

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ НА АРМКО-ЗАЛІЗІ В СУЛЬФІДОВІСНИХ ЛУЖНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

М. С. ХОМА, С. А. ГОЛОВЕЙ, В. Р. ІВАШКІВ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Методом циклічної вольтамперометрії вивчено окисно-відновні реакції на склографіті та армко-залізі у сульфідних і лужних розчинах. Виявлено, що за наводнювання електрода пік анодного окиснення десорбованого з металу водню збігається з піком окиснення армко-заліза до Fe(II). Встановлено, що за наявності на поверхні триоліту (FeS) швидкість корозії армко-заліза збільшується на ~40%, піриту (FeS₂) зменшується майже вдвічі, а канзиту (Fe₉S₈) зростає в ~3,5 рази. Сполука FeS₂ збільшує, Fe₉S₈ знижує перенапругу виділення водню на армко-залізі, а FeS її практично не змінює.

Ключові слова: сірководень, перенапруга, армко-залізо, швидкість корозії, сульфіді.

Експлуатація газонафтопроводів за наявності сірководню призводить до пришвидшеного їх руйнування внаслідок корозії та наводнювання сталей [1–3]. Розвиток цих процесів суттєво залежить від складу середовища та продуктів корозії, що формуються на поверхні металів. Зокрема, на сталях може утворюватися низка сульфідів Fe_xS_y, які по-різному діють на катодні та анодні процеси, що визначають швидкість корозії. Внаслідок наводнювання метали окричуються та пришвидшено руйнуються під механічними напруженнями. На це істотно впливають присутні на поверхні сульфідовмісні продукти корозії, які можуть змінювати кінетику виділення водню, зокрема, швидкість його каталітичної чи електрохімічної десорбції. Їх структура і захисні властивості залежать від умов утворення та концентрації сірководню. Встановлено [4], що у водних розчинах за низьких його концентрацій (до 2,0 mg/l) сульфідна плівка складається з триоліту FeS і піриту FeS₂, за вмісту 2...20 mg/l з'являється невелика кількість канзиту Fe₉S₈, а якщо його більше 20 mg/l, у продуктах корозії переважає канзит.

Нижче встановлено окисно-відновні реакції, які перетікають на поверхні армко-заліза та склографіту в лужних середовищах за наявності сульфід-іонів. На поверхні армко-заліза сформовано сульфіді різного складу і досліджено їх вплив на електродні реакції.

Матеріали та методика. Вольтамперні дослідження виконували у розчинах 0,1 M Na₂S; 4,0 M NaOH та вільноаерованому 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl за температури 18±2°C. Швидкість розгортки s за потенціодинамічної поляризації 1; 5; 10; 25; 50; 75 і 100 mV/s. Використовували потенціостат IPC-Pro з триелектродною коміркою. Циліндричні зразки армко-заліза запресовували у фторопластові втулки. Робочу їх частину ($s_z = 0,79 \text{ cm}^2$) зачищали наждачним папером P1200. Електродні потенціали вимірювали відносно хлоридсрібного електрода порівняння і перераховували за водневим. Допоміжний електрод – платина. Циклічні вольтамперограми аналізували за залежностями піків струмів I_p та потенціалів E_p від швидкості розгортки.

