

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ ИЗ ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ HCl

© М.В. Матвеева

Ключевые слова: сталь; водород; разряд; рекомбинация; мембрана; диффузия; скорость; катодная поляризация; этанол.

Исследовано влияние катодной поляризации входной стороны стальной мембраны (ВСМ) и концентрации HCl ($0,99-10^{-2}$ моль/л) на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его диффузии через сталь (ρ) в солянокислых этанольных растворах с постоянной ионной силой, равной 1. Показано, что ρ снижается со сдвигом потенциала поляризационной стороны мембраны в отрицательную сторону и увеличивается с уменьшением S_{HCl} . Результаты интерпретированы с учетом степени заполнения поверхности двумя формами адсорбированного водорода: надповерхностной $H_{адс}^r$ и подповерхностной $H_{адс}^s$.

ВВЕДЕНИЕ

Возникающая при диффузионных процессах, протекающих в кислых жидких и газовых средах, опасность адсорбции водорода в атомарной форме приповерхностными слоями металла губительно сказывается на его прочностных характеристиках, ведет к появлению механических напряжений и трещин в поверхностном слое и, в конечном счете, преждевременному разрушению металлоизделий.

С теоретической и практической точки зрения важным является интерпретация влияния заряда поверхности металла, изменение которого определяется внешней катодной и анодной поляризацией, на кинетику реакции выделения водорода (РВВ) и диффузию водорода через стальную мембрану. В связи с этим в данной работе изучены закономерности твердофазной диффузии водорода через стальную (Ст3) мембрану при катодной поляризации ее входной стороны из растворов системы $C_2H_5OH - H_2O - HCl$ (с постоянной ионной силой, равной 1) в присутствии и отсутствии KCNS как стимулятора наводороживания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Этанол обезвоживали посредством длительного кипячения над свежепрокаленным при $600\text{ }^\circ\text{C}$ оксидом кальция с последующей фракционной перегонкой при атмосферном давлении. Остаточное содержание воды в спирте (0,15–0,7 мас.%) определяли с помощью газожидкостной хроматографии в изотермических условиях. Смешанные водно-этанольные растворители получали добавлением к осушенному этанолу рассчитанного количества бидистиллята.

Рабочие растворы состава $x\text{ M HCl} + (1-x)\text{ M LiCl} + y\text{ mM KCNS}$ (где $x = 0,10\dots 0,99$ моль/л, $y = 0,5\dots 10,0$ ммоль/л) готовили насыщением смешанных водно-этанольных растворителей сухим хлороводородом. Концентрацию HCl фиксировали титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина. В рабочие раство-

ры для получения постоянной ионной силы, равной 1, добавлялось рассчитанное количество хлорида лития, высушенного при $105 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве стимулятора наводороживания использован роданид калия квалификации «х.ч.».

Скорость массопереноса водорода (i_H) через вертикально расположенную стальную (Ст3) мембрану толщиной 300 мкм и площадью $3,63\text{ cm}^2$ определяли по методике [1] в электрохимической двухкамерной ячейке типа Деванатхана, изготовленной из стекла «Пирекс». Продолжительность единичного эксперимента составляла 2 часа. Исследования проводились при катодной ($\Delta E_k = E_{кор} - E_k$) поляризации входной стороны стальной мембраны. E_k – фиксированная величина, соответственно, катодного и анодного потенциала поляризуемой стороны стальной мембраны, поддерживаемая постоянной на протяжении всего эксперимента. Поляризацию стальной мембраны проводили в потенциостатическом режиме при помощи потенциостата П-5827М. Потенциалы фиксировались относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитаны на н.в.ш. Среднюю силу тока (i_k) при заданном потенциале определяли кулонометрически, что позволило оценить величину $\rho = i_H/i_k$, представляющую собой долю адсорбированного водорода, диффундирующего в металл, от общего количества $H_{адс}$, посаженного на металлическую поверхность в результате протекания РВВ.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 по методике малых выборок [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В этанольных растворах с исходной концентрацией воды 0,45 мас.% и составом электролита 0,99 M HCl + 0,01 M LiCl величина скорости катодной реакции выделения водорода систематически увеличивается

