

碳钢在 90 °C、H₂S-HCl-H₂O 环境下的腐蚀行为

I - H₂S 浓度对碳钢腐蚀行为的影响

唐俊文¹ 邵亚薇¹ 郭金彪² 张 涛¹ 孟国哲¹ 王福会^{1,3}

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 腐蚀与防护实验室 哈尔滨 150001;

2. 中国石油兰州石油化工公司 兰州 730060;

3. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要：在实验室模拟炼油厂常减压塔顶冷凝水系统环境，用腐蚀失重法和电化学测试方法并结合扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析手段，研究 90 °C 条件下低碳钢在含有不同浓度 H₂S 的模拟溶液中的腐蚀电化学行为。结果表明，H₂S 强烈地促进碳钢的阴极过程，H₂S 浓度升高，阴极过程加剧，腐蚀速率加快；H₂S 存在时，电极表面发生严重的局部腐蚀而形成大量腐蚀坑，同时形成一层主要成分为四方硫铁矿的腐蚀产物，硫化物沉积层随 H₂S 浓度升高而变得疏松、易于破裂和脱落。

关键词：碳钢 H₂S 腐蚀 四方硫铁矿

中图分类号：TG172

文献标识码：A

文章编号：1005-4537 (2011) 01-0028-06

1 前言

在高含硫原油炼制过程中，H₂S 腐蚀问题变得日益严重，造成的经济损失也逐年增加。其中，常减压塔顶冷凝水系统腐蚀问题尤为突出^[1]。常减压蒸馏过程中，MgCl₂ 和 CaCl₂ 水解生成的 HCl 与硫化物分解生成的 H₂S 随同原油中的轻组分一同挥发进入蒸馏塔顶部，并在“露点”温度附近冷凝。此时的冷凝水由于水量少，而 HCl 和 H₂S 含量多，因此冷凝水的 pH 值很低，致使设备发生严重“露点”腐蚀^[2]。近年来，国内外不少研究者在实验室模拟炼油厂环境条件下研究了 H₂S 对金属材料腐蚀行为的影响^[2~15]。但针对高含硫原油炼制常减压塔顶冷凝系统，在“露点”温度附近的 H₂S-HCl-H₂O 体系中研究 H₂S 浓度对碳钢腐蚀行为影响的报道甚少。

本文利用失重法和电化学测试法，并结合 XRD、SEM 等手段，研究 90 °C、H₂S-HCl-H₂O 环境下 H₂S 浓度对 20 钢腐蚀行为的影响，并探讨 20 钢表面腐蚀产物的形成机理。

2 实验方法

实验材料为 20 钢，试样尺寸为 10 mm×10 mm

定稿日期：2010-03-22

作者简介：唐俊文，男，1985 年生，硕士生，研究方向为金属材料腐蚀与防护

通讯作者：邵亚薇，E-mail: shaoyawei@hrbeu.edu.cn

×2.5 mm。其中，极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 测试试样工作面积为 1.0 cm²，非工作面用环氧树脂封装。实验前用水砂纸逐级打磨至 1000# 砂纸，蒸馏水冲洗后用丙酮擦拭，吹干备用。

以 0.25 mol/L Na₂SO₄ 水溶液作为模拟溶液，将 H₂SO₄ 与 Na₂S 反应生成不同浓度 H₂S，其浓度用碘量法测定。恒温水浴控制实验温度为 90 °C ±1 °C。

腐蚀失重实验采用 3 个平行试样，浸泡时间为 1 h，用下式计算腐蚀速率 $\nu(g/(m^2·h))$ ：

$$\nu = \frac{W_0 - W_1}{A \times t} \times 10^6 \quad (1)$$

其中， W_0 与 W_1 分别为实验前、后试样质量，g； A 为试样表面积，mm²； t 为浸泡时间，h。

电化学测量采用荷兰产 IVIUMSTAT 电化学工作站，用经典三电极测试体系，参比电极为 GD-IV 型高温参比电极（核工业北京化工冶金研究院）研制，其电位相当于饱和甘汞电极电位，Pt 电极为辅助电极，工作电极为 20 钢。电化学阻抗谱测量频率范围为 1.0×10^5 Hz~0.01 Hz，正弦波激励信号幅值为 5 mV；极化曲线扫描区间为 -0.3 V~0.3 V（相对开路电位），扫描速率为 0.333 mV/s。

