INTERCORR ABRACO 2014
Hotel Praia Centro – Fortaleza/CE
19 a 23 de Maio

Copyright 2014, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da Corrosividade do Enxofre Elementar em E&P

[a]Denise Souza de Freitas , [b]Luana Barki e [c]Gustavo Leitão Vaz

Abstract

Elemental sulfur is present in the pipeline transportation of natural gas and can cause clogging of valves, filters, flow meters. The increased use of natural gas and oil wells production with higher concentrations of CO_2 and H_2S indicate a even serious and costly problem, considering that elementar sulfur is corrosive and can cause failures in the pipelines leading to risks of accidents. Therefore major investments have been made to elucidate this problem. Several tests were carried out in laboratory in the presence of,CO_2 and H_2S to assess the corrosivity in sinergy with elementar sulphur in order to understand the corrosion mechanism and reduce the cost of chemical injection. Corrosion rates were determined through trials of mass loss, corrosion morphology by scanning electron microscope and the composition of the corrosion product by X-ray diffraction. The results showed that tests in the presence of sulfur had lower rates of corrosion possibly caused by formation of a protective film of iron sulfide. In the presence of elemental sulfur and H_2S was noted that the atmosphere used does not influence the results.
Keywords: elemental sulfur, H_2S, corrosion, pipelines, carbon steel

Resumo

O enxofre elementar encontra-se presente na tubulação de transporte de gás natural causando o entupimento de válvulas, filtros e medidores de vazão, porém com o aumento da utilização do gás natural e da exploração de poços com maiores teores de H_2S verificou-se um problema sério e dispendioso. Tendo em vista que os processos corrosivos oriundos do enxofre podem causar falhas nas tubulações e riscos de acidentes, grandes investimentos têm sido feitos na tentativa de elucidar o problema. Foram feitos diversos ensaios em laboratório em presença de enxofre elementar, CO_2 e H_2S para avaliar a corrosividade dos dutos e diminuir os custos de injeção de produtos químicos. Foram determinadas as taxas de corrosão através de ensaios de perda de massa, a morfologia da corrosão através de microscópio eletrônico de varredura e a composição do produto de corrosão através da difração de raios-X. Os resultados mostraram que ensaios em presença de enxofre apresentaram menores taxas de corrosão possivelmente ocasionado pela formação de um filme protetor de sulfeto de ferro. Nos ensaios em presença de enxofre elementar e H_2S observou-se que a atmosfera usada não influencia os resultados.
Palavras-chave: enxofre elementar, H_2S, corrosão, dutos, aço-carbono

[a] Ph.D, Engenheira de Corrosão – LACOR/INT
[b] M.Sc., Engenheira Química – LACOR/INT
[c] M.Sc., Químico do Petróleo - CENPES

Introdução

Há algum tempo a presença do enxofre elementar vem sendo observada em tubulações de transporte de gás natural causando o entupimento de válvulas, filtros e medidores de vazão. Porém, somente com o aumento da utilização do gás natural e da produção em poços mais ácidos, verificou-se um problema real, que propicia um ambiente susceptível à corrosão em locais de queda brusca de pressão e temperatura, quando em presença de umidade.

A formação do enxofre elementar nos sistemas de produção vem sendo estudada recentemente. Os principais mecanismos de sua formação encontrados na teoria são de reações químicas envolvendo a presença de oxigênio e ácido sulfídrico e a de-sublimação que é a passagem direta do enxofre em estado gasoso para o sólido. Segundo Pack[1], a de-sublimação parece ser o mecanismo mais provável para explicar a formação do enxofre elementar em dutos. Existem também outras hipóteses para a ocorrência do enxofre elementar nos dutos, como a degradação de polissulfetos e a formação de condensado do gás em alguns pontos das linhas.

O presente trabalho teve como objetivo investigar a corrosividade do enxofre elementar e do H_2S na área de exploração e produção de gás natural. Avaliou-se o efeito do enxofre na corrosão do aço-carbono, principal material utilizado para fabricação de dutos, e a fim de viabilizar o estudo, optou-se por uma metodologia laboratorial para avaliar os parâmetros críticos.

Além disso, este projeto tem como enfoque gerar conhecimento para que se possam reduzir custos de injeção de produtos químicos (inibidores de corrosão), paradas de produção e de acidentes, garantindo assim a integridade das instalações e dos funcionários.

No escopo deste trabalho foram determinadas as taxas de corrosão através de ensaios de perda de massa, a morfologia da corrosão através de microscópio eletrônico de varredura e a composição do produto de corrosão através da difração de raios-X.

Metodologia

Ensaios de Perda de Massa

Os ensaios de taxas de corrosão foram realizados segundo a Norma ASTM G31[2]. O material utilizado foi o aço-carbono AISI 1020 e a temperatura de ensaio foi de 40ºC, com finalidade de simular a temperatura média da maioria dos gasodutos nacionais. O volume de solução de 1,5 litros foi determinado pela relação da área do corpo-de-prova de 50 ml/cm^2. Utilizou-se a rotação de 300 rpm através de agitação mecânica para evitar a aglutinação do enxofre suspenso na solução. Na Tabela 1 mostram-se os parâmetros utilizados nos ensaios e é importante ressaltar que a atmosfera contendo H_2S é sempre balanceada com CO_2.

