



10. Sundaraganesun N., Mariappan G., Monoharun S. Molecular structure and vibrational spectroscopic studies of chrysin using HF and density functional theory // Spectrochim. Acta. 2012. Vol. 72A, № 2. P. 67–76.
11. Corredor C., Teslova T., Cañamares M.V., Chen Zh., Zhang J., Lombardi J. R., Leona M. Raman and surface-enhanced Raman spectra of chrysin, apigenin and luteolin // Vibrational Spectroscopy. 2009. Vol. 49, № 2. P. 190–195.
12. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 20–25.
13. Пулин В. Ф., Элькин П. М., Эрман Е. А. Моделирование адиабатических потенциалов гидроксизамещенных бензола // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2011. № 3 (57), вып. 1. С. 91–98.
14. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Джалмухамбетова Е. А., Гречухина О. Н. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2011. № 2 (14). С. 55–61.
15. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М. Новые применения вандер-ваальсовых радиусов в химии // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013–16–14+544.344.3]

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ИОДИД КАЛИЯ – ВОДА – ПИРИДИН

К. К. Ильин, З. В. Чепурина, Д. Г. Черкасов

Саратовский государственный университет
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru



Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия и критические явления в тройной системе иодид калия–вода–пиридин в интервале 60–145°C. Определены температура образования критической ноды монотектического состояния (132.8°C) и составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Построены изотермические фазовые диаграммы системы и рассчитаны коэффициенты распределения пиридина между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. Показано, что эффект высаливания пиридина иодидом калия из водных растворов небольшой и незначительно увеличивается с повышением температуры. Анализ построенных изотерм фазовых состояний системы подтвердил фрагмент варианта схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием*.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, пиридин, иодид калия, высаливание, критическая нода монотектического состояния, монотектика, визуально-политермический метод.

Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Ternary System Potassium Iodide – Water – Pyridine

К. К. Ilin, Z. V. Chepurina, D. G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in the potassium iodide – water – pyridine ternary system were studied by the visual polythermal method over a temperature range 60–145°C. The formation temperature of critical node of monotectic state (132.8°C) and the solution compositions corresponding to the critical points of solubility at several temperatures were determined. Isothermal phase diagrams of the system were plotted and the distribution coefficients of pyridine between the aqueous and organic phases of the monotectic state

were calculated at various temperatures. It is shown that the effect of pyridine salting-out with potassium iodide from aqueous solutions is small and slightly grows as temperature increases. Analysis of the plotted isotherms of the phase states of the system has confirmed the corresponding fragment of the scheme of a topological transformation variant of the phase diagrams of ternary systems salt – binary solvent with salting-in – salting-out effects.

Key words: phase diagram, potassium iodide, pyridine, salting-out, critical monotectic state node, monotectic, visual polythermal method.

Изучение влияния природы соли и температуры на равновесие жидкость – жидкость в тройных системах *соль – бинарный растворитель* имеет большое значение для развития теории всаливания–высаливания и разработки практических рекомендаций при проведении процессов селективной экстракции и ректификации [1–3]. Такие исследования позволяют выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы системы, установить температуру образования двухжидкофазного состояния и зависимость эффекта всаливания или высаливания от природы соли и температуры [4].

Влияние галогенидов калия (хлорида, бромида, иодида) на растворимость компонентов двойной гомогенной системы *вода – пиридин* изучено в работах [5–7]. Данные о растворимости фторида калия в водно-пиридиновых растворах в литературе отсутствуют. Тиммерманс [5] изучил растворимость большого количества солей, в том числе KCl, KBr и KI, в водном