用型号为 Cambridge S240 的扫描电镜观察 20 钢试样表面腐蚀形貌，用 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行物相分析。用化学法 (GB/T 16545-1996, idt ISO 8407:1991) 去除试样表面附着的腐蚀产物，以观

察表面腐蚀形貌。

3 结果与讨论

3.1 显微结构

20 钢的金相组织照片(图 1)显示, 其组织主要由铁素体组成, 同时在晶界处有明显的碳化物聚集。

3.2 不同浓度 H₂S 对腐蚀速率的影响

图 2 为 90 °C 条件下碳钢腐蚀速率随溶液中 H₂S 浓度变化的关系曲线。很明显, 腐蚀速率随着 H₂S 浓度升高而增大, 且 H₂S 浓度越高, 腐蚀速率增大的程度越快。与溶液中无 H₂S 时的腐蚀速率(约 1.50 g/(m²·h))相比, 当 H₂S 浓度达到 408.44 mg/L 时, 腐蚀速率增加近 12 倍, 高达 19.06 g/(m²·h)。此外, 高浓度 H₂S 时, 腐蚀速率增加的程度加快, 这是因为 H₂S 浓度越高, 阳极溶解速率越快, 导致溶液导电性增加, 碳钢的腐蚀量大大增加, 相应的腐蚀速率加快^[16]。

3.3 极化曲线

不同浓度 H₂S 条件下动电位极化曲线测定结果如图 3 所示。可见, 随着 H₂S 浓度升高, 阴极极化曲线右移, 阴极电流密度逐渐增大, 阴极去极化过程明显加强, 而阳极行为并未发生明显变化。表 1 列出极化曲线拟合得到的电化学参数。可知, 体系腐蚀电位随着 H₂S 浓度升高而逐渐正移, 与溶液中无 H₂S 时

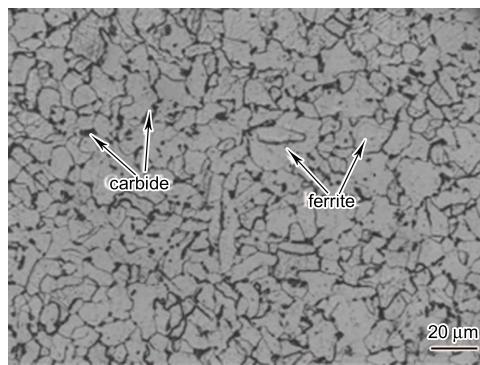


Fig.1 Optical micrograph of SAE-1020 carbon steel

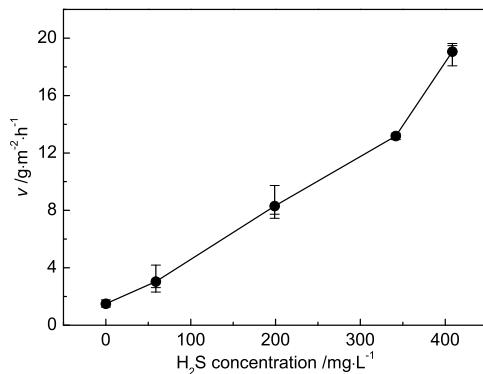


Fig.2 Relationship of corrosion rates with H₂S concentration in 0.25 mol/L Na₂SO₄ at 90 °C

