

文章编号: 1006-3471(2007)04-0387-05

碳钢在 N-甲基二乙醇胺介质中的电化学阻抗谱研究

韦冬萍^{1,2}, 胡荣宗^{*}, 潘丹梅¹, 黄维雄¹, 董 瑞¹

(1. 厦门大学化学化工学院化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2 广西民族大学化学与生态工程学院, 广西 南宁 530006)

摘要: 应用电化学阻抗谱 (EIS) 研究碳钢在 N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 介质中的腐蚀行为。实验表明, 未经预阴极活化处理的碳钢表面存在氧化膜, 溶解氧促使它腐蚀速率增大, 经活化处理去除氧化膜后则相反。在不含热稳定性盐 (HSS) 的 MDEA 溶液中, 碳钢的腐蚀性随 MDEA 浓度的增加呈先上升后下降趋势; 而在 HSS 高含量的溶液中, 其腐蚀性则随 MDEA 浓度的增加而单调下降。在含有 HSS 模拟溶液中, 碳钢的阳极极化 EIS 随极化电位由低到高分别出现感抗、负阻抗以及 Warburg 阻抗响应等特征, 对应于孔蚀、活化状态向钝化状态过渡以及进入钝化的趋势, 腐蚀反应的阴极过程表现为电化学反应和扩散传质混合控制, 阳极过程为电化学反应控制。

关键词: 热稳定性盐; N-甲基二乙醇胺; 电化学阻抗谱; 碳钢; 腐蚀

中图分类号: O 646 G TG 174.3+6 **文献标识码:** A

N-甲基二乙醇胺 (methylethanolamine, 简称 MDEA) 是天然气、炼厂气的高效脱硫 (H_2S)、脱碳 (CO_2) 试剂, 脱硫、脱碳系统的许多部件均用碳钢制作。MDEA 在使用过程中发生降解作用生成热稳定性盐 (Heat-Stable Salts, 简称 HSS), HSS 的生成与积累是导致设备腐蚀加剧的重要原因^[1-2]。应用电化学方法研究含有 HSS 的 MDEA 溶液对脱硫、脱碳系统碳钢设备的腐蚀行为及其腐蚀控制因素有着重要的意义。

文献上已有采用高压反应釜挂片法^[3]、线性极化法^[4]和动电位极化法^[5]等研究碳钢在 MDEA 介质中腐蚀的报道。电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, 简称 EIS) 以其对研究体系的扰动小且能给出丰富的动力学和表面状态信息等优点而在腐蚀科学中得到日益广泛的应用^[6], Guo XP 应用 EIS 技术研究碳钢在 CO_2 饱和的 MDEA 介质中的腐蚀行为^[5]。本文应用 EIS 法研究 MDEA 浓度、溶解氧对碳钢腐蚀性的影响及其在多组分混合 HSS 模拟溶液中的腐蚀行为和腐蚀反应控制因素, 为生产过程的腐蚀监控提供了理论分析

和实验方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

263A 型恒电位仪 /5210 型锁相放大器 (美国 EG&G 公司); 研究电极为 $\varnothing 10\text{ mm}$ 的 A3 碳钢 (用环氧树脂封装, 仅露出横截面), 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极; 三室电解池自制; $02^\# \sim 06^\#$ 金相砂纸。

MDEA 试剂, 工业级; 其他试剂均为分析纯; 高纯氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$; 压缩空气; 实验用水均为去离子水。

1.2 HSS 模拟溶液的制备

HSS 模拟溶液参照文献 [7] 分析实际贫胺液样品 HSS 阴离子的组成配制, 见表 1 表中所示浓度系指该酸 (或盐) 的阴离子浓度。如无特别注明该底液为 30% (by mass) MDEA 水溶液。

1.3 EIS 实验

A3 碳钢电极依次用 $02^\# \sim 06^\#$ 金相砂纸抛光,

表 1 HSS 模拟溶液的组成

Tah 1 Composition of HSS in simulated solution

Component	H ₂ SO ₄	HCOOH	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ COOH	N aSCN	H ₂ C ₂ O ₄	HCl
C / mg·L ⁻¹	1000	3000	6000	500	2000	500	500

去离子水冲洗, 丙酮除油, 冷风吹干. 然后分别作活化或不活化处理. (I) 阴极活化: 将电极浸入样品溶液, 于 -1.2 V (vs SCE) 下活化 3 min, 待腐蚀电位稳定后测其 EIS. (II) 不经活化: 将电极于空气中放置 10 min 后浸入溶液至腐蚀电位稳定时作 EIS 试验.

