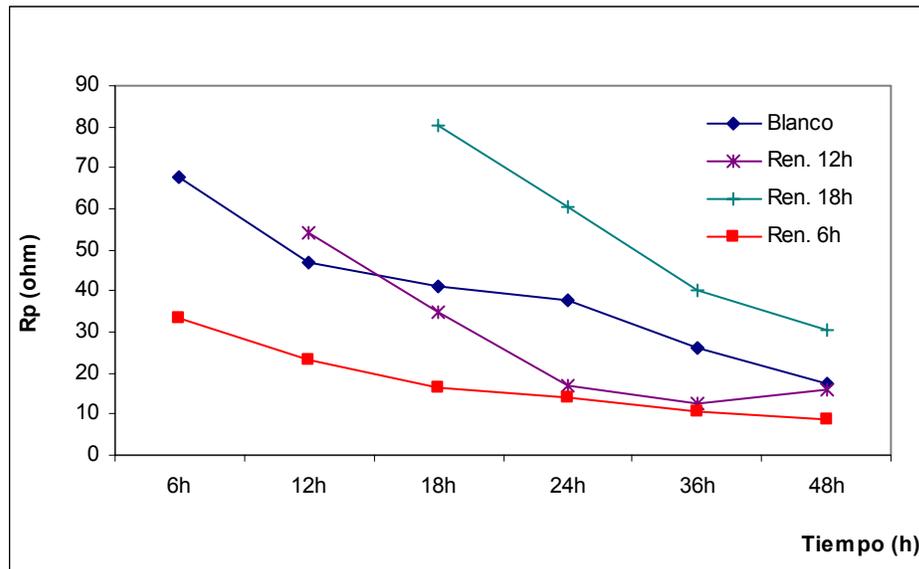
**Figura 18.** Efecto de las renovaciones en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera /2ppm H<sub>2</sub>S / 5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi



**Figura 19.** Efecto de las renovaciones en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera / 6ppm H<sub>2</sub>S/ 5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi



**Figura 20.** Efecto de las renovaciones en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera /6ppm H<sub>2</sub>S / 5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi



Las pruebas sin renovación (blancos) realizadas a temperatura 26 °C (+/- 2°C) tuvieron un comportamiento aproximadamente estable con el tiempo (Figuras 19 y 17), lo cual sugiere la presencia de una capa semiprotectora que impidió que la velocidad de corrosión aumentara con el tiempo de exposición (disminución de Rp), pero que tampoco fue lo suficientemente compacta para brindar una buena protección al acero, y así lograr una marcada disminución de la velocidad de corrosión.

En los blancos realizados a 50°C (+/- 2°C) figuras 18 y 20, la Rp disminuye con el tiempo de exposición, comportamiento atribuido a la formación de una capa no protectora, que además contribuyó a acelerar el proceso corrosivo. Las probetas de estos blancos presentaron una capa superficial negra opaca muy uniforme, la cual se desprendía fácilmente. Posiblemente la capa que se formó fue Fe<sub>3</sub>C, a la cual se le atribuye el hecho de aumentar la velocidad de corrosión.

La película de Fe<sub>3</sub>C afecta significativamente el proceso de corrosión e incrementa la velocidad al desempeñar varias funciones: par galvánico, acidificación local y

enriquecimiento de  $\text{Fe}^{+2}$ .<sup>(17)</sup> En los estudios realizados por Nesic y Lunde<sup>(27)</sup> las velocidades de corrosión aumentaron debido al crecimiento de una película de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , película muy porosa y no protectora.

Es importante tener en cuenta que al no haber renovación (blancos) se usa el medio corrosivo durante más tiempo, lo cual significa un desgaste de las sustancias corrosivas, o sea, una disminución de su actividad corrosiva.

Los menores valores de  $R_p$  se obtuvieron para las renovaciones de 6 horas (Figuras 17 a 20) en todas las pruebas debido a que los tiempos de renovación fueron más cortos y esto hace que no se alcance a formar capa, o que la capa que posiblemente se haya formado no esté muy adherida a la superficie del acero y por lo tanto se remueva fácilmente y se disuelva parcial o totalmente. Al aumentar el tiempo de renovación aumenta la  $R_p$ , como se muestra en la renovaciones de 12 horas, que en todas las pruebas tuvieron una  $R_p$  mayor que las de 6 horas, esto posiblemente se debe a que las capas tuvieron un mayor tiempo para formarse, porque tenían una capa incipiente inicial de óxido sobre la superficie.

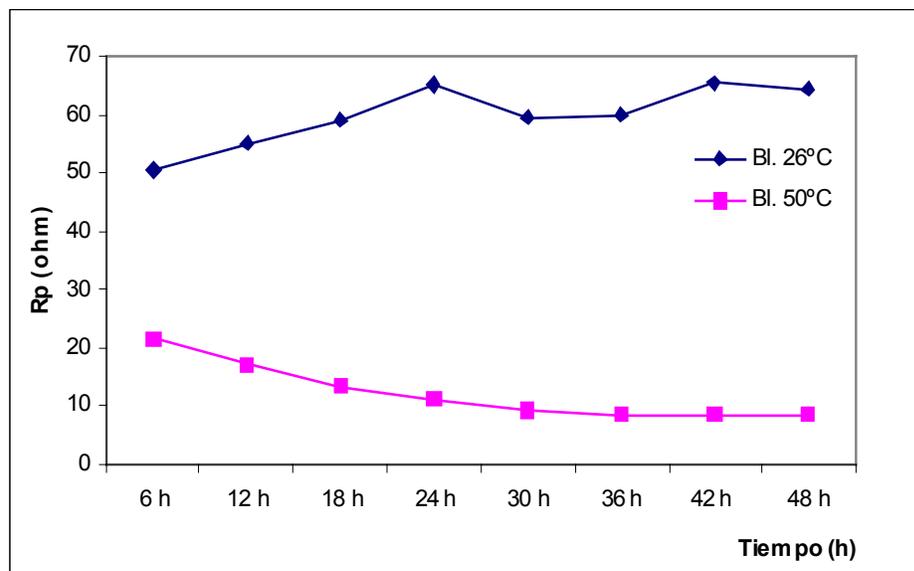
Se observa que la  $R_p$  de 18 horas con respecto al blanco y a las renovaciones de 6 horas y 12 horas es mucho mayor. Este comportamiento pudo ser debido a que con un tiempo de renovación más extenso se permite la formación de una capa más estable, y a que el volumen de renovación en estas pruebas fue mayor que para las otras renovaciones, lo cual cambia considerablemente la concentración de especies reactivas en el electrolito. La disminución de  $R_p$  en las renovaciones de 18h es mucho más pronunciada con el tiempo, por la formación y la conservación de la capa de  $\text{Fe}_3\text{C}$  en la superficie la cual incrementa la velocidad de corrosión del acero.<sup>(17)</sup>

En resumen, al disminuir los periodos de renovación la velocidad de corrosión incrementa, muy posiblemente debido a la remoción de las capas formadas sobre la superficie del metal, y también a un posible aumento del poder corrosivo de la solución por el incremento de la concentración de las sustancias corrosivas, al efectuar las renovaciones en espacios de tiempo más cortos.

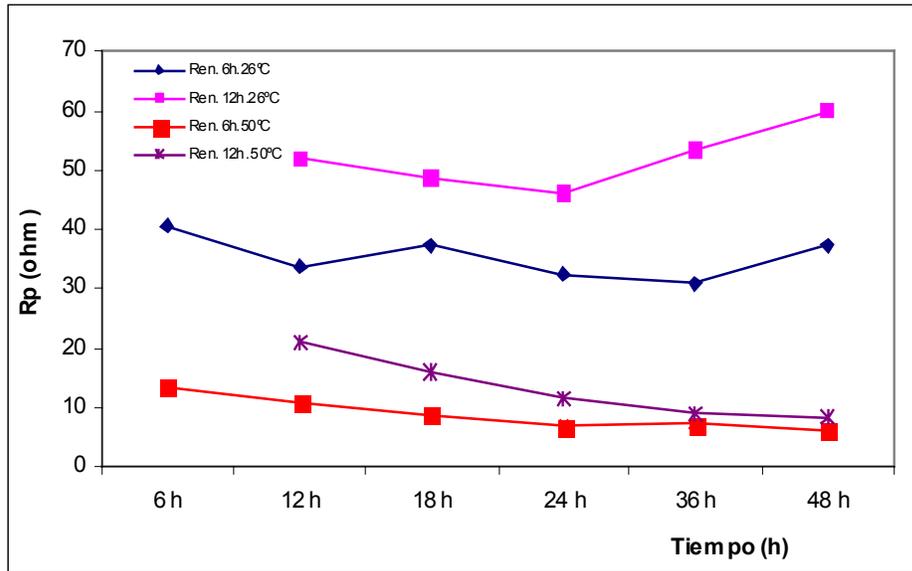
### 6.1.2 Efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/ CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

La mayoría de investigadores indican que la temperatura es un factor que influye marcadamente en la velocidad de corrosión de los aceros al carbono. Para el presente estudio se escogieron las temperaturas de 25 °C y 50 °C. A continuación se reportan los resultados obtenidos mediante la técnica de resistencia a la polarización y Tafel con la variación de la temperatura durante el transcurso de la prueba (48 horas), adicionalmente se hace una discusión del efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión para el acero AISI 1020.

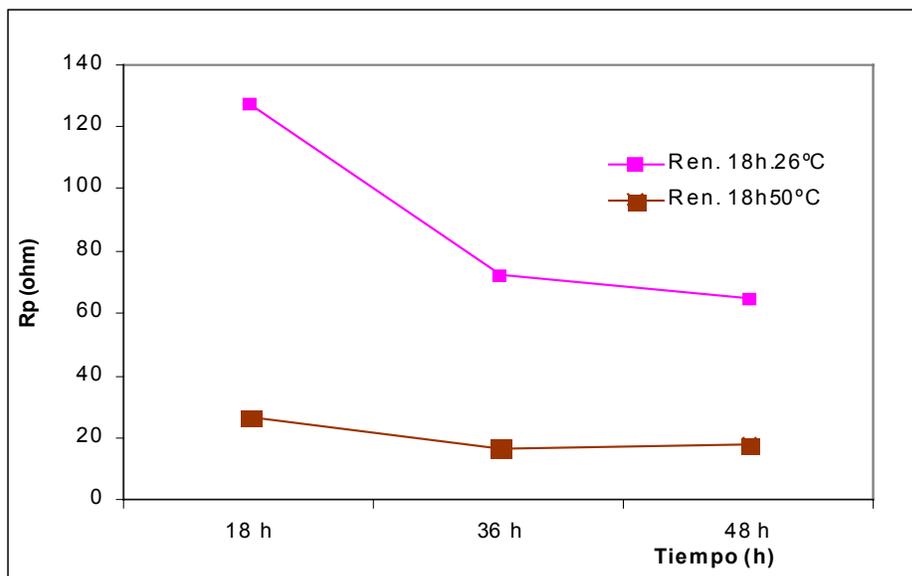
**Figura 21.** Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, sin renovación. Presión total 1000 psi.



