

*Світлана ГОЛОВЕЙ*

## **ВПЛИВ СІРКОВОДНЮ НА ПЕРЕНАПРУГУ КАТОДНИХ І АНОДНИХ РЕАКЦІЙ НА АРМКО-ЗАЛІЗІ**

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: svityliagolovey@gmail.com*

*Svitlana GOLOVEI*

## **INFLUENCE OF HYDROGEN SULFIDE OF THE OVER-VOLTAGE OF CATHODIC AND ANODIC REACTIONS ON ARMCO-IRON**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine  
5, Naukova Str., Lviv, 79060. E-mail: svityliagolovey@gmail.com*

### **ABSTRACT**

The effect of hydrogen sulfide on the speed of passage of oxidation – reduction reactions. Reported negative potentials and greater corrosion currents in solutions that contain hydrogen sulfide. Established that sulfide ions have no influence of the rate of corrosion in a solution of acetic acid. Saturation of hydrogen sulfide 5% NaCl reduces the over voltage of electrode reactions and increase corrosion currents in ~ 2 times. Hydrogen sulfide reduces the over voltage of hydrogen at low over voltage and does not affect her for over voltage  $\eta > 300$  mV in atsetatato – chloride environments.

**KEY WORDS:** *hydrogen sulfide, corrosion, armco-iron, over voltage, current of corrosion.*

### **ВСТУП**

У газо-нафтовидобувній промисловості видобувний продукт, як правило, містить сірководень, який пришвидшує загальну й локальну корозію та сприяє наводнюванню сталі [1, 2]. Це призводить до пришвидшеного руйнування дороговартісного обладнання. Згідно зі стандартом NACE TM-01-77 випробування конструкційних сталей на схильність до сульфідного розтріскування проводять у розчині: 5%-ний NaCl + 0,5%-ний CH<sub>3</sub>COOH, насичений H<sub>2</sub>S, t = 25 ± 3°C [3]. Розчини, що містять хлорид- та ацетат-іони є самі по собі корозійно активними, і за водневої деполаризації можуть сприяти водневому окрихченню металів. Сірководень інтенсифікує ці процеси.

Існує декілька гіпотез, що пояснюють вплив сірководню на пришвидшення анодного розчинення сталей та їх наводнювання внаслідок утворення на поверхні адсорбованих атомів водню [4-5]. Гіпотези Іофа та Шоусміта передбачають утворення на поверхні металу адсорбованих комплексів Fe(HS)<sub>адс</sub>, які, з одного боку, знижують енергію зв'язку його поверхневих атомів з кристалічною ґраткою, полегшуючи їх вихід у розчин, а, з іншого – сприяють утворенню та утримуванню на поверхні адсорбованих атомів Гідрогену Н<sub>адс</sub>. Механізм Ма [6], підтримуючи гіпотезу адсорбованих комплексів, враховує, що передача двох електронів є менш імовірною, ніж одного. Однак ці теорії не можуть повністю пояснити підвищений вплив сірководню на анодні процеси розчинення сталей і перенапругу виділення водню.

Метою даної роботи було встановити вплив сірководню на катодні й анодні процеси, що протікають у хлорид- та ацетат-вмісних середовищах на армко-залізі.

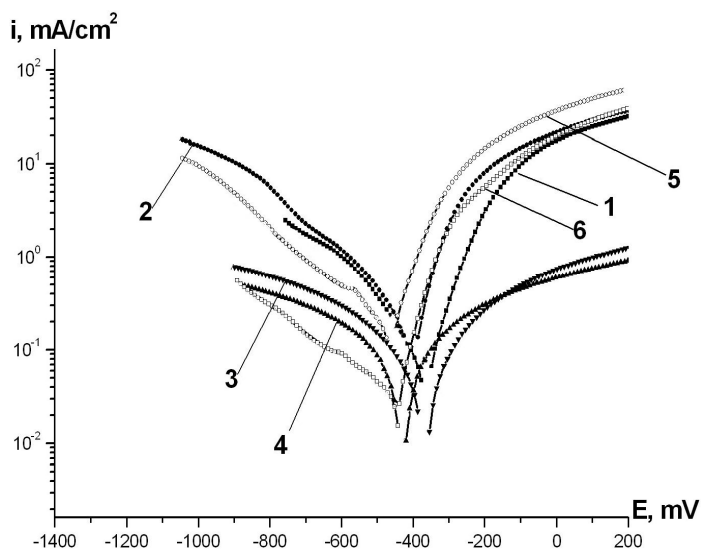
## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Корозійно-електрохімічні характеристики армко-заліза вивчали у розчинах наступного складу: **1** – 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 5%  $\text{NaCl}$  +  $\text{O}_2$ ; **2** – NACE (5%  $\text{NaCl}$  + 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (нас.)), **3** – 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $\text{H}_2\text{S}$  (нас.); **4** – 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; **5** – 5%  $\text{NaCl}$  +  $\text{H}_2\text{S}$  (нас.); **6** – 5%  $\text{NaCl}$  за швидкості розгортки  $s = 10$  мВ/с.

