

碳钢在 90 °C、H₂S-HCl-H₂O 环境下的腐蚀行为

II -H₂S 溶液中 HCl 浓度对碳钢腐蚀行为的影响

唐俊文¹ 邵亚薇¹ 陈阵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: 利用腐蚀失重和电化学测试方法并结合 SEM 分析技术, 研究 90 °C 含有 H₂S 的模拟炼油厂常减压塔顶冷凝水中不同 HCl 浓度下碳钢的腐蚀行为。结果表明, HCl 有效地促进碳钢的阴极过程, 阴极去极化过程随 HCl 浓度升高而加剧, 碳钢腐蚀速率加快。无 HCl 时, 碳钢表面形成大量的腐蚀坑, 而有 HCl 存在时, 电极表面呈现严重的均匀腐蚀。金属表面形成的腐蚀产物为四方硫铁矿。

关键词: 碳钢 HCl H₂S 腐蚀

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 01-0034-06

1 前言

高硫、高酸原油炼制过程中, 石油设备腐蚀问题日益严重, 而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, 进入塔顶部并冷凝, 从而引起设备的腐蚀与失效^[2,3]。近年来, 国内外不少研究者在实验室模拟炼油厂塔顶冷凝水环境, 对金属材料的腐蚀行为进行了大量研究^[4~8]。但针对炼油厂常减压塔顶冷凝系统, 在“露点”温度附近研究 HCl 浓度对碳钢腐蚀行为影响的报道甚少。

本文用失重法、动电位极化曲线及电化学阻抗谱, 并结合扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析技术, 研究 90 °C、H₂S-HCl-H₂O 环境下 HCl 浓度对 20 钢腐蚀行为的影响。

2 实验方法

模拟炼油厂塔顶冷凝水, 以 0.25 mol/L Na₂SO₄ 水溶液作为支持电解质, 用 H₂SO₄ 与 Na₂S 反应生成 H₂S, 配置含有 6.22 mmol/L H₂S 的模拟溶液, 然后向溶液中加入盐酸, 分别引入 4.54 mmol/L、

9.09 mmol/L、2.27×10⁻² mol/L、4.54×10⁻² mol/L 以及 9.09×10⁻² mol/L 的 HCl。所用试剂均为分析纯, 水为一次蒸馏水。恒温水浴控制实验温度为 (90±1) °C。

实验材料及试样制备方法、腐蚀失重实验与电化学测试方法、腐蚀形貌及腐蚀产物表征方法详见前文^[9]。

3 实验结果

3.1 HCl 浓度对 20 钢腐蚀速率的影响

图 1 为 90 °C 条件下利用腐蚀失重实验得到的碳钢腐蚀速率 (ν) 随溶液中 HCl 浓度变化关系曲线。很明显, 碳钢的腐蚀速率随着 HCl 的加入而增大, 且 HCl 浓度越高腐蚀速率越大。与溶液中不存在 HCl 时碳钢的腐蚀速率 (约 8.30 g·m⁻²·h⁻¹) 相比, HCl 浓度为 9.09×10⁻² mol/L 时, 腐蚀速率明显增加, 约为 17.31 g·m⁻²·h⁻¹。此外, HCl 浓度升至 9.09 mmol/L 后, 碳钢腐蚀速率增加程度明显增大, 而当 HCl 浓度达到 4.54×10⁻² mol/L 后, 腐蚀速率增加程度又有所减缓。

3.2 极化曲线

图 2 为 90 °C、不同浓度 HCl 下碳钢在 H₂S 模拟溶液中的动电位极化曲线。表 1 为由极化曲线拟合得到的几种电化学参数结果。可以看出, 各 HCl 浓度条件下, 阳极过程都由 Fe 的活性溶解控制, 并未