相比, H₂S 浓度达到 408.4 mg/L 时, 腐蚀电位正移了约 82 mV。腐蚀电位是阴、阳极过程耦合的结果^[16,17]。通常引起腐蚀电位正移有两个原因, 一是阴极过程受到促进; 二是阳极过程受到抑制。很明显, 在所研究体系下, 腐蚀电位正移是阴极过程受到促进的结果。同时阳极 Tafel 斜率变化很小, 在 0.07 V/dec 左右, 而阴极 Tafel 斜率强烈地依赖于溶液中 H₂S 浓度, 在 0.12 V/dec~0.65 V/dec 之间变化, 表明碳钢的腐蚀行为受阴极析氢过程控制, H₂S 浓度对阴极过程有着显著地影响。此外, H₂S 浓度增至 58.9 mg/L 时, 腐蚀电流密度明显增加, 约为无 H₂S 时的 8 倍; H₂S 浓度继续增大, 腐蚀电流密度逐渐增大, 相应地极化电阻显著降低。

上述结果表明, 90 °C 条件下, H₂S 的存在有效地促进碳钢的腐蚀过程; H₂S 浓度升高, 腐蚀过程加剧, 这是由于 H₂S 的解离有效地增加 H⁺ 浓度, H₂S 浓度越高, H⁺ 浓度增大, 使得阴极去极化过程进一步加强。

3.4 电化学阻抗谱

图 4 为 90 °C、不同浓度 H₂S 条件下测定的 EIS 谱。可以看出, 各阻抗谱图都表现为两个时间常数, 溶液中无 H₂S 存在时, 阻抗谱图低频呈现 Warburg 阻抗特征, 表明碳钢腐蚀反应受扩散控制; 当溶液中存在 H₂S 时, 扩散过程消失, 各阻抗谱图由高频频容抗弧与低频频容抗弧组成。高频容抗弧与电极表面/溶

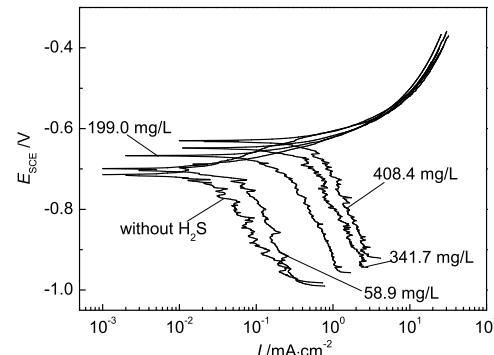


Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of carbon steel in 0.25 mol/L Na₂SO₄ solution with different concentration of H₂S at 90 °C

Table 1 Corrosion parameters obtained from potentiodynamic polarization curves for carbon steel in the solutions with different concentrations of H₂S

H ₂ S /mg·L ⁻¹	E_{corr} /V	R_p /Ω·cm ²	b_a /V·dec ⁻¹	b_c /V·dec ⁻¹	I_{corr} /A·cm ⁻²
0	-0.710	1319.00	0.06	0.12	1.29×10^{-5}
58.9	-0.690	265.30	0.07	0.65	1.02×10^{-4}
199.0	-0.668	129.30	0.07	0.32	1.88×10^{-4}
341.7	-0.646	62.85	0.07	0.41	4.27×10^{-4}
408.4	-0.628	46.94	0.08	0.45	6.42×10^{-4}

液间双电层的充放电弛豫过程相关^[18]; 低频容抗弧的出现可归因于腐蚀产物在金属表面的沉积, 腐蚀产物在金属表面沉积过程的弛豫时间常数比双电层充放电过程引起的弛豫时间常数大得多^[2,4,6~9,19]。

利用图 5a、b 等效电路分别对溶液中无 H₂S 以及存在 H₂S 时的 EIS 谱图进行拟合(拟合结果如图 4 实线所示), 其中, R_s 为溶液电阻, W 表示由扩散过程引起的 Warburg 阻抗; Q_{dl} 、 Q_a 均为常相位角元件, 分别表示双电层电容与腐蚀产物沉积层电容; R_{ct} 、 R_a 分别表示电荷转移电阻与腐蚀产物沉积层电阻。图 6 为 R_{ct} 随 H₂S 浓度的变化规律。可以看出, R_{ct} 值显著降低, 表明 H₂S 的存在对电极表面

