ния зависимость X_s-R_s трансформируется в часть окружности, что свидетельствует о затруднениях только стадии переноса заряда в коррозионном процессе. При изучении влияния pH растворов наполнения с $Mo_7O_{24}^{6-}$ на коррозионную стойкость наибольшее значение фарадеевского сопротивления получили при pH = 9.

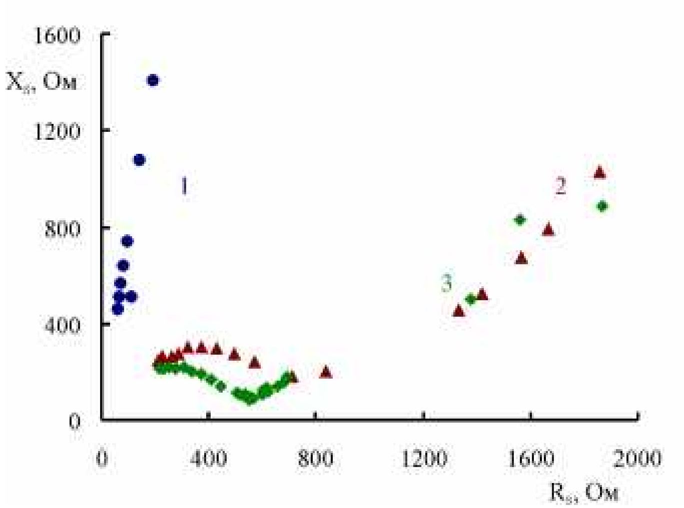


Рис. 3. Годографы комплексного сопротивления сплава Д16 с анодно-оксидным покрытием, наполненным в растворе $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 0,01 моль/л, pH=9. Время экспозиции, суток: 1 (1); 7 (2); 21 (3)

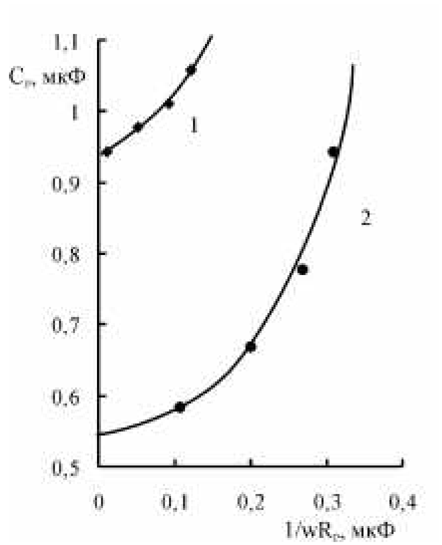


Рис. 4. Годографы комплексной емкости сплава Д16 с анодно-оксидным покрытием, наполненным в растворе $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 0,01 моль/л,pH: 6,5 (1), 9 (2). Время экспозиции 21 сутки

Антибатный характер зависимости отмечен для емкости двойного электрического слоя, которая уменьшается при переходе от кислой среды к щелочной (рис. 4), что свидетельствует о формировании более плотного слоя анодно-оксидного покрытия при pH>7.

При варьировании продолжительности операции наполнения в растворах оксомолибдатов в пределах 5 – 30 мин установлено, что значения постоянных Тафеля мало изменяется, а перенапряжение катодной и анодной реакции не существенно зависят от времени обработки (табл. 3).

В тоже время величина поляризационного сопротивления, определенная из начального участка поляризационной кривой, с увеличением времени наполнения растет, а, следовательно, скорость коррозии резко снижается.

Так, например, при времени наполнения t=15 мин скорость коррозии составляет j=69,3мА/м^2, а при t=30 мин j=14,2 уже мА/м^2. С течением времени скорость коррозии при продолжительности операции t=30 мин резко возрастает, а далее остается неизменной.

При увеличении времени наполнения от 5 до 30 мин фарадеевское сопротивление R_f растет, скорость коррозии уменьшается, т.е. целесообразным является увеличение продолжительности операции наполнения.

Таким образом, на основе анализа коррозионного поведения КП на анодированных образцах из сплава алюминия Д16 (постоянных Тафеля, поляризационного сопротивления, скорости коррозии) установлены оптимальные концентрационные границы и кислотность среды молибдатсодержащих растворов. По данным импедансных измерений установлено, что снижение скорости $I_{кор}$ обусловлено в большей степени диффузионными затруднениями кор-розионного процесса. Увеличение длительности операции наполнения приводит к формированию более плотного оксидного покрытия.