с ростом E_k (рис. 1, кривая 1). Однако зависимость потока диффузии водорода i_H через стальную мембрану от E_k носит иной характер. Вначале также наблюдается рост i_H , но далее эта величина не зависит от E_k (рис. 1, кривая 2). При уменьшении $C_{H^{+}_{solv}}$ в 10 раз связь i_k с E_k качественно остается прежней (рис. 1, кривая 3). Кривая, характеризующая $i_H = f(E_k)$, носит более сложный вид. На ней наблюдается плоский максимум, затем i_H перестает зависеть от E_k (рис. 1, кривая 4).

Дополнительно изучена связь величины ρ , представляющей отношение i_H/i_k (где i_k усредненная из кулонометрических измерений скорость РВВ за период двухчасовой поляризации) с E_k . Величина ρ систематически уменьшается с ростом E_k (рис. 2а, кривая 1 и 2).

При дальнейшем снижении $C_{H^{+}_{solv}}$ на порядок связь i_k с E_k качественно остается прежней (рис. 1, кривая 5). Функция $i_H = f(E_k)$ вновь проходит через сравнительно протяженный плоский максимум, а ее нисходящий участок сменяется областью независимости i_H от E_k . По существу, кривые 4 и 6 рис. 1 идентичны. Некоторое отличие наблюдается лишь на зависимости ρ от E_k , которая проходит через максимум, а нисходящий участок этой кривой также переходит в область, где ρ практически не зависит от E_k (рис. 2а, кривая 3). Кроме того, величина ρ как функция E_k заметно увеличивается при снижении концентрации ионов водорода в растворе ($\Delta E_k = \text{const}$), приближаясь к $\rho_{\text{max}} \approx 1$ при $C_{H^{+}} = 0,01$ моль/л (рис. 2а).

Следует отметить, что величина ρ представляет многоаспектный и практический интерес. В процессах, связанных с наводороживанием металлов и сплавов, рост ρ указывает на стимулирование абсорбции ими водорода и в итоге на нарастание водородной хрупкости. Ингибиторы, снижающие скорость РВВ, но одновременно повышающие ρ , становятся часто неприемлемыми. Такие варианты коррозионного поражения возможны в нефтегазовой промышленности или при транспортировке нефтепродуктов, где порывы нефтепроводов – серьезный бич сложившихся технологий.

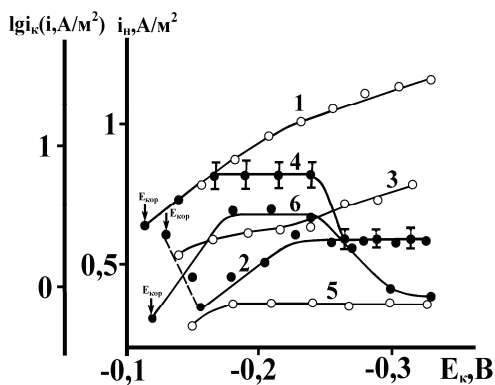


Рис. 1. Влияние катодного потенциала входной стороны стальной мембраны на скорость РВВ (1, 3, 5), и поток диффузии водорода через нее (2, 4, 6) из этанольных растворов с составом электролита x М HCl + (1 - x) М LiCl. $C_{H_2O}^{\text{исх}} = 0,45$ мас.%. x , моль/л: 1, 2 – 0,99; 3, 4 – 0,1; 5, 6 – 0,01. Воздушная атмосфера, комнатная температура

Однако в условиях возрастающего значения водородной энергетики и ее важнейшей составляющей – получение газообразного водорода (речь идет об аккумуляровании водорода твердой фазой) система с $\rho \rightarrow 1$ представляется наиболее благоприятной. Таким образом, независимо от той или иной ситуации принципиально важно изучение характера воздействия факторов, влияющих на величину ρ .