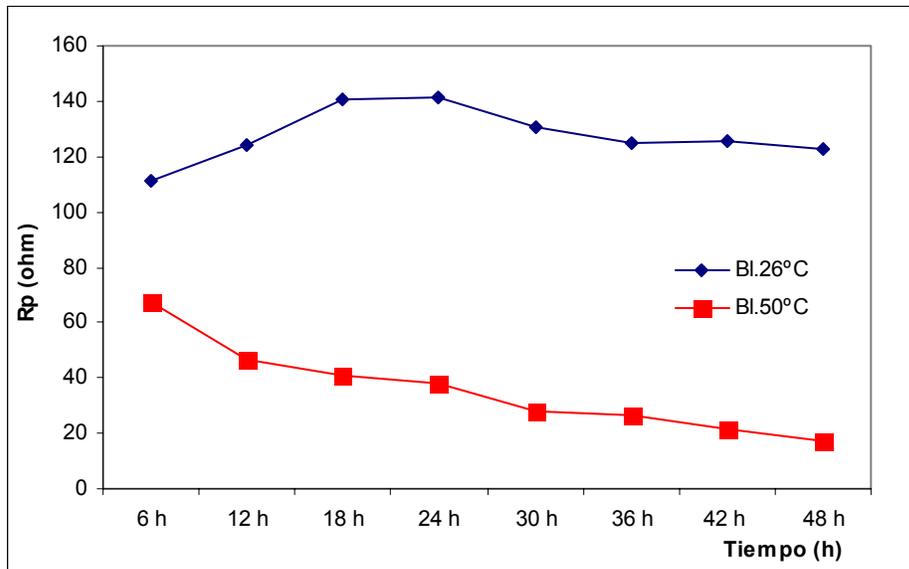
**Figura 22.** Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, renovaciones 6 horas y 12 horas. Presión total 1000 psi



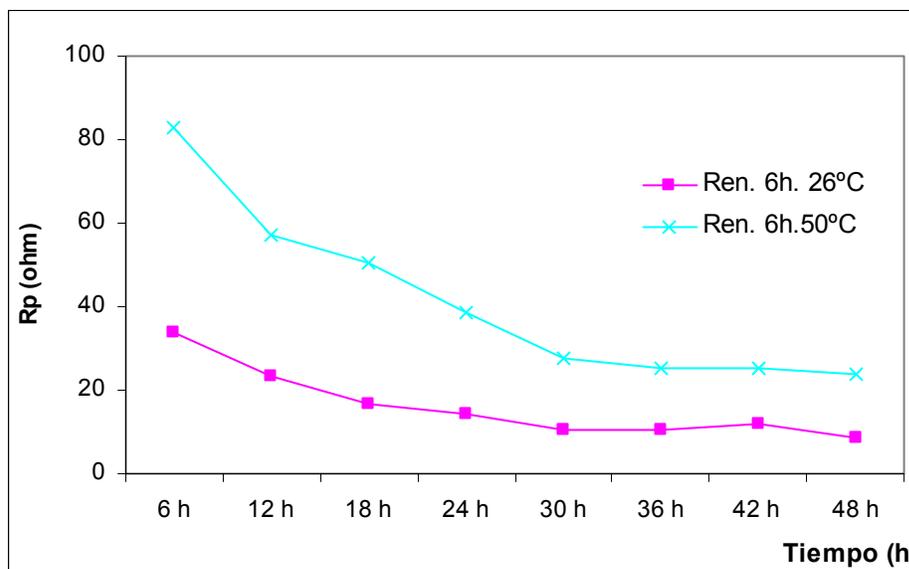
**Figura 23.** Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, renovación 18 horas. Presión total 1000 psi.



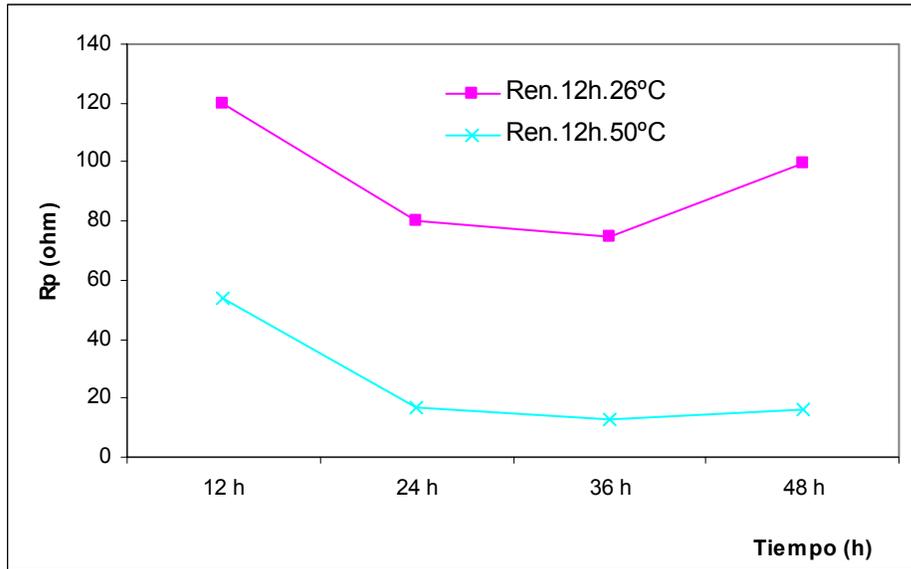
**Figura 24.** Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, sin renovación. Presión total 1000 psi.



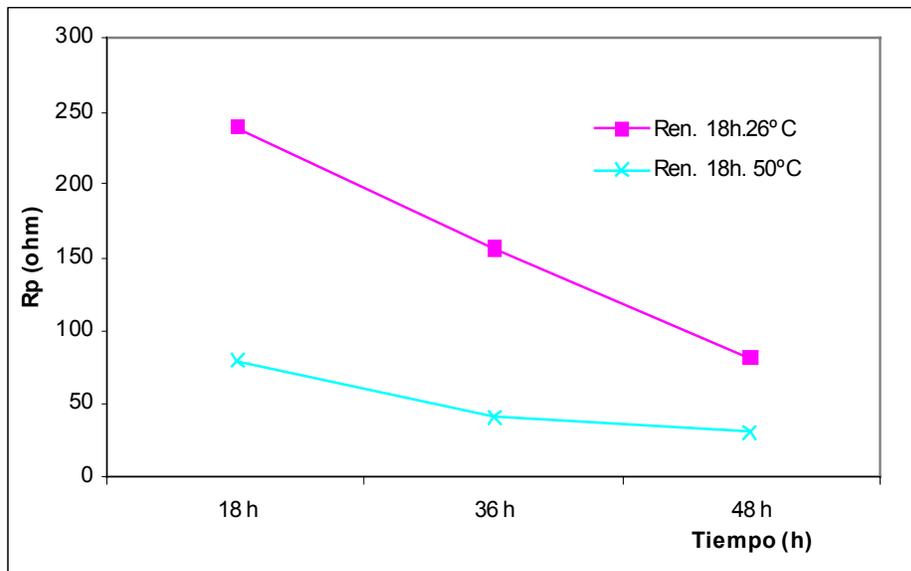
**Figura 25.** Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, renovación 6 horas .Presión total 1000 psi.



**Figura 26.** Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, Renovación 12 horas. Presión total 1000 psi.



**Figura 27.** Efecto de la temperatura en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, renovación 18 horas. Presión total 1000 psi.



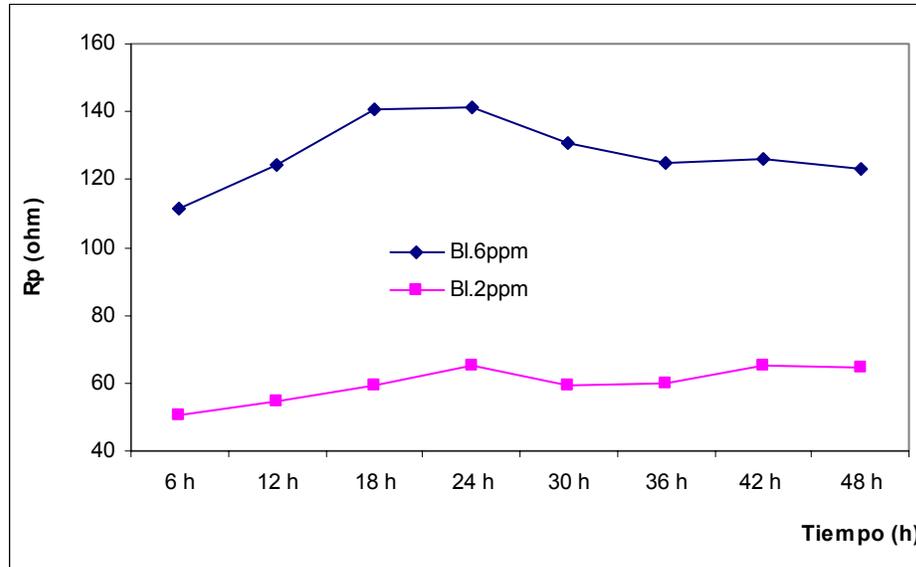
En la totalidad de las pruebas realizadas se observó que al aumentar la temperatura hubo un incremento en la velocidad de corrosión, lo cual se aprecia claramente en una disminución de la  $R_p$ , como se muestra en las figuras 21 a 27. El rango de temperaturas trabajado no es muy favorable para la formación de capas protectoras que puedan contrarrestar el aumento en la cinética de las reacciones anódicas y catódicas, resultando en un aumento de la velocidad de corrosión, lo cual se confirma con el hecho de encontrar una mayor cantidad de  $Fe^{+2}$  en solución al final de las pruebas a temperatura de 50 °C (+/- 2°C) que indica que hubo mayor ataque corrosivo (ver figuras 43 y 44).

Los resultados obtenidos concuerdan con estudios realizados por López<sup>(23)</sup> y colaboradores, quienes indican que a temperaturas < 60°C la velocidad de corrosión uniforme aumenta con la temperatura. También Ikeda estudió el hierro en soluciones con  $CO_2$  a 0.0015 psi de  $H_2S$  en el rango de 50°C a 150 °C. Sus resultados sugieren que la velocidad de corrosión se incrementó con la temperatura alcanzando un máximo a 100 °C<sup>(34)</sup>. Waard y Milliams encontraron que cuando la temperatura se incrementó las velocidades de corrosión aumentaron hasta alcanzar un máximo entre 60 y 70°C, después de lo cual disminuye. Estudios posteriores han mostrado que esta disminución resulta de la formación de películas protectoras de  $FeCO_3$ .<sup>(13)</sup>

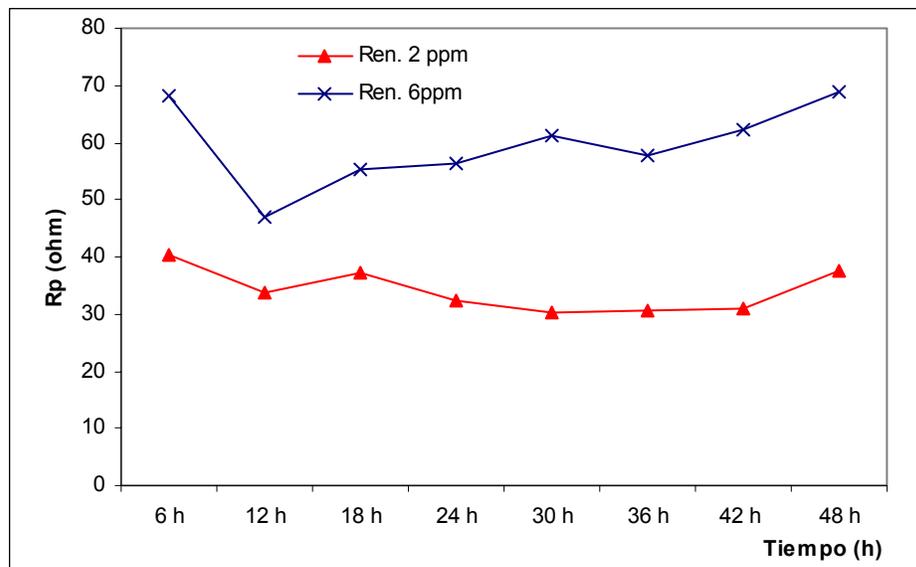
### **6.1.3. Efecto de la concentración de $H_2S$ en la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/ $CO_2/H_2S$ .**

La concentración de  $H_2S$  en sistemas donde hay presencia de  $CO_2$ , influye en la velocidad de corrosión de aceros al carbono ya sea incrementándola o por el contrario mitigando la corrosión, debido a la formación de capas no-protectoras o protectoras. En este trabajo se determinó la velocidad de corrosión con dos diferentes concentraciones de  $H_2S$  (2 y 6 ppm), que junto con un 5% de  $CO_2$ , hicieron parte de la mezcla gaseosa usada en las pruebas. A continuación se reporta la tendencia obtenida de la  $R_p$  con la variación de la concentración de  $H_2S$ , adjunto a esto se muestra un breve análisis del efecto que proporciona esta variable en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020 a las condiciones de trabajo ya mencionadas.