Tabela 1 - Parâmetros dos ensaios de taxas de corrosão por perda de massa

Parâmetros dos Ensaios de Perda de Massa	
Tipo de material	Aço-carbono AISI 1020
Número de corpos-de-prova	3
Tempo de ensaio	24 e 72 horas
Agitação	300 rpm
Temperatura	40°C
Condições do ensaio	CO_2 CO_2 + H_2S 20ppm CO_2 + H_2S 60ppm
Concentração NaCl	1000 ppm
Volume da solução	1,5 litros
Tempo de Desoxigenação	4 horas
Quantidade de enxofre	0, 20 e 100 ppm

Utilizou-se corpos-de-prova retangulares, medindo 1,5 cm de largura e 3 cm de comprimento e com área aproximada de 11,8 cm^2 como é mostrado na Figura 1.

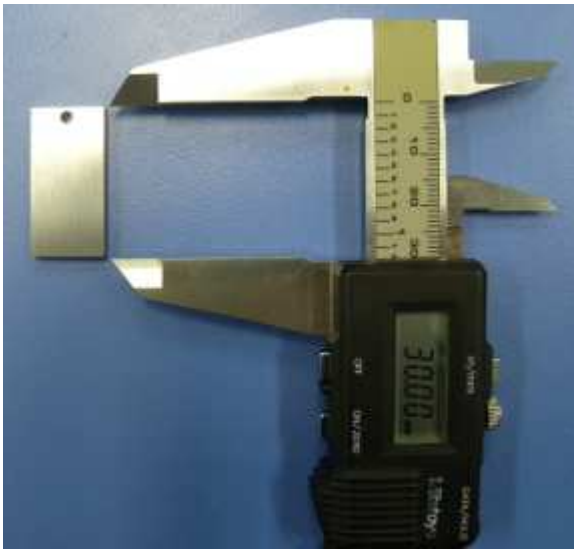


Figura 1 – Corpo-de-prova usado nos ensaios de imersão

Os corpos-de-prova (cps) de aço-carbono AISI 1020 tiveram suas superfícies tratadas através de abrasão com lixa de carbeto de silício de granulometria 100 e 220 mesh.

Os cps foram desengordurados com tricloroetileno em banho de ultra-som por 15 minutos e acondicionados em dessecador por 45 minutos para a pesagem em balança analítica calibrada com 0,01mg de precisão. A superfície dos metais foi avaliada em microscópio óptico (50x de aumento) para verificar a presença, prévia ao ensaio, de corrosão localizada. Em caso positivo, os cps sofrem nova abrasão até a remoção completa da corrosão encontrada.

As dimensões dos corpos-de-prova (cps) foram obtidas, com paquímetro calibrado, para a determinação da área superfícial de contato. Após a pesagem e a medição, os corpos-de-prova foram imersos em acetona por 15 minutos e, assim, garantiu-se a total limpeza dos metais.

Os corpos de prova foram fixados em um suporte plástico e inseridos dentro de uma autoclave com capacidade de 2 litros. O enxofre em pó é colocado no fundo da autoclave e a solução de NaCl 0,1% (1000 ppm) é desaerada em uma célula de vidro antes de ser transferida para autoclave.

O tempo de desaeração da solução foi determinado através de medidas da concentração de oxigênio (em mg/L) em função do tempo, utilizando o medidor WTW Multi 350i. Após 4 horas a quantidade de oxigênio residual na solução foi de 0,06mg/L e esse foi o tempo utilizado em todos os ensaios de imersão. A Figura 2 mostra-se o aparato experimental para a realização dos ensaios de imersão.

Figura 2 – Ensaios de perda de massa

Completado o tempo de ensaio, os corpos-de-prova foram retirados da autoclave e decapados químicamente com solução de *Clarck*, preparada a partir de 1 litro de ácido clorídrico, 50 g de cloreto de estanho ($SnCl_2$) e 20 g de trióxido de antimônio (Sb_2O_3), como sugerido pela Norma ASTM G1[3]. Nos ensaios com formação de filmes muito aderentes antes da decapagem química foi feita decapagem mecânica. Após a limpeza, os cps foram pesados para o cálculo da taxa de corrosão e, em seguida, analisados em microscópio óptico digital para verificar a presença de corrosão localizada.

Um corpo-de-prova ensaiado não foi decapado e assim o produto de corrosão pode ser analisado em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram feitas imagens com três diferentes aumentos e analisou-se a composição química elementar do produto de corrosão formado. O produto de corrosão também foi analisado através de difração por raios-X.

Com o espectrofotômetro UV-1240 da Shimadzu foi medida a concentração de ferro. Essa análise foi feita utilizando-se kits reativos Vacu-vials Chemetrics e através de soluções padrões foram feitas as curvas de calibração e assim pode-se determinar com precisão a concentração de ferro em solução.

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 são apresentadas as taxas de corrosão dos ensaios de perda de massa em solução aquosa de 1000 ppm de NaCl, à temperatura de 40ºC, com e sem presença de enxofre elementar, em atmosfera de CO_2 puro e com uma mistura de H_2S/CO_2 em diferentes tempos de exposição (24 e 72 horas).

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de imersão em auto-clave

Taxas de Corrosao (mm/ano)				
Enxofre Elementar (ppm)	Tempo de ensaio (h)	Atmosfera		
		CO_2	CO_2/H_2S 20ppm	CO_2/H_2S 60ppm
-	24	2,91	1,10	0,39
-	72	1,51	0,86	0,29
20	24	1,03	1,28	1,24
20	72	0,50	0,67	0,37
100	24	1,33	1,03	1,20
100	72	1,26	0,90	1,02

Nas Figura 3, 4 e 5 são apresentados de forma gráfica os resultados das taxas de corrosão para uma melhor visualização e discussão dos resultados.

