

УДК 620.193

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

© Н.В. Шель, А.С. Вerveкин, Е.Ю. Шель

Shel N.V., Vervekin A.S., Shel E.Y. Equilibrium in the $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. The influence of SO_2 concentration in the gaseous phase on the composition and pH of contacting aqueous medium in the conditions of atmospheric corrosion. A method is proposed to calculate the equilibrium concentration of SO_2 in the gaseous phase, pH and the concentrations of H_2SO_3 , HSO_3^- and SO_3^{2-} in the aqueous one as the initial concentration of SO_2 in the gaseous phase. It is shown that pH of the aqueous solution can be changed by 3–4 units under SO_2 concentration in the contraction gaseous phase equal to 0,005–10 vol.% and the equilibrium concentrations of the sulphur-containing species are connected to the inequality: $C_{\text{HSO}_3^-} \gg C_{\text{H}_2\text{SO}_3} \gg C_{\text{SO}_3^{2-}}$. The main sulphur-containing particle in the aqueous phase (phase film of moisture) is HSO_3^- , which should be taken into account simultaneously with a low value of pH (2...5) under metal corrosion in the atmospheric conditions.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно [1, 2], оксид серы (IV) является эффективным стимулятором атмосферной коррозии железа и стали. Однако его активирующее действие наблюдается при достижении некоторой критической величины относительной влажности воздуха $H_{\text{крит}}$, составляющей обычно 70 % [2]. Причем указывается на наличие двух величин $H_{\text{крит}}$, определяемых по перегибам на зависимости «скорость коррозии – H ». Первый перегиб соответствует величине H порядка 70 %, но, согласно [2], достаточно резкое изменение поведения железа обнаруживается уже при $H \sim 60$ %. Второй – отвечает $H = 80$ % (исходная концентрация SO_2 составляет 10^{-2} об.%).

Возрастание скорости коррозии железа наблюдается и как эффект последствия SO_2 , когда оксид серы (IV) отсутствует в агрессивной атмосфере, но поверхность металла предварительно подверглась его воздействию [2]. Исследования [2, 3] проводились при исходной объемной концентрации SO_2 в атмосфере – 0,01...10 об.%. Вообще следует отметить, что, согласно [4–7], концентрация SO_2 в атмосферном воздухе может находиться в пределах от 3 до 160 мкг/м³. В условиях атмосферной коррозии при наличии на поверхности металла фазовой пленки, в периоды, когда $C_{\text{SO}_2} > 15$ мкг/м³, коэффициент, характеризующий влияние SO_2 на скорость коррозии, является функцией температуры

$$B_{\Phi}(\text{SO}_2) = B_{\Phi}(\text{SO}_2)_{t=0} + \gamma t,$$

$B_{\Phi}(\text{SO}_2)_{t=0}$ – соответствующая величина при 0 °C, γ – температурный коэффициент: $(\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{г}^{-1}) : (\text{мг} \text{SO}_2 \cdot \text{м}^{-3})$.

Удельная адсорбция SO_2 подчиняется уравнению, соответствующему модифицированной изотерме Ленгмюра [7]

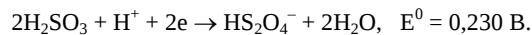
$$\Gamma = \frac{K_1 C_{\text{SO}_2}}{1 + K_2 C_{\text{SO}_2}}.$$

Согласно [8], влияние концентрации SO_2 на скорость коррозии (K) углеродистой стали описывается уравнением:

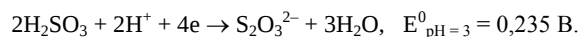
$$K = M \cdot \tau^{k_1} C_{\text{SO}_2}^{k_2}, \quad (1)$$

где M , k_1 и k_2 – коэффициенты, τ – продолжительность увлажнения поверхности металла (месяц). Коэффициент корреляции уравнения (1) более 0,8 [8].

По данным [9], SO_2 является эффективным катодным деполаризатором, в силу чего в его присутствии существенно возрастает скорость катодной реакции при коррозии стали, а эффект ускорения увеличивается с ростом C_{SO_2} (10^{-2} – 10 об.% SO_2). По [1], катодная реакция с участием серосодержащих частиц протекает по уравнению:



Согласно [3], реализуется процесс



Одновременно в результате разрушения защитных поверхностных пленок ускоряется и реакция ионизации стали [1].

Вместе с тем, следует отметить, что при растворении SO_2 в фазовой пленке влаги возникает целый ряд дополнительных эффектов, которые зачастую не учитываются при интерпретации экспериментальных данных.