С ростом концентрации воды в смешанном растворителе до 5,2 мас.% происходит практически полная пересольватация протонов, а поверхность стали находится в условиях смешанной сольватации ($H_2O_{\text{адс}}$, $C_2H_5OH_{\text{адс}}$) [3, 4]. Однако оба эти фактора практически не сказываются на качественной картине, характеризующей закономерности РВВ и диффузии водорода через мембрану (рис. 2б и 3), хотя количественные изменения имеют место. Так, с ростом E_k снижение $C_{H^{+}}$ обуславливает уменьшение i_H , но в том и другом случае i_H после большего или меньшего возрастания переходит в область независимости i_H от E_k (рис. 3, кривая 2 и 4). Одновременно снижение $C_{H^{+}}$ вызывает существенный рост ρ (рис. 2б, кривые 1 и 2).

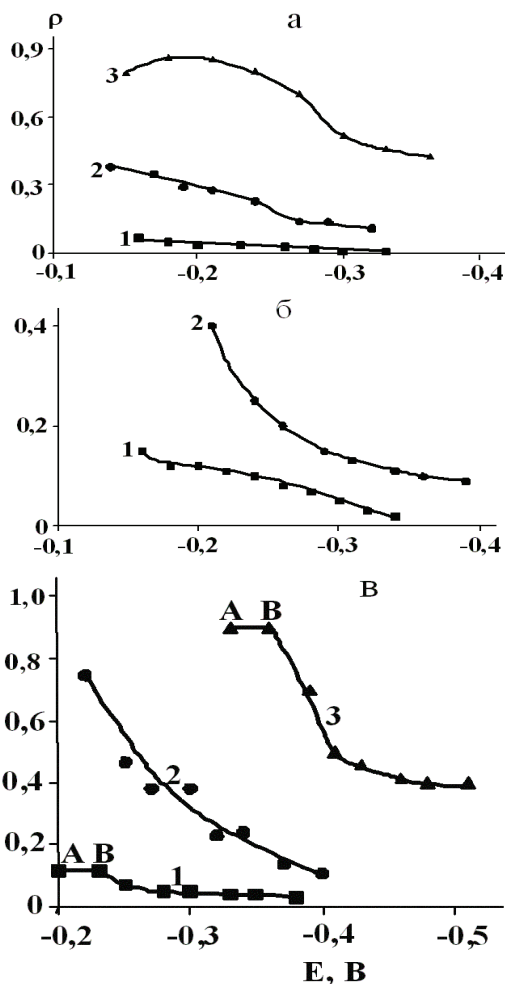


Рис. 2. Связь величины ρ с потенциалом входной стороны стальной мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией HCl в этанольных растворах с содержанием воды, мас.%. а – 0,45; б – 5,20; в – 18,00. Состав электролита: x М HCl + (1 - x) М LiCl. x , М: 1 – 0,99; 2 – 0,10; 3 – 0,01. Комнатная температура, атмосфера – воздух

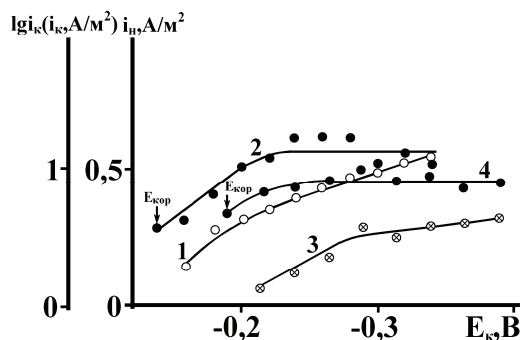


Рис. 3. Влияние катодного потенциала входной стороны стальной мембраны на скорость РВВ (1, 3) и поток диффузии водорода через нее (2, 4) из этанольных растворов с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl. $C_{H_2O}^{исх} = 5,2$ мас.%. x , моль/л: 1, 2 – 0,99; 3, 4 – 0,1. Воздушная атмосфера, комнатная температура