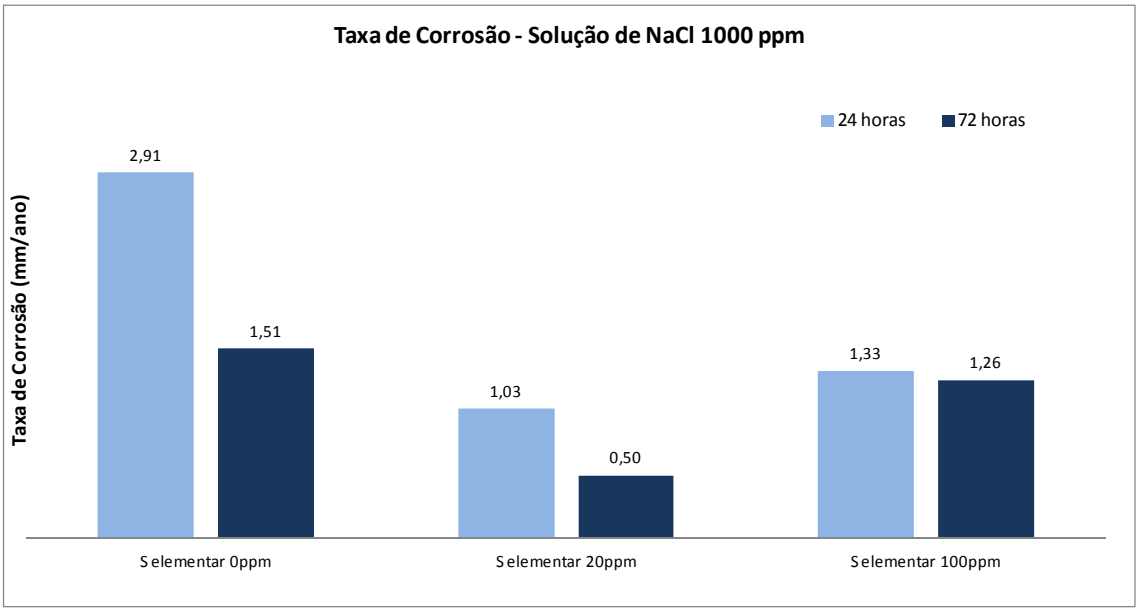


Figura 3 – Gráfico dos ensaios de Imersão em atmosfera pura de CO_2

Em todos os ensaios de imersão ocorre o decréscimo das taxas de corrosão com o aumento do tempo de ensaio atribuído à redução da concentração das espécies reacionais no meio e formação do filme mais espesso e aderente à superfície do corpo de prova. Na Figura 3 observa-se o gráfico dos ensaios de imersão em atmosfera pura de CO_2 e pode-se verificar que nos ensaios de curta duração (24 horas) a taxa de corrosão é sempre maior do que os ensaios

de 72 horas. A taxa de corrosão segue uma tendência de diminuir no decorrer do tempo tanto nos ensaios em atmosfera pura de CO_2 quanto em presença de H_2S e na ausência ou presença de enxofre elementar.