– в замкнутом объеме, в котором обычно проводятся поляризационные измерения, исходная и равновесная концентрации SO_2 не равны. Причем с уменьшением отношения $V_i/V_{\text{ж}}$ (V_i – соответственно объемы газо-

вой и жидкой фаз) C_{SO_2} , быстро снижается, приводя к неравенству $C_{\text{SO}_2}^{\text{равн}} \ll C_{\text{SO}_2}^{\text{исх}}$. Таким образом, в каждом конкретном случае должны учитываться величины равновесных концентраций SO_2 в газовой фазе и серу-содержащих частиц – в растворе;
– в жидкой фазе протекает взаимодействие



причем отношение $C_{\text{SO}_2}^{\text{равн}} / C_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{\text{равн}}$ в растворе равно 20 [10];

– с учетом электролитической диссоциации H_2SO_3 имеет место реакция



Кажущаяся константа кислотности молекулярной формы сернистой кислоты K_a^I по [11], равна $1,7 \cdot 10^{-2}$. Однако с учетом неполноты взаимодействия (2), истинная величина K_a^I сернистой кислоты составляет $3,47 \cdot 10^{-1}$ [12]. Последующая электролитическая диссоциация анионной кислоты



протекает с константой кислотности K_a^{II} , равной $6,2 \cdot 10^{-8}$ [11]. Так как отношение K_a^I / K_a^{II} больше $5,5 \cdot 10^8$, то процессом (4) можно пренебречь.

Таким образом, с изменением отношения $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ меняются не только концентрации H_2SO_3 и HSO_3^- и их соотношение, но и pH раствора. Причем изменение водородного показателя среды может составить несколько единиц. В связи с этим при интерпретации экспериментальных данных по влиянию исходной C_{SO_2} в газовой фазе на коррозионное поведение металлов необходимо учитывать величины $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$, $C_{\text{HSO}_3^-}$, pH растворов (фазовой пленки влаги). В то же время для натуральных условий атмосферной коррозии в присутствии оксида серы (IV) из самых общих соображений $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}} \rightarrow \infty$ и в газовой фазе $C_{\text{SO}_2, \text{исх}} = C_{\text{SO}_2, \text{равн}}$. В замкнутом объеме при соизмеримых величинах $V_{\text{г}}$ и $V_{\text{ж}}$ подобное равенство нарушается.

В связи с изложенным, целью настоящей работы явился расчет всех указанных параметров системы: $C_{\text{SO}_2, \text{равн}}$ в газовой фазе, равновесной концентрации сернистой кислоты, гидросульфит- и сульфит ионов, pH жидкой фазы, как функции $C_{\text{SO}_2, \text{исх}}$ в газовой фазе и величины $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Равновесные концентрации серусодержащих частиц рассчитывали с учетом растворимости оксида серы (IV) в воде при 20 °C и $p_{\text{SO}_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па, составляющей 1,76 моль/л [11], материального баланса по сере, принципа электронейтральности, молярного объема газа 24 л/моль и количества вещества газа в 1 м³ при этих условиях, равного 41 моль. Последняя вели-

чина следует из расчета по уравнению $PV = nRT$. Для рассматриваемых условий с учетом такого подхода можно записать:

$$C_{\text{SO}_2, \text{общ}} = C_{\text{SO}_2, \text{газ}} + C_{\text{H}_2\text{SO}_3} + C_{\text{HSO}_3^-}^{\text{равн}} + C_{\text{SO}_3^{2-}}^{\text{равн}} \quad (5)$$

С использованием указанных ранее констант имеем:

$$C_{\text{SO}_2, \text{общ}} = \varphi(\text{SO}_2) \cdot V_{\text{г}} / 2400 + 1,76 \varphi(\text{SO}_2)_{\text{ж}} V_{\text{ж}} / 100 (1 + K_a^I [\text{H}^+] + K_a^I K_a^{II} [\text{H}^+]^2) \quad (6)$$

$\varphi(\text{SO}_2)$ – объемный процент SO_2 в газовой фазе, 2400 – коэффициент перевода с учетом $V_m = 24$ л/моль.

$$M_{\text{SO}_2}, \text{ моль/л} = C_{\text{SO}_2, \text{ж}}, \text{ моль/л} \cdot V_{\text{ж}}, \text{ м}$$

$$M_{\text{SO}_2, \text{гмоль}} = C_{\text{SO}_2, \text{г, моль/л}} \cdot V_{\text{г}}. \text{ Откуда следует:}$$

$$\varphi(\text{SO}_2)_{\text{общ}} = \varphi(\text{SO}_2)_{\text{г}} \times (1 + 42,24 \cdot V_{\text{ж}} / V_{\text{г}} (1 + K_a^I / [\text{H}^+] + K_a^I \cdot K_a^{II} / [\text{H}^+]^2))$$