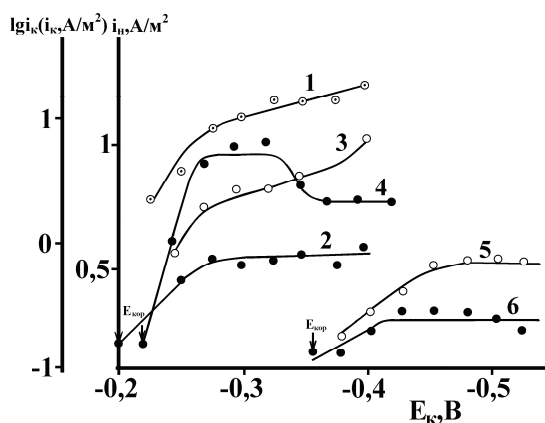


Рис. 4. Влияние катодного потенциала входной стороны стальной мембраны на скорость РВВ (1, 3, 5) и поток диффузии водорода через нее (2, 4, 6) из этанольных растворов с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl. $C_{H_2O}^{исх} = 18$ мас.%. x , моль/л: 1, 2 – 0,99; 3, 4 – 0,1; 5, 6 – 0,01. Воздушная атмосфера, комнатная температура

Последующий рост $C_{воды}$ в смешанном растворителе до 18 мас.% не меняет сольватной формы протонов, разряжающихся на входной стороне стальной мембраны по реакции Фольмера, но существенно повышает $\theta_{воды}$ в условиях смешанной поверхностной сольватации ВСМ [3, 4]. Однако последний фактор практически не сказывается на закономерностях РВВ и диффузии водорода через мембрану (рис. 2в и 4). В 0,99 М растворе HCl i_k повышается с увеличением потенциала входной стороны мембраны в катодную область E_k (рис. 4, кривая 1). Поток диффузии i_H , вначале возрастая симбатно изменению i_k , затем перестает зависеть от величины катодной поляризации (рис. 4, кривая 2). Величина ρ вновь снижается по мере увеличения E_k (рис. 2в, кривая 1).

С уменьшением C_{H^+} на порядок существенно затормаживается РВВ (рис. 4, кривая 3), но растут i_H и ρ (кривые 4 рис. 4 и 2 рис. 2в). При последующем десятикратном уменьшении $C_{H^+_{sol}}$ наблюдается снижение

значений i_k и i_H , причем обе функции $i_k = f(E_k)$ и $i_H = f(E_k)$ после незначительного возрастания переходят в области независимости от E_k (рис. 4, кривые 5, 6). Одновременно снижение C_{HCl} вызывает существенный рост ρ при $E_k = const$ (рис. 2в, кривые 1, 2, 3), т. е. даже при более, чем трехкратном увеличении C_{H_2O} и θ_{H_2O} картина вновь остается прежней (рис. 2). Лишь на кривых 1 и 3 рис. 2в наблюдаются короткие участки независимости (AB) ρ от E_k . Вероятно, при более положительных потенциалах можно было бы наблюдать максимум, но он оказывается недостижимым, т. к. дальнейший рост потенциала приводит к переходу в анодную область. Если это предположение верно, то наличие экстремума на зависимости $\rho = f(E)$ не зависит от направления внешнего поляризующего тока, а в большей мере определяется зарядом поверхности входной стороны стальной мембраны.

Однако если снижение концентрации C_{H^+} чаще всего увеличивает ρ , то влияние присутствия KCNS более сложно и зависит как от кислотности среды, так и природы растворителя (рис. 5).