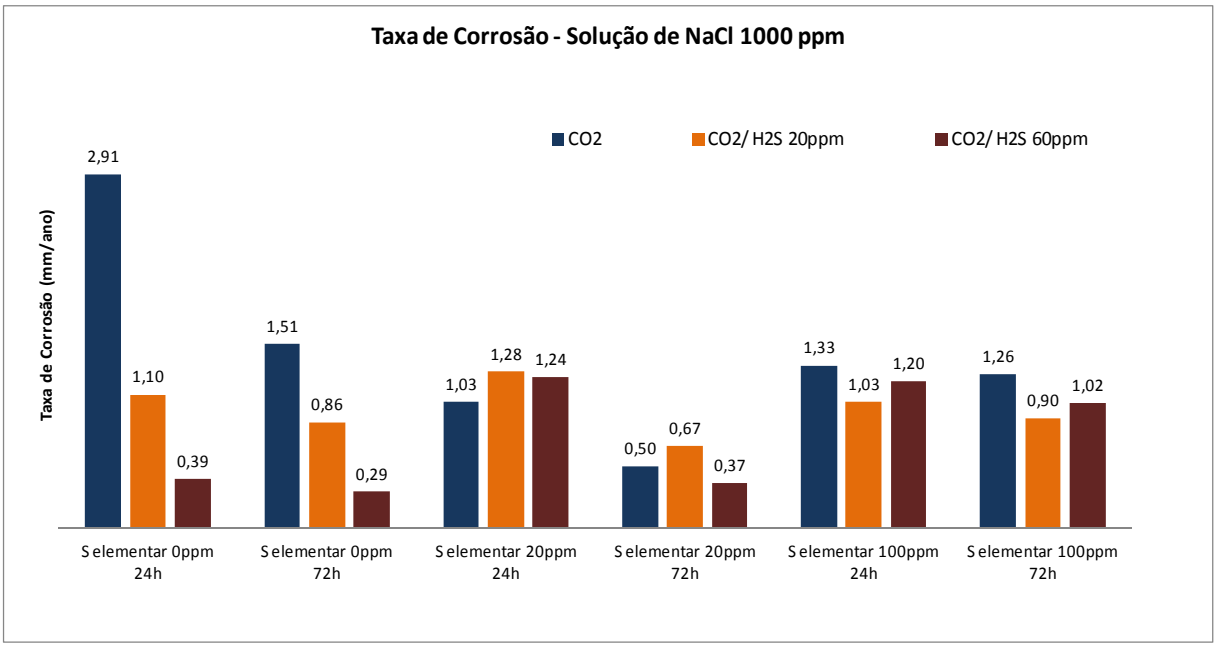


Figura 4 – Gráfico dos ensaios de imersão

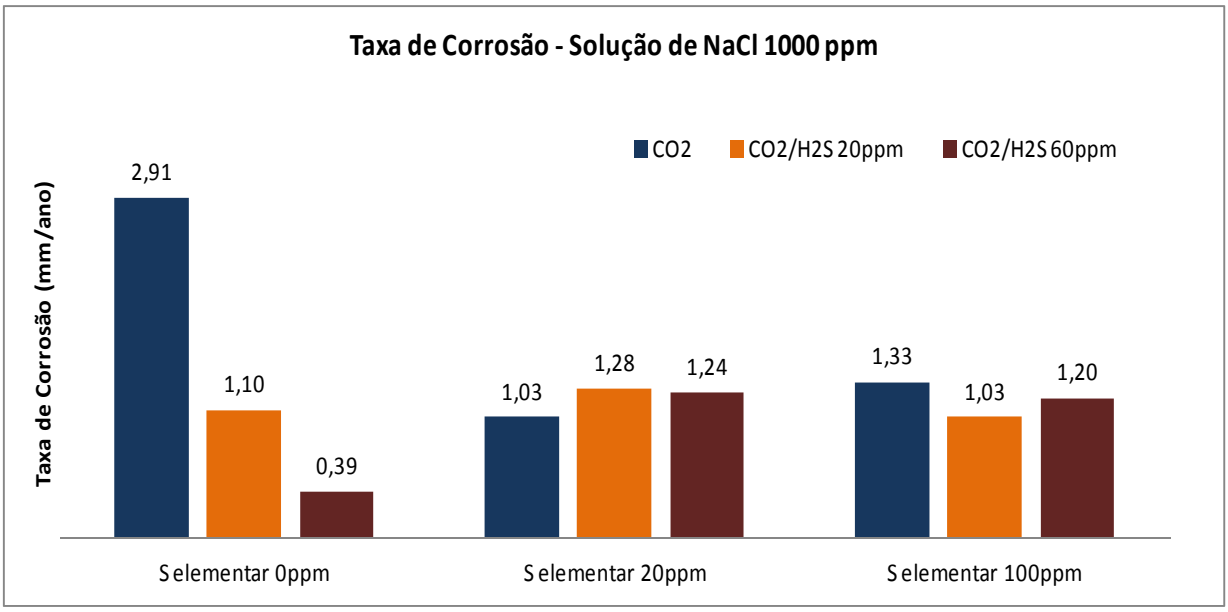


Figura 5 – Gráfico das taxas de corrosão nos ensaios com duração de 24 horas

Observa-se que na ausência de enxofre elementar as taxas de corrosão diminuem com o aumento da concentração de H_2S. Em atmosfera pura de CO_2 a taxa de corrosão é 2,9 mm/ano e esse valor é reduzido sete vezes em ambiente contendo H_2S. Nas Figura 4 e **Figura 5** as barras laranjas possuem atmosfera com concentração de 20 ppm de H_2S e as barras

marrons apresentam concentração de 60 ppm de H_2S. É importante ressaltar que a atmosfera contendo H_2S é sempre balanceada com CO_2.

Nos ensaios em presença de enxofre elementar a atmosfera parece não ser um fator de grande influencia nas taxas de corrosão uma vez que o filme de sulfeto é formado inicialmente pela redução do enxofre elementar que encontra-se na solução e em contato direto com a superfície dos corpos de prova. Vale ressaltar que esses comportamentos não são influenciados pela duração dos ensaios e só variam com as concentrações de enxofre elementar e H_2S.

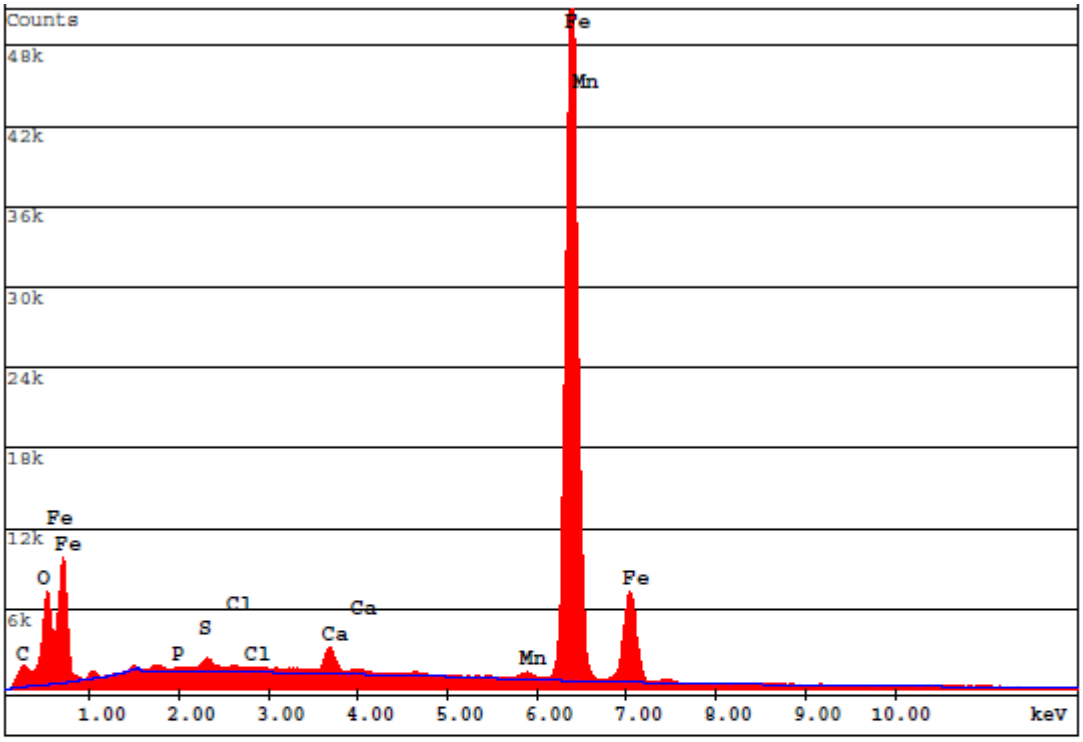
Susilo[4] mostrou que a formação de um filme de sulfeto de ferro aderente à superfície do metal pode formar uma camada protetora, o que poderia explicar a menor taxa de corrosão encontrada. Segundo esse autor, a formação do sulfeto de ferro ocorre pelas seguintes reações:

$H_2O + H_2S \rightarrow H_3O+ + HS^-$ Equação 1

$2HS^- + 2Fe \rightarrow FeS+ H_2$ Equação 2

Após os ensaios, os corpos de provas que permaneceram submersos por 72 horas foram submetidos a análises de difração de raios-x para verificar e identificar os compostos químicos formados.

Através do método de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) verificou-se a presença predominante de ferro, carbono e oxigênio como pode ser observado na Figura 6. Acredita-se na formação preferencial de um filme de carbonato de ferro e depois a possível formação do sulfeto de ferro preenchendo os poros do primeiro filme, protegendo ainda mais o metal. Entretanto as análises de difração de raios-X mostram que os produtos de corrosão detectados foram a ferrita (Fe) e a cementita (Fe_3C) possivelmente ocasionado pela rápida degradação dos carbonatos e sulfetos em outros compostos mais estáveis.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	5.52	18.91	0.0117	1.1590	0.1830	1.0005
O K	5.85	15.04	0.0235	1.1391	0.3513	1.0041
P K	0.14	0.18	0.0008	1.0617	0.5654	1.0030
S K	0.52	0.67	0.0039	1.0922	0.6754	1.0051
ClK	0.24	0.27	0.0019	1.0422	0.7635	1.0091
CaK	1.24	1.27	0.0127	1.0660	0.9245	1.0439
MnK	0.73	0.55	0.0070	0.9553	0.9968	1.0000
FeK	85.76	63.12	0.8363	0.9739	1.0012	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 6 - Espectroscopia de energia dispersiva realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura

Em concordância com a observação de Susilo[4], verificou-se que nos ensaios brancos (sem presença de enxofre elementar), a taxa de corrosão atingiu um valor três vezes maior em atmosfera pura de CO_2. Ocorre ainda uma diminuição mais acentuada nas taxas de corrosão com o aumento da concentração de H_2S e ao se adicionar enxofre elementar ocorre também uma variação das taxas de corrosão. Segundo Edyvean[7] a adição de enxofre elementar aumenta a corrosão superficial uma vez que em contato direto com o material metálico ele é reduzido segundo a S + 2e → S2- Equação 3.

$S + 2e \rightarrow S^{2-}$ Equação 3

Segundo Ning[5], Houyi[6] e Edyvean[7], a concentração de H_2S tem forte influencia na habilidade protetora do filme de sulfeto. Entretanto Ning[5] acredita que a inibição à corrosão só ocorre após longos períodos de exposição onde há formação de sulfetos de ferro estáveis como pirita (FeS_2) e troilite (FeS). Entretanto este fato é contraditório aos resultados experimentais obtidos neste estudo onde observou-se menores taxas de corrosão mesmo nos ensaios de curta duração (24 horas).

Sabe-se que diversas formas de sulfeto de ferro são formadas pela corrosão do aço pelo H_2S, entretanto os mecanismos relacionados à formação e transformação de diferentes estruturas cristalinas permanecem pouco compreendidos. Acredita-se que inicialmente ocorra a formação da mackinawite ($FeS_{(1-x)}$) e depois ocorra a transformação em espécies mais estáveis. Entretanto pode-se formar sulfetos de ferro polimorfos incluindo FeS amorfos, , sulfeto de ferro cúbico, troilita, pirrotita, dentre outros.

