Зарапина И.В., Осетров А.Ю., Щедрина М.В., Франк А.А., Толмачев А.В.
Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности среды на
соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной
диффузии в спиртовых растворах HCl

*Тамбовский государственный технический университет
(Россия, Тамбов)*

doi: 10.18411/lj-06-2020-40

idsp: ljjournal-06-2020-40

Аннотация

Исследовано влияние катодной поляризации входной стороны стальной мембраны и концентрации HCl ($0,99 - 10^{-2}$ М) на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его диффузии через сталь (ρ) в солянокислых спиртовых растворах с постоянной ионной силой, равной 1. Показано, что ρ снижается со сдвигом потенциала поляризационной стороны мембраны в отрицательную сторону и увеличивается с уменьшением C_{HCl} .

Ключевые слова: сталь, водород, мембрана, диффузия, катодная поляризация, этиленгликоль.

Abstract

The influence of the cathodic polarization of the input side of the steel membrane and the HCl concentration ($0,99 - 10^{-2}$ M) on the ratio of the rates of hydrogen evolution and its diffusion through steel (ρ) in hydrochloric acid alcohol solutions with a constant ionic strength of 1. It was shown that ρ decreases with a shift in the potential of the polarization side of the membrane to the negative side and increases with a decrease in C_{HCl} .

Keywords: steel, hydrogen, membrane, diffusion, cathodic polarization, ethylene glycol.

Реакция выделения водорода (РВВ) явилась базовой для исследования и обобщения закономерностей электрохимической кинетики [1 - 3]. Актуальность данного исследования обусловлена как позитивными факторами, связанными с протеканием РВВ, в том числе проблемами водородной энергетики, так и негативным проявлением в процессах коррозии металлов, гидроэлектрометаллургии и гальванотехники. Таким образом, в прикладном плане в одних условиях РВВ целесообразно стимулировать, в других – подавлять.

Целью данной работы явилось исследование влияния катодной поляризации стальной мембраны и кислотности среды на соотношение скоростей реакции выделения водорода (i_K) и его твердофазной диффузии (i_H) в спиртовых растворах HCl. Введено обозначение $\rho = i_H/i_K$. Ставился вопрос, влияет ли природа растворителя и иных стимуляторов наводороживания, в том числе и не образующих в условиях эксперимента гидридов типа ЭН_n ($n = 2$ или 3), а также кислотность растворов на характер зависимости ρ от катодного сдвига потенциала входной стороны мембраны.

Величина ρ может принимать три значения:

1. $\rho = 0$ (наводороживание металлической фазы отсутствует);
2. $\rho = 1$ (исключено образование H₂);
3. $0 < \rho < 1$ (промежуточный, наиболее часто реализуемый случай).

Следует отметить, что величина ρ , как многофакторная функция, представляет и многоаспектный практический интерес. В частности, в процессах, связанных с наводороживанием металлов и сплавов, рост ρ , при прочих равных условиях, указывает на стимулирование абсорбции ими водорода и в итоге на нарастание водородной хрупкости. Ингибиторы, снижающие скорость РВВ, но одновременно повышающие ρ ,

становятся часто неприемлемыми. Когда же речь идет об аккумуляровании водорода твердой фазой, система с $\rho \rightarrow 1$ представляется наиболее благоприятной.

В настоящей работе использованы фоновые растворы состава $xM\text{HCl} + (1-x)M\text{LiCl}$, полученные насыщением $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или их смеси с водой сухим хлористым водородом. Содержание последнего определяли титрованием щелочью, разбавляли до рабочей концентрации используемым растворителем и вводили сухой хлорид лития для постоянства ионной силы.

Использовали этиленгликоль («ч.д.а.») и высушенный этанол с исходным содержанием воды 0,1 мас. % (хроматографическая оценка). Вода – бидистиллят. Диффузию водорода через вертикальную стальную мембрану (сталь Ст3) площадью $3,63\text{ см}^2$ и толщиной 300 мкм, обработанную до 6 класса чистоты определяли в двухкамерной ячейке типа ячейки Дебанатхана, выполненной из стекла «Пирекс» по методике [4]. Потенциалы измерены посредством водного насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитаны на н.в.ш.

В этанольных солянокислых средах с постоянной ионной силой, равной 1 и $C_{\text{воды,исх}} = 0,45\text{ мас.}\%$ величина ρ снижается с ростом катодной поляризации (рисунок 1 а).

Рисунок 1. 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: $xM\text{HCl} + (1-x)M\text{LiCl}$. x, M : 1 – 0,99; 2 – 0,10; 3 – 0,01. Комнатная температура, атмосфера – воздух

Однако ход кривых в координатах ρ , E_k зависит от C_{H^+} . В интервале содержания C_{HCl} 0,1 – 0,9 моль/л на них не наблюдается экстремумов (рисунок 1 а, кривые 1, 2). С последующим понижением кислотности в 10 раз зависимость $\rho = f(C_{\text{HCl}})$ проходит через максимум. Существенно, что с уменьшением C_{HCl} при $E_k = \text{const}$ ρ систематически возрастало, приближаясь при потенциале коррозии и малой катодной поляризации к ρ_{max} , равному 1 ($C_{H^+} = 10^{-2}$ моль/л).