Из принципа электронейтральности получаем уравнение:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}],$$

которое легко преобразуется

$$[\text{H}^+] - K_w / [\text{H}^+] - C_{\text{H}_2\text{SO}_3} \cdot K_a^I / [\text{H}^+] (1 + 2K_a^{II} / [\text{H}^+]) = 0$$

и позволяет оценить величину pH жидкой фазы в условиях равновесия.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Как и следовало ожидать, pH раствора, находящегося в равновесии с газовой фазой, содержащей SO_2 при постоянной исходной концентрации оксида серы (IV) в области сравнительно малых C_{SO_2} (закрытые системы), снижается по мере возрастания отношения $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ (рис. 1а). С повышением соотношения $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ от 1,5 до 80 ΔpH равно 1,9 ($C_{\text{SO}_2, \text{исх}} = 5 \cdot 10^{-2}$ об.%) – 1,7 ($C_{\text{SO}_2, \text{исх}} = 5 \cdot 10^{-3}$ об.%). На кривых рис. 1а можно выделить три участка со значительным различием величин $d\text{pH}/d(V_{\text{г}}/V_{\text{ж}})$. В области АБ эта величина составляет 0,1, тогда как в интервале ВГ снижается до, примерно, 0,0082. Между ними находится промежуточный участок БВ с величиной $d\text{pH}/d(V_{\text{г}}/V_{\text{ж}})$ большей таковой для участка ВГ, но существенно меньшего, чем в случае АБ (рис. 1а). Независимость pH жидкой фазы от состояния объемов фаз достигается при $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$, равном 10^3 (таблица 1).

Для больших $C_{\text{SO}_2, \text{исх}}$, которые могут иметь место в закрытых производственных помещениях, куда нет доступа человека, но возможно развитие коррозионных процессов, соответствующие зависимости приведены на рис. 1б. Таким образом, величина pH фазовой пленки, образующейся в открытой атмосфере, в которой действительно условие $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}} \approx 10^3$ и более, не является

функцией этого соотношения. В случае $V_r/V_{ж} \ll 10^3$ необходимо учитывать изменение pH фазовой пленки или объема раствора электролита, в котором проводятся электрохимические, либо иные измерения.

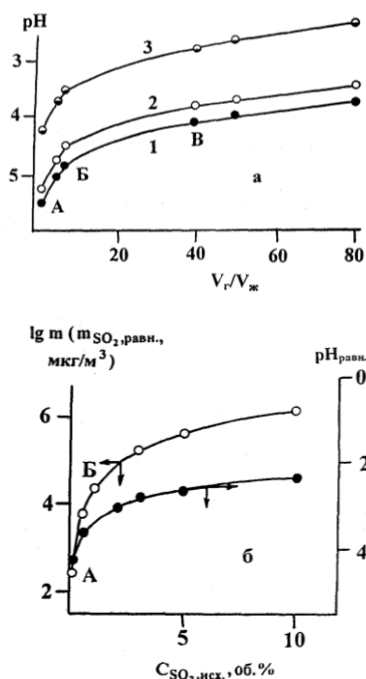


Рис. 1. Зависимость $V_r/V_{ж}$ и $C_{SO_2, \text{исх}}$ в газовой фазе (а) и $C_{SO_2, \text{равн}}$ и pH от $C_{SO_2, \text{исх}}$ (б) при 20 °С и суммарном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. а. $C_{SO_2, \text{исх}}, \text{об.}\%$: 1 – $5 \cdot 10^{-3}$; 2 – 10^{-2} ; 3 – $5 \cdot 10^{-2}$. б. См. обозначения на кривых

Таблица 1

Зависимость pH жидкой фазы (фазовой пленки) от концентрации SO_2 в воздухе

$C_{SO_2, \text{исх}}, \text{об.}\%$	pH при $V_r/V_{ж}$			
	73	180	9100	91000
$5 \cdot 10^{-3}$	3,8	3,5	2,9	2,9
$1 \cdot 10^{-2}$	3,5	3,2	2,8	2,8
$5 \cdot 10^{-2}$	2,9	2,7	2,4	2,4
10^{-1}	2,7	2,4	2,3	2,3
$5 \cdot 10^{-1}$	2,1	2,0	1,9	1,9
1	2,0	1,9	1,8	1,8
3	1,7	1,6	1,5	1,5
5	1,6	1,5	1,4	1,4
10	1,4	1,3	1,3	1,3

* $V_r/V_{ж} = 180$.