Na Tabela **3** encontram-se as estruturas cristalinas e principais propriedades dos sulfetos de ferro formados pela corrosão em sistemas ferro, água e H_2S.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos sulfetos de ferro[5]

Nome	Fórmula Química	Estrutura Cristalina	Propriedades
Amorfo	FeS	nano-cristalino	instável e é rapidamente convertido em macknawite
Mackinawite	FeS	tetragonal bicamada	metaestável e produto inicial de corrosão
FeS cúbico	FeS	cúbico	instável
Troilita	FeS	hexagonal	termodinamicamente estável
Pirrotita	$Fe_{1-x}S$	monocíclico ou hexagonal	termodinamicamente estável
Smythite	$Fe_{3-x}S_4$	trigonal-hexagonal	metaestável
Greigite	Fe_3S_4	cúbico	metaestável
Pirita	FeS_2	cúbico	termodinamicamente estável
Marcasita	FeS_2	ortorrômbico	metaestável

Segundo Houyi[6], o mecanismo mais provável de corrosão do ferro em soluções contendo H_2S é:

$Fe + H_2S + H_2O \leftrightarrow FeSH_{ads}^- + H3O^+$ Equação 4

$FeSH_{ads} \leftrightarrow Fe(SH)_{ads} + e^-$ Equação 5

$Fe(SH)_{ads} \rightarrow FeSH^+ + e^-$ Equação 6

Acredita-se que o $FeSH^+$ seja o responsável pelo crescimento da camada de mackinawite e pela acidificação da solução conforme equação abaixo:

$FeSH^+ \rightarrow FeS_{1-x} + xSH^- + (1-x)H^+$ Equação 7

Na Tabela 4 encontram-se as concentrações de ferro. Observa-se que em todos os ensaios de imersão ocorreu o decréscimo da concentração de ferro com o aumento do tempo de ensaio ocasionado pela redução da concentração das espécies reacionais no meio devido à formação de filme na superfície do corpo de prova.

Tabela 4 – Concentração de Ferro dos Ensaios de Imersão

Concentração de Ferro (ppm)				
Enxofre Elementar (ppm)	Tempo de ensaio (h)	Atmosfera		
		CO_2	CO_2/H_2S 20ppm	CO_2/H_2S 60ppm
-	24	3,86	2,71	2,64
-	72	3,68	2,57	2,46
20	24	4,40	2,99	2,77
20	72	2,85	2,53	2,44
100	24	4,97	2,72	2,60
100	72	2,67	2,40	2,50

Na

Figura 7 observa-se o gráfico dos ensaios de imersão em atmosfera de H_2S onde pode-se verificar que os ensaios de curta duração (24 horas) a concentração de ferro é sempre maior do que os ensaios de 72 horas.

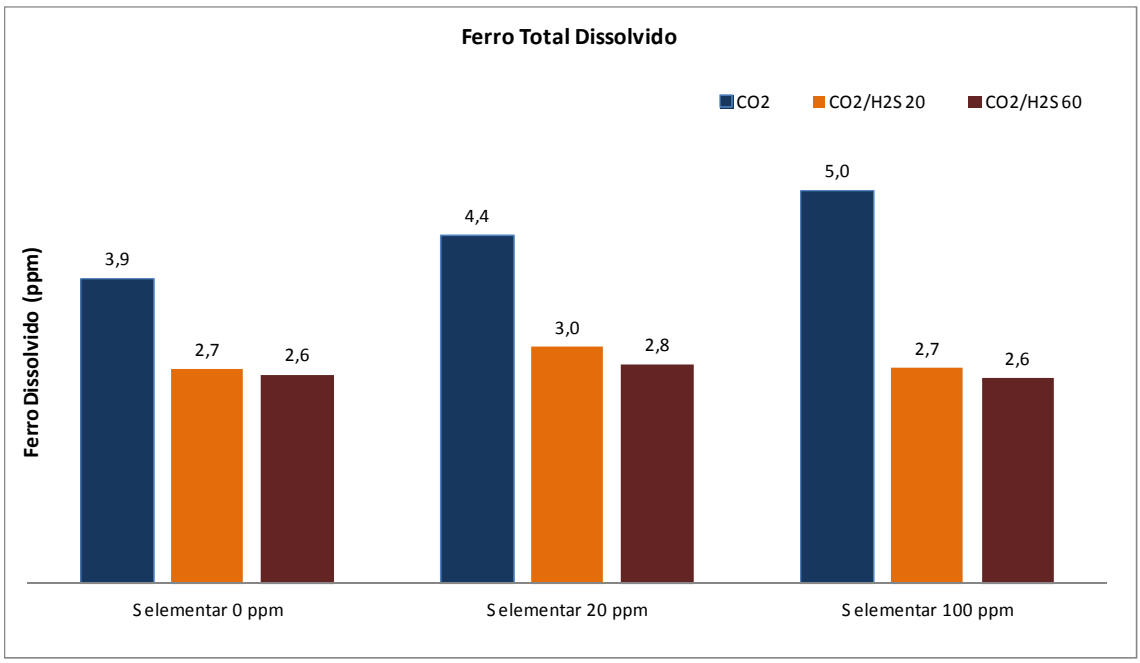


Figura 7 – Gráfico da concentração de Ferro nos ensaios de imersão com duração de 24 horas

Analisando a concentração de ferro em todos os ensaios de imersão observou-se que a concentração de ferro na solução é sempre maior nos ensaios em atmosfera pura de CO_2. A teoria mais usada para explicar o aumento da corrosividade de soluções contendo CO_2 é a redução do ácido carbônico:

$H_2CO_3 + e^- \rightarrow HCO^-_3 + ½ H_2$ Equação 8

Na corrosão do ferro em presença de H_2S ocorre a formação de um filme de sulfeto de ferro que acredita-se que seja o principal parâmetro de controle à corrosão. Este fato segue de acordo com os resultados experimentais onde encontrou-se taxas de corrosão menores em ambientes com presença de H_2S.