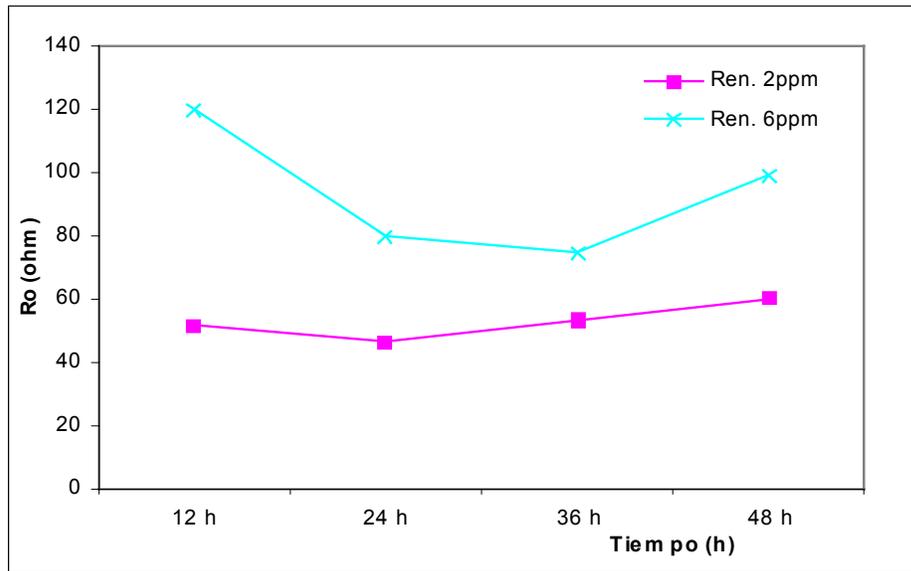
**Figura 28.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> y salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C, sin renovación. Presión total 1000 psi.



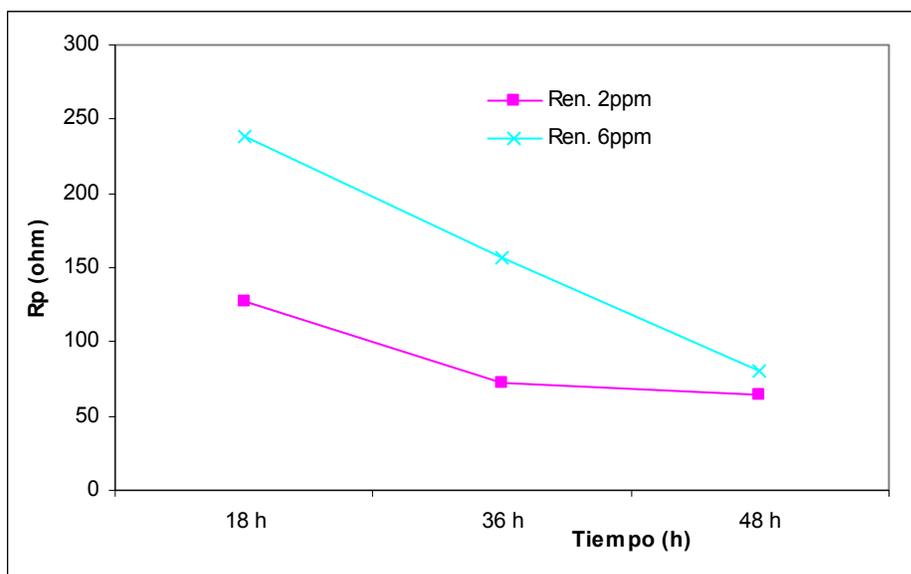
**Figura 29.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> a 26°C, renovación 6 horas. Presión total 1000 psi.



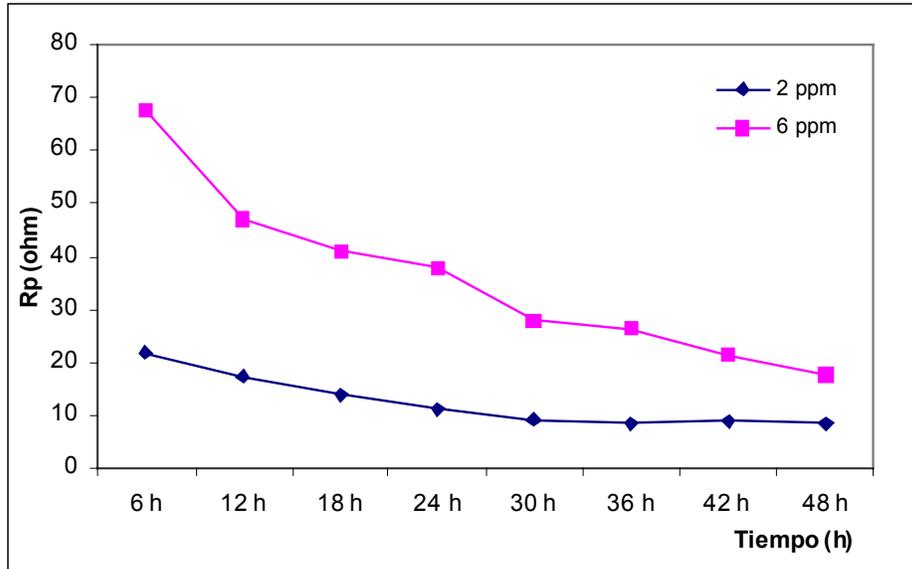
**Figura 30.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>S en la Resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> y salmuera/6 ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C, renovación 12 horas. Presión total 1000 psi.



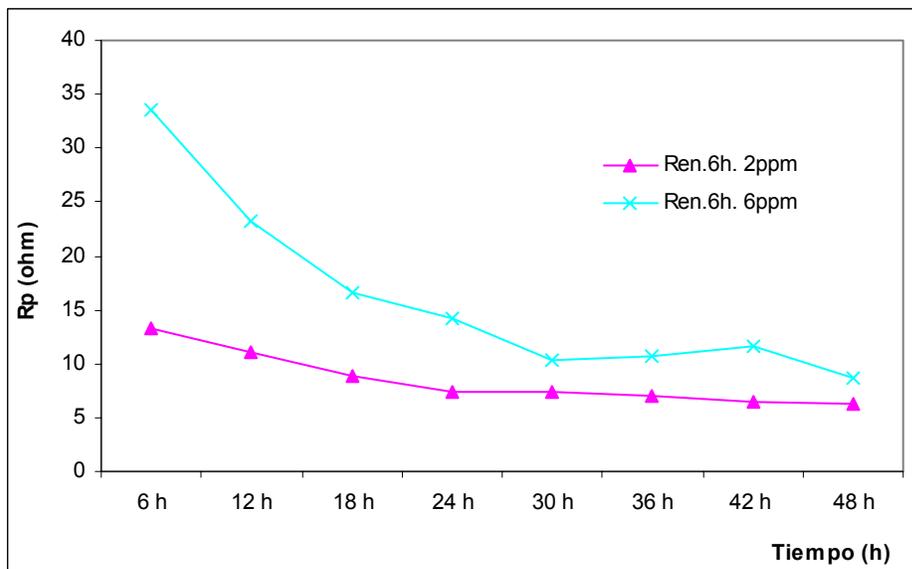
**Figura 31.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> y salmuera/6 ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C, renovación 18h. Presión total 1000 psi.



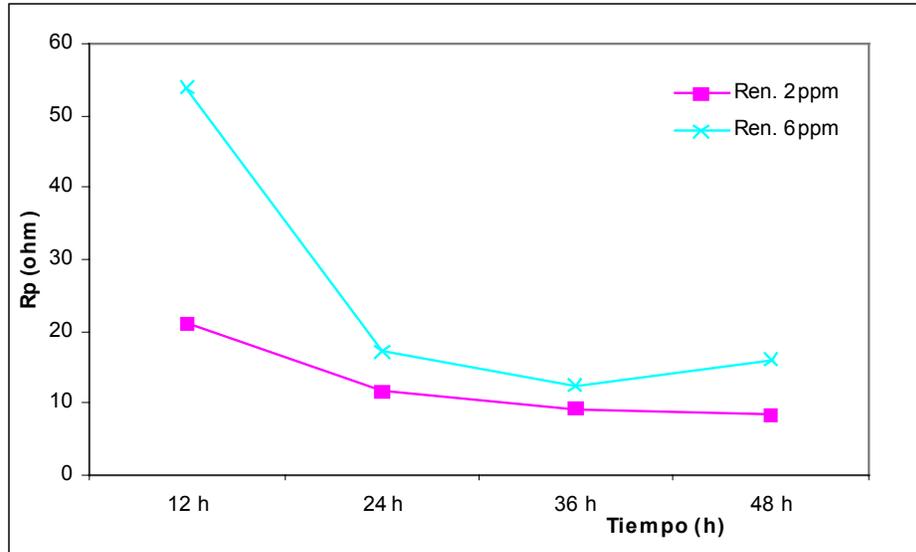
**Figura 32.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> y salmuera/6 ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C, sin renovación. Presión total 1000 psi.