Використовували потенціостат ІРС-Pro з триелектродною коміркою. Циліндричні зразки запресовували у фторопластові втулки. Робочу частину зразка з втулкою зачищали на шліфувальному папері Р 1200. Площа робочої частини зразка дорівнювала  $0,79 \pm 0,01$   $\text{cm}^2$ . Електродний потенціал вимірювали відносно хлоридсрібного електрода порівняння і перераховували відносно водневого. Допоміжний електрод – платина. Поляризаційні криві знімали від стаціонарного потенціалу в катодну і анодну область. Швидкість корозії визначали, екстраполюючи лінійні ділянки поляризаційних кривих на потенціал корозії. Насичення розчинів сірководнем проводили з використанням апарату Кіппа, в який завантажували сульфід заліза та хлоридну кислоту.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Електрохімічні дослідження корозійної тривкості армко-заліза у досліджуваних середовищах (рис. 1) показали, що насичення 5%-го розчину  $\text{NaCl}$  сірководнем збільшує його швидкість корозії в  $\sim 2$  рази, при цьому швидкість катодних реакцій збільшується, а анодних зменшується за рахунок утворення сульфідної плівки. За однакових перенапруг  $\eta = 50$  мВ та  $\eta = 300$  мВ струми катодних реакцій за наявності сірководню збільшуються в  $\sim 7$  та 8 разів (рис. 2), анодних зменшуються в  $\sim 2$  та 3 рази (рис. 3) відповідно. Відтак, сірководень має більший вплив на протікання катодних реакцій. Потенціал корозії змістився у бік від'ємніших значень на  $\sim 30$  мВ, що пов'язано з наявністю сірководню та зміною кисневої деполізації на водневу. Корозія армко-заліза у розчині натрію хлориду протікає за катодного контролю, а при додаванні сірководню – за анодного.

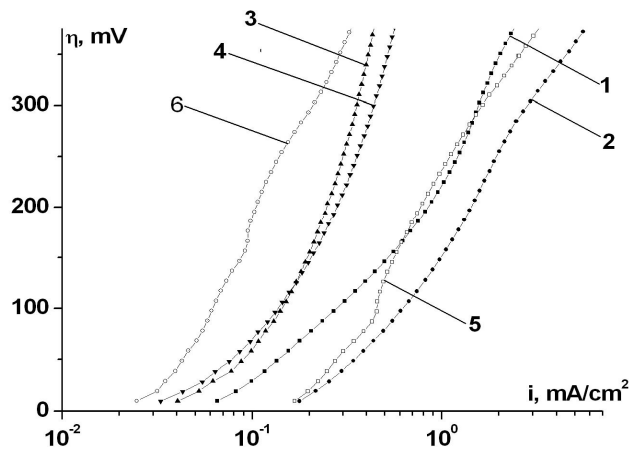


**Рис. 1.** Вольтамперні криві армко-заліза у розчинах: **1** – 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 5%  $\text{NaCl}$  +  $\text{O}_2$ ; **2** – NACE; **3** – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $\text{H}_2\text{S}$  (нас.); **4** – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; **5** – 5 %  $\text{NaCl}$  +  $\text{H}_2\text{S}$  (нас.); **6** – 5 %  $\text{NaCl}$ .