定稿日期: 2010-04-06

作者简介: 唐俊文, 男, 1985 年生, 硕士生, 研究方向为金属材料的腐蚀与防护

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

因 HCl 浓度变化而发生明显变化；阴极过程为 H⁺ 的去极化，相同极化电位下，HCl 浓度升高，阴极电流密度逐渐增大，阴极去极化过程受到促进。体系腐蚀电位随着 HCl 浓度升高而逐渐正移，与溶液中不存在 HCl 时相比，HCl 浓度为 9.09×10^{-2} mol/L 时，腐蚀电位正移 200 mV。根据腐蚀电化学理论，酸性 H₂S 介质中的腐蚀电位应处于 Fe 的阳极溶解和 H⁺ 还原电位间的某一混合电位下^[10]。在介质 H₂S 浓度恒定条件下，HCl 浓度升高，溶液酸性增强，阴极去极化过程加剧，使得腐蚀电位明显正移。此外，腐蚀电流密度 I_{corr} 随 HCl 浓度升高而明显增加，HCl 为 9.09×10^{-2} mol/L 时 I_{corr} 几乎为无 HCl 时的 8 倍，相应地极化电阻 R_p 随 HCl 浓度升高而逐渐降低，这

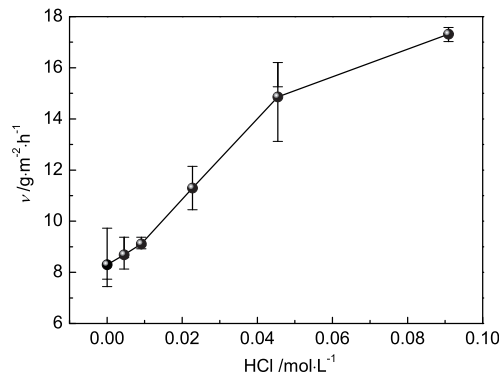


Fig.1 Variation of corrosion rates with HCl concentration in H₂S-containing solutions at 90 °C

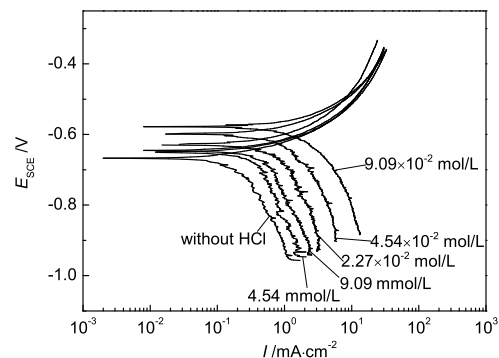


Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of carbon steel in H₂S-containing solution with different HCl concentrations at 90 °C

Table 1 Corrosion parameters obtained from potentiodynamic polarization curves for carbon steel in H₂S-containing solution with different HCl concentrations.

HCl /mol·L ⁻¹	E_{corr} /V	b_a /V·dec ⁻¹	b_c /V·dec ⁻¹	R_p / Ω ·cm ²	I_{corr} /mA·cm ⁻²
0	-0.67	0.07	0.32	129.30	1.88×10^{-1}
4.54×10^{-3}	-0.65	0.08	0.49	77.98	3.99×10^{-1}
9.09×10^{-3}	-0.64	0.07	0.37	66.42	4.51×10^{-1}
2.27×10^{-2}	-0.63	0.09	0.24	51.84	5.49×10^{-1}
4.54×10^{-2}	-0.60	0.08	0.21	37.17	7.15×10^{-1}
9.09×10^{-2}	-0.57	0.09	0.17	22.50	1.49

表明 HCl 的存在促进碳钢腐蚀过程，且 HCl 浓度越高，阴极去极化过程加剧，腐蚀速率越快。

3.3 电化学阻抗谱

不同 HCl 浓度条件下的 EIS 测定结果如图 3 所示。可见，谱图特征与 HCl 浓度有关，当 HCl 浓度较低 ($<9.09 \times 10^{-2}$ mol/L) 时，谱图特征都表现为由两个时间常数组成；当 HCl 浓度升至 9.09×10^{-2} mol/L