Для больших исходных концентраций SO_2 в газовой фазе (0,1–10 об.%) pH растворов изменяется на 1,7 единицы (рис. 1б), что, несомненно, может сказаться на кинетике парциальных электродных реакций.

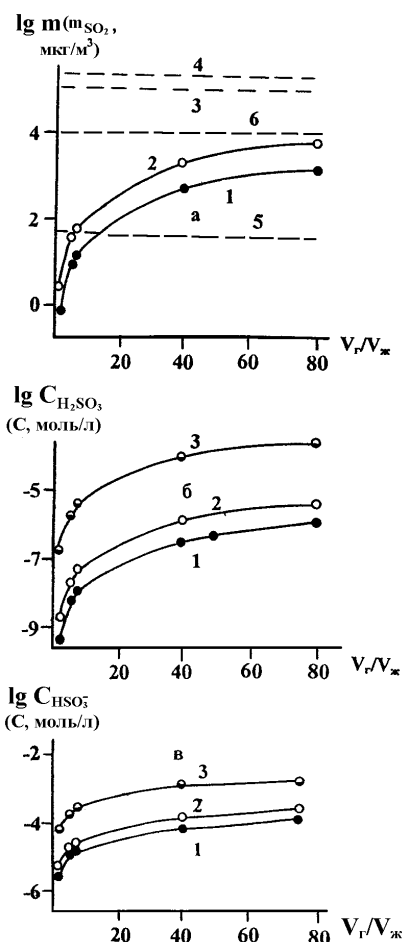


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации SO_2 в газовой фазе (а), $C_{H_2SO_3, \text{равн}}$ (б) и $C_{HSO_3^-, \text{равн}}$ (в) от величины $V_r/V_{ж}$. а. $C_{SO_2, \text{исх}}, \text{об.}\%$: 1 и 3 – $5 \cdot 10^{-3}$; 2 и 4 – 10^{-2} ; 3 и 4 – $C_{SO_2, \text{исх}} = C_{SO_2, \text{равн}}$; 5 – ПДК_{с.с.}; 6 – ПДК_{р.з.}. б. $C_{SO_2, \text{исх}}, \text{об.}\%$: 1 – $5 \cdot 10^{-3}$; 2 – 10^{-2} ; 3 – $5 \cdot 10^{-2}$. в. $C_{SO_2, \text{исх}}, \text{об.}\%$: 1 – $5 \cdot 10^{-3}$; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} . Температура – 20 °С, суммарное давление $1,013 \cdot 10^5$ Па

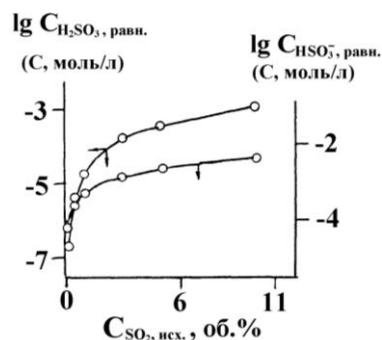


Рис. 3. Зависимость $C_{H_2SO_3, \text{равн}}$ и $C_{HSO_3^-, \text{равн}}$ от $C_{SO_2, \text{исх}}$ в газовой фазе $V_r/V_{ж} = 1,4$. Остальное см. подписи к рис. 1

Одновременно с $C_{SO_2, \text{исх}}$ значительно меняется равновесная концентрация SO_2 в газовой фазе, причем наибольшая величина $d \lg m_{SO_2, \text{равн}}^{\text{газ}} / dC_{SO_2, \text{исх}}$ характер-

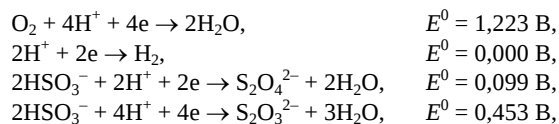
на для области сравнительно малых $C_{\text{SO}_2, \text{исх}}$ (участок АБ, рис.1б). (m – концентрация $C_{\text{SO}_2, \text{равн}}$ в мкг/л, которая обычно используется в литературе [4–7]). В интервале 0,1–10 об.% $\Delta \lg m_{\text{SO}_2, \text{равн}}$ составляет 3,5 единицы, т. е. равновесная C_{SO_2} меняется более чем в $3 \cdot 10^3$ раза.

