

4. Мазур И.И., Иванцов О.М. Безопасность трубопроводных систем. М.: ЕЛИМА, 2004. С. 703.
5. Мазель А.Г. Водород – фактор коррозионного растрескивания трубопроводов // Строительство трубопроводов. 1992. № 9. С. 23-26.
6. Хижняков В.И., Жилин А.В. Определение инкубационного периода образования дефектов КРН на катоднозащищаемой поверхности подземных стальных трубопроводов // Практика противокоррозионной защиты. 2009. № 4. С. 44-48.
7. Теплинский Ю.А., Быков И.Ю. Управление эксплуатационной надежностью магистральных газопроводов. М., 2007. С. 183.
8. Хижняков В.И. Предупреждение выделения водорода при выборе потенциалов катодной защиты подземных стальных трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 9. С. 7-10.
9. Хижняков В.И., Иванов Ю.А., Жилин А.В., Бархатов А.В., Мухаметкулов Р.А. О необходимости разработки нормативного документа, регламентирующего процесс выделения водорода при выборе потенциалов катодной защиты подземных стальных трубопроводов // Практика противокоррозионной защиты. 2012. № 3. С. 51-55.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

УДК 620.193

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И КОРРОЗИИ СТАЛИ В ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ SO₂

© Н.В. Шель, А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина

Ключевые слова: электродная реакция; сталь; кинетика; масло; пленка; оксид серы.

Исследована кинетика парциальных электродных реакций на стали под тонкими масляными пленками в солянокислых средах, в т. ч. и содержащих SO₂.

Закономерности атмосферной коррозии широко исследованы [1–6] и, тем не менее, продолжают интенсивно изучаться в настоящее время [7–10]. Это объясняется важностью процесса, огромными потерями, обусловленными коррозионным атмосферным воздействием на металлические конструкционные материалы и многоаспектностью проблемы. В этом плане несомненный интерес представляет исследование процессов, протекающих в присутствии в атмосферном воздухе повышенных и высоких концентраций SO₂.

Таблица 1

Связь объемной концентрации SO₂ с содержанием частиц в объеме раствора $V_{\text{газ}}/V_{\text{жидк}} = 75$ при 20 °С

$C_{\text{SO}_2}^{\text{чис}}$ в воздухе, об. %	pH	$C_{\text{SO}_2}^{\text{сравн}}$, моль/л	$C_{\text{HSO}_3^-}$, моль/л	$C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$, моль/л
1	1,96	0,40	0,011	0,007
3	1,68	1,46	0,021	0,026
5	1,56	2,58	0,028	0,045
10	1,39	5,48	0,040	0,096
20	1,30	10,60	0,074	0,147

Khizhnyakov V.I. ROLE OF CURRENT DENSITY IN OIL AND GAS TRUNK PIPELINE CATHODIC PROTECTION FOR MONITORING CORROSION AND STRESS-CORROSION DEFECTS

The analysis of corrosion damage measurements to oil and gas trunk pipelines revealed that the percent of the corrosion and stress-corrosion defects detected on the outer surfaces accounts 74...86 % of the total amount of the detected defects. It indicates the necessity of developing the method of monitoring such defects on the cathodically protected outer surface of the pipelines being operated during a long period of time. The results of the conducted corrosion studies revealed that while selecting cathode protection potential it is required to carry out additional measurement of cathode protection current density $j_{c.p.}$ and density of maximum current to oxygen j_{max} . Additional electrochemical measurements will exclude or minimize the possibility of corrosion defect formation if $j_{c.p.} < j_{max}$ and prevent stress-corrosion defect formation if $j_{c.p.} > 10 j_{max}$.

Key words: cathodically protected outer surface; oil and gas trunk pipeline; cathode protection current density; density of maximum current to oxygen; remaining corrosion rate; cathode hydrogen; hydrogen charging; Rehbinder effect.

Известно, что оксид серы IV способен выступать в качестве дополнительного (к кислороду) эффективного катодного деполаризатора [2, 3, 11]. В условиях катодного контроля атмосферной коррозии это приводит к существенному возрастанию скорости разрушения конструкционных металлических материалов. С другой стороны, растворение SO₂ в водной среде за счет протекающих далее процессов гидратации оксида:



ведет к подкислению растворов за счет реакций



$$c K_a^I = 1,7 \cdot 10^{-2} [12]$$

и



$$c K_a^{II} = 6,8 \cdot 10^{-8} [12].$$

Однако из 20 растворяющихся в воде молекул только одна участвует в реакции (1), остальные остаются в виде SO_{2, сольв} [13].