растворе, содержащем 29.3 мас.% пиридина. Хлорид и бромид калия были отнесены им к группе солей, которые в зависимости от их концентрации и температуры способны расслаивать смеси воды и пиридина. Иодид калия был включен в группу солей, не вызывающих расслаивания. Подробное исследование фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе *хлорид калия–вода–пиридин* в интервале 0–160°C проведено в [6]. Авторы определили температуру образования критической ноды монотектического состояния (температуру начала расслаивания) в этой системе (18.4°C) и составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Изотермические фазовые диаграммы системы построены ими при нескольких температурах. Установлено, что эффект высаливания пиридина из водных растворов хлоридом калия увеличивается с повышением температуры и достигает наибольшего значения при 160°C [6]. Растворимость иодида калия в интервале 5–60°C в водно-пиридиновых растворах, содержащих 14, 27, 40, 55, 70 и 85 мас.% пиридина, ранее изучена соавторами данной статьи [7]. Обнаружено, что растворимость соли монотонно уменьшается при увеличении содержания пиридина в бинарном растворителе и расслаивание в тройной системе *иодид калия – вода – пиридин* в указанном температурном интервале не наблюдается.

Известно, что иодид-анион и катион калия характеризуются отрицательной гидратацией [8] при относительно невысоких температурах. Поэтому иодиды щелочных металлов в небольших концентрациях оказывают всаливающее действие на гетерогенные водно-органические смеси [9, 10]. С повышением температуры, как показано в [4], происходит потеря всаливающих свойств солей и нарастание высаливающих. Можно предположить, что с повышением температуры иодид калия будет оказывать высаливающее действие на водно-пиридиновые растворы, что приведет к их расслаиванию.

Настоящая работа посвящена продолжению исследования фазового поведения тройной системы *иодид калия – вода – пиридин* в интервале 60–145°C. Целью работы было выявить влияние соли на смеси двойной гомогенной системы *вода – пиридин* при высоких температурах и подтвердить разработанную нами схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием* при изменении температуры [11].

Экспериментальная часть

Использованные в работе растворители подвергали тщательной очистке. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 «MERA-POLNA». Препарат пиридина квалификации «ч.д.а.» (содержание основного вещества более 99%) сушили и перегоняли по методике [12]. Растворители идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления и плотности; их физические константы хорошо согласуются со справочными данными [13].

Иодид калия квалификации «ч.д.а.» (содержание основного вещества 99.8 мас.%) тщательно растирали до мелкодисперсного состояния, сушили на воздухе при 150°C и досушивали в вакууме над оксидом фосфора (V) до постоянной массы при 100°C. Отсутствие влаги контролировали термогравиметрическим анализом. Подготовленные к работе препараты пиридина и соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах, защищенных от прямого воздействия световых лучей.

Фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы *иодид калия – вода – пиридин* изучали визуально-политермическим методом в стеклянных ампулах при давлении паров по методике [14]. Составы растворов, отвечающие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов жидких фаз [15]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными децимальными ртутными термометрами. Признаком установления равновесия в гетерогенных смесях была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода при подходе как со стороны более низких, так и более высоких температур.

Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического и рентгенофазового анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу иодиду калия. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы изложена в [14]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была ± 0.5 –1.0%.

Результаты и их обсуждение

В состав изучаемой тройной системы *иодид калия – вода – пиридин* входят три двойные системы.



Двойная система *вода – пиридин* является гомогенной во всем температурном интервале своего жидкого состояния [13]. Диаграмма плавкости этой системы показывает, что она относится к системам эвтектического типа [16]. Кривая кристаллизации воды очень пологая, с почти горизонтальным участком, что характерно для систем, находящихся в скрытнорасплаивающемся состоянии [16]. Имеются данные о том, что система *вода – пиридин* имеет НКТР выше 150°C [17]. Водные растворы пиридина исследовали по целому ряду свойств: электропроводности, плотности, вязкости, поверхностному натяжению, показателю преломления света. Большинство исследователей сделали вывод о том, что в системе *вода – пиридин* осуществляется взаимодействие компонентов, приводящее к образованию за счет водородных связей гидратов пиридина различного состава (моно-, ди- и тригидрат). В [18] на основании вида изотерм вязкости и ее температурного коэффициента предположили, что наиболее вероятно существование ди- или тригидрата. Несомненно, что гидрат или гидраты обладают невысокой устойчивостью, о чем свидетельствует низкое значение константы диссоциации пиридина.

