

Таблица 7

Результаты натурно-стендовых испытаний СтЗ
в отсутствие и при наличии покрытий
на базе рапсового масла (РМ) в течение 3 и 6 месяцев

Состав пленки	3 месяца		6 месяцев		\bar{Z} , %
	K_2 , г/м ² ·ч	Z, %	K_2 , г/м ² ·ч	Z, %	
Без покрытия	0,0120	–	0,0140	–	–
РМ	0,0005	96	0,0002	99	98
О1	0,0040	66	0,0007	95	81

масло. Можно было ожидать аналогичных эффектов и в условиях натурно-стендовых испытаний. Окисленное рапсовое масло, его композиция с продуктами стадии О1 и сами отходы стадии О1 также проявляют высокую защитную эффективность (табл. 6) в условиях термовлагокамеры Г-4. Обращает на себя внимание аналогичное таковому в 0,5 М растворе NaCl снижение Z окисленного РМ по сравнению со свежим (табл. 2, 3, 5, 6).

Натурно-стендовые испытания в условиях городской атмосферы в период ноябрь 2006 г. – май 2007 г. (табл. 7) обнаружили 15-кратное увеличение защитного действия свежего рапсового масла (табл. 1 и 7). Z отходов после гидратации несколько меньше, чем таковое свежего нерафинированного масла. Независимо от состава коррозионной среды (отсутствие или наличие

ионов Cl⁻) защитная эффективность масляных покрытий со временем увеличивается (табл. 3 и 7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербаков В.Г. Технология получения растительных масел. М.: Пищевая пром-сть, 1992. 287 с.
2. Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Петрашев А.И. и др. Защита от атмосферной коррозии отработанными маслами, ингибированными продуктами их очистки. Сообщение 1: Оценка физико-химических свойств остаточных продуктов очистки и регенерации отработанных моторных масел // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 4 (38). С. 39-49.
3. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Соколова Н.П., Булгакова Р.А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 5. С. 511-516.
4. Вигдорovich В.И., Дольская Ю.С., Прохоренков В.Д., Черникова Л.А., Тужилкина Н.В. Использование отработанного моторного масла для защиты от коррозии сельскохозяйственной техники // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 1. С. 164-168.
5. Тотюников Б.Н. Химия жиров. М.: Пищевая пром-сть, 1974. 446 с.
6. Стопский В.С., Ключкин В.В., Андреев Н.В. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья. М.: Пищевая пром-сть, 1992. 370 с.
7. Справочник химика. М.: Химия, 1964. Т. 3. С. 316.

Поступила в редакцию 14 ноября 2009 г.

Tanygina E.D., Prusakova A.V., Uryadnikova A.A. Perspectives of usage of the colza-oil waste.

The electrochemical, full-scale and the tests in 0,5 M NaCl solution of the carbonaceous steel have been carried out. The steel has been covered with the colza oil's and its composition with its hydration's waste products and just hydration's waste products coatings.

Key words: rubsen oil; electrochemical corrosion; protective covering.

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО ПРОНИКНОВЕНИЯ В МЕТАЛЛ В ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ HCl

© Л.Е. Цыганкова, Д.В. Балыбин, А.М. Орлова

Ключевые слова: этиленгликоль; железо; катод; гуанидин; кинетика; диффузия; мембрана.

Изучено влияние концентрации ионов водорода, гуанидина, потенциала и перенапряжение водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе и его проникновение в металл в водно-этиленгликолевых растворах HCl с ионной силой, равной 1, содержащих 10 мас.% H₂O.

ВВЕДЕНИЕ

Реакция выделения водорода (РВВ) из кислых растворов на различных металлах является в электрохимии наиболее изученной [1–4]. Однако интерес к ее исследованию не угасает [5], т. к. помимо очень большого теоретического интереса она чрезвычайно важна в практическом отношении. Кинетические закономерности этой реакции определяют условия и эффективность получения водорода, часто обуславливают коррозионные разрушения металлов не только за счет поражения их поверхности (общая и локальная коррозия),

но и вследствие абсорбции водорода, ведущей к охрупчиванию с существенной потерей механических свойств.

Вместе с тем экспериментальные результаты указывают на существенное влияние природы индивидуального и состава смешанного растворителя на перенапряжение водорода (η_H) при постоянстве материала катода [6–8]. Указывается, в частности, на снижение η_H при замене воды метанолом на Bi [9], этанолом на Ni [10] и Fe [11–12], этиленгликолем на Hg [13] и Fe [14].