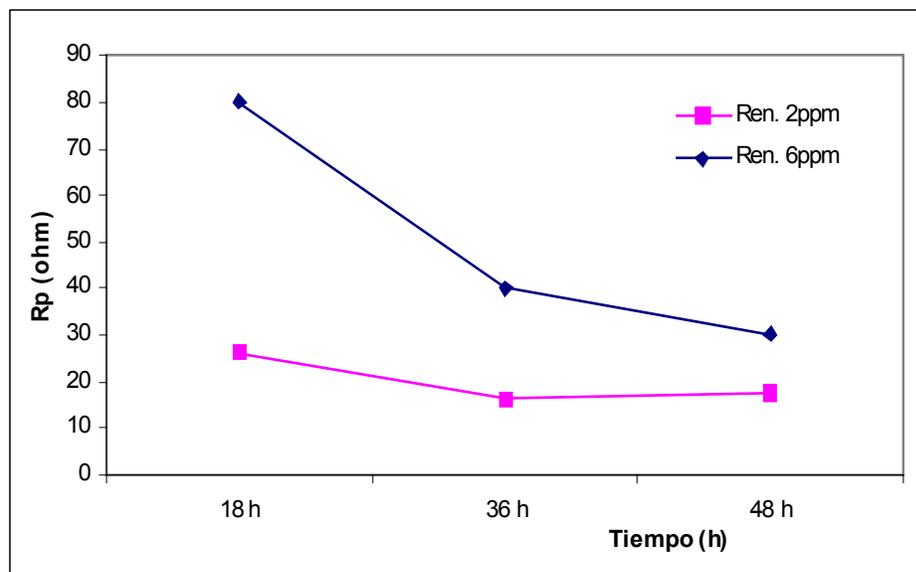
**Figura 33.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> y salmuera/6 ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C, renovación 6 h. Presión total 1000 psi



**Figura 34.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> y salmuera/6 ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C, renovación 12 h. Presión total 1000 psi



**Figura 35.** Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>S en la resistencia a la polarización lineal de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> y salmuera/6 ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C, renovación 18 h. Presión total 1000 psi.



La adición de H<sub>2</sub>S tiene diferentes efectos sobre la corrosión por CO<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub>S puede incrementar la corrosión por CO<sub>2</sub> actuando como un promotor de la disolución anódica a través de la adsorción de sulfuro y afectando el pH, o puede disminuir la corrosión dulce por formación de una capa de sulfuro protectora. La interacción exacta del H<sub>2</sub>S en las reacciones de disolución anódica aún no es clara.

Videm y colaboradores <sup>[45]</sup> en 1998 y Mishra <sup>[22]</sup> en 1992 reportaron dos resultados opuestos relacionados con el H<sub>2</sub>S. Mientras el primero ha reportado que pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S en CO<sub>2</sub> aumentan la velocidad de corrosión, el otro argumenta que pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S tienen un efecto inhibitor en la corrosión por CO<sub>2</sub> de los aceros, ello atribuido a la formación de una película de sulfuro que aparentemente fue mas protectora que la de carbonato FeCO<sub>3</sub>. <sup>(17)</sup>

En todas las pruebas realizadas en la planta piloto se observó que la Rp con una concentración de 2 ppm fue menor (mayor velocidad de corrosión) que para la concentración de 6 ppm. (Figuras 28 a 35). Este comportamiento puede ser debido a un efecto competitivo entre el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S. El H<sub>2</sub>S reacciona más rápido con el metal que el CO<sub>2</sub>, formando primero una capa de FeS, a la cual se le atribuye capacidades protectoras que en gran parte logran mitigar la corrosión de los aceros.

En el trabajo realizado por Lyle y Schutt <sup>[20]</sup> a una presión total de 500 psi y con una presión de CO<sub>2</sub> de 10 psi y variando la concentración de H<sub>2</sub>S de 0.5 a 2.0 psi se observó que la velocidad de corrosión disminuyó de 5 mpy a 0.1 mpy, resultado acorde con el obtenido en el presente trabajo.

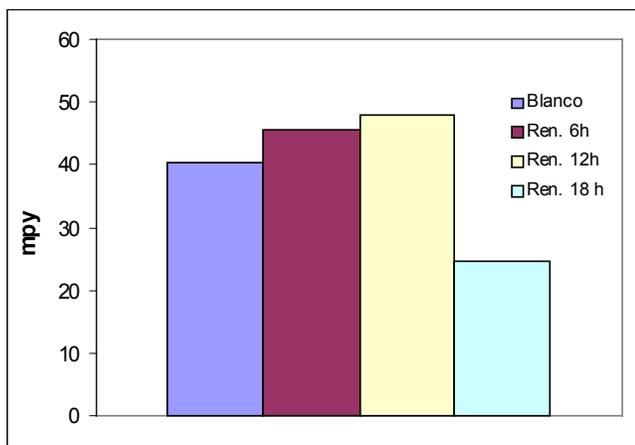
El fenómeno de aceleración de la velocidad de corrosión por CO<sub>2</sub> con bajas concentraciones H<sub>2</sub>S fue observado en condiciones de 60° C y 114.6 psi de CO<sub>2</sub> y 3 ppm de H<sub>2</sub>S en flujo multifásico. Al aumentar las concentraciones de H<sub>2</sub>S a 10 ppm la velocidad de corrosión disminuyó significativamente. Una película de sulfuro de hierro creció sobre los cupones expuestos a 100 ppm de H<sub>2</sub>S, este efecto fue mas visible en concentraciones hasta de 15 ppm <sup>(30)</sup>

Perdomo y sus colaboradores <sup>[34]</sup> al estudiar el efecto de añadir una pequeña cantidad de H<sub>2</sub>S a un sistema dominado por CO<sub>2</sub> encontraron que una capa de sulfuro crece bajo una capa de carbonato FeCO<sub>3</sub>, sugiriendo que el sulfuro reacciona primero con la aleación, antes que lo haga con el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La secuencia de la reacción inicia con la disolución del gas H<sub>2</sub>S en el agua para formar HS<sup>-</sup>, el cual se absorbe sobre la superficie del acero, bloqueando la acción del CO<sub>2</sub> y reaccionando directamente con los iones ferrosos (Fe<sup>+2</sup>) producidos por la reacción anódica. Como la concentración de tales especies incrementa y el producto de solubilidad es excedido, el FeS precipita fuera de la solución y crece sobre la superficie. Por lo tanto, una capa uniformemente compacta puede formarse, lo que previene que las especies reactivas alcancen el sustrato metálico siguiendo el mecanismo antes mencionado.

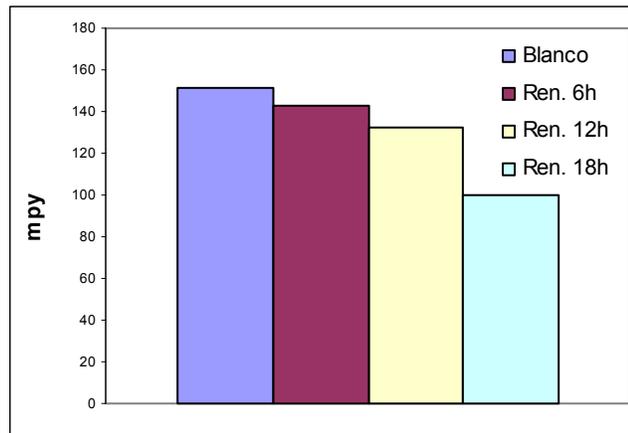
## 6.2 RESULTADOS POR LA TÉCNICA GRAVIMETRICA

Se analizó la influencia de las variables estudiadas (contenido de H<sub>2</sub>S, temperatura, efecto de las renovaciones) y se determinó la velocidad de corrosión empleando la técnica gravimétrica, complementando así los resultados obtenidos por medio de las técnicas electroquímicas.

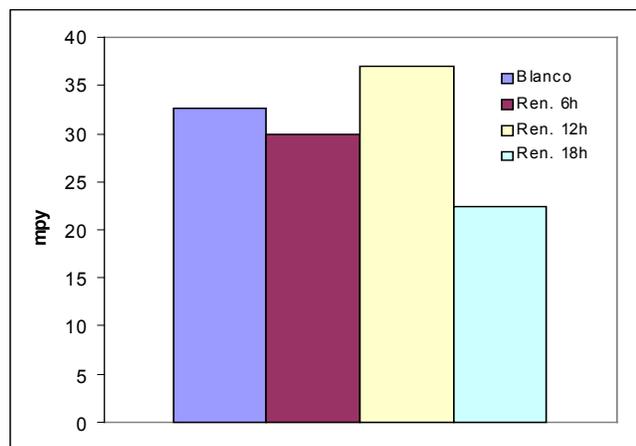
**Figura 36.** Velocidades de corrosión de un acero AISI 1020 determinadas por gravimetría, en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C. Presión total 1000 psi.



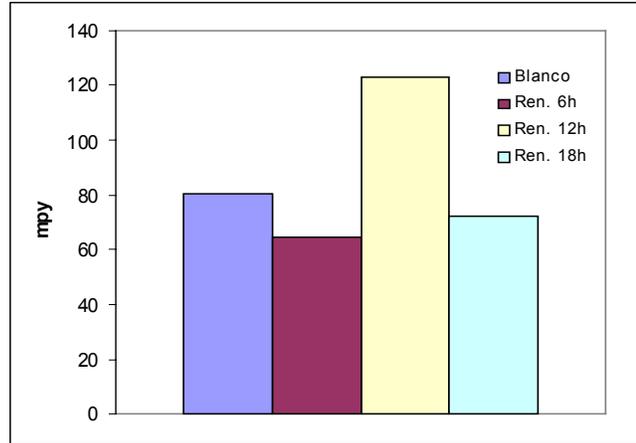
**Figura 37.** Velocidades de corrosión de un acero AISI 1020 determinadas por gravimetría en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C. Presión total 1000 psi.



**Figura 38.** Velocidades de corrosión de un acero AISI 1020 determinadas por gravimetría en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C. Presión total 1000 psi.



**Figura 39.** Velocidades de corrosión de un acero AISI 1020 determinadas por gravimetría en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C. Presión total 1000 psi.



Para una misma composición de H<sub>2</sub>S al aumentar la temperatura se tiene una mayor velocidad de corrosión, comportamiento similar al observado en las pruebas electroquímicas. (Figuras 36 y 37, 38 y 39). En un trabajo anterior realizado por Pedraza<sup>[33]</sup>, trabajando con una mezcla gaseosa de 6%CO<sub>2</sub>/10 ppm H<sub>2</sub>S en un autoclave a 700 psi, encontró que al aumentar la temperatura de 30 °C a 45°C la velocidad de corrosión aumentó de 27 mpy a 75 mpy, resultados acordes con los obtenidos en este trabajo con la mezcla gaseosa 6 ppm H<sub>2</sub>S y 5% CO<sub>2</sub>, donde la velocidad de corrosión incrementó de 32 a 80 mpy al aumentar la temperatura de 26 °C a 50°C.

Al variar el contenido de H<sub>2</sub>S (2 y 6 ppm) a la misma temperatura se pudo observar que a mayor contenido de H<sub>2</sub>S se obtienen menores velocidades de corrosión, muy similar a los resultados obtenidos por medio de la prueba electroquímica de Rp. (Figuras 36 y 38, 37 y 39)

Algunas de las diferencias observadas entre los resultados obtenidos por medio de las dos técnicas pudieron deberse a errores experimentales involuntarios en la técnica gravimétrica (pérdida de metal base con capas de óxido muy porosas), y a que la pérdida de peso es un indicativo de la velocidad de corrosión general durante todo el tiempo de

exposición del acero estudiado, mientras que las medidas realizadas por técnicas electroquímicas indican la velocidad de corrosión en el momento en que se miden, siendo por ello más precisas.