Диаграмма растворимости двойной системы *иодид калия – вода* характеризуется эвтектическим равновесием при -23.1°C (52.2 мас.% соли), твердыми фазами которого являются лед и индивидуальной иодид калия [19]. Иодид калия очень хорошо растворим в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости. Значения растворимости этой соли в воде в широком интервале температур приведены в справочнике [20].

По литературным данным, иодид калия очень мало растворим в пиридине (0.26 мас.% при 10°C и 0.11 мас.% при 114°C) [20].

В тройной системе *иодид калия – вода – пиридин* политемически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по семи сечениям концентрационного треугольника, в интервале температур $60\text{--}145^{\circ}\text{C}$. Смеси компонентов сечений I–VI характеризовались переменным содержанием иодида калия и постоянным соотношением масс пиридина и воды: 14:86(I), 27:73(II), 40:60(III), 55:45(IV), 70:30(V), 85:15(VI). Смеси компонентов по сечению VII характеризовались переменным содержанием пиридина и постоянным соотношением масс иодида калия и воды: 70:30. Для всех сечений построены политемры фазовых состояний системы (рисунки не приводятся).

Изучение смесей компонентов по сечению VII показало, что при 132.8°C в системе осуществляется трехфазное неинвариантное равновесие двух идентичных жидких фаз в критическом состоянии с кристаллами соли. На диаграмме растворимости тройной системы этому неинвариантному равновесию отвечает нода, получившая название критической ноды монотектического состояния [21].

Для выяснения зависимости критической температуры растворения для равновесия жидкость–жидкость от состава раствора были исследованы смеси компонентов по двум дополнительным сечениям, которые характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс пиридина и воды: 47.81:52.19, 50.00:50.00. Зависимости критической температуры растворения от содержания иодида калия и пиридина в растворах представлены на рис. 1. Критические кривые начинаются при 144.5°C и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (132.8°C) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS. С возрастанием содержания соли в растворе критическая температура растворения понижается, а увеличение содержания пиридина приводит к ее повышению.

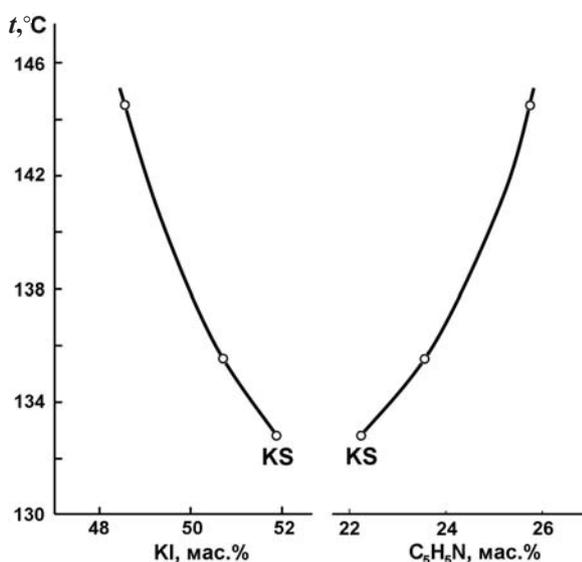


Рис. 1. Зависимости критической температуры растворения жидкость – жидкость от содержания иодида калия и пиридина в смесях компонентов системы *иодид калия – вода – пиридин*

Известно, что галогениды щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т.е. катион и



анион соли преимущественно гидратируются [22]. Такие соли повышают ВКТР или понижают НКТР двойных систем [14, 23]. На основании полученных нами результатов можно заключить, что система вода – пиридин ведет себя как система с высоко расположенной НКТР, что подтверждает данные, приведенные в работе [17]. Введение иодида калия в водно-пиридиновые растворы приводит к понижению критической температуры растворения до 132.8°C.