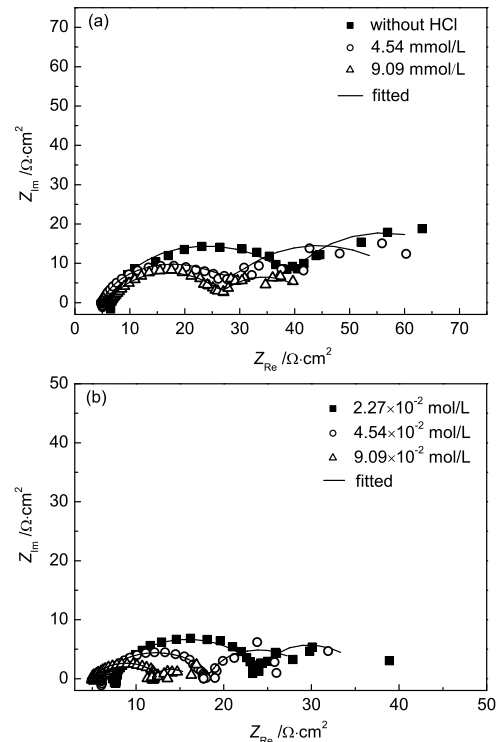


Fig.3 Typical Nyquist diagrams obtained on carbon steel in the solution of 0.25 mol/L Na₂SO₄+6.22 mmol/L H₂S with different concentrations of HCl at 90 °C. (a) HCl-free, 4.54 mmol/L HCl and 9.09 mmol/L HCl; (b) 2.27×10^{-2} mol/L ~ 9.09×10^{-2} mol/L HCl

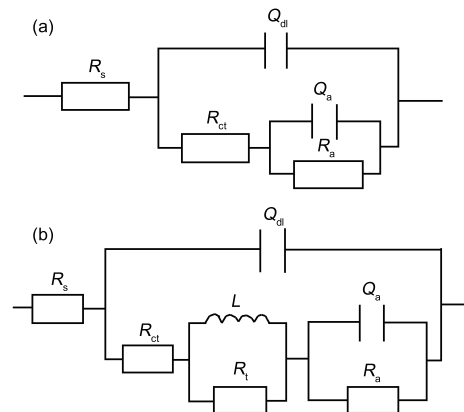


Fig.4 Equivalent circuits used to simulate the EIS diagrams obtained from carbon steel in 0.25 mol/L Na₂SO₄+6.22 mmol/L H₂S solutions with different HCl concentrations. (a) without HCl and with low concentration of HCl (less than 9.09×10^{-2} mol/L HCl); (b) with 9.09×10^{-2} mol/L HCl

时, 阻抗谱图呈现三个时间常数特征, 除高频端与低频端的容抗弧外, 中低频区还出现一个收缩的感抗弧。高频容抗弧与电极表面/溶液间双电层的充放电弛豫过程相关^[10], 低频容抗弧与金属表面腐蚀产物的沉积有关^[2,4,11,12]。当溶液中 HCl 浓度达到 9.09×10^{-2} mol/L 时, 溶液酸性显著增强 (pH 约为 1.93), 阴极析氢过程加剧, 因此, 中频感抗弧可归因于电极表面吸附态氢的弛豫过程^[13~17]。

利用图 4a、4b 等效电路可对上述 EIS 谱图进行拟合 (拟合曲线如图 3 中实线所示), 其中, R_s 为溶液电阻, Q_{dl} 、 Q_a 都为常相位角元件, 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; R_L 、 L 分别为与氢吸脱附过程相关的电阻和电感。图 5 为 R_{ct} 与 R_a 随 HCl 浓度变化关系曲线。可以看出, 随着 HCl 浓度升高, 电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐降低, 当 HCl 浓度为 9.09×10^{-2} mol/L 时, R_{ct} 值为 $6.66 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 不到无 HCl 时 ($34.91 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 的 1/5, 说明 HCl 对碳钢表面电荷转移过程起到明显的促进作用, HCl 浓度越高, 碳钢腐蚀速率越快。这与腐蚀失重实验及极化曲线测定结果 (图 1 和图 2) 相一致。腐蚀产物沉积层电阻 R_a 随 HCl 浓度升高而逐渐降低, 这是因为 HCl 浓度增加使得溶液 pH 降低, 阳极反应溶解的 Fe^{2+} 未与 HS^- 反应便进入本体溶液, 使得电极表面很难形成新的硫化物; 同时硫化物溶解速度随着溶液酸性增强而加快, 导致金属表面上硫化物减少^[18]。