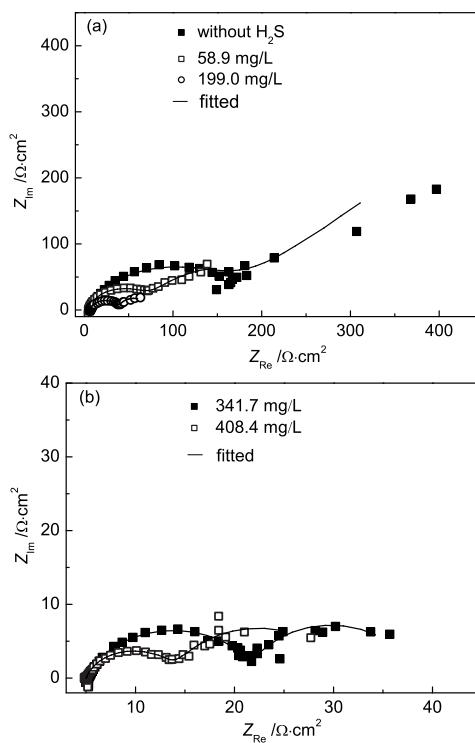


Fig.4 Nyquist plots of carbon steel in the solutions without and with different concentration of H₂S at 90 °C

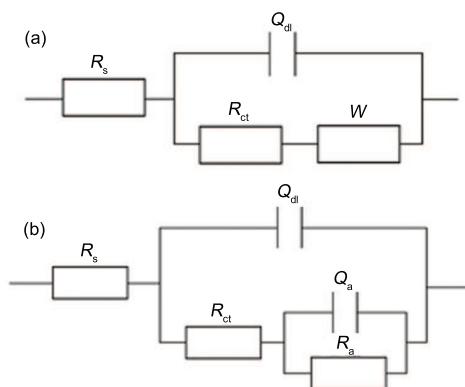


Fig.5 Equivalent circuits used to simulate the EIS diagrams obtained for carbon steel in the solutions without H₂S (a) and (b) with different concentrations of H₂S

反应起到加速作用; H₂S 浓度增加, R_{ct} 继续降低, 电极表面反应过程加剧, 碳钢腐蚀速率加快。尽管电极表面有一层黑色硫化物生成, 但并不具有保护作用, 相反 H₂S 的存在加速了电极表面反应过程, H₂S 浓度升高, 反应过程加剧, 这与腐蚀失重实验(图 2)及极化曲线测定(图 3)结果相一致。

3.5 腐蚀形貌与腐蚀产物分析

不同浓度 H₂S 条件下碳钢表面腐蚀形貌 SEM 照片(图 7)呈现, H₂S 存在条件下金属表面发生严重的腐蚀并形成一层黑色腐蚀产物, 腐蚀产物紧密度与 H₂S 浓度密切相关, H₂S 浓度升高, 腐蚀产物覆盖层变得疏松, 甚至出现了龟裂与脱落(图 7c、e、g、j)。去除腐蚀产物后, 溶液中存在 H₂S 时(图 7d、f、h、k)与无 H₂S 时的腐蚀形貌(图 7b)相比, 金属表面发生严重的局部腐蚀, 形成大量腐蚀坑。金属表面腐蚀坑大小和数量与 H₂S 浓度相关, H₂S 浓度升高到 199.0 mg/L 时, 腐蚀坑数量有所减少, 但其尺寸明显增大; H₂S 浓度继续升高, 腐蚀坑大小与数量变化不明显。

模拟溶液中含有 199.0 mg/L H₂S 时金属表面腐蚀产物的 XRD 分析结果(图 8)表明, 腐蚀产物由四方硫铁矿组成, 是一种亚稳态硫化物, 容易在电极表面沉积而形成一层疏松的腐蚀产物膜^[6]。这种沉积层很难对碳钢腐蚀起到保护作用, 表现为 R_{ct} 值随 H₂S 浓度的升高而降低。

