

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. И. МИРЛИС и А. И. ГЛУХОВА

**КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ И ЛИНЕЙНО-ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИФАЗНЫХ СИСТЕМАХ**

ВЛИЯНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ
ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО—ВОДА—БЕНЗИН

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 16 VII 1938)

Крекинг-бензины и пресс-дестиллаты наряду с сероводородом содержат органические кислоты, альдегиды и особенно кислоты жирного ряда. Эти вещества образуются в результате самопроизвольного окисления непредельных углеводородного топлива с образованием перекисей, которые в свою очередь дают начало органическим кислотам и другим соединениям⁽¹⁾. В целях установления общей закономерности процесса коррозии при суммарном воздействии на металл указанных выше веществ в условиях хранения жидкого углеводородного топлива и изыскания методов защиты металлических резервуаров от коррозии были поставлены опыты для изучения степени агрессивности каждого из присутствующих в бензине компонентов.

В предыдущих работах одним из нас⁽¹⁾ была изучена на чистом бензоле, а также бензине прямой гонки глубокой очистки в гомогенных и полифазных системах агрессивная роль индивидуальных кислот жирного ряда по отношению к металлам (Fe, Al, dur Al) в зависимости от длины цепи. При этом был установлен ряд закономерностей, имеющих теоретическое и прикладное значение.

Настоящая работа является дальнейшим развитием трудов акад. В. А. Кистяковского⁽²⁾ и наших работ⁽³⁾ по коррозии металлов при полифазном контакте и имеет своей целью изучить влияние сероводорода на особенности процесса коррозии железа в полифазных системах железо—вода—бензин в каждой фазе в отдельности и у линии раздела фаз.

Для изучения влияния сероводорода на кинетику смачивания и линейно-избирательную коррозию железа в системе железо—вода—бензин (прямой гонки) мы пользовались методикой, разработанной и описанной в предыдущих работах одним из нас⁽³⁾.

В соответствии с указанной методикой в качестве объекта испытания бралось прутковое железо*, которым мы пользовались во всех своих опытах в предыдущих работах. В качестве углеводородной жидкости мы

* Состав железа следующий: Si 0.047%, S 0.01%, Mn 0.15%, C 0.01%, P 0.011%.

пользовались бензином прямой гонки глубокой очистки. Опыты производились в стеклянных цилиндрах; образцы железа подвешивались на стеклянных крючках с таким расчетом, чтобы одна половина их была погружена в водный насыщенный сероводородом раствор, другая половина — в бензин, а стык в месте соединения обеих половин находился в той фазе, где процесс коррозии протекал менее интенсивно.

Для изучения процесса коррозии в гомогенных средах металлы погружались целиком в бензиновый раствор H_2S (контакт по поверхности).

По указанной методике одновременно загружалось 10 одинаковых опытов в одних и тех же условиях; выгрузка же производилась через определенные промежутки времени (15, 30, 60 дней и т. д.), где давалась качественная характеристика особенности коррозионного процесса. Металлы в случае наличия на нем смолистых веществ очищались спиртом. Для удаления же продуктов коррозии применялась рецептура следующего состава: 2 г $SnCl_2$ + 5 см³ 5% формалина + 5 см³ соляной кислоты (22° Вé) + 100 см³ H_2O .

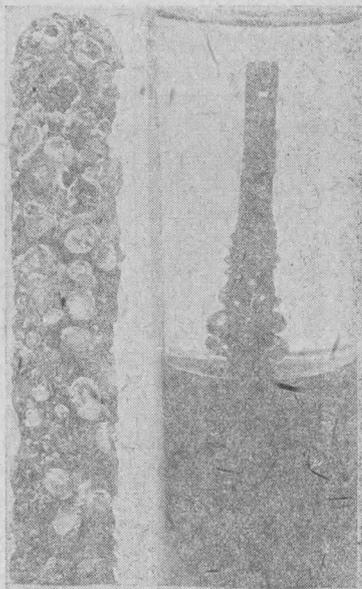
Параллельно была изучена кинетика процесса коррозии в системе: железо — водный раствор H_2S — бензин по методу Д. И. Мирлис и П. А. Ребиндера (4). Результаты исследования сведены в табл. 1 и 2.