3.4 腐蚀形貌

不同浓度 HCl 条件下腐蚀形貌的 SEM 结果 (图 6) 表明, 电极表面均发生严重的腐蚀, 腐蚀形貌与模拟液中的 HCl 浓度密切相关。无 HCl 或其浓度较低时 (图 6a、c、e、g), 电极表面形成一层较为明显的黑色腐蚀产物覆盖层, 腐蚀产物呈不连续分布, 局部区域甚至发生剥离与脱落; HCl 浓度升高 (图 6j、m), 电极表面几乎无硫化物覆盖层。去除腐蚀产物后的腐蚀形貌 (图 6b、d、f、h、k、n) 表明, 在无 HCl 的 H_2S 溶液中, 电极表面形成严重的腐蚀坑, 而 HCl

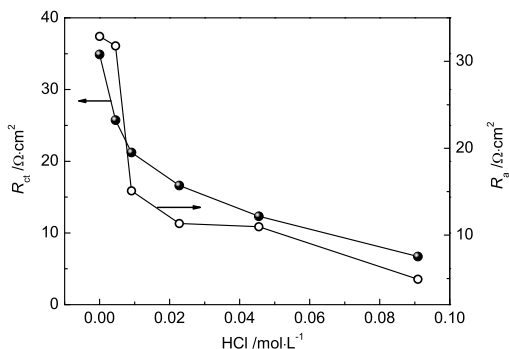


Fig.5 Plots of R_{ct} and R_a as a function of the HCl concentration in 0.25 mol/L $\text{Na}_2\text{SO}_4+6.22$ mmol/L H_2S solution at 90 °C

存在时金属表面未出现腐蚀坑, 呈现出严重的均匀腐蚀特征。在 H_2S 溶液中, 反应生成的硫化物容易在碳化物上沉积继而有效地促进阴极反应^[6], 加剧微电偶腐蚀, 使得碳化物周围的基体破坏, 最终导致碳化物脱落并在碳钢表面形成腐蚀坑; 而 HCl 的加入增强了溶液的酸性, 促进了硫化物的溶解, 从而在一定程度上削弱碳化物上的阴极反应使得碳化物不易脱落, 因此腐蚀形貌表现为严重的均匀腐蚀。

3.5 腐蚀产物分析

图 7 为含有 6.22 mmol/L H_2S 的模拟溶液中无 HCl 时与存在 9.09 mmol/L HCl 时金属表面腐蚀产物 XRD 分析结果。可以看出, 两种条件下金属表面的腐蚀产物都由四方硫铁矿 (mackinawite) 组成, 表明 90 °C、 H_2S 模拟液中的 HCl 没有改变碳钢腐蚀产物的组成, 四方硫铁矿为金属表面的唯一腐蚀产物。

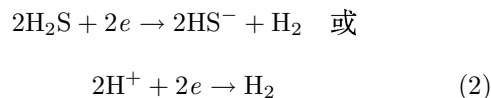
4 讨论

极化曲线测量结果 (图 2) 表明, 碳钢在 90 °C 酸性 H_2S 溶液中阳极过程表现为 Fe 的活性溶解, 阴极过程为氢去极化过程。因此, 碳钢在所研究体系下的腐蚀历程可表示为^[7,19,20]

阳极过程:

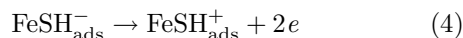
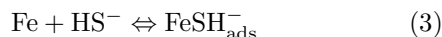
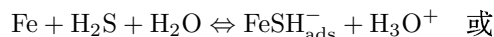


阴极过程:



由此可见, 随着模拟液中 HCl 浓度的升高, 溶液酸性增强, 析氢速度加快, 与之共轭的阳极溶解反应也相应加快, 碳钢腐蚀过程加剧。

在 H_2S 溶液中, 金属表面通常会形成一层非化学计量的硫化铁腐蚀产物, 主要成分为四方硫铁矿与磁黄铁矿^[21~25]。研究表明^[13,26,27], 在酸性较弱的 H_2S 溶液中, 碳钢阳极溶解的同时, 局部 Fe^{2+} 浓度的过饱和使得金属表面伴有 Fe 的硫化物的生成; 阴极除了 H^+ 的还原外, HS^- 也将参加阴极去极化过程; 溶液酸性增强, 反应生成的硫化物溶解速率增加。据此, 由 EIS, 结合 SEM 与 XRD 分析结果, 90 °C 下在含有不同 HCl 浓度的 H_2S 模拟液中碳钢表面腐蚀产物的形成过程可表示如下:



