

# H<sub>2</sub>S对X70钢在弱酸性溶液中的腐蚀行为的影响

郭红<sup>1,2</sup>, 何晓英<sup>2</sup>, 伍远辉<sup>3</sup>

1. 山东理工大学 分析测试中心, 淄博 255049; 2. 西华师范大学 化学化工学院, 南充 637002;

3. 遵义师范学院 化学系, 遵义 563002

**摘要:**用静态失重法、动电位扫描法、交流阻抗法结合扫描电镜研究了H<sub>2</sub>S对X70钢在弱酸性溶液中的腐蚀行为的影响. 结果表明, 在25℃、pH=4.6的HAC-NaAc体系中, 加入0.04 mmol/L的H<sub>2</sub>S会大幅度加速X70钢的腐蚀; 随着H<sub>2</sub>S浓度的增大, X70钢的腐蚀速率逐渐减小, 但均大于空白溶液, 表现为加速X70钢的腐蚀; 当H<sub>2</sub>S浓度为10 mmol/L时, 腐蚀速率小于空白溶液, 表现为对X70钢的腐蚀反应的抑制作用. 这是由于FeS保护膜的稳定性与H<sub>2</sub>S的浓度有关.

**关键词:** H<sub>2</sub>S; X70钢; 腐蚀

**中图分类号:** TG172.6<sup>+</sup>3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)04-0258-04

## EFFECT OF H<sub>2</sub>S ON CORROSION BEHAVIOR OF X70 STEEL IN WEAK ACID SOLUTIONS

GUO Hong<sup>1,2</sup>, HE Xiao-ying<sup>2</sup>, WU Yuan-hui<sup>3</sup>

1. Analysis and Testing Center of Shandong University of Technology, Zibo 255049;

2. Department of Chemistry, China West Normal University, Nanchong 637002;

3. Department of Chemistry, Zunyi Normal College, Zunyi 563002

**ABSTRACT:** The influence of H<sub>2</sub>S on corrosion behavior of X70 steel in weak acidic solutions was studied by means of static weight loss method, potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and observations by scanning electron microscope. The experimental results showed that in HAC-NaAc systems with pH = 4.6 at 25℃, the corrosion current density increased greatly when the concentration of H<sub>2</sub>S is 0.04 mmol/L. While, with the increasing of the concentration of H<sub>2</sub>S, the corrosion current density decreased gradually, but it is greater than that in blank solutions, H<sub>2</sub>S played a role in promoting the corrosion process. However, when the concentration of H<sub>2</sub>S came up to 10 mmol/L, the corrosion current is lower than that in blank solutions and a strong inhibition was found; this could be attributed to the stability of FeS film which was controlled by the concentration of H<sub>2</sub>S.

**KEY WORDS:** X70 steel; HAC-NaAc; corrosion

随着石油工业的发展, 管线设备因H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>等腐蚀而造成的损失也日益加剧. 在引起酸性油气田设施腐蚀的众多因素中, H<sub>2</sub>S是最危险的. 因为它不仅会因穿孔引起油、气、水等介质的泄漏, 造成重大的经济损失, 而且硫化氢的毒性也威胁着人身安全<sup>[1]</sup>. X70钢是西气东输工程所用的管线钢, 工程沿线经戈壁、沙漠、山区、黄土塬、水网和大型河流等多种地形、气候类型和地质构造单元, 都可能存在含H<sub>2</sub>S的

酸性溶液<sup>[2]</sup>. 而目前有关H<sub>2</sub>S对X70钢在弱酸性溶液中的腐蚀行为的影响情况还未见报道. 本章用静态失重法、动电位扫描法、交流阻抗法结合扫描电镜, 比较系统地研究了H<sub>2</sub>S对X70钢在弱酸性溶液中的腐蚀行为的影响.

### 1 实验方法

实验材料为X70钢, 其化学成分及杂质含量为<sup>[3]</sup> (mass, %): 0.10 C, 0.22 Si, 1.45 Mn, 0.024 P, 0.001 S, 0.015 Nb, 0.015 V. 试片加工尺寸: 36 mm × 25 mm × 3 mm. 在试片上钻一个Φ3 mm的小圆孔, 用于试样的固定. 试片依次用280#~1600#金相砂纸逐级打磨至镜面, 用游标卡尺测量其尺寸. 无水乙醇、丙酮去油脂, 用电子天平称量后进行