Принципиальное значение имеет вопрос роли растворителя в диффузии водорода в металл и его абсорб-

ции твердой фазой [5–7, 14]. Существенное влияние на проникновение водорода в металл оказывает присутствие в растворе стимуляторов и ингибиторов наводороживания.

Представляет интерес в этом отношении исследование влияния гуанидина (молекулярная формула $(\text{H}_2\text{N})_2\text{NH}$), являющегося одним из наиболее сильных одноосновных оснований с pK'_a протонированной формы равным, по одним данным, 13,6, по другим – 11. Одновременно наличие и рост концентрации катиона гуанидиния (0,5–10 мМ) не изменяет в водных растворах HCl природы замедленной стадии РВВ на железе, которой является разряд.

В развитие этих представлений в настоящей работе проведены подробные исследования в этиленгликолевых растворах HCl, содержащих 10 мас.% H_2O , где замедленной стадией РВВ является реакция рекомбинации адсорбированного водорода [7, 14].

Таким образом, удастся получить ответ сразу на несколько вопросов: как влияет в присутствии гуанидина природа замедленной стадии на величину i_{H} ? Сказывается ли наличие гуанидина и его концентрация на природе замедленной стадии? Существует ли связь в изучаемых условиях между кинетическими параметрами РВВ, $C_{\text{гуанидина}}$ и потоком твердофазной диффузии водорода?

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетика реакции выделения водорода изучена в водородной атмосфере при комнатной температуре на железе «армко», армированном в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5, отвержденной полиэтиленполиаминном. Площадь рабочего электрода 1 см^2 , противоэлектрод – гладкая платина. Измерения проведены в двух экспериментальных сериях: в одной использован насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения, во второй – равновесный водородный электрод в рабочем растворе. Первый электрод приводит к возникновению потенциала жидкостной границы этиленгликоль – вода, второй позволяет непосредственно оценить величину перенапряжения водорода при отсутствии межфазного потенциала. Для приготовления смешанного

растворителя, содержащего 10 мас.% воды, использован этиленгликоль с исходной концентрацией воды порядка 0,2 мас.%, вода – бидистиллят. Растворитель насыщали сухим хлористым водородом с последующим титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина для установления концентрации. Затем вводили хлористый литий, высушенный при 105–110 °С, до достижения ионной силы раствора, равной единице. В остальном методика проведения поляризационных измерений, как и изучения диффузии водорода через стальную мембрану (сталь Ст3), не отличалась от описанной в [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В фоновых растворах зависимости в координатах $E, \lg i$ передаются уравнениями прямой линии (участок АВ), которая искривляется (участок ВС) при переходе к области смешанного кинетико-диффузионного контроля (рис. 1а).

Величина тафельского коэффициента наклона составляет $0,120 \pm 0,010 \text{ мВ}$, что удовлетворительно согласуется с данными [14]. Протяженность тафельского участка снижается по мере уменьшения кислотности среды за счет ускорения достижения катодным током $i_{\text{пред.}}$ обусловленного диффузионными ограничениями по ионам водорода. В этиленгликолевых средах при $C_{\text{H}^+} = \text{const}$ его величина существенно понижена по сравнению с водными в результате повышения кинематической вязкости почти на порядок [14], хотя протон существует в той же сольватной форме (H_3O^+), что и в чисто водных средах.

Скорость РВВ возрастает при постоянном потенциале ($(d \lg i_k / d \lg C_{\text{H}^+})_E > 0$) в соответствии с требованиями электрохимической кинетики (i_k – плотность катодного тока). Кинетические параметры РВВ приведены в табл. 1. При постоянном перенапряжении скорость реакции выделения водорода не зависит от кислотности среды, что вновь удовлетворительно согласуется с данными [14]. Прежней остается и величина тафельского коэффициента наклона катодной поляризационной кривой (рис. 1).