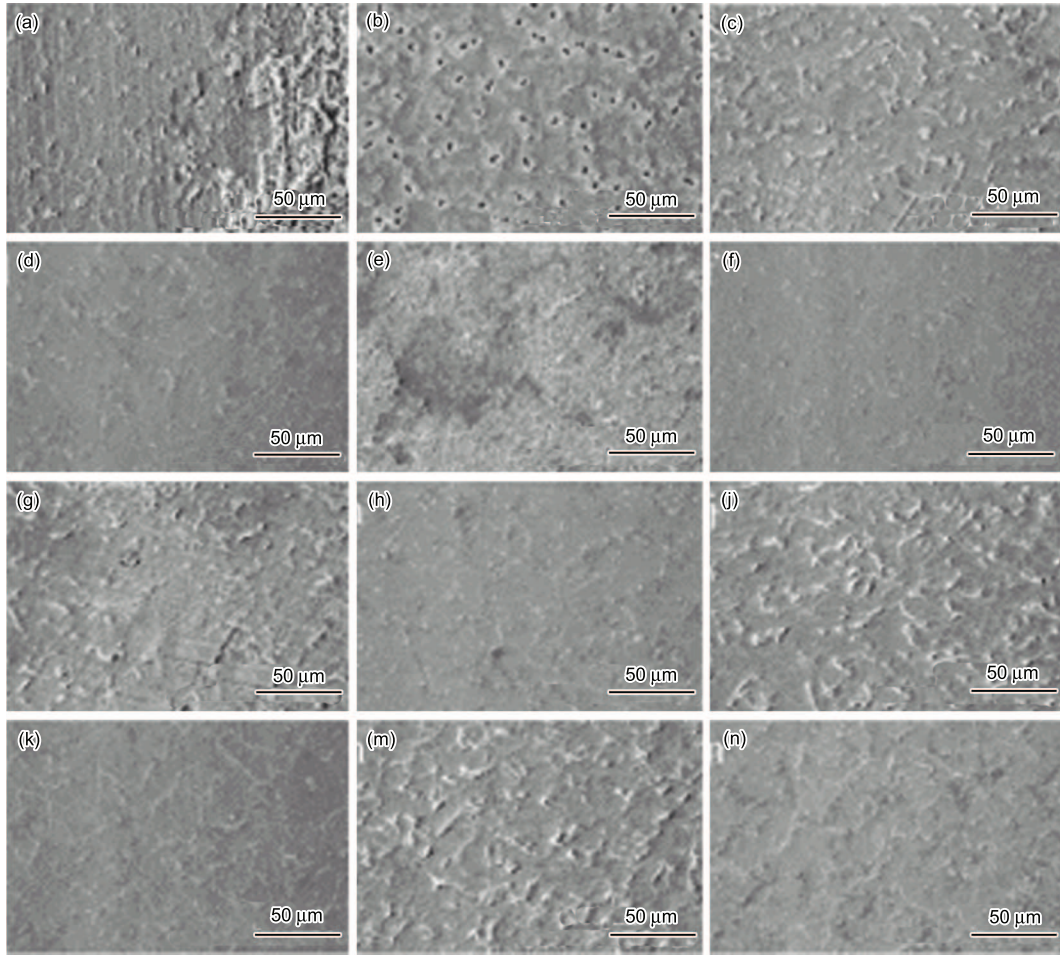


Fig.6 SEM micrographs of surface morphologies of carbon steel in H₂S-containing solutions with different concentrations of HCl. (a) without HCl; (b) without HCl and with the corrosion product removed; (c,d) 4.54 mmol/L HCl; (e,f) 9.09 mmol/L HCl; (g,h) 2.27×10^{-2} mol/L HCl; (j,k) 4.54×10^{-2} mol/L HCl; (m,n) 9.09×10^{-2} mol/L HCl; (b,d,f,h,k,n) with corrosion product removed.