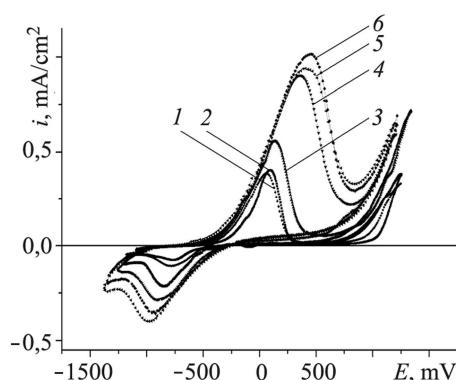
Сульфід FeS, FeS₂ та Fe₉S₈ на поверхні армко-заліза формували за анодної поляризації впродовж 1 h у розчинах з концентраціями сульфід-іонів 1; 10 і 100 mg/l та pH 3,2, 7,2 і 11,2 відповідно [4]. Далі зразки промивали дистильованою водою, зневоднювали ацетоном і вивчали їх вольтамперні характеристики в ацетатно-хлоридних розчинах, що є основою середовища NACE [5]. Концентрацію сірководню визначали йодометричним титруванням [6]. Перенапругу виділення водню на різних електродах розраховували, враховуючи, що $E_{\text{H}^+/\text{H}_2/\text{Pt}} = -b_0 \text{ pH}$ [7]. Наводнювали зразки у розчині 0,5 M H₂SO₄ + 10 g/l CS(NH₂)₂ одну годину за густини струму 1 A/dm². Результати досліджень усереднювали після випробувань трьох зразків.

Результати та їх обговорення. Для встановлення реакцій, які перетікають у лужному середовищі на склографітовому електроді, здійснювали вольтамперні дослідження у 4,0 M розчині NaOH. На кривих зафіксували лише піки виділення кисню та водню ($\sim E = 700$ та -1500 mV відповідно, $s = 5$ mV/s).

На циклічних вольтамперограмах склографіту в розчині натрію сульфід (рис. 1) з'являється анодний пік за потенціалу $\sim E = 95$ mV ($s = 5$ mV/s). За подальшого його зростання поза 700 mV виділяється кисень. Зі зміною напрямку розгортки при $E = -750$ mV ($s = 5$ mV/s) виникає катодний пік, за якого термодинамічно можливе катодне виділення водню, однак, реакція його виділення на склографіті має високу перенапругу [8], тому її перебіг ускладнений і цей пік можуть зумовлювати інші процеси.

Рис. 1. Циклічні вольтамперограми склографітового електрода у 0,1 M розчині Na₂S за швидкостей розгортки, mV/s: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 100.

Fig. 1. Cyclic volt-ampere curves of glass graphite electrode in 0.1 M solution of Na₂S for the scanning speeds, mV/s: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 100.



На анодних кривих (рис. 1) струм починає збільшуватись в околі потенціалу виділення сірки ($\sim E = -486$ mV), що свідчить про перетікання процесу без істотної перенапруги [7]. За цих умов на склографітовому електроді виділяється світло-жовтий осад, який відповідає свіжоутвореній сірці за реакцією $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{e}^-$. Зі зростанням швидкості розгортки потенціал піка зміщується на 95...250 mV в бік додатніших значень. Тут можливі також реакції за участі сульфат-іонів, але їх аналітично не виявили в розчині якісною реакцією з барію нітратом (добуток розчинності $\text{SP}_{\text{BaSO}_4} = 1,08 \cdot 10^{-10}$) [7]. Осаджена на склографіті сірка реагує з натрію сульфідом, утворюючи полісульфід натрію, про що свідчить зміна кольору розчину на оранжевий. За характером залежностей $I_p/s^{1/2}-s$, $I_p-s^{1/2}$ та $E_p-\lg s$ встановили, що у 0,1 M розчині Na₂S на склографітовому електроді лімітуюча стадія процесу, що відповідає анодному піку, – наступна хімічна реакція, якою може бути $\text{S}^0 + (x-1)\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_x^{2-}$.

Катодний пік зі збільшенням швидкості розгортки зміщується до від'ємніших значень ($E = -750 \dots -1000$ mV). Він може характеризувати перетікання реакції розрядження полісульфід-іонів з попередньою їх адсорбцією, про що свід-

чить збільшення співвідношення $I_p/s^{1/2}$ і значення I_p за росту швидкості розгортки та значення критерію Симерано $X_s = 0,75$. Отже, цей процес не контролюють швидкість дифузії і перенесення електронів. Цей пік теж виявили за катодної поляризації чистого склографітового електрода в розчині натрію полісульфіду.