碳钢表面腐蚀坑的产生可归因于微电偶腐蚀。相对于铁素体, 渗碳体由于具有较高的电极电位而充当阴极^[20], 这样晶界处渗碳体附近的铁素体将优先发生阳极溶解, 溶解的铁离子与 HS⁻ 反应生成铁的硫化物, 并沉积在渗碳体上, 该硫化物能增强阴极反应从而促进腐蚀过程^[13]。浸泡时间延长, 渗碳体附近的铁素体持续溶解导致渗碳体脱落, 结果在金属表面形成大量的腐蚀坑。

3.6 腐蚀产物形成机理

在 H₂S 溶液中 HS⁻ 可在电极表面形成单分子吸附, 对电极表面过程产生影响^[21], 金属表面通常

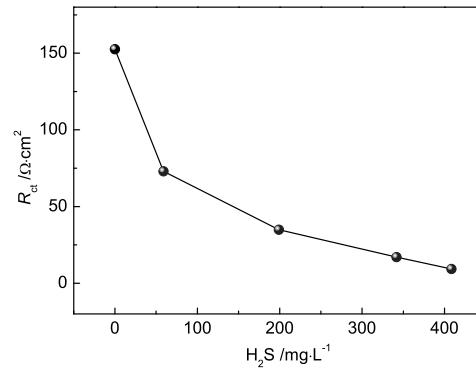


Fig.6 Plot of the charge transfer resistance (R_{ct}) as a function of the H₂S concentration in the solutions

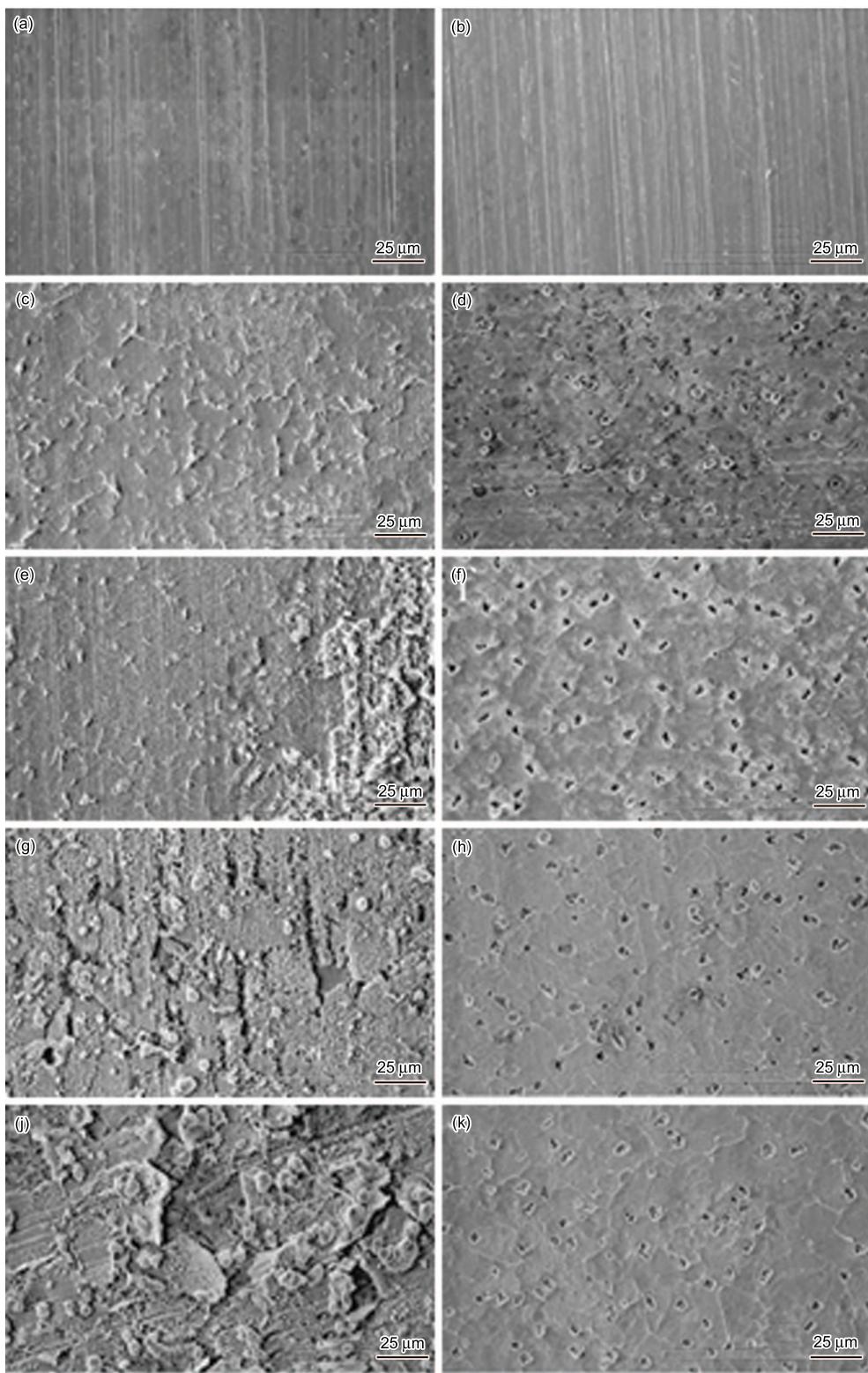
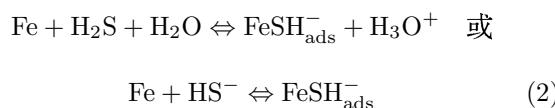