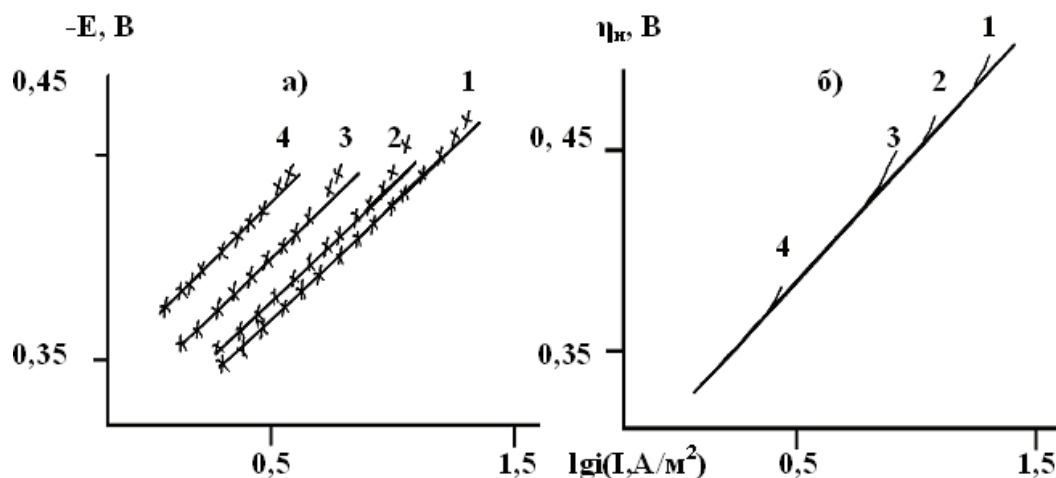


Рис. 1. Зависимость скорости РВВ на железе от потенциала электрода (а), перенапряжения водорода (б) и кислотности среды в водно-этиленгликолевых растворах (10 мас.% H_2O) $x \text{ М HCl} + (1 - x) \text{ М LiCl}$, где x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05

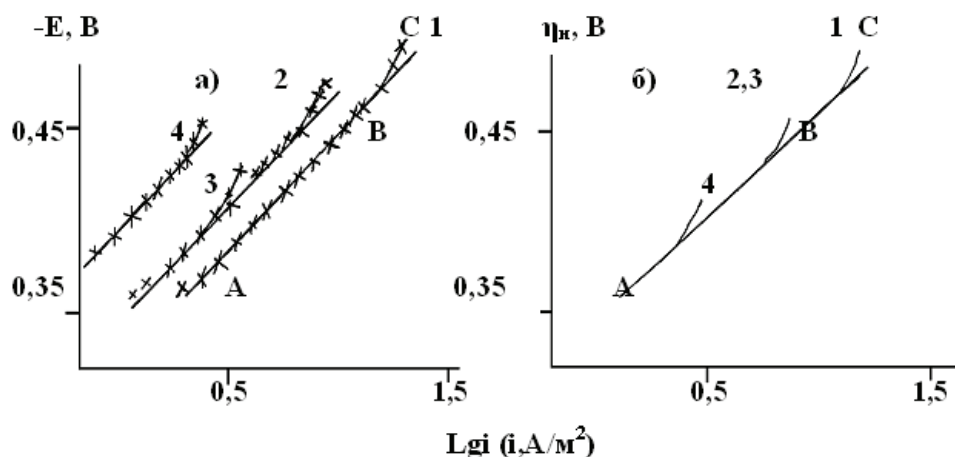


Рис. 2. Зависимость скорости РВВ на железе от потенциала электрода (а), перенапряжения водорода (б) и кислотности среды в водно-этиленгликолевых растворах, содержащих 10 мас.% H₂O и 0,5 мМ гуанидина с составом электролита x М HCl + (1 - x) М LiCl, где x , моль/л: 1 - 0,99; 2 - 0,50; 3 - 0,10; 4 - 0,05

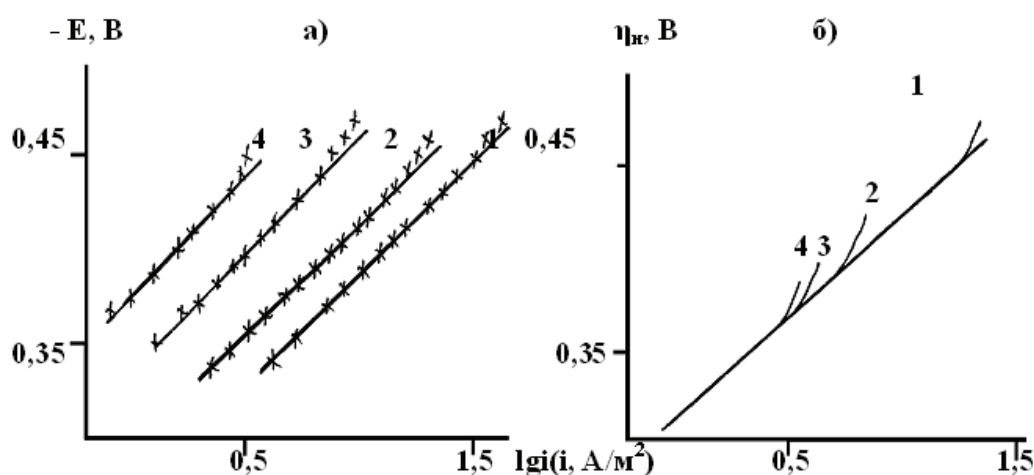


Рис. 3. Зависимость скорости РВВ на железе от потенциала электрода (а), перенапряжения водорода (б) и кислотности среды в водно-этиленгликолевых растворах, содержащих 10 мас.% H₂O и 10 мМ гуанидина с составом электролита x М HCl + (1 - x) М LiCl, x , моль/л: 1 - 0,99; 2 - 0,50; 3 - 0,10; 4 - 0,05