В присутствии 18 мас.% H_2O и 0,1 моль/л ионов водорода наличие CNS^- снижает величину ρ (кривые 1, 3 рис. 5а), либо на нее практически не влияет (0,99 моль/л H^+ , кривые 2, 4 рис. 5а). В чисто водных средах, напротив, введение KCNS повышает ρ (кривые 1, 3 и 2, 4 рис. 5б). Для полноты картины отметим, что в этих условиях снижение C_{H^+} на порядок практически не влияет на величину ρ .

Обобщенные данные, характеризующие связь величины ρ с C_{H^+} , C_{H_2O} , C_{CNS^-} и катодным потенциалом входной стороны стальной мембраны, приведены в табл. 1.

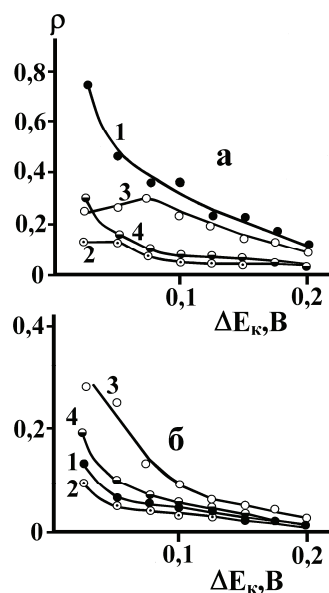


Рис. 5. Влияние величины катодной поляризации входной стороны стальной мембраны на долю адсорбированного водорода ρ , удаляемого абсорбцией в стальную мембрану, из этанольных (а, 18 мас.% H_2O) и водных (б) растворов с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl в отсутствие (1, 2) и присутствии (3, 4) в растворе 1 мМ KCNS. x , моль/л: 1, 3 – 0,1; 2, 4 – 0,99. Атмосфера – воздух; комнатная температура

Таблица 1

Связь величины ρ в этанольных растворах HCl (состав электролита x M HCl + $(1-x)$ M LiCl) с C_{H_2O} , C_{H^+} , C_{CNS^-} и потенциалом при катодной поляризации входной стороны стальной мембраны

C_{H_2O} , мас. %	C_{H^+} , моль/л	C_{CNS^-} , ммоль/л	ρ при E_{K_2} , В			ρ при ΔE_{K_2} , В		
			-0,25	-0,33	-0,40	0,05	0,10	0,15
0,45	0,01	–	0,79	0,47	–	0,83	0,78	0,70
	0,10	–	0,20	0,09	–	0,32	0,29	0,12
	0,99	–	0,06	0,04	–	0,05	0,04	0,02
5,2	0,10	–	0,23	0,12	0,07	0,24	0,15	0,12
	0,99	–	0,09	0,04	–	0,12	0,10	0,06
18,0	0,005	–	*	0,56	0,42	0,56	0,42	0,38
	0,01	–	*	0,87	0,56	0,86	0,49	0,45
	0,10	–	0,47	0,23	0,11	0,47	0,38	0,23
		1	0,26	0,20	0,10	0,26	0,24	0,15
	0,99	–	0,09	0,04	0,03	0,12	0,05	0,04
1		0,11	0,06	0,04	0,13	0,07	0,05	
100	0,10	–	0,06	0,03	0,01	0,06	0,04	0,02
		1	0,28	0,09	0,05	0,26	0,09	0,05
	0,99	–	0,04	0,03	0,01	0,05	0,04	0,03
		1	0,09	0,05	0,02	0,09	0,06	0,04

* – величина потенциала коррозии отрицательнее указанного потенциала.

Таким образом, снижение ρ с ростом катодной поляризации и увеличение с уменьшением кислотности носит общий характер. Вид функций $\rho = f(E_K)$ и $\rho = f(C_{HCl})$ не определяется природой растворителя и замедленной стадией РВВ, сольватной формой разряжающегося протона и видом частиц, сольватирующих поверхность входной стороны стальной мембраны. Следует полагать, что во всех случаях характер этих зависимостей определяется одними и теми же факторами [5].