Fig.7 SEM morphologies of carbon steel with (a,c,e,g and j) and without (b,d,f,h and k) corrosion products under different concentration of H₂S. (a,b) 0 mg/L H₂S; (c,d) 58.9 mg/L H₂S; (e,f) 199.0 mg/L H₂S; (g,h) 341.7 mg/L H₂S; (j,k) 408.4 mg/L H₂S

会形成一层非化学计量的硫化铁腐蚀产物膜, 主要成分为四方硫铁矿与磁黄铁矿^[22~28]。文献[4~6]表明, Fe 在 H₂S 溶液中可通过形成吸附态而在金属表面沉积成硫化物。据此, 基于 EIS 与 XRD 分析结

果, 腐蚀产物的形成机理可表示如下:



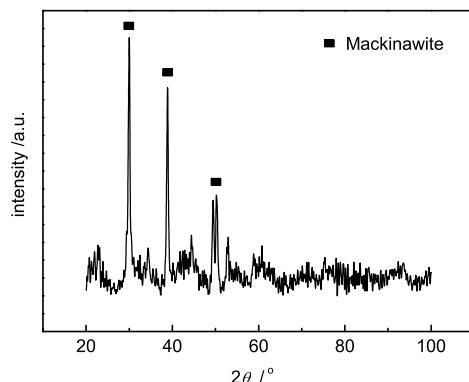
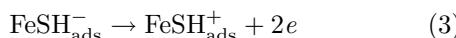


Fig.8 XRD pattern of corrosion products on surface of carbon steel in solution with 199.0 mg/L H₂S



