

Таблица 1

Кинетические параметры разряда ионов водорода на железе армо в растворах состава x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl. Водородная атмосфера. Комнатная температура

C_{H_2O} , мас. %	C_{TM} , ммоль/л	$-\partial E / \partial \lg i_K$, мВ	$\partial E / \partial \lg C_{H^+}$, мВ	$\left(\frac{\partial \lg i_K}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_E$	$\partial \eta_H / \partial \lg i_K$, мВ	$-\partial \eta_H / \partial \lg C_{H^+}$, мВ	$\left(\frac{\partial \lg i_K}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_\eta$
2	0	110	100	1	110	66	0,5
	1	70	72	1	70	8	0,15
	5	86	66	0,8	82	22	0,3
	10	90	100	1	90	60	0,54
10	0	30/105	40/55	-0,6	30/100	0/30	0/0,3
	1	30/100	110/120	-1	30/100	30/35	-0,4
	5	35/100	60/100	-1	35/100	20/35	0,65/0,4
	10	35/100	60/90	-1	35/110	40/35	-0,55
100	0	110	70	0,85	100	40	0,45
	1	110	100	0,95	110	40	0,4
	5	120	95	0,8	110	50	0,5

В водных и водно-этиленгликолевых средах, в отличие от у.б. этиленгликолевых, ТМ повышает η_H на железе. Величина $(d\eta/d\lg C_{TM})_{Cl}$ не зависит от концентрации ионов водорода.

Кинетические параметры разряда ионов водорода на железе армо в исследуемых средах представлены в таблице 1.

Из данных табл. 1 видно, что в растворах с 2 мас. % H_2O кинетические параметры РВВ наиболее близко соответствуют требованиям теории замедленного разряда.

С увеличением содержания воды до 10 мас. % наблюдается иная картина. В этом случае на КПК можно

выделить два тафелевских участка. На одном из них кинетические параметры процесса близки к требованиям теории рекомбинации, а на другом – к теории замедленного разряда.

Это говорит о наличии на поверхности железа участков, на которых катодный процесс реализуется по различным механизмам.

При переходе к чисто водным средам замедленной стадией вновь становится разряд доноров протонов.

Введение добавок ТМ не оказывает влияния на механизм катодного процесса в исследуемых средах.

КИНЕТИКА РВВ НА ЖЕЛЕЗЕ АРМО И НАВОДОРОЖИВАНИЕ СТАЛИ В ЭТАНОЛЬНО-ВОДНЫХ РАСТВОРАХ HCl

© М.В. Матвеева, В.И. Вигдорович

Значительный научный интерес представляет оценка влияния природы растворителя на кинетические закономерности разряда протонов в различной сольватной форме на железе и диффузию водорода через стальную мембрану. Обстоятельные исследования в этой области позволяют учесть различные аспекты роли растворителя и как среды, и как реагента в этих процессах и обеспечить более глубокие подходы к объяснению закономерностей изучаемых явлений.

С этой целью параллельно исследованы кинетика разряда ионов водорода на железе армо в кислых растворах системы $C_2H_5OH - H_2O$ (до 18 мас. %) – HCl с переменной мольной долей воды и составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl и поток диффузии водорода I_H через стальную мембрану (Ст3, толщиной 300 мкм) при потенциале саморастворения.

Согласно экспериментально полученным кинетическим параметрам, процесс восстановления ионов водорода, независимо от их сольватной формы, проте-

кает по механизму Фольмера – Тафеля с замедленной стадией рекомбинации. Переход к средам с $C_{H_2O} = 18$ мас. % приводит к смене лимитирующей стадии и замедлению реакции разряда сольватированных протонов.

Абсолютное значение I_H , полученное с использованием статистической обработки по методу малых выборок, в этанольных растворах HCl с 0,15–1,45 мас. % H_2O , составляет $0,64 \pm 0,06$ А/см². Увеличение воды в этаноле до 11,4–18,0 мас. % снижает I_H до $0,24 \pm 0,03$ А/см².