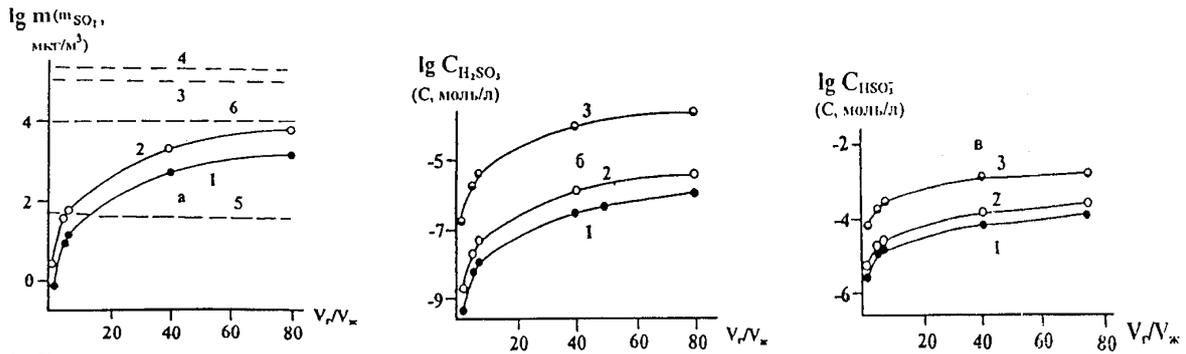


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации SO_2 в газовой фазе (а), $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{равн}}$ (б) и $\text{C}_{\text{HSO}_3^-, \text{равн}}$ (в) от величины $V_r/V_{\text{ж}}$. а) $\text{C}_{\text{SO}_2, \text{исх}}$, об. %: 1 и $3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$; 2 и $4 \cdot 10^{-2}$; 3 и $4 \cdot 10^{-2}$ – $\text{C}_{\text{SO}_2, \text{исх}} = \text{C}_{\text{SO}_2, \text{равн}}$; 5 – ПДК_{с.с.}; 6 – ПДК_{р.з.} б) $\text{C}_{\text{SO}_2, \text{исх}}$, об. %: $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$. в) $\text{C}_{\text{SO}_2, \text{исх}}$, об. %: $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-1}$. Температура – 20 °С, суммарное давление $1,013 \cdot 10^5$ Па

Таким образом, на кинетику анодных процессов, протекающих в объеме жидкой фазы, влияет как снижение pH, так и негидролизованная и гидролизованная формы SO_2 .

В связи со сказанным целью настоящей работы явилось исследование влияния $\Delta\text{C}_{\text{H}^+}$, SO_2 , HSO_3^- и SO_3^{2-} на кинетику активного анодного растворения углеродистой стали и протекающих на ней катодных процессов. Методические особенности проводимого исследования были рассмотрены ранее [12], и мы на них останавливаться не будем в связи с ограничением объема сообщения.

Согласно расчетам, проведенным в [12], равновесные концентрации всех возможных участников электродных процессов указаны в табл. 1.

В табл. 1 приведено отношение $V_{\text{газ}}/V_{\text{жидк}}$, т. к. в системах с SO_2 отношение объемов газовой и жидкой фаз существенно влияет на концентрации серосодержащих частиц в объеме раствора (рис. 1).

Легко видеть, что с ростом содержания SO_2 в коррозионной среде увеличивается содержание HSO_3^- ,

H_2SO_3 и снижается pH. Оба эти фактора могут оказывать влияние на кинетику электродных процессов на стали в хлоридном растворе, содержащем 25 г/л NaCl. Важно было объяснить, какой из этих факторов оказывает наибольшее влияние и как он сказывается на анодном поведении стали, защищенной масляной композицией.

В подобных растворах, не содержащих SO_2 , с ростом pH (рис. 2) скорость катодной реакции, обусловленной разрядом ионов водорода, существенно снижается, что вполне ожидаемо в соответствии с теорией замедленного разряда реакции выделения водорода (РВВ). Напротив, скорость анодной ионизации возрастает, соответственно, $d\lg i_a/d\text{pH} > 0$ (i_a – плотность внешнего анодного тока), что также согласуется с литературными данными [14].

В присутствии в растворе 0,02 об. % SO_2 наблюдается следующая картина (рис. 3).