取 100 mL 样品溶液注入三室电解池以 80 mL/min 的流量通高纯 N₂ 除氧或通压缩空气以饱和和氧各 150 min. 电解池置于电热恒温水浴锅中水浴控温 25±0.2℃. 在静态、氮气氛围下实验.

EIS 测定频率范围 10 kHz~5 mHz, 交流激励信号幅值 10 mV, 施加不同的直流电平 (vs ocp, 即 open circuit potential), 文中 EIS 所指电位均相对于 ocp.

2 结果与讨论

2.1 溶解氧对腐蚀性的影响

各取两份 30% MDEA 底液及 HSS 模拟溶液, 分别通入压缩空气和高纯氮气, 记录不经活化处理和经阴极活化处理的碳钢电极 EIS. 图 1 中显示的 EIS 容抗弧直径 (即极化电阻 R_p) 表征溶液对碳钢的腐蚀性, R_p 值越小则溶液的腐蚀性越强. 由于未经阴极活化处理的电极表面覆盖着比较稳定的氧化物膜, 溶解氧主要起阴极去极化剂作用, 所以

底液 (图 1a) 和 HSS 模拟溶液 (b) 均表现为: 溶液经通空气饱和后 (曲线 A) 所得的 R_p 值比经通氮气除氧后 (B) 的小, 表明溶解氧促进了碳钢的腐蚀. 电极经阴极活化后, 其表面原有的氧化物膜被去除, 但在含溶解氧的溶液中氧化物膜部分得以恢复, 因而, 不论是底液或 HSS 模拟溶液, 经通空气饱和后 (曲线 C) 测定的 R_p 值均比通氮气除氧后 (D) 的大, 表明此一情况溶解氧已减缓了碳钢的腐蚀.

图 2 示明碳钢电极经阴极活化后在通空气饱和的底液中因氧化物膜的恢复使得腐蚀电位 E_{corr} 大幅度上升 (A), 而在 HSS 模拟溶液中却由于 HSS 阴离子阻碍了氧化物膜的恢复形成使得腐蚀电位仍在低位保持恒定 (B). 这也是造成碳钢在含或者不含 HSS 溶液中, 其 R_p 值变化出现很大差别的原因. 例如, 对不含 HSS 的底液, 按图 1a 计算, 经通空气饱和的 R_p (C) 是经通氮气除氧后的 (D) 9.3 倍; 而在 HSS 模拟溶液中, 则二者的 R_p (图 1b C, D) 相差仅为 1.2 倍.