Политермы фазовых состояний и критические кривые (см. рис. 1) использовали для графического определения составов смесей, со-

ответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 2 изображены изотермы фазовых состояний при 90.0, 132.8, 135.0 и 145.0°C, позволившие выявить картину топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. Результаты определения растворимости компонентов при 60.0, 90.0, 110.0, 132.8, 135.0 и 145.0°C приведены в табл. 1. Значения растворимости иодида калия в воде при указанных температурах были определены методом графической интерполяции по кривой растворимости, построенной по справочным данным [20].

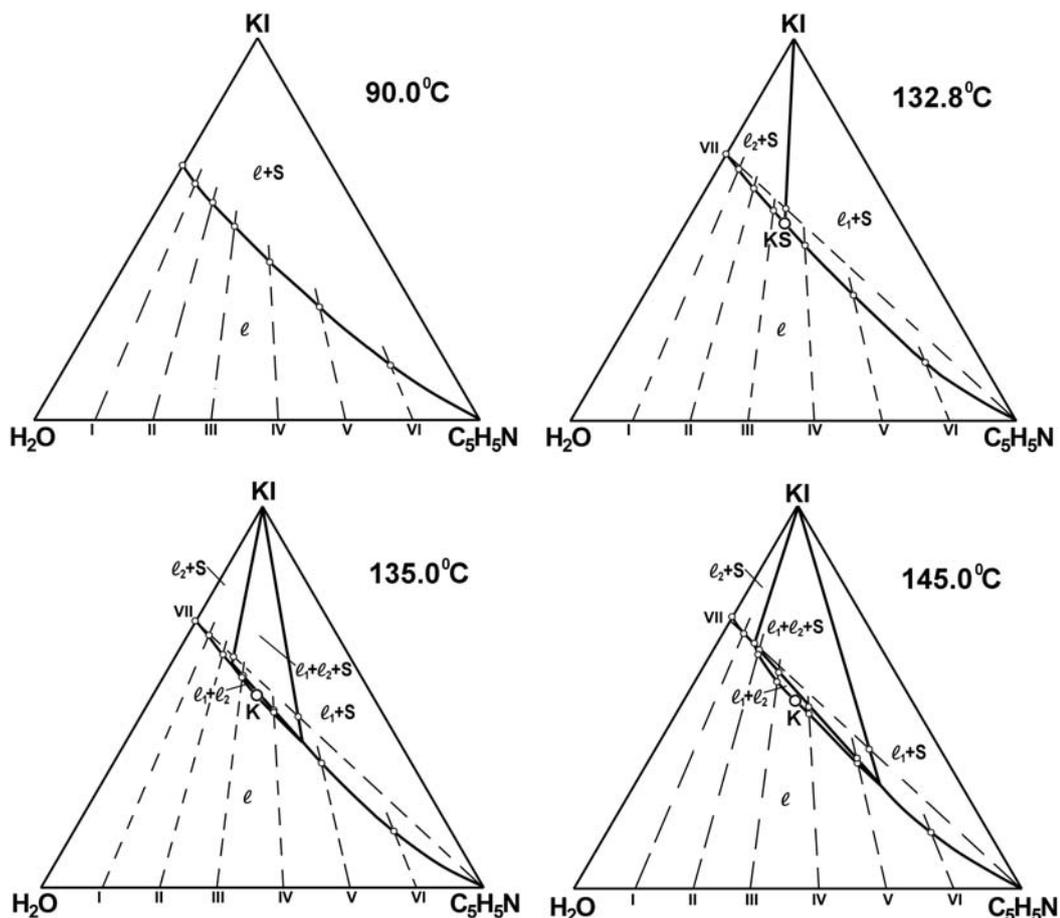


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы иодид калия – вода – пиридин при 90.0, 132.8, 135.0 и 145.0°C

В интервале 60.0–132.8°C фазовая диаграмма системы характеризуется наличием линии растворимости (например, на изотерме при 90.0°C), разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния l и кристаллизации соли $l+S$ (см. рис. 2). При 132.8°C на линии растворимости появляется критическая точка К, соответствующая смеси, в которой две жидкие фазы (органи-

ческая l_1 и водная l_2) идентичны по составу и свойствам. Так как критическая жидкая фаза К находится в равновесии с твердой фазой S (KI), возникает критическая нода KS монотектического состояния. Состав критической жидкой фазы К определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 132.8°C.