Увеличение концентрации воды на порядок не изменяет хода зависимостей (рисунок 1 б, кривые 1 и 2). Прежней остается и связь ρ с C_{HCl} , хотя практически нацело в объеме раствора происходит пересольватация протона по реакции:

а поверхность входной стороны стальной мембраны в значительной мере становится занятой водой, то есть степень заполнения поверхности $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ растет при одновременном снижении $\theta_{\text{этанол}}$.

С последующим, более чем трехкратным увеличением $C_{\text{H}_2\text{O}}$ в объеме раствора и, следовательно, $\theta_{\text{воды}}$ картина остается прежней (рисунок 1 в). Лишь на небольших участках кривых 1 и 3 наблюдаются области (AB) независимости ρ от $E_{\text{к}}$. Вероятно, при более положительных величинах $E_{\text{к}}$ можно было бы наблюдать максимум, но достижение его невозможно, так как дальнейший рост потенциала приводит к переходу через $E_{\text{кор}}$ в анодную область.

В условно безводных этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой в отсутствие стимуляторов наводороживания ρ вновь снижается с ростом катодной поляризации (рисунок 2, кривые 1 – 3). При малой C_{H^+} функция в координатах ρ , $E_{\text{к}}$ проходит через максимум (рисунок 2, кривая 3). Также имеет место тенденция к возрастанию ρ со снижением кислотности среды.

Рисунок 2. Влияние катодной поляризации входной стороны стальной мембраны на величину ρ в условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита $x \text{ M HCl} + (1-x) \text{ M LiCl}$. $C_{\text{НСл}}$, М: 1 – 0,90; 2 – 0,50; 3 – 0,10. Комнатная температура, атмосфера – воздух

Рисунок 3. Связь величины ρ с потенциалом входной стороны стальной мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией HCl в этиленгликолевых растворах, содержащих 1 мМ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. $C_{\text{воды}}$ в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, мас. %: а – 0,1; б – 2,0; в – 10,0. Состав электролита: $x \text{ M HCl} + (1-x) \text{ M LiCl}$. x , М: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,01. Комнатная температура, атмосфера – воздух

Введение 1 мМ пиридина, который, согласно нашим данным, практически полностью протонируется по реакции

с образованием ионов пиридиния ($\text{pK}_a(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+) = 2,8$), не изменяет качественного характера зависимости ρ от E_k (рисунок 3). Лишь на кривых появляется достаточно протяженные области с $\rho \neq f(E_k)$, которые наблюдаются во всех изученных составах смешанного растворителя. Вновь величина ρ возрастает с уменьшением C_{H^+} , а в координатах ρ , E_k в средах с пониженной кислотностью зависимость проходит через максимум (рисунок 3, кривые 3 и 4).

Очевидно, рост величины ρ с уменьшением кислотности не связан с природой растворителя, сольватной формы разряжающегося протона, молекул растворителя, сольватирующих поверхность входной стороны мембраны, и составом смешанного сольвента.

Таким образом, наличие стимуляторов наводороживания не является единственным фактором появления максимума в координатах ρ , E_k .

1. Zakroczyński T., Szklarska – Smiałowska Z., Smiałowski M. // Werkstoffe und Korrosion. 1976. В. 27. S. 625 – 630.
2. Krstajić N., Popovich M., Gigur M., Vojnović M., Sepa D. // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 521. №1. P. 16.
3. Зарапина И.В. Кинетика реакции выделения водорода на железе и диффузии водорода через стальную мембрану в растворах системы $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ / И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров // Интеграция наук. – 2019. – Вып. 2(25). – С. 213 – 220.
4. Кардаш Н.В. Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану / Н.В. Кардаш, В.В. Батраков // Защита металлов 1995. Т. 31. №4. С. 441 – 444.

Крайник В.В., Макаров П.Н., Самойленко З.А., Макарова Т.А., Гулакова Н.М.
Биохимические показатели растений, выращенных на гидропонных установках

Сургутский государственный университет
(Россия, Сургут)

doi: 10.18411/lj-06-2020-41

idsp: ljjournal-06-2020-41

Аннотация

Определено содержание водорастворимых углеводов, влаги, рибофлавина и аскорбиновой кислоты в зеленных культурах (салат, петрушка, укроп, базилик), выращенных гидропонным способом. Показано, что растения, в данных условиях выращивания, не уступают, а по некоторым биохимическим показателям и превосходят растения, выращенные традиционным способом.

Ключевые слова: растения, гидропоника, углеводы, рибофлавин, аскорбиновая кислота.

Abstract

Ratio of water-soluble carbohydrates, water, riboflavin, ascorbic acid in plants (lettuce, parsley, dill, basil) were cultivated in a hydroponic installation was studied. The data showed that plants, were grown under controlled conditions, have similar biochemical characteristics, with plants were grown in traditional conditions.

Keywords: plants, hydroponics, carbohydrates, riboflavin, ascorbic acid