Так, для интерпретации характера связи ρ с C_{H^+} учтем, что на железе существуют две формы адсорбированного водорода [6, 7] – надповерхностная ($H_{адс}^r$) и подповерхностная ($H_{адс}^s$). Их двумерные концентрации θ_H^r и θ_H^s находятся в равновесии (1)

$$\theta_H^r \rightleftharpoons \theta_H^s \quad (1)$$

В [8] постулировано, что на скорость реакции рекомбинации влияет степень заполнения поверхности – θ_H^r , а на поток диффузии водорода на входной стороне мембраны – θ_H^s . Величины θ_H^r и θ_H^s существенно различно зависят от статистической суммы состояний системы (СССС). Характер такой связи θ_H^i с величиной γ , используемой в [6], и, в свою очередь, являющейся функцией СССС и меняющейся в широком интервале, для никеля приведен на рис. 6 (кривые построены по данным [6]). Отметим, что коэффициент γ представляет собой отношение

$$\gamma^i = \frac{\theta_H^i}{1 - \theta_H^i},$$

где $i - r$ или s .

Когда в соответствии со статистической суммой системы $\lg \gamma$ находится в интервале АВ (рис. 6), величина ρ мала, но должна иметь тенденцию к повышению с ростом $\lg \gamma$, т. к., с одной стороны, $\theta_H^s \ll \theta_H^r$, но с другой – степень заполнения поверхности формой $H_{адс}^s$ растет быстрее, чем $H_{адс}^r$. Подобная картина, видимо, удовлетворительно коррелирует с C_{H^+} в интервале 0,99–0,10 моль/л (рис. 2). С дальнейшим снижением кислотности среды на порядок $\lg \gamma$ достигает значений интервала БВ (рис. 6), и θ_H^s начинает возрастать гораздо быстрее, чем θ_H^r и даже превышает ее по абсолютной величине. В этом случае ρ быстро растет, что и имеет место экспериментально (рис. 2).

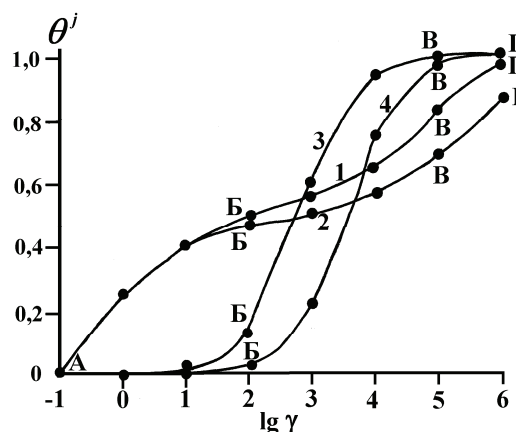


Рис. 6. Зависимость θ_H^r (1 и 2) и θ_H^s (3 и 4) от $\lg \gamma$ на никеле по данным [6]. 1 и 3 – 50 °С; 2 и 4 – 0 °С

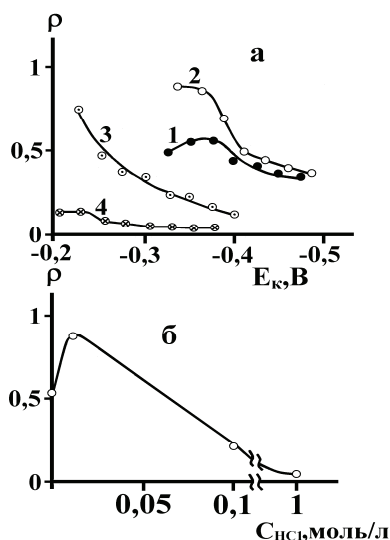


Рис. 7. Влияние катодного потенциала входной стороны стальной мембраны (а) и концентрации хлористого водорода (б, $E_k = -0,34$ В) на долю адсорбированного водорода ρ , удаляемого абсорбцией в мембрану, из этанольных растворов с составом электролита x М HCl + (1 - x) М LiCl. $C_{H_2O}^{исх}$ - 18 мас.%. x , моль/л: 1 - 0,005; 2 - 0,01; 3 - 0,1; 4 - 0,99