Таблица 1

Растворимость компонентов тройной системы иодид калия – вода – пиридин

T, °C	Состав насыщенного раствора, мас.%					
	KI	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	KI	H ₂ O	C ₅ H ₅ N
60.0	63.8	36.2	0.0	38.5	27.7	33.8
	58.8	35.4	5.8	27.8	21.7	50.5
	53.6	33.9	12.5	14.7	12.8	72.5
	47.3	31.6	21.1			
90.0	66.5	33.5	0.0	41.5	26.3	32.2
	61.8	32.9	5.3	29.9	21.0	49.1
	56.9	31.5	11.6	14.9	12.8	72.3
	50.8	29.5	19.7			
110.0	68.2	31.8	0.0	43.6	25.4	31.0
	63.8	31.1	5.1	31.3	20.6	48.1
	58.7	30.1	11.2	15.0	12.7	72.3
	52.9	28.3	18.8			
132.8	69.9	30.1	0.0	51.9*	25.9*	22.2*
	65.8	29.4	4.8	45.9	24.3	29.8
	60.8	28.6	10.6	32.9	20.1	47.0
	55.1	26.9	18.0	15.1	12.7	72.2
135.0	70.1	29.9	0.0	50.9**	25.8**	23.3**
	66.0	29.2	4.8	45.9	24.3	29.8
	61.0	28.5	10.5	33.0	20.1	46.9
	55.1	26.9	18.0	15.1	12.7	72.2
145.0	70.8	29.2	0.0	48.4**	25.8**	25.8**
	66.5	28.8	4.7	44.8	24.8	30.4
	61.2	28.3	10.5	33.0	20.1	46.9
	53.9	27.7	18.4	15.2	12.7	72.1

Примечание. * Критическая конечная точка критической ноды монотектического состояния. ** Критическая точка равновесия жидкость – жидкость.

С повышением температуры, как видно из изотермы при 135.0°C (см. рис. 2), критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими к нему полями кристаллизации соли $\ell_1 + S$, $\ell_2 + S$ и очень небольшим полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой К. С дальнейшим повышением температуры качественных изменений на изотермах фазовых состояний системы не происходит (изотерма при 145.0°C), но размеры полей расслоения и монотектики увеличиваются, а полей кристаллизации соли уменьшаются.

Составы жидких фаз монотектического состояния (табл. 2) находили графически на

изотермических фазовых диаграммах системы (см. рис. 2). Коэффициенты распределения K_p пиридина между органической и водной фазами монотектического состояния при трех температурах приведены в табл. 2. При каждой температуре K_p имеет небольшое значение, что свидетельствует о слабом высаливающем действии этой соли. Незначительное возрастание K_p с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания пиридина из водных растворов иодидом калия, что, очевидно, связано с разрушением гидратов пиридина [18] и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния (см. табл. 2).