收稿日期: 2005-09-28 初稿; 2005-11-28 修改稿

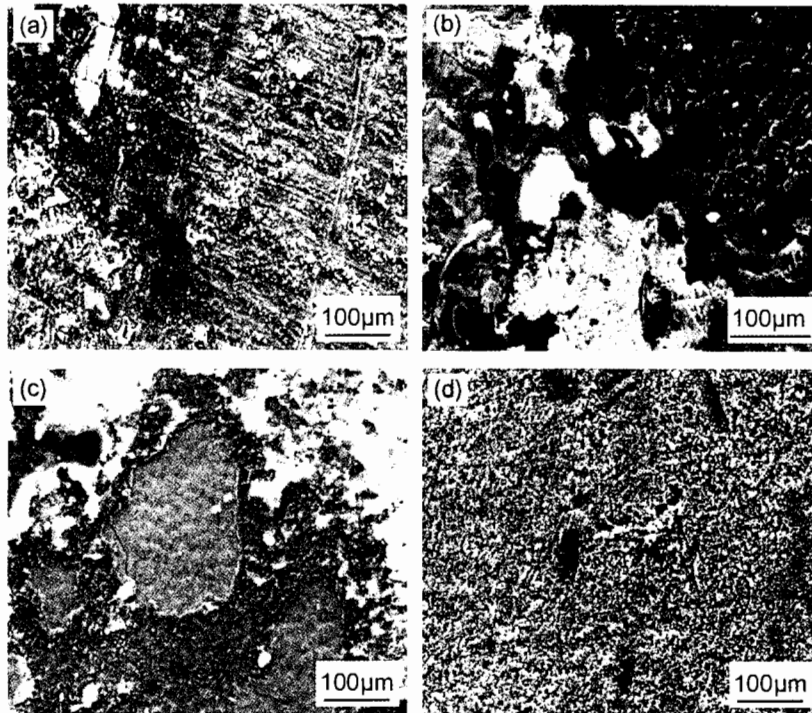
基金项目: 四川省科技厅应用基础研究重点项目(04JY029-100)

作者简介: 郭红(1968-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事电化学研究.

Tel: 0533-2781885 E-mail: guohong0831@163.com

Table 1 Result of weight loss measurements

C( $H_2S$ ) mmol/L	length cm	width cm	height cm	weight former g	weight later g	difference in mass g	corrosion rate mm/a
0	3.618	2.450	0.348	24.5642	24.5347	0.0295	0.3773
0.04	3.600	2.452	0.350	24.3540	24.2384	0.1156	1.4825
0.2	3.608	2.430	0.310	20.2260	20.1196	0.1064	1.4038
1	3.580	2.474	0.290	19.8623	19.7580	0.1043	1.3797
5	3.608	2.450	0.352	24.4481	24.4175	0.0306	0.3915
10	3.590	2.460	0.290	20.4530	20.4280	0.0250	0.3315

Fig. 1 SEM micrographs of corrosion surface of X70 steel with various concentration of  $H_2S$ (a):0;(b):0.04;(c):5;(d):10(mmol/L)

腐蚀失重实验,所用的介质分别为含(mmol/L)0、0.04、0.1、1、5、10 $H_2S$ ,其pH=4.6的HAc-NaAc缓冲溶液,时间为40 h.根据试片的失重,可算出腐蚀速率(mm/a).

动电位极化测试系统为上海辰华仪器公司的CHI618B电化学工作站.采用三电极电解池体系,研究电极为X70钢,将5 mm厚的X70钢板加工成4.9 mm×4.9 mm的小试样,在样品背后焊接一导线,然后,非工作面用环氧树脂封装,使其暴露面积为24.01 mm<sup>2</sup>.依次用金相砂纸逐级打磨至镜面,无水乙醇、丙酮去油,冷风吹干后,放入干燥器中备用,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为DJS-1型铂黑电极.极化曲线的扫描范围为-200 mV~300 mV(相对于自腐蚀电位),扫描速率为20 mV/min.

交流阻抗测试系统由EG&G公司的M283恒电位仪和5210锁相放大器组成,三电极电解池体系同上,交流阻抗的频率范围100 kHz~0.01 Hz,交流激励信号幅值5 mV.应用ZsipWin软件对交流阻抗数据进行分析处理.样品表面形貌

观察分析采用荷兰Philips公司的XL30型扫描电镜.以上实验温度均控制在(25±0.1)℃.电极在溶液中的浸泡时间均为0.5 h.