Исходя из принятых допущений, при величинах $\Gamma_{\text{г}}$ в интервале ВГ (рис. 6) ρ вновь должен снижаться, формально приближаясь к 0,5, что удовлетворительно воспроизводится экспериментально в 0,005 М этанольных растворах HCl с $C_{H_2O}^{исх} = 18$ мас.% (рис. 7). Однако такая картина будет иметь место только в том случае, если i_k и i_H линейно зависят соответственно от θ_H^r и θ_H^s и на них не оказывают существенного влияния многочисленные вторичные факторы. Тем не менее, такой подход позволяет качественно удовлетворительно интерпретировать экспериментально наблюдаемую картину. Вид функции $\rho = f(C_{HCl})_{E_k}$ показан на рис. 7б.

ВЫВОДЫ

1. В условиях катодной поляризации входной стороны стальной мембраны в растворителях различной природы и состава в изученных интервалах C_{H^+} , C_{OH^-} и потенциалов скорость катодной реакции выделения водорода i_k систематически увеличивается с ростом E_k и кислотности среды.

2. Величина i_H в области малой катодной поляризации возрастает во всех изученных средах, а затем перестает зависеть от величины катодного сдвига потенциала, либо зависимость $i_H = f(E_k)$, проходя через

максимум, представляющий собой более или менее протяженное плато, также переходит в область E_k , где $i_H = \text{const}$.

3. Величина ρ , как правило, снижается с ростом катодной поляризации. С уменьшением $C_{H^+}^{sol}$ ($E_k = \text{const}$) ρ систематически возрастает и стремится к максимуму, близкому к 1, в 0,01 М растворах HCl.

4. Эффект катодной поляризации удается интерпретировать с учетом существования различных форм (H^r , H^s) адсорбированного атомарного водорода и энергетической неоднородности поверхности углеродистой стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Влияние состава раствора на диффузию водорода через металлическую мембрану // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441-444.
2. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского. Л.: Химия, 1971. 424 с.
3. Вигдорович В.И., Матвеева М.В. Влияние концентрации ионов водорода, добавок воды и KCNS на кинетику РВВ на железе армо и диффузию водорода через стальную мембрану в этанольных растворах HCl // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2003. Т. 8. Вып. 5. С. 785-790.
4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Вигдорович М.В., Матвеева М.В., Алехина О.В. Влияние природы растворителя и стимуляторов наводороживания на кинетику РВВ на железе и диффузию водорода через стальную мембрану // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2004. Т. 9. Вып. 3. С. 337-355.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Зарапина И.В., Матвеева М.В. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности спиртовых растворов HCl на соотношение скоростей выделения водорода и его твердофазной диффузии // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7. С. 843-850.
6. Хорити Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел / под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. С. 11-103.
7. Тоя Т., Ито Т., Иши И. Две формы водорода поверхности металла // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703-714.
8. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л., Цыганкова Л.Е. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437-1445.

Поступила в редакцию 14 ноября 2009 г.

Matveeva M.V. Influence of cathodic polarization on hydrogen diffusion through a steel membrane made of ethanol solutions HCl.

Influence of cathodic polarisation of the entrance side of a steel membrane (BCM) and concentration HCl (0,99-10⁻² mol/l) on a parity of speeds of reaction of allocation of hydrogen and its diffusion through a steel (ρ) in muriatic ethanol solutions with the constant ionic force equal 1 is investigated. It is shown that ρ decreases with shift of potential of the polarizing side of a membrane in a negative side and increases with reduction of C_{HCl} . Results are interpreted taking into account degree of filling of a surface by two forms of the adsorbed hydrogen: over-surface $H^r_{\text{адс}}$ and under-surface $H^s_{\text{адс}}$.

Key words: steel; hydrogen; category; recombination; membrane; diffusion; speed; cathodic polarisation; ethanol.