Скорость РВВ, как функция pH, изменяется достаточно сложным образом. Суть этих изменений в том, что при переходе от среды с pH = 3 к среде с pH = 4 облегчается катодный процесс, что, несомненно, связа-

но с увеличивающимся вкладом восстановления HSO_3^- как катодного деполаризатора. На кинетике анодной реакции присутствие SO_2 практически не сказывается. Это подтверждает слабое стимулирующее влияние SO_2 и продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водой на анодную ионизацию железа. Можно говорить и о полном отсутствии подобного влияния.

Интересно было выяснить, как сказывается наличие масляной пленки на парциальные электродные реакции

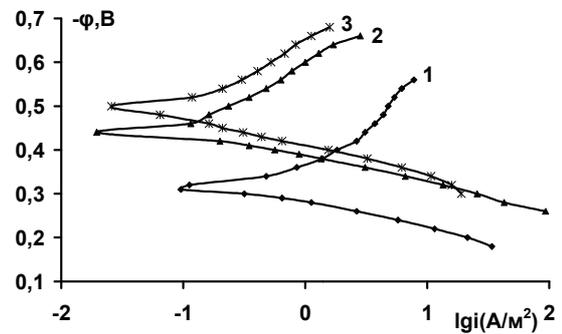


Рис. 2. Поляризационные кривые на стали Ст3 без покрытия в 0,5 М растворе NaCl с различным значением pH: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4

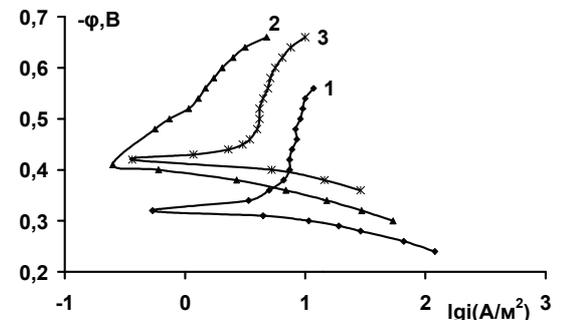


Рис. 3. Поляризационные кривые на стали Ст3 без покрытия в 0,5 М растворе NaCl в присутствии 0,02 об. % SO_2 с различным значением pH: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4

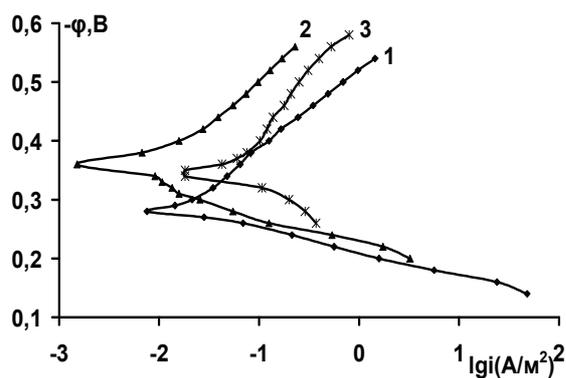


Рис. 4. Поляризационные кривые на стали Ст3, покрытой ММО с 10 мас. % ИФХАН, в 0,5 М растворе NaCl с различным значением pH: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4

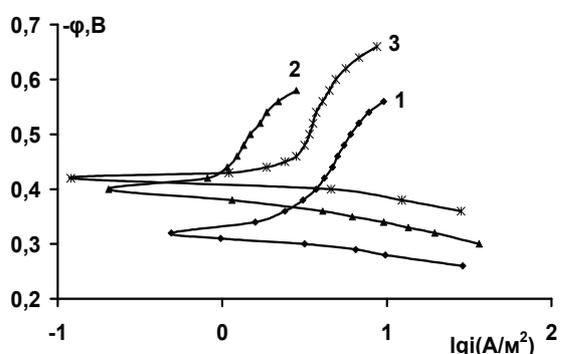


Рис. 5. Поляризационные кривые на стали Ст3, покрытой ММО с 10 мас. % ИФХАН, в 0,5 М растворе NaCl в присутствии 0,02 об. % SO₂ с различным значением pH: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4

на стали Ст3 в той же среде. В отсутствие SO₂ зависимость кинетики РВВ под масляной пленкой (ММО (отработанное масло) + 10 мас. % ИФХАН-23А) от pH носит достаточно сложный характер. Однако общей тенденции ускорения РВВ со снижением pH не наблюдается (рис. 4). Отличие от представлений, предсказываемых теорией РВВ, при переходе от pH = 3 к растворам с pH = 4, видимо, связано с изменением вклада реакций восстановления растворенного кислорода. Это следует из тех соображений, что в более кислой области теоретические закономерности полностью соблюдаются.