**Fig. 1.** Volt-ampere curves of armco-iron in solutions: **1** – 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 5% $\text{NaCl}$  +  $\text{O}_2$ ; **2** – NACE; **3** – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $\text{H}_2\text{S}$  (sat.); **4** – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; **5** – 5 %  $\text{NaCl}$  +  $\text{H}_2\text{S}$  (sat); **6** – 5 %  $\text{NaCl}$ .

У 0,5 %-му розчині ацетатної кислоти, рН якого є меншим порівняно з хлоридвмісним середовищем, перенапруга виділення водню є меншою, а потенціал корозії додатнішим ( $E_{\text{кор.}} = -366$  мВ), що зумовлено високою адсорбційною здатністю ацетат-іонів. Додавання сірководню до розчину ацетатної кислоти практично не впливає на швидкість корозії та перенапругу електродних реакцій (рис. 2, 3), а потенціал корозії є від'ємнішим на

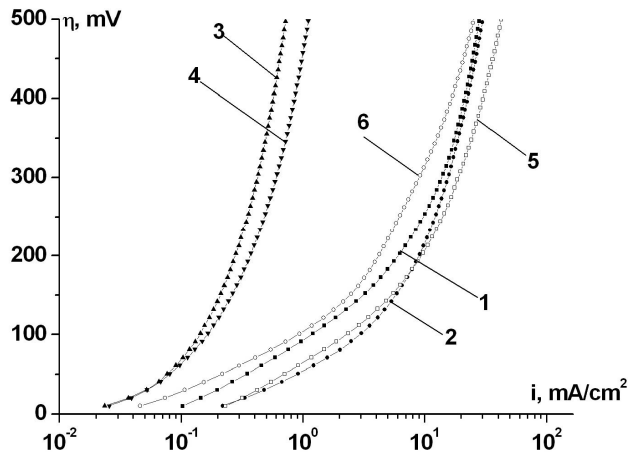
~ 90 мВ (табл.), що пов'язано, як і в попередньому випадку, зі зміною процесів відновлення кисню на відновлення водню. Корозія в обох випадках протікає за анодного контролю.



**Рис. 2.** Перенапряга катодних процесів на армко-залізі у розчинах: 1 – 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl} + \text{O}_2$ ; 2 – NACE; 3 – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}$  (нас.); 4 – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 5 – 5 %  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$  (нас); 6 – 5 %  $\text{NaCl}$ .

**Fig. 2.** Over-voltage of cathodic processes on armco-iron in solutions: 1 – 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl} + \text{O}_2$ ; 2 – NACE; 3 – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}$  (sat.); 4 – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 5 – 5 %  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$  (sat); 6 – 5 %  $\text{NaCl}$ .

У розчині 0,5 %-ий  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5$  %-ий  $\text{NaCl} + \text{O}_2$  струм корозії зменшується в ~2,3 та ~2,6 рази порівняно з 5%-им  $\text{NaCl}$  та 0,5 %-ою  $\text{CH}_3\text{COOH}$  відповідно. Потенціал корозії  $E_{\text{кор}} = -376$  мВ є додатнішим, ніж у 5% -му  $\text{NaCl}$  та від'ємнішим, ніж 0,5 %-ої  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . За однакових перенапруг  $\eta = 50$  мВ та  $\eta = 300$  мВ ефективність катодних процесів більша у ~7 і ~4 рази порівняно з розчином натрій хлориду та ацетатної кислоти відповідно. За таких самих перенапруг струми анодних реакції порівняно з 5 % розчином  $\text{NaCl}$  є більшими в ~ 1,5 рази та в ~ 23 рази порівняно з розчином  $\text{CH}_3\text{COOH}$  концентрацією 0,5 %. Корозія протікає за анодного контролю. Відтак, спільна дія хлорид- та ацетат-іонів зменшує перенапрягу виділення водню, що можна пов'язати з їх конкурентною адсорбцією.



**Рис. 3.** Перенапряга анодних процесів на армко-залізі у розчинах: 1 – 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl} + \text{O}_2$ ; 2 – NACE; 3 – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}$  (нас.); 4 – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 5 – 5 %  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$  (нас); 6 – 5 %  $\text{NaCl}$ .