Для визначення природи окисно-відновних реакцій на армко-залізі виконували поляризаційні дослідження у розчинах 4,0 М NaOH та 0,1 М Na₂S. На циклічних вольтамперограмах за відсутності сульфідів виявили два анодні піки за потенціалів -700 та -500 мВ (рис. 2а), які чітко простежуються за швидкості розгортки $s = 10$ мВ/с, коли співвідношення їх висот невелике (рис. 2б). Вони можуть відповідати реакціям окиснення заліза до Fe(II) і Fe(III) з подальшим утворенням гідроксидів, а катодний – реакції відновлення сполук Fe(III) до Fe(II) [9].

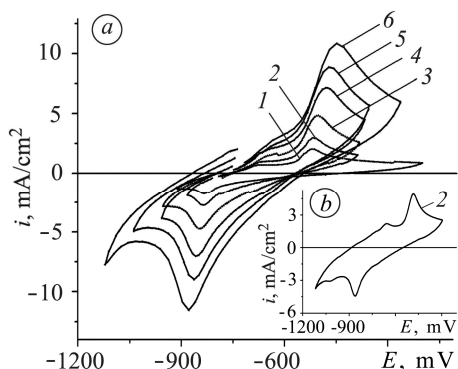


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми армко-заліза у 4,0 М розчині NaOH за швидкостей розгортки, мВ/с: а: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 100; б – фрагмент рис. 2а.

Fig. 2. Cyclic volt-ampere curves of armco-iron in 4.0 M NaOH solution for the scanning speeds, mV/s: а: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 100; б – fragment of Fig. 2а.

За циклічної вольтамперометрії часто поляризують від потенціалів, за яких відновлюється водень, а його атоми можуть абсорбуватися з подальшим наводнюванням електрода [10]. За анодної поляризації десорбований водень може окиснюватися і викликати пік на вольтамперограмі. Щоб уточнити цю версію, досліджували платиновий електрод та наводнений зразок армко-заліза (рис. 3) у 4,0 М розчині NaOH за швидкостей розгортки потенціалу 10; 25 і 50 мВ/с.

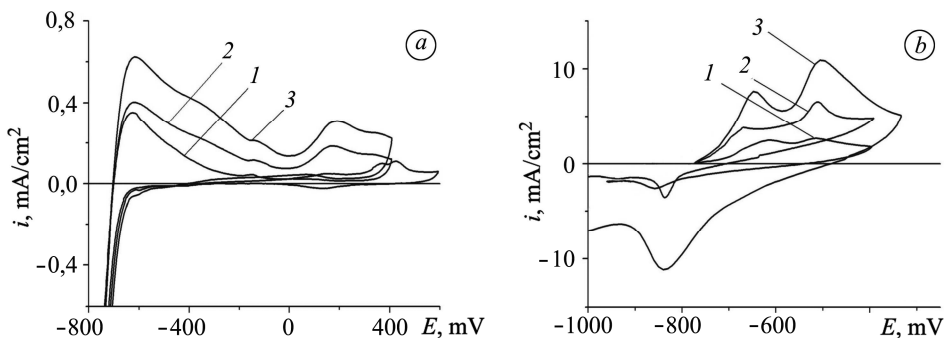


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми наводнених платини (а) та армко-заліза (б) у 4,0 М розчині NaOH за швидкостей розгортки, мВ/с: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50.

Fig. 3. Cyclic volt-ampere curves of hydrogenated platinum (а) and armco-iron (б) in 4.0 M NaOH solution for the speeds of scanning, mV/s: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50.