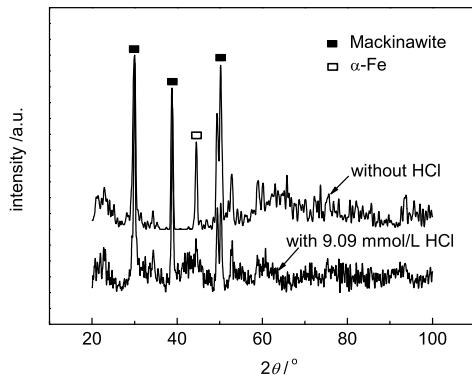
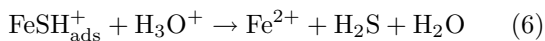


Fig.7 XRD analysis of corrosion products on the electrode surface of carbon steel in the H₂S-containing solution with 9.09 mmol/L HCl and without HCl at 90 °C

酸性较强时,



H₂S 模拟溶液中无 HCl 或浓度较低时, 溶液酸度和硫化物溶解速率都较低, 电极表面 Fe²⁺ 浓度的

过饱和条件容易被 Fe 的阳极溶解所满足, 电极表面通过反应 (3) 生成吸附态, 经阳极极化放电 (式 (4)) 后形成吸附产物, 随后吸附产物可直接通过反应式 (5) 而转变为主要组成为四方硫铁矿的硫化物 [28]。在 EIS 谱图 (图 3) 上表现为两个时间常数, 分别为腐蚀反应的双电层的充放电弛豫过程和腐蚀产物覆盖层信息。随着 HCl 浓度升高, 溶液酸性增强, 电极表面腐蚀过程逐渐转变为酸性溶解过程控制, 主要按式 (6) 形成可溶性离子而进入本体溶液, 硫化物的生成速率降低, 以致电极表面沉积的硫化物覆盖区减少, 因此 EIS 谱图表现为低频容抗弧半径随 HCl 浓度升高而逐渐变小。当 HCl 浓度为 9.09×10^{-2} mol/L 时, 电极表面腐蚀过程受酸性溶解控制, 阳极发生铁的酸性溶解 (式 (6)), 同时 H⁺ 放电加剧而更容易成为吸附在金属表面上的氢原子 [29], 阴极表现为严重的析氢反应, 结果阻抗谱图上中频端出现与吸附态氢的弛豫过程相关的感抗弧。另外, 由于此时硫化物的生成速度小于其溶解速率, 故电极表面很难形成硫化物的沉积, 低频容抗弧半径继续减小。

5 结论

(1) 90 ℃条件下, 在所研究 HCl 浓度范围内, 碳钢在 H₂S 模拟溶液中的腐蚀速率随着 HCl 浓度升高而加快, 腐蚀过程主要受阴极 H⁺ 去极化过程控制。