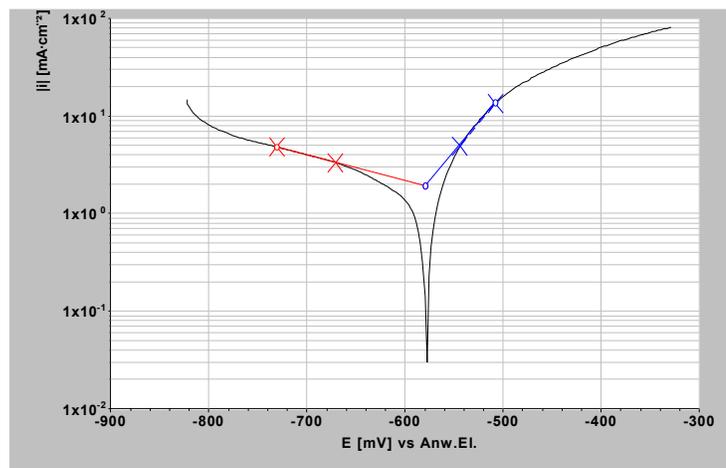
### 6.3. DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 1020 PRESENCIA DE LA MEZCLA ÁCIDA SALMUERA / H<sub>2</sub>S / CO<sub>2</sub>

Al cumplirse las 48 horas de exposición en cada prueba se realizó una Rp y una Tafel.

Las pendientes de Tafel fueron calculadas con ayuda del programa MeBwert-Erfassung und-Auswertung mit (TESTPOINT FOR WINDOWS), y con éstas y los valores de Rp medidos se calculó la velocidad de corrosión, usando las ecuaciones 32, 33 y 34. Estos valores se reportan en las tablas siguientes (Tablas 8, 9, 10 y 11).

En la figura 40 se muestra una de las curvas Tafel obtenidas y las pendientes trazadas con el programa. En el anexo B se presentan las gráficas de Tafel y sus pendientes para otras pruebas.

**Figura 40.** Cálculo de las pendientes de Tafel de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C, renovación cada 12 horas. Presión total 1000 psi.



**Tabla 8.** Velocidad de corrosión a 48 horas de exposición de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5% CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.

	Rp (Ω)	B (mV/dec)	Velocidad corrosión(mpy)
Blanco	64	65	109
Ren. 6h	38	48	129
Ren. 12h	60	49	82
Ren. 18h	65	54	93

**Tabla 9.** Velocidad de corrosión a 48 h de exposición de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5% CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.

	Rp (Ω)	B (mV/dec)	Velocidad corrosión(mpy)
Blanco	9	48	639
Ren. 6h	6	55	955
Ren. 12h	8	47	593
Ren. 18h	18	47	272

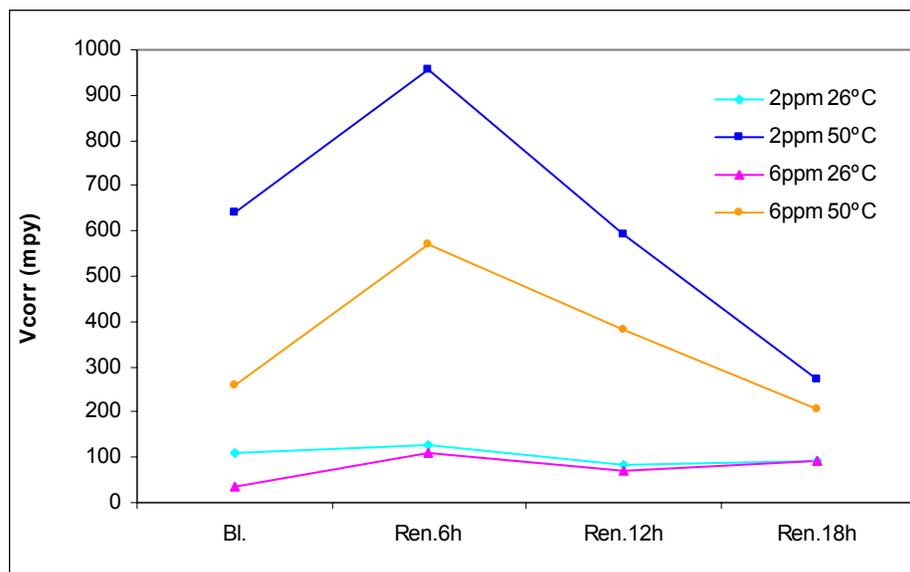
**Tabla 10.** Velocidad de corrosión a 48 horas de exposición de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5% CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.

	Rp (Ω)	B (mV/dec)	Velocidad corrosión(mpy)
Blanco	123	40	36
Ren. 6h	69	71	110
Ren. 12h	99	65	70
Ren. 18h	80	67	92

**Tabla 11.** Velocidad de corrosión a 48 h de exposición de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5% CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.

	Rp (Ω)	B (mV/dec)	Velocidad corrosión(mpy)
<b>Blanco</b>	18	42	257
Ren. 6h	9	51	570
Ren. 12h	16	55	381
Ren. 18h	31	59	207

**Figura 41.** Efecto de la temperatura, concentración de H<sub>2</sub>S, y las renovaciones en la velocidad de corrosión de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. Presión total 1000 psi.



La temperatura tiene una gran influencia en la velocidad de corrosión, ya que esta juega un papel importante en la formación de capas protectoras, y acelera la cinética de las reacciones catódicas y anódicas que tienen lugar en el proceso corrosivo. Como se puede ver en la Figura 41, en las dos concentraciones de H<sub>2</sub>S manejadas las velocidades de

corrosión fueron mayores a 50°C. En estas pruebas se observó una capa negra opaca uniforme, que se desprende fácilmente (Figura 42). Trabajos anteriores <sup>(21, 25,26,27)</sup> explican este aumento en la velocidad de corrosión por el hecho de que a temperaturas inferiores a 60°C es poco probable que se formen capas protectoras, que contrarresten el incremento de las velocidades de reacción.

**Figura 42.** Probeta gravimétrica después exposición a mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5% CO<sub>2</sub> 50 °C. Renovación cada 6 horas.



La velocidad de corrosión en las pruebas realizadas con 2 ppm de H<sub>2</sub>S fue mayor que en las pruebas con 6 ppm de H<sub>2</sub>S. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por algunos autores <sup>(21, 17,34)</sup>, quienes los atribuyen al efecto competitivo que existe entre las capas de FeS y FeCO<sub>3</sub>. Smith y Pacheco <sup>(36)</sup> proponen que con un bajo contenido de H<sub>2</sub>S la velocidad de corrosión es controlada por un mecanismo de corrosión dulce (CO<sub>2</sub>), el cual es más agresivo que un mecanismo débilmente ácido (con mayor contenido de H<sub>2</sub>S), a una temperatura de 50°C y 10 % CO<sub>2</sub>, a una presión total de 2000 psi. En sus estudios encontraron que con concentraciones de H<sub>2</sub>S mayores de 7 ppm, la pérdida de peso de las muestras expuestas durante tres días disminuyó de 0.7 gramos a 0.3 gramos.

En las pruebas realizadas con renovaciones cada 6 horas se observó la mayor velocidad de corrosión debido a que a un menor tiempo de renovación las capas son removidas

mas fácilmente que con tiempos mayores.

En la figura 41 se puede ver claramente que el ambiente más agresivo fue la mezcla salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/ 5% CO<sub>2</sub> a 50 °C y renovando electrolito cada 6 horas, ya que en esta prueba se suman el efecto acelerador de la velocidad de corrosión por la temperatura y la remoción la capa que se hubiera podido formar debido al menor tiempo entre las renovaciones. El menos agresivo fue la mezcla salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/ 5% CO<sub>2</sub> a 26 °C sin renovación.

#### 6.4. ESPECIES DISUELTAS EN EL ELECTROLITO

Las cantidades de Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> fueron medidas al final de cada prueba por medio de los kits CHEMetrics. También, fue medido el pH al final de cada prueba.

**Tabla 12.** Valores de pH y concentraciones de Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en la mezcla ácida salmuera/ 2 ppm H<sub>2</sub>S/ 5% CO<sub>2</sub> a temperatura 26°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.

	Fe <sup>+2</sup> (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> S (ppm)	pH
<b>Blanco</b>	100	100	0,05	5,19
<b>Ren.6h</b>	25	100	0,05	4,73
<b>Ren.12h</b>	25	100	0,05	4,69
<b>Ren.18h</b>	20	100	0,05	4,56

**Tabla 13.** Valores de pH y Concentraciones de Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en la mezcla ácida salmuera/ 2 ppm H<sub>2</sub>S/ 5% CO<sub>2</sub> a temperatura 50°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.

	Fe <sup>+2</sup> (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> S (ppm)	pH
<b>Blanco</b>	200	100	0,05	5,59
<b>Ren.6h</b>	150	100	0,05	5,53
<b>Ren.12h</b>	50	100	0,05	5,24
<b>Ren.18h</b>	80	100	0,05	5,28

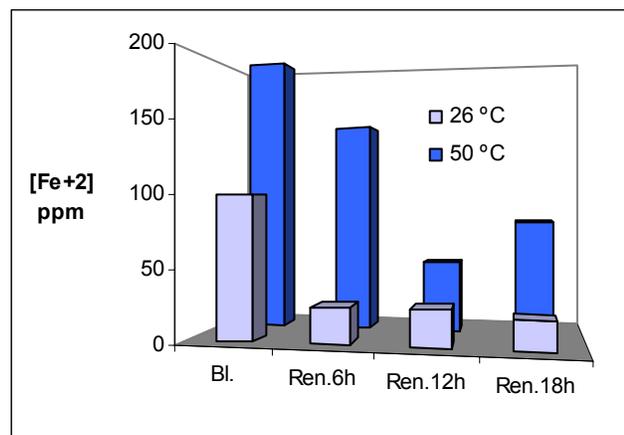
**Tabla 14.** Valores de pH y Concentraciones de Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en la mezcla ácida salmuera/ 6 ppm H<sub>2</sub>S/ 5% CO<sub>2</sub> a temperatura 26°C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.

	Fe <sup>+2</sup> (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> S (ppm)	pH
<b>Blanco</b>	35	100	0,08	4,85
<b>Ren.6h</b>	20	100	0,1	4,47
<b>Ren.12h</b>	20	100	0,1	4,53
<b>Ren.18h</b>	10	100	0,08	4,58

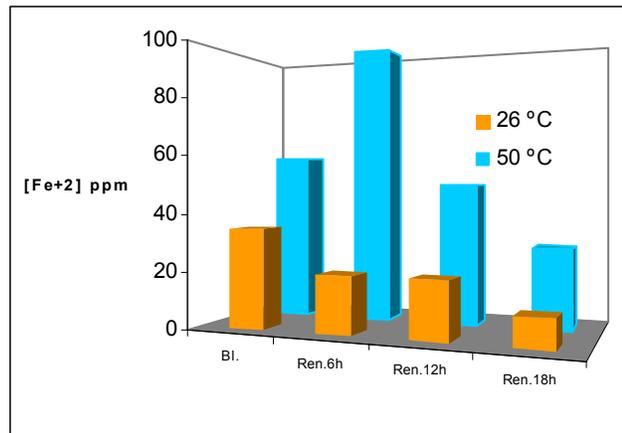
**Tabla 15.** Valores de pH y Concentraciones de Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en la mezcla ácida salmuera/ 6 ppm H<sub>2</sub>S/ 5% CO<sub>2</sub> a temperatura 50 °C (+/- 2°C). Presión total 1000 psi.