Представляло интерес сопоставить $C_{\text{SO}_2, \text{равн}}$ в газовой фазе при различном отношении $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ с предельно-допустимой концентрацией SO_2 среднесуточной (ПДК_{с.с.}) и рабочей зоны (ПДК_{р.з.}). Первая составляет $5 \cdot 10^{-2}$ мг/м³, вторая – 10 мг/м³ [13]. ПДК_{с.с.} достигается при $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$, равном, примерно, $5(C_{\text{SO}_2, \text{исх}} - 10^{-2} \text{ об.}\%)$ – $15(C_{\text{SO}_2, \text{исх}} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ об.}\%)$, ПДК_{р.з.} – остается больше $C_{\text{SO}_2, \text{равн}}$ даже при соотношении объемов газовой и жидкой фаз, равном 80 (рис. 2а). И это, несмотря на то, что $C_{\text{SO}_2, \text{исх}}$ в том и другом случае выше предельно-допустимой величины рабочей зоны на порядок и более.

Естественно, что отношение $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ влияет и на равновесную концентрацию молекулярной формы кислот (H_2SO_3) в фазовой пленке (рис. 2б). Причем в интервале $C_{\text{SO}_2, \text{исх}}$, равной ($5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$) об.% $\lg C_{\text{SO}_2, \text{равн}}$ может измениться на три и более единицы, т. е. собственно $C_{\text{SO}_2, \text{равн}}$ в 10^3 и более раз.

Существенно зависит от отношения $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ и концентрация гидросульфит-иона (рис. 2в), которая в том же концентрационном интервале $C_{\text{SO}_2, \text{исх}}$ изменяется на (1,5–2,5) единицы $\lg C_{\text{HSO}_3^-}$, т. е. в 32–320 раз, и превышает $C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$, примерно, в 32–100 раз. Если учесть, что $C_{\text{SO}_3^{2-}, \text{равн}}$ практически не зависит от отношения объемов газовой и жидкой фаз и колеблется в исследуемом интервале величин $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ от 1,4 до 10^4 в пределах $(5,9-6,2) \cdot 10^{-8}$ моль/л, что соответствует $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ об.% $C_{\text{SO}_2, \text{исх}}$, то анионная кислота HSO_3^- , видимо, является наиболее действенной коррозионно-активной серосодержащей частицей.

В области высоких исходных концентраций SO_2 (зарытые системы) картина остается прежней. При возрастании $C_{\text{SO}_2, \text{исх}}$ на два порядка $\lg C_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{равн}}$ увеличивается более, чем на 4 единицы (рис. 3) и $\lg C_{\text{HSO}_3^-, \text{равн}}$ – примерно, на 2 единицы логарифма, а отношение $C_{\text{HSO}_3^-, \text{равн}} / C_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{равн}}$ колеблется в пределах 100–5,6. Таким образом, анионная кислота HSO_3^- и в этом случае остается преобладающей серосодержащей частицей, хотя последнее отношение и снижается с ростом $C_{\text{SO}_2, \text{исх}}$ в газовой фазе. Однако для выяснения катодного процесса, который может протекать по параллельным реакциям [14]:



необходимо исследование скоростей катодной и анодной парциальных электродных реакций на исследуемом электроде в интервале pH от 2 до 5 в соответствующих растворах, не содержащих молекулярных и анионных кислородных кислот серы.

И, наконец, сделаем еще одно замечание, касающееся экологической чистоты исследуемых сред. Для улучшения социально-экологического климата на рабочих местах, связанных с наличием SO_2 в газовой фазе (атмосферный воздух), на подобных производственных участках целесообразно сооружать емкости с водой необходимого объема (фонтаны), что позволит существенно улучшить экологическую обстановку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толмачев Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
2. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 372 с.
3. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Наука, 1985. 277 с.
4. Михайловский Ю.Н., Агафонов В.В., Санько В.А. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 5. С. 515–522.
5. Стрекалов П., Кноткова Д., Спанили Я. и др. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 1. С. 20–28.
6. Бартонь К., Кноткова Д., Стрекалов П. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 408–415.
7. Михайловский Ю.Н., Стрекалов П.В., Агафонов В.В. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 4. С. 396–413.
8. Бартонь К., Черны М. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 4. С. 387–395.
9. Розенфельд И.Л., Луконина Т.И. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 111. № 1. С. 136–139.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. 329 с.
11. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 392 с.
12. Шель Н.В., Орехова Н.В. // Коррозия: материалы, защита. 2003. № 3. С. 33–36.
13. Вигдорович В.И., Вязовова Е.И. // Вестн. Тамб. гос. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. 2004. Т. 9. № 3. С. 367–372.
14. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.

Поступила в редакцию 23 декабря 2004 г.