As principais reações catódicas e anódicas envolvidas são:

<u>Oxidação do ferro</u>

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ Equação 9

<u>Dissociação do H_2S</u>

$H_2S_{(g)} \leftrightarrow H_2S_{(aq)}$ Equação 10

$H_2S_{(aq)} \leftrightarrow H^+ + HS^-$ Equação 11

$HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$ Equação 12

<u>Redução do enxofre elementar</u>

$S + 2e \rightarrow S^{2-}$ Equação 3

<u>Redução do H_2CO_3</u>

$CO_2 + H_20 \rightarrow H_2CO_3$ Equação 13

$H_2CO_3 + Fe + e^- \rightarrow Fe_2CO_3 + H_2$ Equação 14

Observa-se que todos os corpos-de-prova apresentaram coloração escura após os ensaios. Na maioria dos ensaios houve a formação de um filme contínuo preto, mas após poucos minutos de exposição a coloração do filme mudava para ferruginosa ocasionada pela reação com o oxigênio presente na atmosfera. Analisando as macrografias dos corpos de provas observou-se que os filmes formados na maioria dos ensaios apresentam coloração preta e são muito aderentes à superfície do metal. Apenas os ensaios de 72 horas na atmosfera de 20 ppm de H_2S em presença de enxofre elementar apresentaram filmes escuros não aderentes.

As soluções aquosas após os ensaios de imersão apresentaram soluções límpidas e com presença de particulados em diferentes proporções. Houve formação de soluções com muito particulado apenas nos ensaios com atmosfera de 20 ppm de H_2S em presença de enxofre elementar.

Nas Figura 8 e 9 é possível identificar a morfologia da corrosão utilizando o microscópio eletrônico de varredura. Os ensaios em atmosfera pura de CO_2 e em presença de baixas concentrações de H_2S apresentaram corrosão generalizada e através de análises de espectrometria por energia dispersiva determinou-se os elementos presentes nos produtos de corrosão. Registrou-se corrosão localizada em todos os ensaios em atmosfera com maiores concentrações de H_2S e é independente da presença de enxofre elementar.

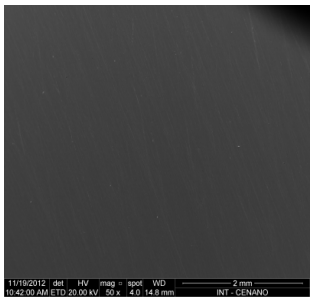
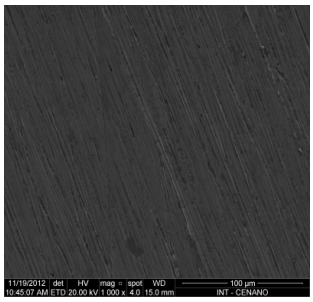
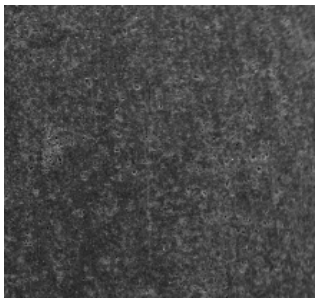
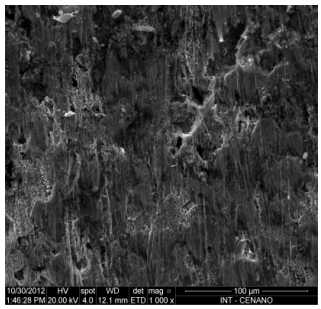
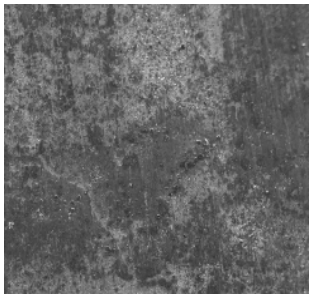
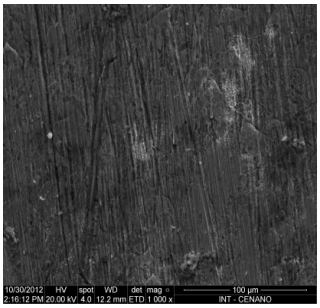
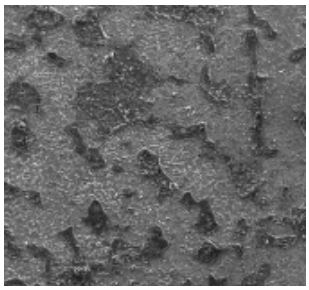
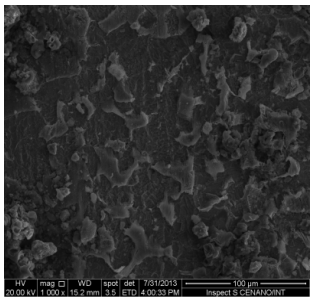
	MEV - Atmosfera de CO_2		
	50x	1000x	EDS
Branco			Element Wt % C K 4.43 P K 0.43 MnK 0.83 FeK 94.31 Total 100.00
Ausência de S elementar			Element Wt % C K 4.09 O K 3.72 P K 0.21 ClK 0.32 MnK 1.05 FeK 90.61 Total 100.00
S elementar 20 ppm			Element Wt % C K 4.61 O K 5.09 P K 0.09 S K 0.59 ClK 0.61 MnK 0.65 FeK 88.36 Total 100.00
S elementar 100 ppm			Element Wt % C K 3.17 O K 2.77 P K 0.12 S K 1.15 ClK 0.18 MnK 0.73 FeK 91.87 Total 100.00