	Fe <sup>+2</sup> (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> S (ppm)	pH
<b>Blanco</b>	60	100	0,05	5,14
<b>Ren.6h</b>	100	100	0,05	5,16
<b>Ren.12h</b>	50	100	0,05	5,61
<b>Ren.18h</b>	28	100	0,05	5,11

**Figura 43.** Contenido de Fe<sup>+2</sup> en el electrolito final. Pruebas con 2 ppm H<sub>2</sub>S a 26°C (+/- 2°C) y 50°C (+/- 2°C)



**Figura 44.** Contenido de  $\text{Fe}^{+2}$  en el electrolito final. Pruebas con 6 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  a  $26^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) y  $50^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ )



El contenido de  $\text{Fe}^{+2}$  es un factor muy importante en el fenómeno de la corrosión por  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  puesto que su concentración en el electrolito influye en la formación de capas de los diferentes óxidos lo cual puede mitigar o acelerar el proceso de corrosión.

En las pruebas realizadas con 2 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  y 6 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  (figuras 43 y 44) se encontró que los contenidos de  $\text{Fe}^{+2}$  fueron mayores para la temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , lo que confirma un mayor ataque corrosivo a esta temperatura.

La renovación de electrolito tuvo el efecto de disminuir la cantidad de  $\text{Fe}^{+2}$  disuelto en la solución, como se aprecia en la figuras 43 y 44.

## CONCLUSIONES

- ☞ Al disminuir los periodos de renovación del electrolito la velocidad de corrosión del acero al carbono AISI 1020 se incrementa, probablemente debido a la remoción de las capas formadas sobre la superficie del metal, y al cambio en el poder corrosivo del medio.
- ☞ La resistencia a la polarización es mayor con la temperatura más baja (26 °C) en todas las pruebas realizadas. Al aumentar la temperatura (50 °C) hay un incremento en la velocidad de corrosión, esto se ve reflejado en la disminución de la Rp. Este aumento en la velocidad de corrosión es atribuido al incremento de las velocidades de reacción anódica y catódica y a que las temperaturas trabajadas no se forman capas protectoras.
- ☞ El aumento de la concentración de H<sub>2</sub>S en la mezcla gaseosa condujo a una disminución en la velocidad de corrosión del acero AISI 1020, posiblemente debido a la cinética competitiva entre la precipitación del FeS y FeCO<sub>3</sub>.
- ☞ En las pruebas realizadas a temperatura de 50 °C se encontró una mayor cantidad de Fe<sup>+2</sup> disuelto que en las pruebas a 26 °C, lo que confirma un aumento del ataque corrosivo con la temperatura.
- ☞ Los resultados obtenidos mediante la técnica gravimétrica comprobaron los comportamientos determinados con las técnicas electroquímicas, sin embargo, se presentaron diferencias en los valores de velocidad de corrosión hallados mediante las dos técnicas, atribuidos a errores experimentales involuntarios.

## RECOMENDACIONES

- ☞ Generalmente el comportamiento y el mecanismo de la corrosión de los aceros al carbono cambia marcadamente a temperaturas mas altas que las escogidas en este trabajo (25 y 50 °C). Por lo tanto, se recomienda complementar el estudio de la velocidad de corrosión de un acero al carbono AISI 1020 realizando pruebas a mayores temperaturas.
- ☞ Trabajar con otras relaciones de presiones parciales  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , con lo cual se pueda conocer y determinar que rangos de concentraciones son mas favorables para la formación de capas protectoras, que minimizen las velocidades de corrosión en este tipo de aceros.
- ☞ Incrementar el tiempo de exposición de las pruebas, ya que la formación de algunas capas requieren periodos de tiempo más largos.
- ☞ Implementar el uso de la espectroscopía de impedancia electroquímica, la cual proporciona mas herramientas para el análisis de la velocidad de corrosión y brinda mayor información con respecto a la formación de capas.
- ☞ Realizar un análisis SEM de las probetas expuestas para confirmar la presencia e identificar las capas formadas en la superficie metálica.

## BIBLIOGRAFIA

- 1. ASTM Designation G1-90.** Standard Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. Philadelphia: Annual book of ASTM standards, Vol 03.02 ASTM, 2000.
- 2. ASTM Designation G5-94.** Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. Philadelphia: Annual book of ASTM standards, Vol 03.02 ASTM, 2000.
- 3. ASTM Designation G31-72.** Standard Practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. Philadelphia: Annual book of ASTM standards, Vol 03.02 ASTM, 2000.
- 4. ASTM Designation G 59-97.** Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. Philadelphia: Annual book of ASTM standards, Vol 03.02 ASTM, 2000.
- 5. BROWN, B; LEE, K and NESIC, S.** Corrosion in multiphase flow containing small amounts of H<sub>2</sub>S. En: Corrosion paper N. 3341. 2003
- 6. CHENG, X.L., et al.** Corrosion of iron in acid solutions with hydrogen sulfide. En: Corrosion Vol. 54. N. 5. 1998.
- 7. DE WAARD, C and MILIAMS, D.E.** Prediction of carbonic acid corrosion in natural gas pipelines. En: Paper no.F1, Int. Conf. Internal and External Protection of Pipes, BHRA Fluid Engineering, University of Durham, pag.4. 1975.
- 8. DUNLOP, A.K, HASSELL, H.L. and RHODES, P.E.** En :Corrosion paper 46. 1983

**9. GUTIERREZ, D y VILLAMIZAR, S.** Comportamiento a la corrosión de aceros al carbono API P110, acero al 13%Cr y monel K-500 en ambientes con CO<sub>2</sub> y NaCl a diversas presiones y temperaturas. Bucaramanga, 2000. 67 p. Trabajo de grado (Ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales.

**10. HERNÁNDEZ, Joaquín.** Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No.161 de 36" Ø rebombeo / dos bocas de la región marina suroeste en la sonda de Campeche. Tesis de Maestría en Gerencia de Proyectos de Ductos. Universidad de las Américas-Puebla. 2002.\*

**11. HERNANDEZ, S.E; HERNANDEZ,S ;RINCON, H; VERA, R.** Flow-induced carbon dioxide and hydrogen sulfide corrosion studies using the dynamic field tester in crude oil wells.En:Corrosion.Houston.Vol.58,p.881. [Oct 2002](#)

**12.HEUER, K; STUBBINS, J.F.** An XPS characterization of FeCO<sub>3</sub> films from CO<sub>2</sub> corrosion. En:Corrosion Science N. 41. 1999

**13.HEUER, K; STUBBINS, J.F.** Microestructure analysis of coupons exposed to carbon dioxide corrosion in multiphase flow. En:Corrosion. Vol 54. N. 7. pag. 566. Julio 1998.

**14. HUANG, H.H. TSAI, W-T and LEE J.T.** Electrochemical behavior of A 516 Carbon steel in solutions containing hydrogen sulfide.En: Corrosion. Pag. 708- 712. Sep. 1996

**15. JONES, D.** Principles and prevention of corrosion. 572 p. 2<sup>a</sup> ed. 1996

**16. KANE, R.D.** En:Int.Met.Rev, 30, 68. p.291-302.1985.

**17.KERMANI, B.** Carbon dioxide corrosion in oil and gas production-a compendium.En: Corrosion.Houston. Vol.59.p.659. . [Aug 2003](#)

- 18. KVAREKVAL**, Jon. A kinetic model for calculating concentration profiles and fluxes of co,-related species across the nernst diffusion layer. En: Corrosion paper N. 5.1997
- 19. LOPEZ**, D.A, PEREZ, T. And SIMISON,S.N. The influence of microstructure and chemical composition or carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state of the art appraisal. En:Materials & Design. Vol.24. Pág. 561-575. 2003
- 20.LYLe**, F and SCHUTT, H. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosión under wet gas pipeline conditions in the presence of bicarbonate, chloride and oxygen. En :Corrosión . paper N. 11. 1998
- 21.MISHRA**, B; AL-HASSAN, S; OLSON, D.L. and SALAMA, M.M. Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of Steel in Solutions Containing Carbon Dioxide. En: Corrosion. Vol.53. No.11.; p. 852-859. November 1997.
- 22. MISHRA**, B.,et al. Physical Characteristics of Iron Carbonate Scale Formation in Line Pipe Steels. En: Corrosion/92, paper no. 13 Houston, TX: NACE, 1992.
- 23. MORA**, J.L. and Turgoose S. Fe<sub>3</sub>C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO<sub>2</sub> systems under turbulent flow conditions. En: Corrosion Science Vol. 44. Pag. 1223 – 1246. 2002
- 24. MURATA**, T et al.Evaluation of H<sub>2</sub>S-containing environments from the view point of OCTG and line pipe for sour gas applications. 11<sup>th</sup> annual OTC, paper no.OTC 3507 Richardson, TX:OTC,1979
- 25. NESIC**,S; SOLVI, G.T. and ENERHAUG, J. Comparison of the rotating cilinder and pipe flow tests for flow-sensitive carbon dioxide corrosion. En: Corrosion Vol.51 N. 10. Pag. 773. 1995

- 26. NESIC,S; POSTLETHWAITE,J. And OLSEN, S.** An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions. En: Corrosion. Vol 52 N. 4. Pág. 280. 1996
- 27. \_\_\_\_\_** Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in two- phase flow. En: Corrosion Vol. 50. N. 9. 1994
- 28. NGUYEN, N; BICH, P. And FERGUSON, J.** Flow and corrosion modeling for a wet gas pipeline containing CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. NACE . central area conference / october 15-18, 2000 / lafayette, la
- 29. NORDSVEEN,M. NESIC,S. NYBORG,R.and STANGELAND,A.** A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films- Part 1: theory and verification. En:Corrosion Vol 59 N. 5
- 30. NYBORG, R.** Overview of CO<sub>2</sub> corrosion models for wells and pipelines. En: Corrosión paper N. 02233. 2002
- 31. OCHOA, S y VEGA, J.** Evaluación de la corrosión y permeación de hidrógeno en aceros C-Mg en ambientes de H<sub>2</sub>S, utilizando técnicas electroquímicas. Bucaramanga, 2001. 95 p. Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico).Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería Metalúrgica.
- 32. OGUNDELE, G.I and White, W.E.** En: Corrosion 42, 2:p.800. 1988
- 33. PEDRAZA, S.** 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. Bucaramanga, 2004, 160 p.Trabajo de maestría (Magíster en Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industriad de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

- 34. PERDOMO, J.J.** et al. Carbon dioxide and hydrogen sulfide corrosion of API 5L grades B and X52 steels. En: Materials performance. Pág. 54. Marzo 2002
- 35. SMITH, J.S** and Miller, J.D.A. En: Brit. Corros. J. Vol. 10. No. 3. pag. 136-143. 1975
- 36. SMITH, S.N.** PACHECO, J.L. Prediction of corrosion in slightly sour environments. En: Corrosion. Paper N. 02241. 2002
- 37. \_\_\_\_\_.** Prediction of corrosion in slightly sour environments. En: Corrosion paper N. 02241. 2002.
- 38. \_\_\_\_\_.** Corrosion product analysis in Oil and Gas pipelines. En: Materials performance.. Vol 42 N. 8 Pag. 44. August 2003
- 39. \_\_\_\_\_.** En: Werkstoffe und Korrosion, Vol. 29, p. 98 1978
- 40. \_\_\_\_\_.** Prediction of minimum H<sub>2</sub>S levels required for slightly sour corrosion. En: Corrosion/94, paper no. 11 Houston, TX, NACE, 1994
- 41. SRIDHAR, N.** et al. Effects of water and gas compositions on the internal corrosion of gas pipelines – modeling and experimental studies. En: Corrosion Vol. 57 N. 3 pag. 221.
- 42. VALLE, Angélica** y MADRID LÓPEZ, Miguel. El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado. En: Publicación Técnica No. 182. Instituto Mexicano del Transporte. 2001.
- 43. VIDEM, K.,** and Kvarekval, J., Corrosion of Carbon Steel in CO<sub>2</sub> Saturated Aqueous Solutions Containing Small Amounts of H<sub>2</sub>S. En: NACE Corrosion Paper No. 12, 1994.
- 44. VIDEM, K,** Dugstad, A. En: Materials performance 28, 3 . p. 63. 1989.