Таблица 2

Составы жидких фаз монотектического состояния и коэффициенты распределения K_p пиридина в тройной системе иодид калия – вода – пиридин

$T, ^\circ\text{C}$	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым KI, мас.%						Коэффициент распределения, K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	KI	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	KI	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	
132.8	52.0	25.8	22.2	52.0	25.8	22.2	1.0
135.0	58.2	27.9	13.9	38.2	21.8	40.0	2.9
145.0	63.7	28.2	8.1	27.7	17.9	54.4	6.7

Таким образом, анализ изотерм фазовых состояний системы *иодид калия – вода – пиридин* подтвердил фрагмент варианта схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель* с всаливанием–высаливанием [11]. С повышением температуры и увеличением концентрации иодид калия оказывает высаливающее действие на водно-пиридиновые растворы и, начиная с 132.8°C, в тройной системе наблюдается расслаивание, что подтверждает ранее сделанное предположение. Поэтому топологическая трансформация фазовой диаграммы системы *иодид калия – вода – пиридин* описывается той же самой последовательностью изотерм, что и для исследованных нами ранее тройных систем с солями-высаливателями [4, 21, 23].

Список литературы

- Сергеева В. Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // Усп. химии. 1965. Т. 34, № 4. С. 717–733.
- Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М. : Атомиздат, 1969. 124 с.
- Цитарис И. Н., Добросердов Л. Л., Коган В. Б. Солевая ректификация / под ред. В. Б. Когана. Л. : Химия, 1969. 164 с.
- Черкасов Д. Г. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием-высаливанием : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2013. 48 с.
- Timmermans J. Die kritische Loesungstemperatur von ternaeren Gemengen // Z. Phys. Chem. 1907. В. 58. S. 129–213.
- Ильин К. К., Никурашина Н. И. Изучение фазовых равновесий тройной системы вода – пиридин – хлорид калия в интервале температур 0–160° // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 10. С. 2211–2215.
- Чепурина З. В., Черкасов Д. Г. Растворимость компонентов тройной системы иодид калия – вода – пиридин // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. VIII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов : Изд-во «КУБиК», 2011. С. 451–453.
- Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л. : Химия. Ленингр. отд-е, 1984. 272 с.
- Thangavel S., Moollel M. J. Studies in triethylamine–water. III. Effect of potassium iodide on phase separation of triethylamine–water mixtures // Z. Phys. Chem. (BRD). 1984. В. 139. S. 217–224.
- Масхулия В. П., Крупаткин И. П. Исследование высаливания – всаливания растворов фурфурола иодидами и бромидами // Фазовые равновесия : сб. ст. Калинин : Изд-во Калинин. ун-та, 1975. Вып. 2. С. 35–40.
- Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Топология фазовых диаграмм тройных конденсированных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу : сб. тр. : в 2 т. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. Т. 1. С. 57–61.
- Лабораторная техника органической химии / пер. с чеш. ; под ред. Б. Кейла. М. : Мир, 1966. 751 с.
- Химическая энциклопедия / ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энцикл., 1988–1998. Т. 1–5.
- Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152.
- Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ.; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
- Крупаткин И. Л., Роженцова П. О. Поведение двойных скрытнорасслаивающихся систем в тройных системах // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 4. С. 1036–1039.
- Сергеева В. Ф., Матюшинская Л. Б. Равновесие жидкость – жидкость в системах вода – изомаляная кислота – пиридин – (2-метилпиридин, 2,4-диметилпиридин, 2,4,6-триметилпиридин) // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47, № 6. С. 1215–1218.
- Трифонов Н. А., Усть-Качкинцев В. Ф. Электропроводность системы пиридин – вода // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22, № 6. С. 747–752.
- Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде : справочник. Л. : Химия. Ленингр. отд-е, 1972. 248 с.
- Справочник по растворимости. Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1963. Т. I, кн. 1, 2. 1960 с.
- Ильин К. К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями



конденсированных фаз : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2000. 48 с.

22. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов / пер. с англ.; под ред. И. П. Белецкой. М. : Мир, 1979. 712 с.

23. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г., Синегубова С. И. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 3. С. 421–425.