## 2 结果与讨论

### 2.1 挂片失重分析

X70钢在25℃下含不同浓度的 $H_2S$ ,其pH=4.6的HAc-NaAc缓冲溶液中的静态挂片测定结果见表1.可以看出:在不加 $H_2S$ 的HAc-NaAc缓冲溶液中X70钢的腐蚀速率达到了0.3773 mm/a,说明X70钢的腐蚀比较严重,若是5 mm厚的输气管,在这种环境中仅13.25年就会腐蚀穿孔,因此,X70钢的防腐势在必行.

当向溶液中加入0.04 mmol/L的 $H_2S$ 时,X70钢的腐蚀速率约增大为原来的4倍.同样厚的输气管在这种环境中不到3.5年就会穿孔,说明少量 $H_2S$ 的存在会显著加速X70钢的腐蚀.而随着 $H_2S$ 浓度的增大,X70钢的腐蚀速率逐渐减

小,但都大于空白溶液.表明此时有硫化物膜产生,但不够稳定,因此表现为加速 X70 钢的腐蚀.随着 H<sub>2</sub>S 浓度的进一步增大,硫化物膜越来越稳定,导致 X70 钢的腐蚀速率越来越小,当 H<sub>2</sub>S 浓度为 10 mmol/L 时,腐蚀速率竟小于空白溶液,表现为对 X70 钢的腐蚀反应的抑制作用.这一点可以从后面的扫描电镜图得到验证.

2.2 挂片扫描电镜分析

图 1a~d 对应的 H<sub>2</sub>S 浓度依次为 (mmol/L)0、0.04、5、10.可以看出,在空白溶液中浸泡过的 X70 钢表面有明显的腐蚀产物存在,整体腐蚀比较均匀但有裂缝存在.当溶液中加入 0.04 mmol/L H<sub>2</sub>S 后,钢片表面有硫化物膜生成,但膜的结构比较疏松,孔隙率较大,易于破裂和脱落<sup>[4]</sup>,有较深的点蚀坑存在,X70 钢的腐蚀明显加重.当硫化氢浓度为 5 mmol/L 时,膜的连续性有所加强,但仍有裸金属暴露,会加速 X70 钢的腐蚀.d 图中钢片表面出现均匀致密的硫化物膜,对内层金属有一定的保护作用.

2.3 动电位扫描法

图 2 为 X70 钢在含不同浓度 H<sub>2</sub>S、pH = 4.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中的阴极和阳极动电位扫描极化曲线.表 2 为其相应的拟合结果.分析表 2 可以看出,在 pH = 4.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中:

(1)加入 H<sub>2</sub>S 会使 X70 钢的自腐蚀电位负移.据腐蚀电化学理论,酸性 H<sub>2</sub>S 介质中的腐蚀电位应处于 Fe 的阳极溶解和 H<sup>+</sup> 还原电位间的某一混合电位下<sup>[5]</sup>.因为  $E_{Fe} = E_{Fe}^0 + \frac{0.059}{2} \lg[Fe^{2+}]$ ,而  $[Fe^{2+}]$  与  $[S^{2-}]$  和 FeS 的溶解平衡常数  $K_{sp}$  有关,  $[S^{2-}]$  又与 H<sub>2</sub>S 的电离平衡常数  $K_1K_2$  有关,因此可得  $E_{Fe} = -0.39 - 0.06pH - 0.03\lg[H_2S]$ .在溶液的 pH 保持恒定的条件下,随着 H<sub>2</sub>S 浓度的增大,Fe 的阳极溶解电位逐渐变负,而 H<sup>+</sup> 的还原电位无明显变化,因此导致了 X70 钢的自腐蚀电位随着 H<sub>2</sub>S 浓度的增大发生负移<sup>[6]</sup>.

(2)加入少量 H<sub>2</sub>S 会使 X70 钢的自腐蚀电流比空白溶液明显增大,说明 H<sub>2</sub>S 的存在会加速 X70 钢在弱酸性溶液中的腐蚀.但自腐蚀电流随 H<sub>2</sub>S 浓度的进一步增大逐渐减小甚至在 H<sub>2</sub>S 浓度达到 10 mmol/L 时会小于空白溶液.这是因为 H<sub>2</sub>S 的存在,一方面通过在电极上吸附对阳极 Fe 的溶解和阴极氢的析出,都具有强烈的促进作用<sup>[7]</sup>.另一方面, H<sub>2</sub>S 容易与电极表面生成的 Fe<sup>2+</sup> 结合生成 FeS 保护膜,从而抑制 X70 钢的腐蚀.在 H<sub>2</sub>S 浓度较小时,其电离产生的 S<sup>2-</sup> 较少,电极表面的 Fe<sup>2+</sup> 不容易与 S<sup>2-</sup> 结合生成保护性的硫化物,因此 H<sub>2</sub>S 的促进作用占主导地位,表现为自腐蚀电流明显增大.当 H<sub>2</sub>S 浓度增大时,溶液中的 S<sup>2-</sup> 浓度逐渐增大,FeS 的抑制作用逐渐增强,因此表现为随着 H<sub>2</sub>S 浓度的增大,X70 钢的自腐蚀电流依次减小.当 H<sub>2</sub>S 浓度增大到 10 mmol/L 时,表现为 X70 钢的自腐蚀电流小于空白溶液,说明此时 FeS 的抑制作用占主导地位.