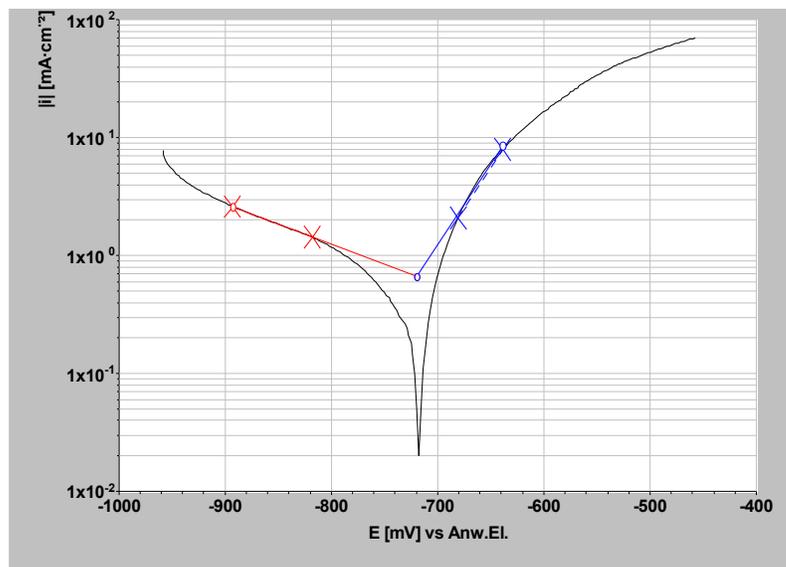
45. \_\_\_\_\_. Surface Effects on the Electrochemistry of Iron and Carbon Steel Electrodes in Aqueous CO<sub>2</sub> Solutions. En: Corrosion paper no. 1 Houston, TX: NACE, 1998
46. **VILLAREAL**, Jaime O. Evaluación a la corrosión de aceros al carbono N-80, P-110 y aceros al cromo en ambiente de CO<sub>2</sub> de un pozo de petróleo. Bucaramanga, 1999. 160 p Trabajo de maestría (Magíster en Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industriad de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica.
47. **ZAMBRANO**, C. Estudio de las técnicas electroquímicas para el análisis de corrosión y organización de la información para el mantenimiento del equipo científico del PIC-ICP. Bucaramanga, 1992. 156 p. trabajo de grado (Ingeniero metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales.
48. **ZHENG**, J. Electrochemical Techniques for Corrosion Testing & Monitoring. METALogic n.v. Electrochemical Techniques for Corrosion Testing & Monitoring – for PLAN HT6. Dec. 2000

## **ANEXO A.**

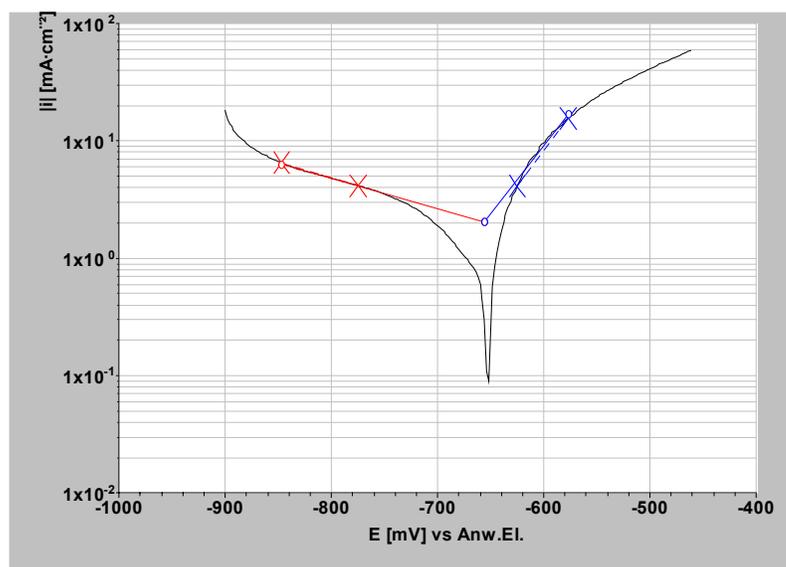
GRÁFICAS DE TAFEL Y SUS PENDIENTES ANÓDICA Y CATÓDICA

En las siguientes figuras se muestran algunas de las curvas de Tafel trazadas a las 48 horas de exposición, y sus pendientes calculadas con la ayuda del programa MeBwert-Erfassung und-Auswertung mit (TESTPOINT FOR WINDOWS).

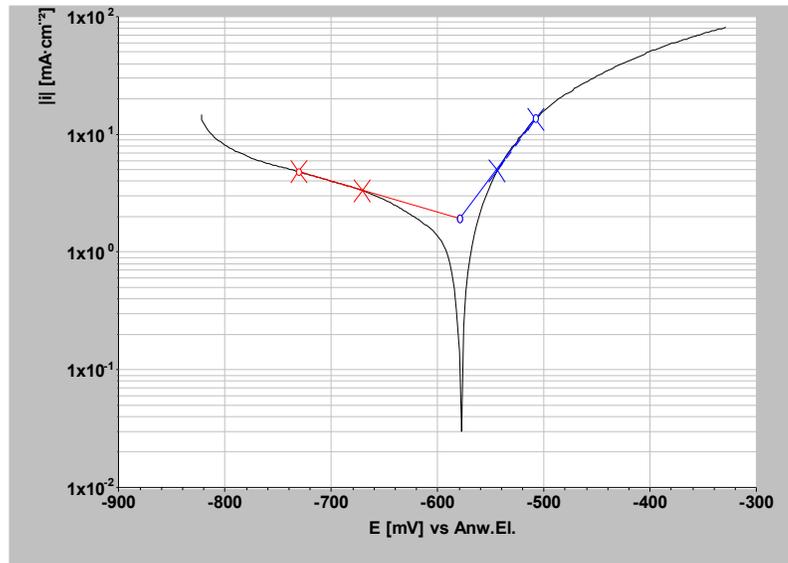
**Figura 1.** Pendientes de Tafel de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> a 50°C, sin renovación. Presión total 1000 psi.



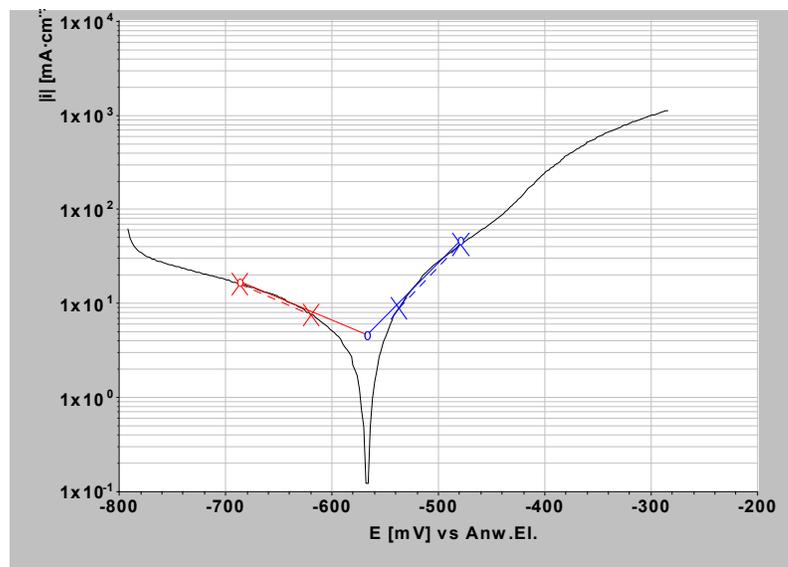
**Figura 2.** Pendientes de Tafel de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> a 50°C, sin renovación. Presión total 1000 psi.



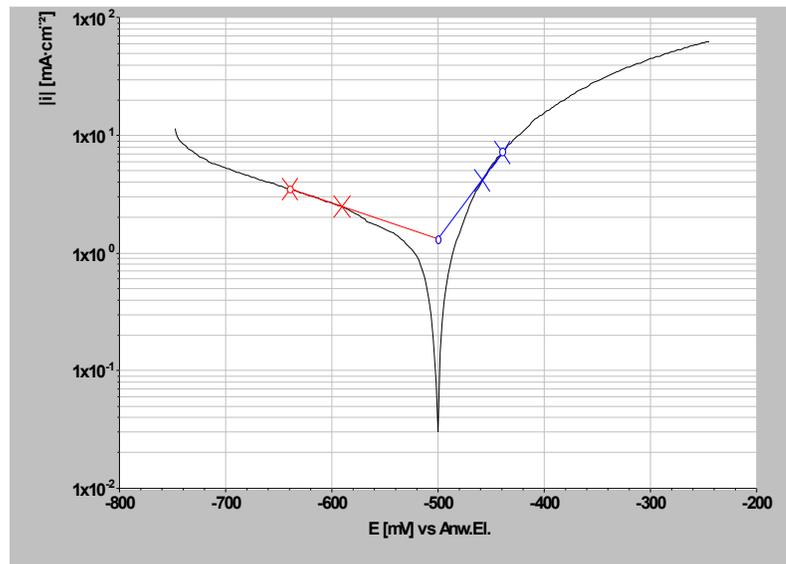
**Figura 3.** Pendientes de Tafel de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub>, a 50°C, renovación cada 12 horas. Presión total 1000 psi.



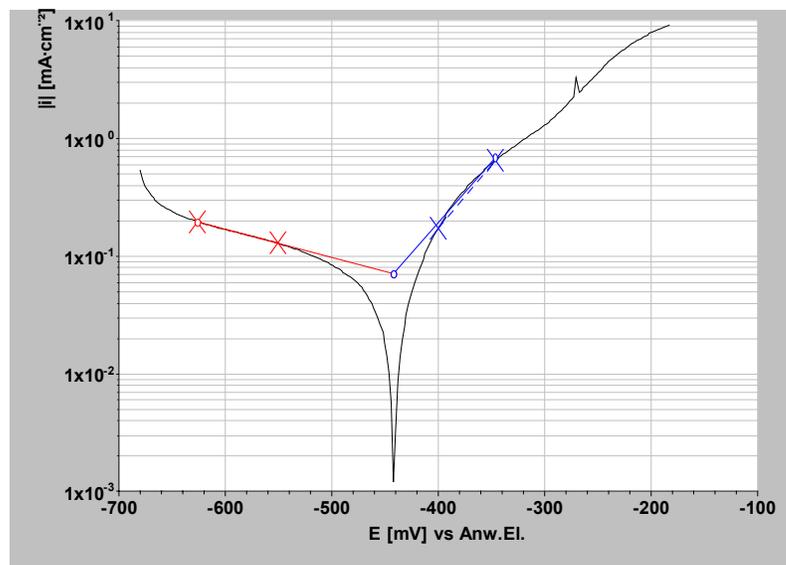
**Figura 4.** Pendientes de Tafel de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/6ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C, renovación cada 12 horas. Presión total 1000 psi.