Figura 8 - Micrografia dos corpos-de-prova em atmosfera de CO_2

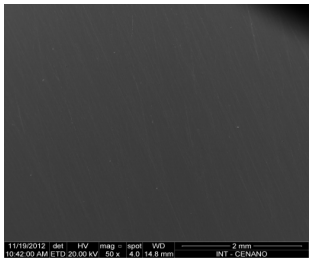
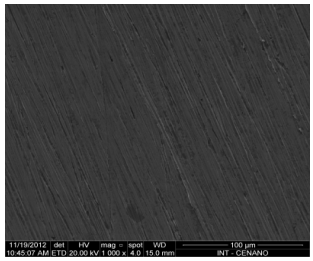
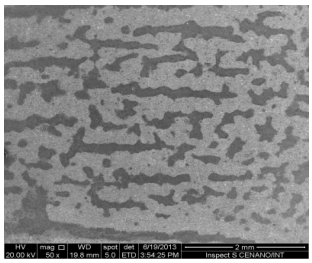
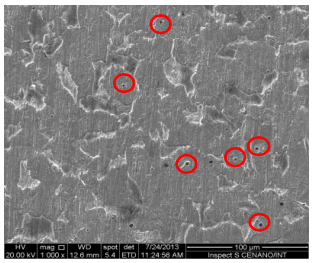
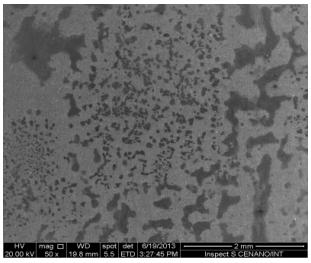
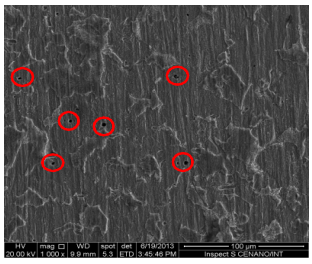
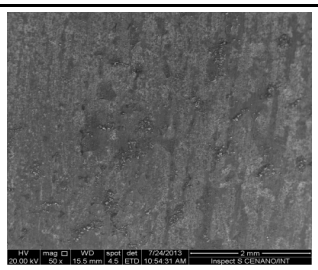
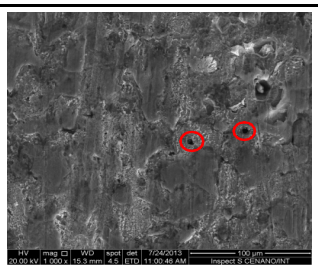
	MEV - Atmosfera H_2S 60ppm		
	50x	1000x	EDS
Branco			Element Wt % C K 4.43 P K 0.43 MnK 0.83 FeK 94.31 Total 100.00
Ausência de S elementar			Element Wt % C K 3.52 O K 2.45 P K 0.27 S K 0.32 MnK 0.69 FeK 92.75 Total 100.00
S elementar 20 ppm			Element Wt % C K 3.56 O K 2.85 P K 0.03 S K 0.15 MnK 0.73 FeK 92.69 Total 100.00
S elementar 100 ppm			Element Wt % C K 4.35 O K 4.19 P K 0.18 S K 0.99 MnK 0.91 FeK 89.38 Total 100.00

Figura 9 - Micrografia dos corpos-de-prova em presença de 60 ppm de H_2S

Na figura 9 apresentam-se as micrografias dos corpos de prova com aumento de 1000X. Nos ensaios em atmosfera de 60 ppm de H_2S houve presença de pites em todos os locais circulados em vermelho.

Conclusões

- Em todos os ensaios de imersão ocorre o decréscimo das taxas de corrosão com o aumento do tempo de ensaio atribuído à redução da concentração das espécies reacionais no meio e formação do filme mais espesso e aderente à superfície do corpo de prova.

- Os ensaios de imersão com presença de enxofre elementar e H_2S apresentaram taxas de corrosão menores do que os ensaios com atmosfera pura de CO_2 possivelmente ocasionado pela formação de um filme protetor de sulfeto de ferro.

- Os ensaios em presença de enxofre elementar a atmosfera não influencia as taxas de corrosão uma vez que o filme protetor é formado preferencialmente pela redução do enxofre elementar que está em solução e encontra-se em contato direto com a superfície dos corpos de prova.

- A morfologia da corrosão identificada no MEV mostrou que os ensaios em atmosfera isenta de H_2S apresentaram corrosão generalizada e nos ensaios com maiores concentrações de H_2S (60 ppm) registrou-se corrosão localizada.

Referências bibliográficas

[1] Pack, D. J., *Elemental Sulphur Formation in Natural Gas Transmission Pipelines*, 2005.

[2] ASTM International, *G31-72: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*, West Conshohocken, 2004.

[3] ASTM International, *G1-03: standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*, West Conshohocken, 2003.

[4] Susilo, R..; Davis, B., *Effect of Reaction Kinetics of H_2S, CO_2 and O_2 on the Formation of Black powder in Sales gas pipelines*, NACE corrosion 2011.

[5] Ning, J.; Zheng, Y.; Young, D.; Brown, B. and Nesic, S., *A Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel*, NACE Corrosion Conference, Houston, 2013

[6] Houyi, M.; Cheng, X.; Guiqiu, L.; Shenhao, C., *The Influence of Hydrogen Sulfide on Corrosion of Iron Under Different Conditions*, Corrosion Science, 2000.

[7] Edyvean, R.G.J., *Hydrogen Sulphide – A Corrosive Metabolite*, International Biodeterioration, Inglaterra, 1991