在含有 H₂S 的模拟液中, 电极表面通过反应 (2) 生成吸附态 FeSH_{ads}⁻, 这种吸附态经阳极极化放电 (式 (3)) 后形成吸附产物 FeSH_{ads}⁺。随着腐蚀过程进行, 溶液酸度及硫化物溶解速度降低, 电极表面局部 Fe⁺ 浓度的过饱和条件很容易被 Fe 的阳极溶解所满足, 使得 FeSH_{ads}⁺ 在电极表面直接通过反应 (4) 而形成四方硫铁矿^[19], 在 EIS 谱上表现为低频端出现容抗弧。通常, 在酸性溶液中, Fe 的硫化物相对于 Fe 具有更低的电极电位^[13]。因此, 电极表面生成的硫化物使得阴极极化过程加剧。随着 H₂S 浓度增大, H₂S 电离出的 HS⁻ 浓度增大, 因而更有利碳钢表面硫化物的生成, 结果使得阴极极化过程逐渐增强, 从而在极化曲线上表现为阴极去极化过程加剧。另一方面, 由于碳钢表面形成的硫化物呈现高密度缺陷, 在 H₂S 较高条件下局部区域呈现开裂甚至脱落的特征 (图 7g, h), 因而不能对碳钢形成有效的保护作用, 在阻抗谱上表现为低频容抗弧半径随 H₂S 浓度的增大而减小 (图 4)。

4 结论

(1) 20 钢在模拟常减压塔顶冷凝水中, H₂S 的解离使得阴极去极化过程增强, 腐蚀电位随着 H₂S 浓度升高而正移, 腐蚀速度明显增加。

(2) 在含有 H₂S 的溶液中, 金属表面形成一层不具有保护作用的硫化物四方硫铁矿, 随着 H₂S 浓度升高, 腐蚀产物变得疏松并出现脱落。

(3) H₂S 的存在使得金属表面发生严重的微电偶腐蚀导致碳化物破坏与脱落, 从而形成大量腐蚀坑。

参考文献

- [1] Gu W P, Liu X H. Corrosion protection and analysis of the corrosion environment for the processing imported high-sulfur crudes [J]. Corros. Prot. Petrochem. Ind., 1994, 11(2): 56-60
(顾望平, 刘小辉. 加工进口高硫原油腐蚀环境分析与防护 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 1994, 11(2): 56-60)
- [2] Veloz M A, González I. Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S [J]. Electrochim. Acta, 2002, 48: 135-144
- [3] Aezola S, Genesca J. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of API 5L X-70 steel [J]. J. Solid State Electrochem., 2005, 8(4): 197-200
- [4] Ma H Y, Cheng X L, Chen S H, et al. Theoretical interpretation on impedance spectra for anodic iron dissolution in acidic solutions containing hydrogen sulfide [J]. Corrosion, 1998, 54: 634-640
- [5] Ma H Y, Cheng X L, Chen S H, et al. An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide [J]. J. Electroanal. Chem., 1998, 451: 11-17
- [6] Ma H Y, Cheng X L, Li G Q, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions [J]. Corros. Sci., 2000, 42: 1669-1683
- [7] Cheng X L, Ma H Y, Zhang J P, et al. Corrosion of iron in acid solutions with hydrogen sulfide [J]. Corrosion, 1998, 54: 369-376
- [8] Cheng X L, Ma H Y, Chen X L, et al. Electrochemical behavior of chromium in acid solutions with H₂S [J]. Corros. Sci., 1999, 41: 773-788
- [9] Cheng X L, Ma H Y, S. Chen, et al. Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulphide [J]. Corros. Sci., 2000, 42: 299-311
- [10] Choi Y S, Kim J G. Aqueous corrosion behavior of weathering steel and carbon steel in acid-chloride environments [J]. Corrosion, 2000, 56: 1202-1210
- [11] Huang H H, Tsai W T, Lee J T. Cracking characteristics of A516 steel weldment in H₂S containing environments [J]. Mater. Sci. Eng., 1994, A188(1/2): 219-227
- [12] Huang H H, Lee J T, Tsai W T. Effect of H₂S on the electrochemical behavior of steel weld in acidic chloride solutions [J]. Mater. Chem. Phys., 1999, 58(2): 177-181
- [13] Huang H H, Tsai W T, Lee J T. Electrochemical behavior of the simulated heat-affected zone of A516 carbon steel in H₂S solution [J]. Electrochim. Acta, 1996, 41(7/8): 1191-1199
- [14] Vedge H, Ramanarayanan T A, Mumford J D, et al. Electrochemical growth of iron sulfide films in H₂S-saturated chloride media [J]. Corrosion, 1993, 49(2): 114-121
- [15] Rehan H H, Salih S A, El-Daley H, et al. Effect of sulfide ions on the corrosion behavior of mild steel in acetate buffer [J]. Collect. Czech. Chem. Commun., 1993, 58: 547-554
- [16] Liu J, Lin Y, Yong X, et al. Study of cavitation corrosion behaviors and mechanism of carbon steel in neutral sodium chloride aqueous solution [J]. Corrosion, 2005, 61(11): 1061-1069
- [17] Doche M L, Hihn J Y, Mandroyan A, et al. Influence of ultrasound power and frequency upon corrosion kinetics of zinc in saline media [J]. Ultrason. Sonochem., 2003, 10: 357-362
- [18] Cao C N. Corrosion Electrochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 104