Дополнительно исследовано влияние концентрации стимулятора наводороживания ионов CNS^- (0,5–10 мМ), вводимых в виде роданида калия, на кинетику разряда протонов и величину I_H . Влияние KCNS оценивали в растворах, содержащих 18 мас. % воды, когда растворимость соли является достаточной для целей эксперимента. Детали эксперимента будут изложены в докладе.

Таблица 1

Кинетические параметры РВВ на железе армко в этанольно-водных растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl. Водородная атмосфера

$C_{\text{воды в этаноле, мас. \%}}$	$-\frac{dE}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$\frac{dE}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{d \lg i_k}{d \lg C_{\text{H}^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$-\frac{d\eta}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{d \lg i_k}{d \lg C_{\text{H}^+}}\right)_\eta$
0,4	0,080	0,080	0,70	0,080	0	0
0,7	0,090	0,080	0,70	0,080	0	0
1,1	0,090	0,035	0,45	0,090	0	0
11,4	0,120	0,060	0,40	0,120	0	0
18,0	0,110	0,106	1,00	0,110	0,060	0,55

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ АМИНОВ

© С.Е. Синютин, В.Л. Рубцова

Амины – большой класс органических соединений, находящихся широкое практическое применение, в том числе в качестве ингибиторов коррозии в водных слабых и нейтральных солевых средах, а также в системах «вода – углеводород». Изучена растворимость 15 индивидуальных органических аминов или их технологических смесей в воде, растворах HCl и NaCl. Характер растворов определялся визуально при помощи прибора для определения эффекта Тиндала и микроскопа ЛОМО Микмид-1. Даже в концентрациях порядка 10 мг/л большинство изученных аминов дают коллоидные растворы. Определение ККМ вискозиметрическим и кондуктометрическим методами для данных систем оказалось неприменимым.

При помощи потенциометрического титрования (рН-метр – милливольтметр ЭВН рН-121) определены кажущиеся коэффициенты распределения (K) аминов в двухфазной системе «вода – гептан» (таблица 1). Свойства аминов в большей степени зависят от числа в молекуле полярных групп, чем от длины углеводородного радикала.

Свойства аминов как ингибиторов коррозии во многом зависят от проявления ими основных свойств. Для сложных соединений с высокой молекулярной массой, а тем более для технологических смесей соответствующие величины в справочниках отсутствуют. По рН раствора в точке эквивалентности (потенциометрическое титрование) были рассчитаны усредненные константы основности для некоторых аминов. Значения pK_b находятся в пределах 3,9–4,6 (таблица 2).

Рассчитанные величины удовлетворительно согласуются с приводимыми в литературе закономерностями. Длина углеводородного радикала и число этоксигрупп в молекуле ОЭА практически не сказываются на pK_b .

Таблица 1

Кажущиеся коэффициенты распределения аминов в системе «вода – гептан»

Амин	K
Диэтаноламин	2,25
ОЭА $C_{10}-C_{13}$ $n = 2$	0,22
ОЭА $C_{17}-C_{20}$ $n = 5$	0,34
Алкилпропилендиамин $C_{17}-C_{20}$	0,46
ВАА $C_{10}-C_{14}$	0,50

Таблица 2

Значения рН исходных растворов аминов, рН растворов в точке эквивалентности и констант основности (pK_b)

Амин	рН исх.	рН в т. эк.	pK_b
Диэтаноламин	8,5	5,75	4,1
ОЭА $C_{10}-C_{13}$ $n = 2$	8,4	5,5	4,6
ОЭА $C_{17}-C_{20}$ $n = 5$	8,6	5,5	4,6
Алкилпропилендиамин $C_{17}-C_{20}$	8,8	6,0	3,9
ВАА $C_{10}-C_{14}$	8,4	6,0	4,3