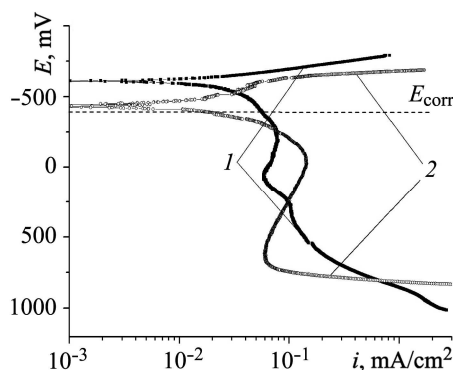
Вольтамперні криві на платині знімали від потенціалу -1500 мВ, коли водень відновлюється з утворенням адсорбованих атомів Гідрогену, які надалі можуть абсорбуватися платиною [10]. Анодне її окиснення можливе від потенціалів 200 мВ [10], тому пік при -600 мВ, найімовірніше, відповідає реакції окиснення десорбованого з металу водню. Дослідження заздалегідь наводненого армко-заліза у лужному розчині виявили потенціали піків реакції окиснення водню в межах -650...-750 мВ, які практично не відрізняються від потенціалів від'ємнішо-

го піка наводненого зразка, однак, струми піків наводненого зразка вдвічі більші. Отже, в межах $-650 \dots -750$ mV абсорбований металом водень може окиснюватись. Щоб нівелювати вплив наводнювання за катодних струмів, вольтамперні залежності знімали від потенціалу -700 mV. Тут зафіксували анодні піки, струми яких значно менші, ніж на рис. 2. Це свідчить, що анодний пік за $\sim E = -700$ mV може відповідати накладанню двох реакцій – окиснення заліза до Fe(II) і абсорбованого водню.

Зі зміною напрямку розгортки після першого анодного піка катодний зникає, а отже, не пов'язаний з відновленням сполук Fe(II) і може відповідати відновленню γ -FeOOH до Fe(OH)₂ [9]. Для встановлення впливу сульфід-іонів на електродні реакції на поверхні армко-заліза знімали анодну криву в розчині натрію сульфідіду. Потенціали корозії у 0,1 М розчині лугу та сульфідіду однакові ($\sim E = -400$ mV), але характер кривих різний (рис. 4): у розчині NaOH поляризаційна крива описує активне розчинення заліза з подальшим утворенням гідроксиду Fe(OH)₂ [1] і область пасивації аж до потенціалу виділення кисню. У розчині сульфідіду електрод пасивується швидше з меншими струмами, що свідчить про вплив сульфід-іонів. За $\sim E = 50$ mV сульфідіду трансформуються в іншу форму з гіршими захисними властивостями, що призводить до зростання анодного струму.

Рис. 4. Вольтамперні криві армко-заліза за швидкості розгортки 1 mV/s:
1 – $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,1$ М; 2 – $C_{\text{NaOH}} = 4,0$ М.

Fig. 4. Volt-ampere curves of armco-iron for the scanning speeds 1 mV/s:
1 – $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0.1$ M; 2 – $C_{\text{NaOH}} = 4.0$ M.



Щоб встановити вплив сульфідів заліза на електродні реакції, на поверхні армко-заліза сформувавши пірит FeS₂, триоліт FeS і канзит Fe₉S₈. Їх електрохімічні характеристики визначали у вільноаерованому розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl (рис. 5). За потенціалів корозії на всіх електродах протікає киснева деполяризація, швидкість якої найбільша на електроді Fe–Fe₉S₈ і найменша – на Fe. Загалом сполуки FeS, FeS₂ та Fe₉S₈ підвищують швидкість цього процесу в $\sim 2,1$; 1,5 та 3,5 рази порівняно з армко-залізом за відсутності на поверхні сульфідів (рис. 5a).

За потенціалів корозії швидкість анодних процесів на електродах Fe–FeS та Fe–FeS₂ менша в $\sim 1,3$ та 3,3 рази, ніж на армко-залізі без сульфідів, а на електроді Fe–Fe₉S₈ більша в $\sim 2,0$ рази (рис. 5b). Найнижчу перенапругу (η) виділення водню у вільноаерованому розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl виявили на армко-залізі з плівкою канзиту ($\sim \eta = 20$ mV). Через формування на їх поверхні триоліту перенапруга виділення водню практично не змінюється, а за наявності піриту зростає і становить 150 mV. Отже, швидкість виділення водню і його кількість на поверхні металу максимальна, коли в продуктах корозії канзит, який сприятиме його наводнюванню.