(曹楚南. 腐蚀电化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 104)

- [19] Shoesmith D W, Taylor P, Bailey M G, et al. The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 °C [J]. J. Electrochem. Soc., 1980, 127: 1007-1015
- [20] Uhlig H H, Revie R W. Corrosion and Corrosion Control(3rd) [M]. New York: John Wiley and Sons, 1991: 120
- [21] Iofa Z A, Batralov V V, Cho-Ngok-Ba. Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt [J]. Electrochim. Acta, 1964, 9: 1645
- [22] Sosa E, Cabrera-Sierra R, Rincon M E, et al. Evolution of non-stoichiometric iron sulfide film formed by electrochemical oxidation of carbon steel in alkaline sour environment [J]. Electrochim. Acta, 2002, 47(8): 1179-1208
- [23] Foroulis Z A. Role of solution pH on wet H₂S cracking in hydrocarbon production [J]. Corros. Prev. Control, 1993, 8: 84-89
- [24] Newman R C, Rumash K, Webster J. The effect of pre-corrosion on the corrosion rate of steel in neutral solutions containing sulphide: Relevance to microbially influenced corrosion [J]. Corros. Sci., 1992, 33(12): 1877-1884
- [25] Pound B G, Wright G A, Sharp R M. The anodic behavior of iron in hydrogen sulfide solutions [J]. Corrosion, 1989, 45: 386-392
- [26] Milton C. Kansite=Mackinawite FeS [J]. Corrosion, 1966, 22(7): 191-193
- [27] Pound B G, Sharp R M, Wright G A. The corrosion of carbon steel and stainless steels in simulated geothermal media [J]. Aust. J. Chem., 1985, 38: 1133-1140
- [28] Berner R A. Tetragonal iron sulfide [J]. Science, 1962, 137: 669-672

CORROSION BEHAVIOR OF CARBON STEEL IN H₂S-HCl-H₂O AT 90 °C

I -The Effect of H₂S Concentration on the Corrosion Behavior of Carbon Steel

TANG Junwen¹, SHAO Yawei¹, GUO Jinbiao², ZHANG Tao¹, MENG Guozhe¹, WANG Fuhui^{1,3}

1. Corrosion and Protection Laboratory, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001;
2. The Academy of Lanzhou Petrochemical Company, CNPC, Lanzhou 730060;
3. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Abstract: The electrochemical behavior of low carbon steel in acidic simulation solutions containing different concentrations of H₂S at 90 °C was investigated by mass loss method, electrochemical measurements and observations of scanning electron microscope (SEM) and X-ray radiation diffraction (XRD). The results showed that the cathodic depolarization was enhanced greatly and the corrosion rate of carbon steel increased remarkably with the increase of H₂S concentration. The severe corrosion holes were observed on the carbon steel surface in the H₂S-containing solutions. The corrosion products layer deposited on carbon steel were mainly composed of mackinawite, which became loose, easily cracked and sloughed off with increasing concentration of H₂S.

Key words: carbon steel, hydrogen sulfide, corrosion, mackinawite