Наблюдая за ходом коррозионного процесса во времени в опытах, приведенных в табл. 1, можно заметить, что в водной фазе процесс коррозии протекает, как обычно, с образованием на металле продуктов коррозии (FeS и другие соединения) в виде сплошного рыхлого слоя. Процесс образования сульфидного фильма в водной среде и его разрушение происходит весьма быстро. В бензиновой фазе в первые несколько минут поверхность железа покрывается золотистым фильмом, однако уже через 15 мин. явно виден процесс гидратации образовавшегося сульфидного фильма. Через 12—15 час. от начала опыта поверхность железа покрывается слоем продуктов коррозии черно-коричневого цвета. На всей поверхности образовавшегося на железе в бензине гидрофильного фильма (фиг. 1) образуется новая фаза в виде капелек водного раствора H_2S . Таким образом получают следующие системы: $Fe-FeS \cdot Fe_2O_3 \cdot ag$ — бензин и $Fe-FeS-Fe_2O_3 \cdot ag$ — водный раствор H_2S — бензин.

С течением времени капельки наполняются продуктами коррозии и превращаются в обводненный гель гидрата окиси железа. В дальнейшем этот гель засыхает и падает на границу раздела фаз.

На месте, которое занимали капельки, вырисовывается фигура, напоминающая чашечку от цветка. Через 15, 60 дней утолщенный в углеводородной среде сульфидный фильм в виде «мундира» легко снимается с металла, копируя форму образца (фиг. 1).

В бензиновой фазе изученной нами полифазной системы процесс коррозии в присутствии сероводорода протекает более интенсивно, нежели это имеет место в водной фазе. Эффект линейно-избирательной коррозии у линии раздела фаз весьма слабо выражен (размыт). В системе железо — вода — бензин,



Фиг. 1.

Среда и условия опыта	Процесс коррозии железа во времени	Общие средние потери железа во времени в мг		Средние потери железа в мг на 1 см ² поверхности	
		В водной фазе	В бензиновой фазе	В водной фазе	В бензиновой фазе
Равновесные системы	—				
Железо—водный насыщенный раствор H ₂ S—бензин	15 дней	29.1	255.0	4.63	40.6
Железо—водный насыщенный раствор H ₂ S—бензин	60 »	448.4	642.4	71.4	102.2

где отсутствует сероводород, наоборот, эффект линейно-избирательной коррозии более ярко выражен.

Процесс утолщения сульфидной пленки и образования «мундира», который легко отделяется от испытуемого образца, воспроизводим при достаточном доступе кислорода воздуха; в противном случае, как это нами замечено, образующиеся продукты коррозии (утолщенная сульфидная пленка) разваливаются и не поддаются нормальной изоляции с испытуемого образца металла. Начальная стадия процесса коррозии может быть схематически объяснена следующим образом.

В углеводородную фазу из водной фазы поступает агрессор (водный раствор H₂S), который адсорбируется на металле, изменяя природу поверхности последнего в сторону гидрофиллизации (в результате коррозии) и утолщения первоначальной сульфидной пленки, что способствует и инверсии избирательного смачивания и засасывания воды из водной фазы, причем последняя распадается на капельки. Аналогичный эффект наблюдался нами (1) в системе железо—водный раствор CH₃CH₂COOH *n*/1—бензин. Однако вследствие растворимости продуктов коррозии последняя протекает преимущественно на металле, давая ярко выраженный эффект линейно-избирательной коррозии вдоль периметра капелек, что качественно и отличает эту систему от изученной в данной работе системы.

При изучении механизма утолщения сульфидной пленки в системе железо—водный раствор H₂S—бензин нами приняты во внимание (как один из факторов) взгляды, высказанные Dunlap'ом (5).

Исходя из того, что FeS является дегидрирующим агентом, Dunlap считает, что сернистое железо реагирует с предельными углеводородами по следующей схеме:



В условиях наших опытов наряду с сернистым железом и другими его соединениями в присутствии кислорода воздуха и влаги образуется гидрат

Таблица 1

Относительная величина коррозии в %		Характер коррозии железа по фазам и у линии раздела фаз		
В водной фазе	В бензиновой фазе	В бензиновой фазе	В водной фазе	Линия раздела фаз
6.5	39.7	На металле образуется толстый слой продуктов коррозии	На металле образуется рыхлый черный покров сернистого железа, увеличивающийся во времени	
100	100	На поверхности этого гидрофильного слоя в результате инверсии избирательного смачивания образуются капельки водного раствора		Эффект линейной коррозии слабо выражен

закиси и окиси железа и незначительное количество смолы, отлагающееся на металле по фазам.

