

понижилась на несколько градусов. Однако температура застывания принимала свое первоначальное значение через час после механического перемешивания, что достаточно определенно указывает на роль тиксотропных структур при потере нефтью подвижности.

Выводы

1. Показано, что температура застывания нефтей Западной Сибири снижается в присутствии нафтеновых кислот, повышается с увеличением содержания парафина и принимает свое первоначальное значение через некоторое время после механического перемешивания, что указывает на роль тиксотропии при застывании нефти.

2. Установлено, что для исследованных нефтей время сохранения депрессии температуры сохраняется несколько дней.

Литература

1. С.С.Наметкин. Химия нефти. М., Изд. АН СССР, 1955, с. 46.
2. Т.П.Жузе. "Коллоидный журнал", 1950, 12, 4, 265-274.
3. О.М.Альчиков, В.П.Коновалов. Труды инс. химии нефти и природных солей. АН КССР, 1971, 3, с. 96-99.
4. Х.А.Ахмеджанов, Б.У.Уразгалиев, О.М.Альчиков. Труды инс. химии нефти и природных солей. АН КССР, 1970, 1, 46-49.

К АНАЛИЗУ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ АНОДНЫХ ПИКОВ В МЕТОДЕ АПН

С.Н.Карбаинова

Ранее / I-5 / нами изучена температурная зависимость высоты (i) и коэффициента анодного пика (K_a), ширины полупика ($\beta_{I/2}$) и потенциала пика (φ_n) в широком интервале изменений скорости изменения потенциала (W) и размеров электрода как для ртутного пленочного (ℓ - толщина ртутной пленки), так и для стационарного ртутного капельного электрода (r - радиус капли). Результаты этих исследований позволили выявить сложный характер температурной зависимости вышеука-

занных характеристик на анодном пике, а также получить ряд важных в практическом отношении рекомендаций по использованию повышенных температур в методе амальгамной полярографии с накоплением (АПН).

Влияние температурной зависимости высоты обратимого анодного пика и ширины полупика определяется условиями проведения эксперимента (размерами электрода, скоростью изменения потенциала и др.).

В практической работе при определении следов различных элементов целесообразнее повышать температуру анализируемого раствора только в стадии предварительного электролиза. Анодное растворение металла из амальгамы целесообразней проводить при комнатной температуре раствора, поскольку в условиях повышенных температур при высокой чувствительности прибора (напр. 10^{-9} а/мм) очень трудно получить достаточно воспроизводимые результаты из-за большого остаточного тока конвекционных потоков анализируемого раствора и т.д.

Использование повышенных температур в стадии анодного растворения металла из амальгамы в рабочих условиях метода АПН не приводит к заметному увеличению чувствительности при применении стационарного ртутного капельного электрода. В случае ртутного пленочного электрода чувствительность метода, наоборот, понижается.

Степень увеличения высоты анодного пика с температурой значительно зависит от величины энергии активации процесса диффузии ионов металла в данном электролите, т.е. от природы растворителя.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования по зависимости высоты анодного пика от температуры позволяют установить не только оптимальные условия работы при использовании повышенных температур, но и выявить ограничения в некоторых случаях при использовании этого приема.

Для количественной оценки характера влияния температуры на анодные пики в АПН могут быть использованы простые соотношения (1, 2, 3), получившиеся в работах / 1-3 /, которые связывают коэффициент анодного пика, ширину полупика и потенциал пика с различными параметрами анодного

процесса через теоретический параметр

$$\gamma = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{\ell^2} \cdot \frac{D_R}{Z W} ;$$

$$K_a = \frac{K_0}{(1 + 1,8 \gamma)^{1/2}} , \quad (I)$$

где

K_0 - значение коэффициента обратимого анодного пика в условиях линейной полубесконечной диффузии

$$\left(K_0 = 0,446 \frac{Z^{3/2} \cdot F^{3/2}}{R^{1/2} \cdot T^{1/2}} \cdot D^{1/2} \cdot W^{1/2} \right) .$$

$$\frac{V^{1/2} - 38,3}{101,3 - V^{1/2}} = \frac{0,09}{\gamma^{1/2}} \quad (2)$$

$$\varphi_n - \varphi_{1/2} = a + b \lg \frac{1}{\gamma} \quad (3)$$

Полученные формулы удовлетворяют предельным случаям, вытекающим из строгой теории обратимых анодных пиков и позволяют только с помощью одной безразмерной переменной γ учесть влияние различных факторов на высоту и форму анодных пиков при обратимом протекании электродного процесса.

Соотношения (I-3) предложено использовать для приближенной оценки степени обратимости электродного процесса окисления металла из амальгамы. Например, нетрудно оценить теоретическое значение коэффициента обратимого анодного пика при заданных параметрах анодного процесса в широком интервале ℓ , W и T . Это значение K_a может служить величиной, на основании которой при сравнении ее с опытной, можно сделать предположение о степени обратимости электродного процесса.

Следует подчеркнуть, что изучение влияния температуры на скорость электродной реакции связано с большими затруднениями. В данной работе изучено влияние температуры на основные характеристики анодного пика, представляющие наибольший практический интерес в методе АПН. Однако и в этой части работы экспериментатор встречается с определенными трудностями. Действительно, при исследованиях с применением в качестве электрода сравнения ртути на дне электролизера мы успешно избегали, например, искажающего влияния термодиффузионных потенциалов (ТДП), однако, условный нуль, относитель-

но которого замерялись потенциалы анодных пиков, в этом случае неодинаков для разных температур. Наоборот, при использовании насыщенного каломельного электрода при постоянной температуре результаты исследований в какой-то степени искажались возникающим тдп. Поэтому в экспериментальной части работы все значения потенциалов анодных пиков приводились не по шкале потенциалов, а обрабатывались относительно потенциала полуволны при той же температуре, что и позволило нам исключить искажающее влияние термодиффузионных потенциалов и получить удовлетворительное согласие опытных данных с расчетными.

Литература

1. С.Н.Карбаинова, А.Г.Стромберг, Ю.А.Карбаинов. Электрохимия, 10, 1409, 1971.
2. С.Н.Карбаинова, А.Г.Стромберг. Электрохимия, 10, 1488, 1971.
3. С.Н.Карбаинова. Сборник трудов молодых ученых. Химия и химическая технология. Томск, 1973, 19.
4. Ю.А.Карбаинов, С.Н.Карбаинова, А.Г.Стромберг. Электрохимия, 2, 220, 1973.
5. А.Г.Стромберг, С.Н.Карбаинова, Ю.А.Карбаинов. "Заводская лаборатория", 3, 257, 1970.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ТЕПЛООБМЕН И ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ В ПОТОКЕ

И.П.Чащин, В.П.Игнатов

Теплообмен в промышленности занимает ведущее место, поэтому вопросы, связанные с интенсификацией процессов теплообмена, находятся в центре внимания многих исследователей.

Наряду с традиционными методами интенсификации теплообмена, такими как турбулизирующие вставки, оребрение и т.д., предлагаются методы интенсификации теплообмена электрическими полями.

Ряд авторов указывают, что электрические поля являются мощным фактором тепло- и массообменных процессов.

Нами проведены исследования по изучению влияния неодно-