Таблица 3

Корозионные характеристики сплава Д16 с анодно-оксидным покрытием, наполненном в растворе $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Время экспозиции 28 суток

Параметры	Продолжительность наполнения, мин		
	5	15	30
b_A, мВ	185,3	154,2	187,6
b_K, мВ	197,1	208,1	132,5
B, мВ	42,5	38,3	30,9
R_p, кОм	4,8	5,6	11,4
$j_{кор}$, мА/м^2	87,8	69,3	14,2

Список литературы: 1. *Васильев В.Ю., Куколкин А.Г., Баянкин В.Я. и др.* Изменение потенциальной склонности к коррозии алюминиевых сплавов в процессе эксплуатации // Защита металлов. 1995. Т.31, №1. С. 16-20. **2.** *Каримова С.А.* Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов для изделий авиационной техники // Защита металлов. 1993. Т.29, №5. С. 729–734. **3.** *Королева Е.В., Овчаренко В.И., Федорова А.Н. и др.* Импедансная спектроскопия оксидной и конверсионной пленок на поверхности алюминиевого сплава // Защита металлов. 1994. Т.30, №2. С. 139–146. **4.** *Сафонов В.А.* Импедансная спектроскопия для изучения и мониторинга коррозионных явлений // Электрохимия. 1993. Т.29, вып.1. С. 152-159. **5.** *Мансфельд Ф.* Определение тока коррозии методом поляризационного сопротивления / Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее. М: Металлургия, 1980. С. 173-269.

УДК 621.357.12

Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, канд. техн. наук,
В.Б. БАЙРАЧНЫЙ, канд. техн. наук, ***А.Ю. БРОВИН***,
Е.Н. МУРАТОВА, НТУ «ХПИ»

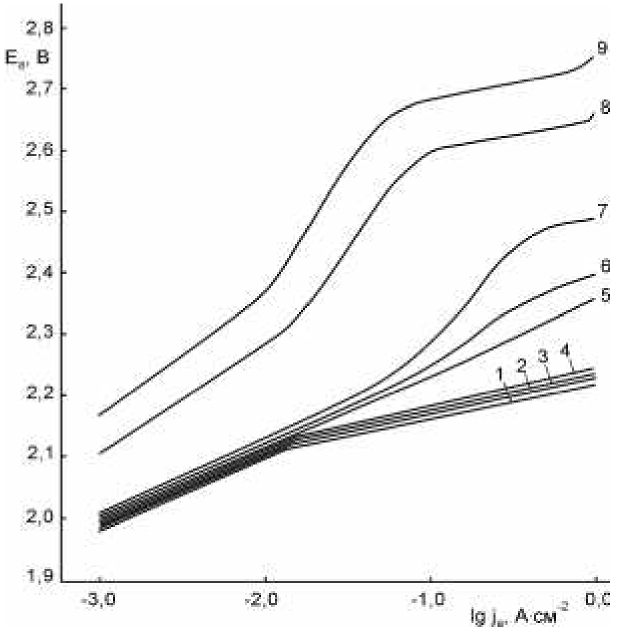


Рис.1. Поляризационные зависимости на ОСТА в растворах серной кислоты с различной концентрацией (моль·дм$^{-3}$): 1-0,05; 2-0,57; 3-1,0; 4-2,5; 5-5,0; 6-7,5; 7-8,68; 8-11,68

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕНЫХ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСТА

Вивчено кінетику анодного процесу на комбінованому оксидному свинцевому титановому аноді в широкому діапазоні концентрації сірчаної кислоти. Залежність потенціалу анода від логарифму густини струму має складний характер, що обумовлено великою кількістю процесів, що протікають. У розчинах H_2SO_4 з концентрацією до 2,5 моль·дм$^{-3}$ на аноді у всьому діапазоні густин струму протікає тільки виділення кисню. При концентрації більше 5,0 моль·дм$^{-3}$, в області великих густин струму (≥ 1500 А·м$^{-2}$) починається утворення активного кисню. Показано вплив складу оксидного шару аноду на кінетику анодного процесу.

The process anodic kinetics on the combined oxides lead titanium anode in a wide range of acid sulfuric concentration is studied. The anode potential dependence on the density current logarithm has difficult character that speaks a lot of proceeding processes. In solutions H_2SO_4 with concentration up to 2,5 M on the anode in all range of current densities excretion of oxygen proceeds only. At concentration more than 5,0 M, in the densities greater current field (≥ 1500 А·м$^{-2}$) formation of active oxygen begins. Composition influence of the anode layer oxide on process anodic kinetics is shown.

Введение. При электролизе водных растворов серной кислоты на аноде возможно протекание двух совмещенных процессов – выделение кислорода

$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+, \quad (1)$$

и окисление серной кислоты:

$$2SO_4^{2-} - 2e = S_2O_8^{2-}, \quad (2)$$

$$2HSO_4^{2-} - 2e = S_2O_8^{2-} + 2H^+, \quad (3)$$

Из литературных данных [1 – 7] известно, что в разбавленных растворах серной кислоты преобладает процесс (1), а в концентрированных – (2).