Таблица 1

Влияние концентрации гуанидина на кинетические параметры РВВ на железе в водно-этиленгликолевых растворах, содержащих 10 мас.% H₂O, с составом электролита x М HCl + (1 - x) М LiCl

(H ₂ N) ₂ NH, ммоль	$-\frac{dE}{d \lg i_k}$, В	$-\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_k}$, В	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$
0	0,120	0,050	0,40	0,120	0	0
0,5	0,115	0,035	0,44	0,115	0	0
1,0	0,130	0,060	0,60	0,130	0	0
5,0	0,120	0,055	0,60	0,120	0	0
10,0	0,120	0,070	0,55	0,120	0	0

Введение 0,5 мМ гуанидина даже при его полном протонировании практически не изменяет кислотности среды, т. к. $C_{H_3O^+}$, мин > $C_{\text{гуанидина}}$ в 10 раз.

В присутствии гуанидина (H₂N)₂NH (0,5 мМ), или точнее его протонированной формы (H₂N)₂NH₂⁺, характер поляризационных кривых практически остается

прежним (рис. 2). Вновь величина $(d \lg i_k / d \lg C_{H^+})_E > 0$ и $(d \lg i_k / d \lg C_{H^+})_\eta = 0$ (рис. 2). Не меняется и характер связи длины тафельского участка с концентрацией ионов водорода. Кинетические параметры процесса приведены в табл. 1. Подобные измерения проведены в растворах с концентрацией гуанидина 0,5; 1; 5 и 10 мМ. При-

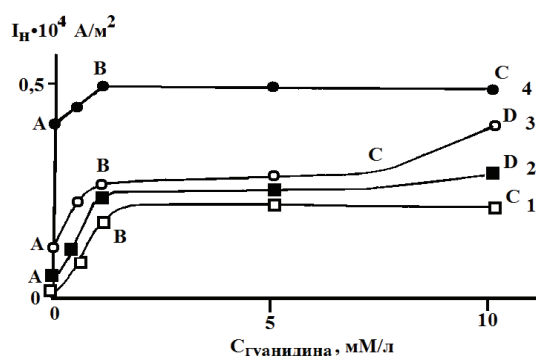


Рис. 4. Зависимость потока диффузии водорода через стальную (Ст3) мембрану при $E_{кор}$. От концентрации гуанидина в исследуемых растворах с концентрацией HCl, ммоль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,99

ведем результаты, полученные при максимальном содержании $(H_2N)_2NH$ (рис. 3) (табл. 1), при других концентрациях картина остается качественно той же и не несет дополнительной информации.

Зависимость i_H от $C_{гуанидина}$ носит достаточно сложный характер (рис. 4), но в его присутствии i_H возрастает в исследуемых растворах.

ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические параметры РВВ, наблюдаемые при постоянных потенциале и перенапряжении, позволяют считать, что в исследуемых условиях является замедленной стадией рекомбинации $H_{адс} + H_{адс} = H_2$ (табл. 1). Это полностью коррелирует с результатами, полученными в [7, 14].

Согласно существующим представлениям [5], активные центры поверхности железа заполнены адсорбированным атомарным водородом (Θ_H). Однако в таком случае гуанидин при адсорбции должен снижать Θ_H , и, следовательно, величину i_H . Однако экспериментально наблюдается обратная картина. Сложный характер зависимости $i_H = f(C_{гуанидина})$ не играет при таком подходе существенной роли, т. к. наличие нескольких участков на кривых в координатах i_H , $C_{гуанидина}$ могут быть связаны с наличием нескольких групп активных центров, близких по энергетическим характеристикам. Сложнее из этих соображений объяснить различное количество подобных участков, если при прочих равных условиях изменяется только C_{H^+} (при $C_{Cl^-} = const$).