2.4 交流阻抗法

图 3 为 X70 钢在恒定 pH(4.6)和温度(25℃)下不同浓度的 H<sub>2</sub>S 在 HAc-NaAc 体系中的交流阻抗图.图 4、图 5 分别

Table 2 Influence of concentration of H<sub>2</sub>S on E<sub>corr</sub> and I<sub>corr</sub> of X70 steel

C(H <sub>2</sub> S), mmol/L	E <sub>corr</sub> , V	I <sub>corr</sub> , mA/cm <sup>2</sup>
0	-0.572	0.1568
0.04	-0.585	0.2515
0.2	-0.622	0.2213
1	-0.625	0.2126
5	-0.627	0.1878
10	-0.628	0.0646

Table 3 Influence of concentration of H<sub>2</sub>S on parameters of EIS of X70 steel

C(H <sub>2</sub> S) mmol/L	R <sub>t</sub> Ω·cm <sup>2</sup>	Y <sub>0</sub> Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·S <sup>-n</sup>	n
0	943.9	1.099 × 10 <sup>-4</sup>	0.7159
0.04	510.2	1.470 × 10 <sup>-4</sup>	0.7209
1	730.5	1.435 × 10 <sup>-4</sup>	0.7550
5	889.2	1.145 × 10 <sup>-4</sup>	0.7147
10	1336	8.649 × 10 <sup>-5</sup>	0.7225

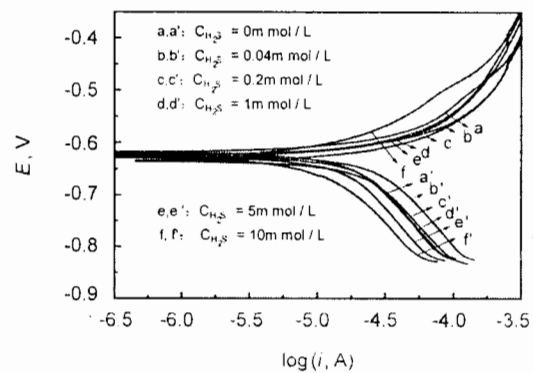


Fig. 2 Polarization curves of X70 steel with various C(H<sub>2</sub>S)

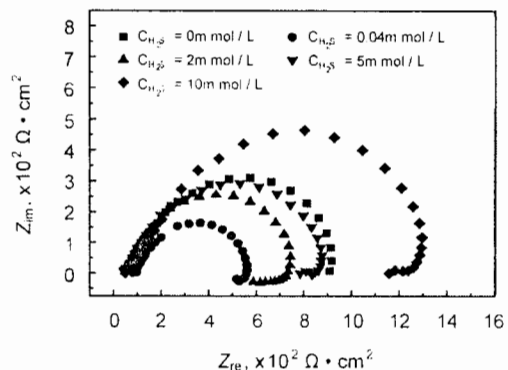


Fig. 3 EIS of X70 steel with various concentration of H<sub>2</sub>S at E = E<sub>corr</sub>

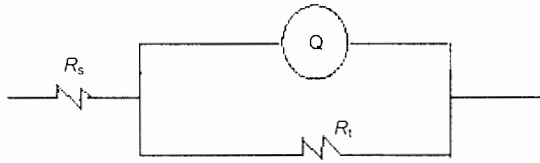


Fig. 4 Equivalent circuit of EIS of X70 steel without  $H_2S$

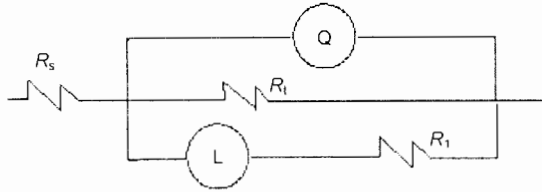


Fig. 5 Equivalent circuit of EIS of X70 steel with  $H_2S$

给出了  $H_2S$  加入之前的等效电路图和加入  $H_2S$  之后的等效电路图. 经拟合可计算出不同浓度下的部分电极过程参数. 结果见表 3.