Продукты коррозии содержат также незначительное количество элементарной серы.* Как указывает Dunlap, образующиеся неперелетные соединения, окисляясь, дают начало перекисным соединениям, которые по нашему мнению по всей видимости также принимают участие в образовании сплошного мундира продуктов коррозии в виде «цементирующего вещества» (смолы). Высказанные нами соображения требуют дополнительного изучения, так как Dunlap проводил свои опыты при более высоких температурах.

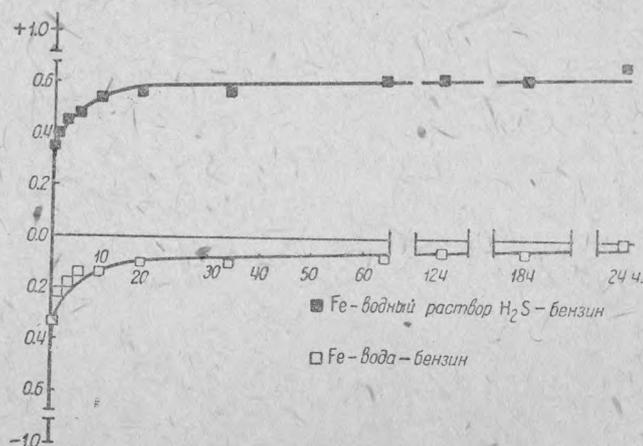
$$V_{12} = \cos \theta_{12}$$

Таблица 2

Время в минутах τ	Железо—вода—бензин		Железо—водный насыщенный раствор—бензин	
	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}
0	109	-0.326	88	+0.035
1	103	-0.225	66	+0.407
3	101	-0.191	63	+0.454
5	98	-0.139	61	+0.485
9	98	-0.139	57	+0.545
17	96	-0.105	55	+0.574
34	96	-0.105	55	+0.574
64	94	-0.070	51	+0.629
124	93	-0.052	50	+0.643
184	92	-0.052	50	+0.643
24 часа	90	0.000	46	+0.695

* Выделение серы возможно связано с энергичным окислением сероводорода перекисными соединениями.

Количественно процесс гидрофилизации поверхности железа в системе железо—вода—бензин в присутствии и отсутствии сероводорода изучен нами путем измерения краевого угла смачивания (θ_{12}) во времени (4). Из табл. 2 и соответствующей ей диаграммы (фиг. 2) смачивания видно, что присутствие сероводорода в изученной нами системе (железо—вода—бензин) способствует более резкой гидрофилизации поверхности железа, нежели это имеет место в отсутствие сероводорода. Это обстоятельство подтверждает данную нами схему механизма образования новой фазы в виде капелек водного раствора на поверхности железа в бензине.



Фиг. 2.—Влияние сероводорода на кинетику смачивания и эффект линейно-избирательной коррозии железа у линии раздела фаз.

Совершенно иначе протекает процесс коррозии в условиях полифазного контакта в изученных нами крекинг-бензинах и пресс-дистиллатах, в которых наряду с сероводородом присутствуют указанные выше поверхностно-активные загрязнения (особенно кислоты с длинными цепями углеродных атомов). В этом случае имеет место резкое замедление процесса коррозии по фазам, что объясняется образованием на поверхности металла химически фиксированного адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ (6, 4). Весьма интересным является то обстоятельство, что в ряде случаев в присутствии сероводорода усиливаются антикоррозионные свойства адсорбционного слоя на металле. Работа в части изучения роли поверхностно-активных веществ при коррозии металлов в системе металл—вода—бензин будет предметом отдельного сообщения.

Поступило
2 VII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Morell, Druer, Logu a. Egloff, Ind. Eng. Chem., 26, № 5, 6, 8 (1934); Д. И. Мирлис, ДАН, XVI, № 5 (1937); ДАН, XIX, № 6 (1938); П. С. Панютин, Известия Гражданского воздушного флота, № 1 (1938). ² В. А. Кистяковский, ДАН, 239 (1931); Труды июньской сессии Академии Наук СССР (1932); Борьба с коррозией—борьба за металл, стр. 7—16 (1935). ³ А. Н. Стрельников и Д. И. Мирлис, ИМЕН, № 10 (1934). ⁴ Д. И. Мирлис, П. А. Ребиндер, ДАН, III, № 3 (1936). ⁵ Dunlap, Chem. Met. Eng., 298 (1927); O. Kruber a. W. Schade, Br. Ch., 424 (1933). ⁶ П. А. Ребиндер, ИМЕН, химическая серия, № 5 (1936).