**Fig. 3.** Over-voltage of anodic processes on armco-iron in solutions: 1 – 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\% \text{NaCl} + \text{O}_2$ ; 2 – NACE; 3 – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}$  (sat.); 4 – 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 5 – 5 %  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$  (sat); 6 – 5 %  $\text{NaCl}$ .

За сумісної дії ацетат-, сульфід- та хлорид-іонів (розчин NACE) струми корозії значно збільшуються ( $i_{\text{кор}} = 0,17$   $\text{mA/cm}^2$ ): порівняно з розчином 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH} + 5$  %  $\text{NaCl} + \text{O}_2$  у ~ 3 рази, 5%  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$  (нас.) у ~ 4 рази та в ~ 6 разів порівняно з 5%  $\text{NaCl}$ , 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}$  (нас.). За малих значень перенапруги  $\eta = 50$  мВ струми катодних

реакцій у розчині NACE є таким ж, як і у розчині натрію хлориду, насиченого сірководнем, та у ~ 4 рази більшими проти розчину 0,5 % CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S (нас.). В області великих перенапруг  $\eta = 300$  мВ ці струми є у ~ 2 та ~ 4 рази більшими, ніж у розчинах 5 % NaCl + H<sub>2</sub>S (нас.) та 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S (нас.) відповідно. Струми анодних реакцій у розчині NACE за перенапруг  $\eta = 50$  мВ і  $\eta = 300$  мВ становлять відповідно 0,94 та 16 мА/см<sup>2</sup>. Потенціал корозії в цьому розчині є найбільш від'ємним, а корозія протікає за анодного контролю.

**Таблиця. Потенціали ( $E_{кор}$ ) та струми корозії ( $i_{кор}$ ) армко-заліза у різних середовищах**  
**Table. Potentials ( $E_{kor}$ ) and corrosion of currents ( $i_{kor}$ ) of armco-iron in the various environments**

Розчин	рН	Швидкість корозії, мА/см <sup>2</sup>	Потенціал корозії, mV
		$i_{кор} \cdot 10^3$	$E_{кор}$
5 % NaCl	7,0	27	-442
5 % NaCl + H <sub>2</sub> S	4,0	47	-475
0,5 % CH <sub>3</sub> COOH	3,0	24	-366
0,5 % CH <sub>3</sub> COOH + H <sub>2</sub> S	2,9	27	-453
0,5 % CH <sub>3</sub> COOH + 5 % NaCl + O <sub>2</sub>	2,7	63	-376
NACE	2,9	170	-535

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що наявність сірководню у хлоридно-сульфідних розчинах полегшує катодні процеси. Потенціали корозії в середовищах з H<sub>2</sub>S є від'ємнішими, ніж за його відсутності. Це пов'язано, в основному, зі зміною природи катодних процесів: кисневої деполаризації на водневу.

Найменшу перенапругу катодного відновлення водню та найбільші струми корозії зафіксовано у розчині NACE, причому сірководень має більший вплив на анодні процеси в областях потенціалу корозії. У хлоридвмісних середовищах сірководень збільшує перенапругу і катодних, і анодних реакцій та струми корозії. Насичення сірководнем розчину ацетатної кислоти практично не впливає на перенапругу катодних та анодних реакцій. Додавання хлорид-іонів до ацетатних розчинів зменшує перенапругу окисно-відновних процесів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Похмурський В.І. Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій / Похмурський В.І., Мелехов Р.К., Круцан Г.М. – Київ: Наук. думка, 1995. – 262 с.
2. Вплив вмісту сірки в металі шва трубних сталей на їх схильність до сульфідного розтріскування / В. М. Ткач, В. С. Бендер, Р. К. Мелехов [та ін.] // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1992. – № 6. – С. 51-56.
3. Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments: NACE Standard TM-0177-90. – Houston: Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.
4. Иофа З.А. О механизме ускоряющего действия сероводорода на реакцию разряда ионов водорода на железе / З.А. Иофа // Защита металлов. – 1974. – № 1. – С. 17-21.
5. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs During the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen-Sulfide at 21-Degrees-C / D.W. Shoosmith, P. Taylor, M.G. Bailey, D.G. Owen // J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – P. 1007-1015.
6. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different condition / H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao and L. Niu // Corros. Sci. – 2000. – 10, Vol. 42. – P. 1669-1683.