分析图 3 可以看出: 当其它条件不变时, 在 HAc-NaAc 体系中随着  $H_2S$  的加入, X70 钢的阻抗复平面图发生了明显改变. 在  $H_2S$  未加入之前, 体系的阻抗复平面图由单一容抗弧组成, 只有 1 个时间常数. 当  $H_2S$  加入后, 整个交流阻抗图由 1 个大的高频容抗弧和 1 个低频小感抗弧组成, 表现出了 2 个时间常数. 这说明在  $H_2S$  加入后, 除了状态变量  $E$  之外, 还有另一个状态变量  $X$ . 高频容抗弧象征着电极表面与溶液间双电层的充放电弛豫过程, 可归之于状态变量  $E$ , 低频感抗弧则可能与腐蚀产物的吸附过程有关, 可归之于状态变量  $X$ <sup>[8]</sup>. 值得注意的是, 当  $H_2S$  浓度较小时, 高频容抗弧的半径较小, 明显小于空白溶液. 随着  $H_2S$  浓度的增大, 高频容抗弧的半径逐渐加大甚至在浓度达到 10 mmol/L 时, 其半径大于空白溶液, 意味着在加入少量  $H_2S$  时, 双电层电容的充放电弛豫过程较快, 时间常数较小. 随着  $H_2S$  浓度的增大, 双电层电容的充放电弛豫过程减慢, 时间常数增大甚至大于空白溶液. 同时说明了电荷转移电阻  $R_t$  是逐渐增大的.

由表 3 的拟合结果可看出: 在 25℃ 下 pH=4.6 的 HAc-NaAc 缓冲体系中加入 0.04 mmol/L 的  $H_2S$ , 电荷转移电阻  $R_t$  明显小于空白溶液,  $Y_0$  明显大于空白溶液, 说明了少量  $H_2S$  对 X70 钢腐蚀的促进作用. 随  $H_2S$  浓度的增大,  $R_t$  逐渐

增大但小于空白溶液,  $Y_0$  逐渐减小但大于空白溶液. 说明此时在电极表面有腐蚀产物膜即硫化物膜的生成. 由于它的不连续性, 使反应物种在产物中的电迁移受到的阻力较小, 电荷转移反应并未因硫化物的覆盖而受到有效抑制, 因此仍表现为促进 X70 钢的腐蚀. 而随着  $H_2S$  浓度的进一步增大, 硫化物膜的连续性不断增强, 当达到 10 mmol/L 时,  $R_t$  竟大于空白溶液, 说明 X70 钢的总的反应阻抗显著增加, 腐蚀速率小于空白溶液. 这是电极表面钝化作用增强的结果, 与动电位扫描法和扫描电镜分析所得结论一致.

### 3 结论

1. 在 25℃、pH=4.6 的 HAc-NaAc 体系中, 加入 0.04 mmol/L  $H_2S$  会使 X70 钢的腐蚀深度增大, 自腐蚀电流增加, 电荷转移电阻减小.
2. 随着  $H_2S$  浓度的增大, X70 钢的腐蚀速率逐渐减小, 但都大于空白溶液. 表明此时有硫化物膜产生, 但不够稳定, 因此表现为加速 X70 钢的腐蚀.
3. 随着  $H_2S$  浓度的进一步增大, 硫化物膜越来越稳定, 导致 X70 钢的腐蚀速率越来越小, 当  $H_2S$  浓度为 10 mmol/L 时, 腐蚀速率竟小于空白溶液, 表现为对 X70 钢的腐蚀反应的抑制作用.

### 参考文献:

- [1] 严焱诚. 油气井中的湿硫化氢腐蚀与防护[J]. 全面腐蚀控制, 2004, 18(4):8.
- [2] 阳光, 罗心, 高立群. 西气东输沿线水土腐蚀勘探方法[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(1):29.
- [3] Y Wang, T Han, W M Zhao. Influence of the second thermal cycle on coarse-grained zone toughness of X70 steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 12(5):831.
- [4] 杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南, 等.  $H_2S$  水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究 I. 酸性  $H_2S$  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.
- [5] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982. 242.
- [6] Morris D R, Sampaleanu L P, Veysey D N. The corrosion of steel by aqueous solutions of hydrogen sulfide[J]. J Electrochem Soc, 1980, 127(6):1228.
- [7] 张清, 李全安, 文九巴, 等.  $CO_2/H_2S$  对油气管材的腐蚀规律及研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(7):277.
- [8] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 76.