(2) 溶液中仅有 H₂S 时, 碳钢表面形成腐蚀坑, 而加入 HCl 后表现为严重的均匀腐蚀。

(3) 溶液中无 HCl 时, 碳钢表面形成一层硫化物(四方硫铁矿)覆盖层, 随着 HCl 浓度升高, 硫化物溶解速率增大而不易在金属表面沉积。

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 crude oils [J]. *Corros. Prot. Petrochem. Ind.*, 1994, (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, (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] Gu Q F, Li W G. Corrosion and Protection of Equipment in Oil Refinery [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2000
(谷其发, 李文戈. 炼油厂设备腐蚀与防护图解 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2000)
- [4] 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
- [5] 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
- [6] Huang H H, Tsai W T, Lee J T. Effect of H₂S on the electrochemical behavior of steel weld in acidic chloride solutions [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1999, 58(2): 177-181
- [7] 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
- [8] Vedage 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
- [9] Tang J W, Shao Y W, Guo J B, et al. Study on corrosion behavior of carbon steel in H₂S-HCl-H₂O at 90 ℃: I - The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2011, 31(1): 11-16
(唐俊文, 邵亚薇, 郭金彪等. 碳钢在 90 ℃ H₂S-HCl-H₂O 环境下腐蚀行为研究: I - H₂S 浓度对碳钢腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(1): 11-16)
- [10] Cao C N. Electrochemistry of Corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982
(曹楚南. 腐蚀电化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982)
- [11] Shao H B, Wang X Y, Wang J M, et al. The cooperative inhibition effects of alkaline earth metal ions and EDTA on the corrosion of pure aluminum in an alkaline solution [J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2006, 22(3): 312-315
- [12] Shao H B, Wang J M, Zhang Z, et al. Electrochemical impedance spectroscopy analysis on the electrochemical dissolution of aluminum in an alkaline solution [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 549: 145-150
- [13] Yang H Y, Chen J J, Cao C N, et al. Study on corrosion and inhibition mechanism in H₂S aqueous solutions: III - Electrochemical behavior of carbon steel in the different pH solutions containing H₂S [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2000, 20 (2): 97-104
(杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南等. H₂S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究: III - 不同 pH 值 H₂S 溶液中碳钢的腐蚀电化行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20 (2): 97-104)
- [14] Huang H H, Tsai W T, Lee J T. The influences of microstructure and composition on the electrochemical behavior of A516 steel weldment [J]. *Corros. Sci.*, 1994, 36(6): 1027-1038
- [15] Epelboin I, Morel P, Takenouti H. Corrosion inhibition and hydrogen adsorption in the case of iron in a sulfuric aqueous medium [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118(8): 1282-1286
- [16] Keddam M, Mattos O R, Takenouti H. Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128(2): 257-266
- [17] Huang H H, Tsai W T, Lee J T. Electrochemical behavior of A516 carbon steel in solutions containing hydrogen sulfide [J]. *Corrosion*, 1996, 52(9): 708-713
- [18] Yang H Y, Chen J J, Cao C N, et al. Study on corrosion and inhibition mechanism in H₂S aqueous solutions: I - Corrosion behavior of carbon steel and growth of sulfide film on it in acidic solutions containing H₂S [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2000, 20 (1): 1-7
(杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南等. H₂S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究: I - 酸性 H₂S 溶液中碳钢的腐蚀行为及硫化物膜的生长 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20 (1): 1-7)
- [19] Gerus B R D. H₂S Corrosion in Oil and Gas Production-A Compilation of Classic Papers [M]. NACE, 1981
- [20] Fragiell A, Serna S, Pérez R. Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H₂S environments [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, 30: 1303-1309
- [21] 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
- [22] Foroulis Z A. Role of solution pH on wet H₂S cracking in hydrocarbon production [J]. *Corros. Prev. Control*, 1993, 8: 84-89
- [23] 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
- [24] Milton C. Kansite=Mackinawite FeS [J]. *Corrosion*, 1966, 22(7): 191-193
- [25] Berner R A. Tetragonal iron sulfide [J]. *Science*, 1962, 137: 669
- [26] French E C. Corrosion and hydrogen blistering control in sour water systems [J]. *Mater. Perform.*, 1978, (3): 20-25
- [27] Huamphries M J, Sorell G. Corrosion control in crude oil distillation units [J]. *Mater. Perform.*, 1976, (2): 13-?
- [28] Shoesmith D W, Taylor P, Bailey M G, et al. The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corro-

sion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 ℃ [J]. J. Electrochem. Soc., 1980, 127: 1007-1015

jing: Chemical Industry Press, 2004

[29] Cao C N. Principle of Corrosion Electrochemistry [M]. Bei-

(曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004)

CORROSION BEHAVIOR OF CARBON STEEL IN H₂S-HCL-H₂O AT 90 ℃

II -The Effect of HCl Concentration on Corrosion Behavior of Carbon Steel in H₂S Solutions

TANG Junwen¹, SHAO Yawei¹, CHEN Zhen², 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. 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 SAE-1020 carbon steel in acidic simulation solutions containing H₂S with different concentrations of HCl at 90 ℃ was investigated by mass loss method, electrochemical measurements, SEM observations and XRD. The results indicated that the cathodic depolarization was promoted greatly and the corrosion rate of carbon steel increased remarkably with the increase of HCl concentration in H₂S-containing solutions. Large numbers of corrosion holes formed on carbon steel in H₂S-containing solution without HCl, whereas only the uniform corrosion characteristic was observed on carbon steel surface in the simulation solutions containing different concentrations of HCl. Mackinawite was the sole corrosion product formed on the carbon steel surface in the H₂S-containing solutions with and without HCl.

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