Загалом корозія електродів Fe–FeS та Fe–FeS₂ у вільноаерованому розчині 0,5% CH₃COOH + 5% NaCl протікає за анодного контролю зі швидкістю $\sim 0,06$ та $0,02$ mA/cm², а електродів Fe та Fe–Fe₉S₈ – за катодного та змішаного і становить $\sim 0,04$ та $0,15$ mA/cm² відповідно. За наявності на поверхні сталей сульфідів FeS

швидкість корозії армко-заліза зростає на ~40%, у присутності FeS_2 зменшується майже вдвічі, а за наявності Fe_9S_8 зростає в ~3,5 рази.

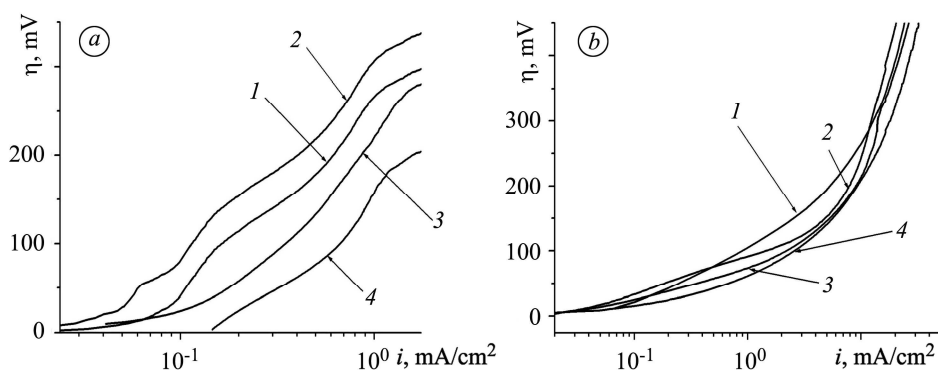


Рис. 5. Перенапряга катодних (а) та анодних (б) процесів у розчині 0,5% CH_3COOH + 5% NaCl : 1 – Fe; 2 – Fe– FeS_2 ; 3 – Fe– FeS ; 4 – Fe– Fe_9S_8 .

Fig. 5. Over-voltage of cathodic (a) and anodic (b) processes in 0.5% CH_3COOH + 5% NaCl solution: 1 – Fe; 2 – Fe– FeS_2 ; 3 – Fe– FeS ; 4 – Fe– Fe_9S_8 .

ВИСНОВКИ

Встановлено, що у 0,1 М розчині натрію сульфиду на склографітовому електроді в межах потенціалів $-1250 \dots 1250$ mV окиснення відбувається за схемою $\text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{S}_n^{2-}$ зі сповільненою хімічною реакцією, а відновлення – за реакцією розрядження полісульфід-іонів з попередньою їх адсорбцією. У розчині лугу за $\sim E = -700$ та -500 mV перетікають реакції окиснення заліза до Fe(II) та Fe(III) з подальшим утворенням гідроксидів. За наводнювання електрода за циклічної вольтамперометрії пік анодного окиснення адсорбованого водню збігається з піком окиснення армко-заліза до Fe(II). За потенціалу катодного піка $\sim E = -850$ mV сполуки Fe(III) відновлюються до Fe(II). У розчині сульфиду армко-залізо пасивується швидше і з меншими струмами, ніж у розчині лугу, а за $\sim E = 50$ mV сульфідни трансформуються в іншу форму з гіршими захисними властивостями, що призводить до зростання анодного струму. За наявності на поверхні триоліту (FeS) швидкість корозії армко-заліза зростає на ~40% ($\sim 0,04$ mA/cm²) і процес протікає за анодного контролю. Електрод Fe– FeS_2 кородує за анодного контролю з меншою майже вдвічі ($\sim 0,02$ mA/cm²) швидкістю, а за наявності канзиту Fe_9S_8 швидкість зростає в ~3,5 рази і корозія відбувається за змішаного контролю. Встановлено, що пірит (FeS_2) збільшує, канзит (Fe_9S_8) зменшує перенапрягу катодного відновлення водню на армко-залізі, а триоліт (FeS) практично її не змінює.