Наблюдаемые зависимости удовлетворительно объясняются, если принять наличие двух форм адсорбированного водорода, находящихся в равновесии [15–18]



Если допустить, что в присутствии гуанидина равновесие (1) смещается вправо в силу того, что часть активных центров занимает его протонированная форма, то i_H , определяемая величиной Θ_H^s (степень заполнения поверхности H^s -формой водорода, причем $\Theta_H^s \rightarrow 1$ [15]), должна расти. Таким образом, указанные выше противоречия устраняются. Подобный подход объясняет и наличие различных участков на зависимостях $i_H = f(C_{гуанидина})$ и даже связь их числа с C_{H^+} .

При адсорбции гуанидин может вытеснять $H^r_{адс}$ с наиболее или, напротив, с наименее активных центров (АЦ), но на основании полученных экспериментальных данных нельзя ответить на вопрос, с каких именно из этих типов АЦ ($H_{адс,max}$ или $H_{адс,min}$). Независимо от этого ясно, что переход к иной группе адсорбционных центров должен привести к появлению нового участка на кривых в координатах i_H , $C_{гуанидина}$. Число же таких участков на подобных кривых может быть функцией C_{H^+} , т. к. сдвиг равновесия определяется, прежде всего, статистической суммой состояния системы, которая, видимо, заметно меняется с C_{H^+} .

ВЫВОДЫ

1. В этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой, содержащих 10 мас.% H_2O , в отсутствие и в присутствии гуанидина реакция выделения водорода на железе протекает по механизму Фольмера – Тафеля с замедленной стадией рекомбинации.

2. Наличие и рост концентрации гуанидина до 10 мМ повышает поток диффузии водорода в углеродистую сталь в исследуемых средах.

3. Наблюдаемые зависимости $i_H = f(C_{H^+})$, $i_H = f(C_{гуанидина})$ удовлетворительно объясняются с позиции наличия двух форм (над- и подповерхностного) адсорбированного водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 867 с.
3. Фрумкин А.Н. Электродные процессы (Избранные труды). М.: Наука, 1987. 336 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
5. Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1984. 192 с.
6. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Vigdorovich M.V. Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Iron and Hydrogen Diffusion through a Steel Membrane in Ethylene Glycol and Ethanol Solutions of Hydrochloric Acid Electro analytical Chemistry Research Developments / editor P.N. Jiang. N. Y., 2006. P. 135-182.
7. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е. Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых средах. М.: Радиотехника, 2009. 328 с.
8. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Zarpina I.V. Hydrogen diffusion through a steel membrane in the water-ethylene glycol solution containing pyridine in conditions of the cathodic polarization // J. Electroanal. Chem. 2009, doi 10. 1016/j. Jelechem. 2009.09.005.
9. Пальм У.В., Тенно Т.Т. Изучение кинетики выделения водорода на висмутовом электроде из метанольного раствора // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 826-830
10. Кристаллик Л.И. К теории замедленного разряда // Журнал физ. химии. 1957. Т. 31. № 5. С. 826-830
11. Вигдорovich В.И., Матвеева М.В. Диффузия водорода через стальную мембрану из растворов системы $C_2H_5OH - H_2O - HCl$: эффект катодной и анодной поляризации // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 12. С. 1480-1487
12. Вигдорovich В. И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Зарпина И.В., Матвеева М.В. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности спиртовых растворов HCl на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7. С. 843-850.
13. Джебаридзе Д.И. О влиянии структурированности многоатомных спиртов на кинетику протекающих в них электродных процессов // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 5. С. 668-671.
14. Вигдорovich 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.

15. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел / под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. С. 11-103.
16. Тоя Т., Ито Т., Ишии И. Две формы водорода поверхности металла // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703-714.
17. Jerkiewicz G., Zoffaghari A. Comparison of Hydrogen Electroadsorption from the Electrolyte with Hydrogen Adsorption from the Gas Phase // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 4. P. 1240-1246.
18. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Various Forms of Adsorbed Hydrogen and Their Role in the Hydrogen Evolution Reaction and Hydrogenation of Metallic Phases in Electrolyte Solution // Protection of Metals. 2007. V. 43. № 7. P. 628-636.

Поступила в редакцию 14 ноября 2009 г.

Tsygankova L.E., Balybin D.V., Orlova A.M. Research of kinetics of reactions of allocation of hydrogen on iron and its penetrations into metal in water-ethylene-glycol solutions HCl.

Influence of concentration of ions of hydrogen, guanidine, potential and hydrogen overstrain on kinetics of reactions of allocation of hydrogen on iron and its penetration into metal in water-ethylene-glycol solutions HCl with the ionic force equal 1 containing 10 weights % H₂O is studied.

Key words: ethylene-glycol; iron; cathode; guanidine; kinetics; diffusion; membrane.