2.2 MDEA 底液浓度对碳钢腐蚀性的影响

图 3A 示出经阴极活化的碳钢电极在不含 HSS 经通氮气除氧的水溶液中, 由 EIS 拟合的 R_p 随 MDEA 浓度的变化曲线. 如图随着 MDEA 浓度

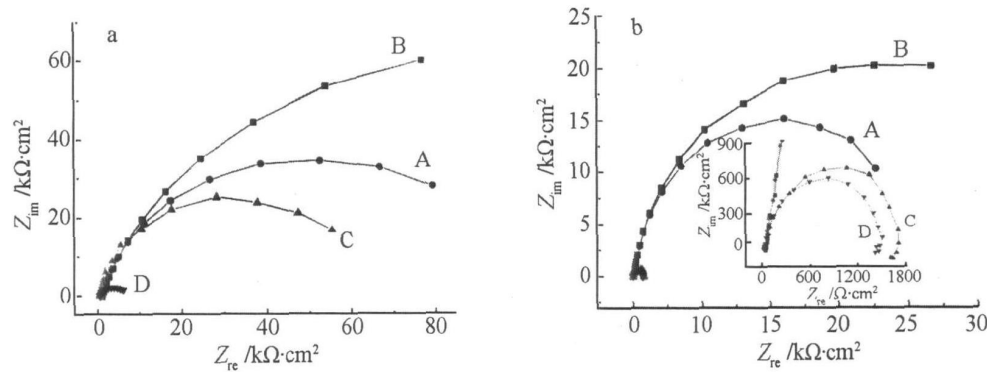


图 1 碳钢在不同实验条件下的底液 (a) 与 HSS 模拟溶液 (b) 中的 EIS

Fig 1 EIS of the carbon steel in blank (a) and HSS simulated solution (b) at different experimental conditions

A) purging air, non activation; B) purging N₂, non activation; C) purging air, activation; D) purging N₂, activation

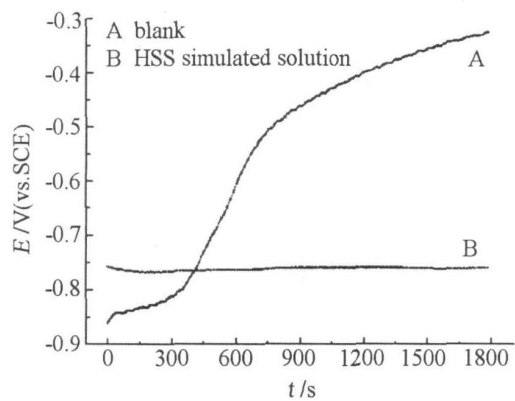


图 2 碳钢经阴极活化后在含溶解氧的溶液中的 $E_{\text{corr}} \sim t$ 曲线

Fig 2 $E_{\text{corr}} \sim t$ curves of carbon steel in the solutions containing dissolved oxygen after cathodic activation

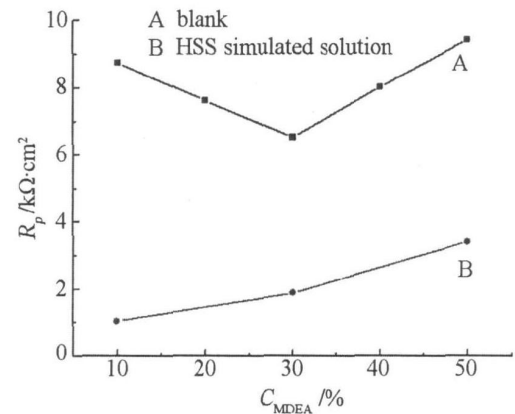


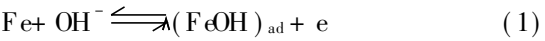
图 3 碳钢在含有或不含 HSS 的 MDEA 溶液中由 EIS 拟合的 R_p 随底液 MDEA 浓度变化关系

Fig 3 Variation of the R_p fitting values with MDEA concentration according to EIS for carbon steel in MDEA aqueous (blanks) or HSS simulated solution

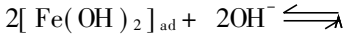
的升高, R_p 呈先下降后上升趋势, 其极小值出现在 30% 处, 表明此浓度下的底液腐蚀性最强. 而在阴离子总浓度为 13 500 mg/L 的 HSS 模拟溶液中, 则其 R_p 的变化规律发生变化: 即如图 3 曲线 B, 随着 MDEA 浓度之升高, R_p 单调上升, 即溶液的腐蚀性单调下降.

以上规律可作如下解释: 本实验的溶液体系均呈弱碱性, 碳钢在碱性溶液中具有一定的钝性, 其阳极过程包括下列 3 类反应^[8].