**Figura 5.** Pendientes de Tafel de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 50°C, renovación cada 18 horas. Presión total 1000 psi.



**Figura 6.** Pendientes de Tafel de un acero AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/2ppm H<sub>2</sub>S/5 %CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub> a 26°C, renovación cada 18 horas. Presión total 1000 psi.



## **ANEXO B.**

CONCENTRACIÓN DE IONES EN EL ELECTROLITO DESPUÉS DE 48 HORAS DE EXPOSICIÓN DEL ACERO AISI 1020 EN LA MEZCLA ÁCIDA SALMUERA /H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub>

Partiendo de las mediciones de  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  disueltos en el electrolito al final de cada prueba, y de las constantes de reacción se hizo un cálculo de las concentraciones de los iones disueltos en el electrolito. En el caso del  $\text{CO}_2$  se tuvieron en cuenta las reacciones expuestas en la tabla 2 y sus respectivas constantes de equilibrio. <sup>(18)</sup> Para el  $\text{H}_2\text{S}$  sólo se tuvo en cuenta la reacción de disociación del  $\text{H}_2\text{S}$ , cuya constante de equilibrio se calculó de la siguiente manera <sup>(29)</sup> :

$$K = K_f/K_b$$

$$K_b = 10^{-\left(15.345 - 0.045676 \cdot T + 5.9666 \times 10^{-5} \cdot T^2\right)}$$

donde T es la temperatura absoluta en Kelvin.

**Tabla 1.** Constantes de equilibrio para disociación del  $\text{H}_2\text{S}$

T (°C)	K
26	$9.54 \text{ E}^{-4}$
50	$1.53 \text{ E}^{-3}$

**Tabla 2.** Constantes de equilibrio de  $\text{CO}_2$  <sup>[18]</sup>

T (°C)	K= K/K_	Reacción
26	$2.86 \text{ E}^{-3}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_1} \text{H}_2\text{CO}_3$
50	$3.11 \text{ E}^{-3}$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{K_{-1}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
26	$1.53 \text{ E}^{-4}$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{K_2} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
50	$2.18 \text{ E}^{-4}$	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{K_{-2}} \text{H}_2\text{CO}_3$
30	$1.78 \text{ E}^{-16}$	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \xrightarrow{K_3} \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
45	$8.27 \text{ E}^{-16}$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_{-3}} \text{HCO}_3^- + \text{OH}^+$

Además se realizó el cálculo del producto de solubilidad para el  $\text{FeCO}_3$  ( $Q_{\text{FeCO}_3} = [\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ ) y el  $\text{FeS}$  ( $Q_{\text{FeS}} = [\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{HS}^-] / [\text{H}^+]$ ) y se comparó con los valores reportados en literatura <sup>[18]</sup>,  $K_{\text{sp FeCO}_3} = 3.1 \text{ E}^{-11}$  a  $30^\circ\text{C}$ ,  $K_{\text{psH}_2\text{S}} = 2.46 \text{ E}^{-4}$   $30^\circ\text{C}$ . Si el producto de las concentraciones medidas, exceden dichos valores, entonces precipitarán.

**Tabla 3.** Concentración de especies relacionadas con CO<sub>2</sub>. Mezcla ácida salmuera/ 2 ppm H<sub>2</sub>S / 5% CO<sub>2</sub> balance de N<sub>2</sub> a 26°C (+/- 2°C).

	Fe <sup>+2</sup> (mol/L)	CO <sub>2</sub> (mol/L)	H <sup>+</sup> (mol/L)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mol/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol/L)	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (mol/L)	Q
Blanco	1,7857E-03	2,2727E-03	6,4565E-06	6,5000E-05	1,5403E-03	1,0855E-08	1,9383E-11
Ren.6h	4,4643E-04	2,2727E-03	1,8621E-05	6,5000E-05	5,3407E-04	1,3050E-09	5,8259E-13
Ren.12h	4,4643E-04	2,2727E-03	2,0417E-05	6,5000E-05	4,8709E-04	1,0855E-09	4,8458E-13
Ren.18h	3,5714E-04	2,2727E-03	2,9512E-05	6,5000E-05	3,3698E-04	5,5670E-10	1,9882E-13

**Tabla 4.** Concentración de especies relacionadas con CO<sub>2</sub>. Mezcla ácida salmuera/ 2 ppm H<sub>2</sub>S / 5% CO<sub>2</sub> balance de N<sub>2</sub> a 50°C (+/- 2°C).

	Fe <sup>+2</sup> (mol/L)	CO <sub>2</sub> (mol/L)	H <sup>+</sup> (mol/L)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mol/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol/L)	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (mol/L)	Q
Blanco	4,4643E-03	2,2727E-03	2,5704E-06	7,0682E-06	5,9947E-04	3,0902E-09	1,3795E-11
Ren.6h	2,6786E-03	2,2727E-03	2,9512E-06	7,0682E-06	5,2211E-04	2,3441E-09	6,2789E-12
Ren.12h	8,9286E-04	2,2727E-03	5,7544E-06	7,0682E-06	2,6777E-04	6,1657E-10	5,5051E-13
Ren.18h	1,4286E-03	2,2727E-03	5,2481E-06	7,0682E-06	2,9361E-04	7,4128E-10	1,0590E-12

**Tabla 5.** Concentración de especies relacionadas con CO<sub>2</sub>. Mezcla ácida salmuera/ 6 ppm H<sub>2</sub>S / 5% CO<sub>2</sub> balance de N<sub>2</sub> a 26°C (+/- 2°C).

	Fe <sup>+2</sup> (mol/L)	CO <sub>2</sub> (mol/L)	H <sup>+</sup> (mol/L)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mol/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol/L)	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (mol/L)	Q
Blanco	6,2500E-04	2,2727E-03	1,4125E-05	6,5000E-05	7,0407E-04	2,2679E-09	1,4174E-12
Ren.6h	3,5714E-04	2,2727E-03	3,3884E-05	6,5000E-05	2,9350E-04	3,9411E-10	1,4075E-13
Ren.12h	3,5714E-04	2,2727E-03	2,9512E-05	6,5000E-05	3,3698E-04	5,1954E-10	1,8555E-13
Ren.18h	1,7857E-04	2,2727E-03	2,6303E-05	6,5000E-05	3,7809E-04	6,5405E-10	1,1679E-13

**Tabla 6.** Concentración de especies relacionadas con CO<sub>2</sub>. Mezcla ácida salmuera/ 6 ppm H<sub>2</sub>S / 5% CO<sub>2</sub> balance de N<sub>2</sub> a 50°C (+/- 2°C).

	Fe <sup>+2</sup> (mol/L)	CO <sub>2</sub> (mol/L)	H <sup>+</sup> (mol/L)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mol/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol/L)	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (mol/L)	Q
Blanco	1,0714E-03	2,2727E-03	7,2444E-06	7,0682E-06	2,1270E-04	3,8903E-10	4,1681E-13
Ren.6h	2,6786E-03	2,2727E-03	6,9183E-06	7,0682E-06	2,2272E-04	4,2656E-10	1,1426E-12
Ren.12h	8,9286E-04	2,2727E-03	2,4547E-06	7,0682E-06	6,2772E-04	3,3883E-09	3,0253E-12
Ren.18h	5,0000E-04	2,2727E-03	7,7625E-06	7,0682E-06	1,9850E-04	3,3883E-10	1,6941E-13

**Tabla 7.** Concentración de especies relacionadas con H<sub>2</sub>S. Mezcla ácida salmuera/ 2 ppm H<sub>2</sub>S / 5% CO<sub>2</sub> balance de N<sub>2</sub> a 26°C (+/- 2°C).

	Fe <sup>+2</sup> (mol/L)	H <sub>2</sub> S (mol/L)	pH	H <sup>+</sup> (mol/L)	HS <sup>-</sup> (mol/L)	Q
Blanco	1,7857E-03	1,4706E-06	5,19	6,4565E-06	2,1723E-04	6,0080E-02
Ren.6h	4,4643E-04	1,4706E-06	4,73	1,8621E-05	7,5320E-05	1,8058E-03
Ren.12h	4,4643E-04	1,4706E-06	4,69	2,0417E-05	6,8694E-05	1,5020E-03
Ren.18h	3,5714E-04	1,4706E-06	4,56	2,9512E-05	4,7524E-05	5,7512E-04

**Tabla 8.** Concentración de especies relacionadas con H<sub>2</sub>S. Mezcla ácida salmuera/ 2 ppm H<sub>2</sub>S / 5% CO<sub>2</sub> balance de N<sub>2</sub> a 50°C (+/- 2°C).

	Fe <sup>+2</sup> (mol/L)	H <sub>2</sub> S (mol/L)	pH	H <sup>+</sup> (mol/L)	HS <sup>-</sup> (mol/L)	Q
Blanco	4,4643E-03	1,4706E-06	5,59	2,5704E-06	8,7501E-04	1,5197E+00
Ren.6h	2,6786E-03	1,4706E-06	5,53	2,9512E-06	7,6210E-04	6,9170E-01
Ren.12h	8,9286E-04	1,4706E-06	5,24	5,7544E-06	3,9085E-04	6,0645E-02
Ren.18h	1,4286E-03	1,4706E-06	5,28	5,2481E-06	4,2856E-04	1,1666E-01

**Tabla 9.** Concentración de especies relacionadas con H<sub>2</sub>S. Mezcla ácida salmuera/ 6 ppm H<sub>2</sub>S / 5% CO<sub>2</sub> balance de N<sub>2</sub> a 26°C (+/- 2°C).

	Fe <sup>+2</sup> (mol/L)	H <sub>2</sub> S (mol/L)	pH	H <sup>+</sup> (mol/L)	HS <sup>-</sup> (mol/L)	Q
Blanco	6,2500E-04	2,3529E-06	4,85	1,4125E-05	1,5887E-04	7,0297E-03
Ren.6h	3,5714E-04	2,9412E-06	4,47	3,3884E-05	8,2784E-05	8,7256E-04
Ren.12h	3,5714E-04	2,9412E-06	4,53	2,9512E-05	9,5048E-05	1,1502E-03
Ren.18h	1,7857E-04	2,3529E-06	4,58	2,6303E-05	8,5315E-05	5,7921E-04

**Tabla 10.** Concentración de especies relacionadas con H<sub>2</sub>S. Mezcla ácida salmuera/ 6 ppm H<sub>2</sub>S / 5% CO<sub>2</sub> balance de N<sub>2</sub> a 50°C (+/- 2°C).

	Fe <sup>+2</sup> (mol/L)	H <sub>2</sub> S (mol/L)	pH	H <sup>+</sup> (mol/L)	HS <sup>-</sup> (mol/L)	Q
Blanco	1,0714E-03	1,4706E-06	5,14	7,2444E-06	3,1046E-04	4,5917E-02
Ren.6h	2,6786E-03	1,4706E-06	5,16	6,9183E-06	3,2510E-04	1,2587E-01
Ren.12h	8,9286E-04	1,4706E-06	5,61	2,4547E-06	9,1625E-04	3,3327E-01
Ren.18h	5,0000E-04	1,4706E-06	5,11	7,7625E-06	2,8974E-04	1,8663E-02