РЕЗЮМЕ. Методом циклической вольтамперометрии изучены окислительно-восстановительные реакции на склографите и армко-железе в сульфидных и щелочных растворах. Выявлено, что при наводороживании электрода пик анодного окисления десорбированного с металла водорода совпадает с пиком окисления армко-железа до Fe(II). Установлено, что при наличии на поверхности триолита (FeS) скорость коррозии армко-железа увеличивается на ~40%, пирита (FeS_2) и канзита (Fe_9S_8) уменьшается в ~2 раза, а канзита увеличивается в ~3,5 раза. Соединение FeS_2 увеличивает, Fe_9S_8 уменьшает перенапряжение выделения водорода на армко-железе, а FeS ее не изменяет его.

SUMMARY. Using the method of cyclic voltamperometry the redox reactions on glass-graphite and armco-iron in sulfide and alkaline solutions are studied. It is shown that under electrode hydrogenation the anode oxidation peak for desorbed hydrogen coincides with the peak of armco-iron oxidation to Fe(II). It is established that at the presence of triolite (FeS) on

the surface the corrosion rate of armco-iron increases by ~40%, at the presence of pyrite (FeS_2) and cansite (Fe_9S_8) it decreases approximately in ~2 times and for cansite increases in ~3.5 times, respectively. It is shown that FeS_2 increases an overvoltage of hydrogen release in armco-iron, Fe_9S_8 decreases it and FeS does not change it.

1. *Похмурський В. І., Мелехов Р. К., Круцян Г. М.* Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій. – К.: Наук. думка, 1995. – 262 с.
2. *Хома М. С.* Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – **46**, № 2. – С. 55–66.
(*Khoma M. S.* Problems of fracture of metals in hydrogen-sulfide media // Materials Science. – 2010. – **46**, № 2. – P. 190–200.)
3. *Радкевич О. І., Похмурський В. І.* Вплив сірководню на робоздатність матеріалів обладнання газовидобувної промисловості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – **37**, № 2. – С. 157–169.
(*Radkevych O. I. and Pokhmurs'kyi V. I.* Influence of hydrogen sulfide on serviceability of materials of gas field equipment // Materials Science. – 2001. – **37**, № 2. – P. 319–332.)
4. *Sardisco J. B. and Pitts R. E.* Corrosion of iron in an H_2S – CO_2 – H_2O -system. Composition and protectiveness of the sulphide film as a function of pH // Corrosion. – 1965. – **21**, № 11. – P. 350–354.
5. *Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H_2S Environments: NACE Standard TM-0177-90.* – Houston: Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.
6. *ГОСТ 22387.2-97.* Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. – Минск: Гос. комитет СССР по стандартам, 1997. – С. 48–52.
7. *Справочник химика / Под. ред. Б. П. Никольского.* – М.: Химия, 1965. – Т. 3. – 756 с.
8. *Стожко Н. Ю.* Модифицированные графитсодержащие электроды в инверсионной вольтамперометрии: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Екатеринбург, 2006. – 34 с.
9. *Исследование электрохимических свойств композитных электродов $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{KOH}$* / Н. Д. Кошель, Е. В. Смирнова, Н. А. Гладченко, С. В. Копач // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С. 136–137.
10. *Jaksic M., Johanansen B., and Tunold R.* Electrochemical behavior of platinum in alkaline and acid solutions of heavy and regular water // Int. J. Hydrogen Energy. – 1993. – **18**, № 10. – P. 817–837.

Одержано 30.05.2016