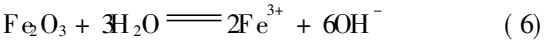
活性阳极溶解:



钝化



钝化膜的化学溶解



以上各反应, OH^- 既作为反应物又是产物, 从而溶液 pH 对腐蚀反应速率的影响并非简单变化. 不含 HSS 且浓度低 (如 10%) 的 MDEA (空白) 底液, pH 值较低, 不利于碳钢腐蚀的起步反应发生 (式 1), 总体表现为腐蚀性略低; 但如 MDEA 浓度过高 (如 50%), pH 值也较高, 亦不利于溶解反应 (3) 和 (6) 的发生, 总体亦表现为腐蚀性略低; 仅当 MDEA 浓度适中 (如 30%) 时, 反应 (1), (3) 和 (6) 才能以相对较大的速率进行, 表现为溶液的腐蚀性较强. 但对 HSS 模拟溶液, 由于溶液 pH 值比底液的约低 1.8 而且其电导率又比底液的高 20 倍以上, 溶液中的阴离子如 SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- 等均能与 $\text{Fe}(\text{III})$ 结合生成易溶的配离子向本底溶液迁移, 因而, 有利于反应 (3) 和 (6) 的进行; 促使碳钢的腐蚀速率显著增加, 此时溶解反应 (3) 起决定性作用. 如果 MDEA 浓度越大, pH 越高, 电导率越低, 就越不利于该过程的进行, 故表现为随着 MDEA 底液浓度的升高, 溶液的腐蚀性单调下降.

2 3 碳钢在 HSS 模拟溶液中的腐蚀过程

碳钢在经通氮除氧的 HSS 模拟溶液中 (底液为 30% MDEA) 于不同极化电位下的 EIS 见图 4 如图, 阴极极化下的 EIS 表现为电化学反应与扩散传质混合控制的特征 (图 4a 的 B, C), 而且极化电位越负, 腐蚀反应越难以进行. 然而, 阳极极化的 EIS 特征存有明显不同. 即如图 4b 在弱阳极极化下, EIS 表现为电化学反应控制的特征 (D, E), 且极化电位越高, R_p 越小, 说明该腐蚀反应由阳极过程控制, 此时碳钢处于活化状态. 极化电位为 + 100 mV 时, EIS 低频端向第二象限弯曲 (F), 即极化电阻 R_p 呈负值, 对应于从活化状态向钝化状态过渡的过程^[8]; 极化电位为 + 150 mV 时, EIS 出现 Warburg 阻抗响应 (G), 体现扩散传质控制特征, 表明体系转入明显的钝化状态. 在 MDEA 介质中, 尽管 HSS 的生成使溶液的腐蚀性显著增强, 但它对碳钢的腐蚀性还是相对较弱的, 碳钢仍可以以钝化状态

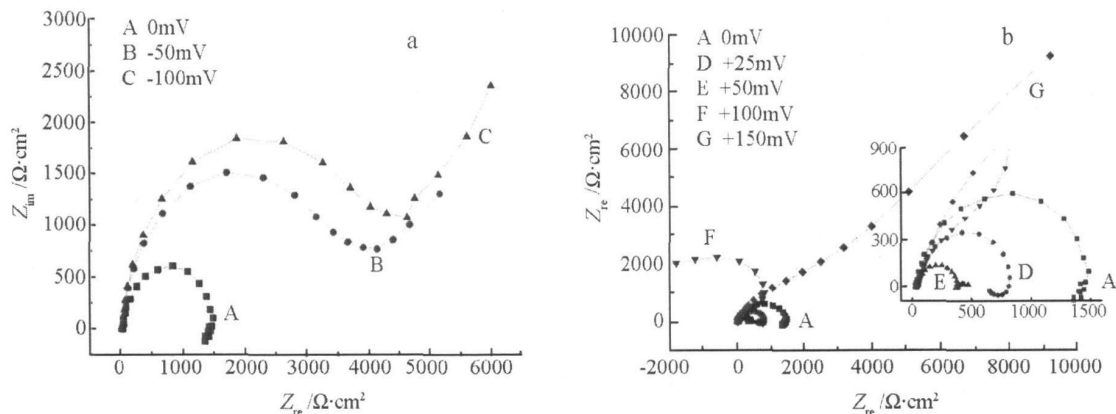


图 4 碳钢在 HSS 模拟溶液中阴极极化 (a) 与阳极极化 (b) 的 EIS

Fig 4 EIS of the carbon steel in HSS simulated solution at cathodic polarization potential (a) and anodic polarization potential (b)