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ РЯДА ТЕТРАЗОЛОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Д. Н. Комов, Адиба А. Махмод¹, А. А. Матикенова, Л. А. Исайчева, А. П. Кривенько, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет

¹Университет Дияля, Ирак

E-mail: kazarinovia@mail.ru

Изучено влияние на процесс анодного растворения стали марки Ст3 в фосфорнокислых растворах следующих ингибиторов: ФТХ1 – 9-фенил-5,6,7,8-тетрагидротетразоло[5,1-*b*]хиноазолина, ФЦПЗ – 10-фенилтетразоло[5,1-*b*]циклопента[*d*]пиримидина, ФЦД6 – 10-фенилтетразоло[5,1-*b*]циклопента[*d*]-4,10-дигидропиримидина. Показано, что данные ингибиторы относятся к ингибиторам анодного типа (тормозят процесс анодного растворения металла и не оказывают влияния на катодный процесс выделения водорода). Установлено, что торможение процесса растворения стали при введении ингибитора происходит без изменения механизма реакции, а ингибирующий эффект связан с экранирующим эффектом и повышением перенапряжения электродных реакций в результате смещения значения $E_{кор}$ в положительную область. На основе импедансных измерений показано, что с увеличением времени экспозиции ингибитора увеличивается сопротивление переноса заряда (R_2) и уменьшается ёмкость двойного слоя (C_{dl}). На основе данных о C_{dl} и R_2 оценены защитный эффект (Z) и степень заполнения поверхности электрода ингибитором (θ), которые сильно зависят от времени экспозиции. Ингибиторы ФЦПЗ и ФЦД6, исходя из полученных значений Z , можно отнести к ингибиторам со средним защитным эффектом.

Ключевые слова: коррозия стали, ингибиторы коррозии, фосфорнокислые растворы, импедансные измерения, тетразолы.

Effect of Tetrazolic Corrosion Inhibitors on the Corrosion and Electrochemical Behavior of Steel in Phosphoric Acidic Solutions

D. N. Komov, Adiba A. Mahmmod, A. A. Matikenova, L. A. Isaicheva, A. P. Kriven'ko, I. A. Kazarinov

The influence of the following inhibitors on the process of anodic dissolution of St3 steel in phosphoric acidic solutions was studied: 9-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrotetrazolo[5,1-*b*]quinazolin (PTQ1), 10-phenyltetrazolo[5,1-*b*]cyclohepta[*d*]pyrimidine (PCP3), and 10-phenyltetrazolo[5,1-*b*]cyclohepta[*d*]-4,10-dihydropyrimidine (PCD6). These inhibitors have been shown to be of anodic type (they inhibit anodic metal dissolution and do not affect the process

of cathodic hydrogen evolution). The steel dissolution inhibition by introducing the inhibitor has been found to proceed with the reaction mechanism unchanged, and the inhibitory effect is due to a shielding effect and an increase in the overvoltage of the electrode reactions due to a shift of E_{cor} towards positive values.

On the basis of our impedance measurements, it is shown that the charge transfer resistance (R_2) increases and the double layer capacity (C_{dl}) reduces when the inhibitor exposure time grows. The protective effect (Z) and the filling degree of the electrode surface with inhibitor (θ), which are strongly dependent on exposure time, were estimated from our data on C_{dl} and R_2 . The PCP3 and PCD6 inhibitors, on the basis of the Z values obtained, can be classified as inhibitors with moderate protective effect.

Key words: steel corrosion, corrosion inhibitor, phosphate solutions, impedance measurements, tetrazols.

Введение

Нефтегазодобывающая промышленность является одним из наиболее крупных потребителей ингибиторов коррозии. Это связано с чрезвычайно большими объемами добываемой продукции и соответственно с большими объемами агрессивных сред, подлежащих ингибированию. Ингибиторы кислотной коррозии в нефтяной промышленности применяются для снижения скорости коррозионных процессов при добыче, хранении и транспортировке обводненной нефти, при кислотной обработке скважин для увеличения их продуктивности и др. [1]. Применение ингибиторов позволяет существенно повысить надежность и долговечность оборудования, не изменяя технологии процесса.

Применение растворов фосфорной кислоты при кислотной обработке нагнетательных скважин и нефтепромыслового оборудования имеет определенные преимущества, поскольку в этом