Еще более сложная картина в случае анодной ионизации стали. Присутствие масляной пленки ведет к изменению знака $dI_{\text{кат}}/d\text{pH}$, который становится вначале отрицательным, а затем в менее кислой области равным нулю (рис. 4).

В присутствии 0,02 об. % SO₂ картина, связанная с влиянием pH, показана на рис. 5.

Характер зависимости скорости катодной реакции от pH (наличие SO₂ на величину водородного показателя среды практически не влияет в силу малой концентрации оксида серы (IV)) остается прежним, подтверждая роль вклада кислородной деполаризации в

$i_{\text{кат, } \Sigma}$, а зависимость кинетики ионизации стали от pH под масляной пленкой вновь соответствует наблюдаемой на незащищенной стали ($dI_{\text{кат}}/d\text{pH} > 0$). Можно полагать, в первом приближении, что процесс протекает по механизму Хойслера, наблюдающемуся в кислых хлоридных средах. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- присутствие SO₂ и серусодержащих частиц не оказывает влияния на кинетику анодной ионизации стали (возможно, и железа) в хлоридных средах;
- наличие масляных пленок практически не сказывается на механизме ионизации стали (возможно, и железа) под ними;
- присутствие масляных пленок может изменять парциальные вклады кислородной и водородной деполаризации в катодный процесс при коррозии углеродистой стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1970. 372 с.
2. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. О скорости кислородной деполаризации при атмосферной коррозии металлов // Докл. АН СССР. 1954. Т. 99. № 1. С. 137-141.
3. Розенфельд И.Л., Луконина Т.И. О новом катодном деполаризаторе // Докл. АН СССР. 1956. Т. 111. № 1. С. 136-139.
4. Михайловский Ю.Н., Стрекалов П.В., Баландина Т.С. Начальные стадии атмосферной коррозии металлов при отрицательных и положительных температурах влажного воздуха // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 5. С. 513-518.
5. Михайловский Ю.Н., Агафонов В.В., Санько В.А. Физико-математическое моделирование коррозии стали в атмосферных условиях // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 5. С. 515-522.
6. Стрекалов П.В. Атмосферная коррозия металлов под полимерными адсорбционными слоями влаги. Обзор // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 6. С. 565-584.
7. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е. Атмосферная коррозия и защита металлов неметаллическими покрытиями. Тамбов: Изд-во Р.В. Першина, 2011. 141 с.
8. Князева Л.Г., Акользин А.П., Вигдорович В.И., Шель Н.В. Некоторые проблемы ингибирования атмосферной коррозии отработавшими моторными маслами // Практика противокоррозионной защиты. 2012. № 1 (63). С. 60-65.
9. Шель Н.В., Бернацкий П.Н., Панфилова Ю.В. Защита меди и латуни композициями рапсового масла с продуктами очистки отработавших моторных масел от коррозии в атмосфере, содержащей SO₂ // Практика противокоррозионной защиты. 2012. № 1 (63). С. 53-59.
10. Князева Л.Г., Вигдорович В.И., Акользин А.П., Остриков В.В., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. Экологическая оценка предотвращения ущерба окружающей среде посредством утилизации отработанных масел // Практика противокоррозионной защиты. 2013. № 2 (68). С. 40-46.
11. Осетров А.Ю. Защита от коррозии стали ингибированными составами на базе товарных и отработавших масел в атмосфере, содержащей SO₂: дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2008. 130 с.
12. Краткий справочник химика / под ред. Б.В. Некрасова. М.: ГНТИ хим. лит-ры, 1956. 560 с.
13. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. 329 с.
14. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Кинетика и механизм электродных реакций в процессах коррозии металлов. Тамбов: Изд-во ТГУ, 1999. 124 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Shel N.V., Osetrov A.Y., Zarapina I.V. PECULIARITIES OF ELECTRODE PROCESSES KINETICS AND STEEL CORROSION IN LIQUID AND GAS PHASES WITH HIGH SO₂ CONTENT

Kinetics of partial electrode reactions on steel covered by thin oil films is studied in hydrochloride media including with SO₂.

Key words: electrode reactions; steel; kinetics; oil; film; sulfur oxide.