存在, 故脱硫脱碳系统的许多部件可以用碳钢制作。又据图 4b 在 ocp(A) 及弱阳极极化下, (D) EIS 低频区出现电感性实部收缩现象, 可见碳钢在 HSS 模拟溶液中存在孔蚀的趋势^[9]。

3 结 论

1) 未经阴极活化的碳钢表面存在氧化层, 溶解氧的阴极去极化作用加重了溶液的腐蚀性; 经阴极活化去除氧化层后, 溶解氧有利于氧化物膜的生成而使腐蚀性降低。

2) 底液 MDEA 浓度在 30% 处出现腐蚀性极大值; 在含大量 HSS 的溶液中, 随着 MDEA 浓度上升溶液的腐蚀性单调下降。

3) 碳钢在 HSS 模拟溶液中呈现孔蚀和钝化趋势。

参考文献 (References):

- [1] Chen Geng-liang(陈庚良). Review and prospect for the desulfurization and decarbonization by oxaniline process [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas (in Chinese), 2003, 32(3): 134.
- [2] Yan Wei-li(严伟丽), Lin Xiong-hong(林霄红). Corrosion of amine desulfurization unit and protection [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry (in Chinese), 2004, 21(6): 21.
- [3] Rooney P C, Bacon T R, Du Part M S. Effect of heat

stable salts on MDEA solution corrosivity [J]. Hydrocarbon Process 1996 (3): 95.

- [4] Cummings A L, Veatch F C, Keller A E. Corrosion and corrosion control methods in amine systems containing hydrogen sulfide [J]. Chemical Treatment 1998 (1): 42.
- [5] Guo X P, Tan oe Y. The effect of corrosion product layers on the anodic and cathodic reactions of carbon steel in CO₂ saturated MDEA solutions at 100°C [J]. Corrosion Science 1999, 41: 1391.
- [6] Cao Chun-nan(曹楚南), Zhang Jian-qing(张鉴清). Introduction of electrochemical impedance spectroscopy (电化学阻抗谱导论) [M]. Beijing Science Press 2004: 151.
- [7] Luo Fang(罗芳). Analysis of thermally stable salt ions in the amine liquid of gas desulfurization by amine sweetening process [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals (in Chinese), 2005, 36(3): 60.
- [8] Cao Chun-nan(曹楚南). Principles of corrosion electrochemistry (腐蚀电化学原理) [M]. Beijing Chemical Industry Press 2004: 196, 261.
- [9] Yang Hua-yu(杨怀玉), Chen Jia-jian(陈家坚), Cao Chun-nan(曹楚南), et al. The effect of Cl⁻ on the behavior of passivity of carbon steel in alkaline solution containing sulfide [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (in Chinese), 2000, 20(5): 287.

Study on Electrochemical Impedance Spectroscopy of Carbon Steel Eroded in Methyl diethanolamine Solution

WEI Dong-ping^{1,2}, HU Rong-zong^{*}, PAN Dan-mei¹, HUANG Wei-xiong¹, DONG Rui¹

(1 Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Science of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005 Fujian, China;

2 College of Chemistry and Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006 Guangxi, China)

Abstract Corrosion behavior of carbon steel in methyl diethanolamine (MDEA) solution was investigated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The results were showed that the corrosion rate of carbon steel in solution containing dissolved oxygen is higher than that in solution removed of dissolved oxygen before cathodic activation. They were reversed after cathodic activation. The corrosion rate is increased at first and then decreased when the concentration of MDEA is increased in the blank solutions. In the simulated solutions containing quantities of heat-stable salts (HSS), the corrosion rate is decreased monotonously with increase of the MDEA concentration. As anodic polarization potential is increased, the EIS of carbon steel in HSS simulated solution showed characteristics of inductive shrinkage, negative impedance and Warburg-response, which implied pitting corrosion, transition from active state to passive state and passive state, respectively. The rate of cathodic reduction is determined by both electrochemical reaction and diffusion process. The rate-determining step of the anodic dissolution is electrochemical reaction.

Key words heat-stable salts; methyl diethanolamine; electrochemical impedance spectroscopy; carbon steel corrosion