Анодное окисление серной кислоты в пероксодисерную сопровождается целым рядом побочных процессов на аноде и в объеме электролита:

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4, \quad (4)$$

$$SO_5^{2-} + H_2O - 2e = H_2SO_4 + O_2, \quad (5)$$

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2, \quad (6)$$

$$H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + O_2, \quad (7)$$

$$HO_2^- - 2e = H^+ + O_2, \quad (8)$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2H_2SO_4 + 0{,}5O_2, \quad (9)$$

которые снижают выход по току образования персульфатиона и осложняют исследование процессов (1 – 3).

В работах [1 – 3, 7] исследована ки-нетика анодного процесса на гладкой платине в водных растворах серной кислоты в диапазоне концентраций 0,5 до 18 моль·дм$^{-3}$. Термодинамическая ус-тойчивость PbO_2 ог-раничивается pH ≥ 0,5 [8], что соответствует концентрации серной кислоты 12 моль·дм$^{-3}$. При дос-тижении этой концентрации раст-вора серной кислоты было замечено помутнение электролита и значительную убыль массы активного слоя ОСТА.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Для электролиза растворов серной кислоты использовался комбинированный оксидный свинцовый титановый анод. Состав активного покрытия, мол. %: PbO_2 – 50, TiO_2 – 50. На рис.1 приведены поляризационные кривые, полученные при электролизе растворов серной кислоты с концентрацией от 0,05 до 11,68 моль·дм$^{-3}$ при 293 К. Зависимость потенциала анода от логарифма плотности тока имеет сложный характер, что объясняется большим количеством процессов, протекание которых возможно в этих условиях.

На рис. 2 приведена зависимость выхода по току активного кислорода от концентрации H_2SO_4. Под термином активный кислород в работах Изгарышева и Ефимова [1 – 3] подразумевается $H_2S_2O_8 + H_2SO_5 + H_2O_2$. По результатам анализа H_2O_2 в электролите обнаружено не было, что соответствует данным для платинового анода [1 – 3]. H_2SO_5 обнару-живался при электролизе растворов серной кислоты с концентрацией не ниже 10 моль·дм$^{-3}$, выход по току образования H_2SO_5 не превышал 3 %.

Сопоставляя результаты, приведенные на рис. 1 и рис. 2 видно, что в растворах серной кислоты с концентрациями 0,05…2,5 моль·дм$^{-3}$ на аноде протекает только выделение кислорода во всем диапазоне плотностей тока. Поляризационные зависимости состоят из двух прямолинейный участков с перегибом при lgi ≈ –1,8 (i, А·см$^{-2}$). Наклон первого участка не зависит от концентрации H_2SO_4 и составляет 120 мВ. Наклон второго участка, для рас-

т

концентрации 2,5 моль·дм$^{-3}$ – 71 мВ. Увеличения наклона второго участка происходит за счет адсорбции сульфат ионов.

При концентрациях 5,0 и 7,5 моль·дм$^{-3}$, в области высоких плот-ностей тока (≥ 1500 А·м$^{-2}$) начинается образование активного кислорода. А для концентраций 10,0 и 11,68 моль·дм$^{-3}$, после резкого роста анодного потенциала, появляется второй тафелевский учас-ток с наклоном 43-47 мВ, которому соответствует максимум выхода по току активного кислорода на рис. 2. Начало второго тафелевского участка (рис. 1) совпадает с началом торможения скорости роста выхода по току активного кислорода перед достижением максимума (рис. 2, кривые 1 – 3).

Замедление роста выхода по току активного кислорода может быть вызвано увеличением выхода по току сопряженных побочных процессов: выделения кислорода (1) или анодного разложения мононадсерной кислоты (5). Увеличение выхода по току кислорода маловероятно с повышением анодного потенциала и при таких концентрациях H_2SO_4. Так как перекись водорода не была обнаружена, то процессы (6 – 8) с ее участием исключаются. Для протекания процесса (9) нужна повышенная температура. Наиболее вероятной причиной замедление роста выхода по току активного кислорода и одновременного снижения наклона поляризационных кривых является сопряженный анодный процесс (5).

Известно [3, 5], что анодное разложение H_2SO_5 вызывает деполяризацию платинового анода. При снятии поляризационных кривых в растворах серной кислоты с концентрацией 10,0 и 11,68 моль·дм$^{-3}$ замечена нестабильность установления потенциала на участке резкого подъема в ходе кривых в интервале E_a = 2,28…2,57 В. При замедлении подъема, с выходом на прямолинейный участок, стабильность установления потенциала возрастает, что так же объясняется деполяризующим действием (5).

По этой же причине перемешивание электролита практически не влияло на анодные потенциалы при низких плотностях тока и повышало анодные потенциалы прямолинейных участков на 20…50 мВ при высоких плотностях тока и высоких концентрациях серной кислоты. Перемешивание способствовало удалению SO_5^{2-} из прианодного слоя и тормозило процесс (5), деполяризация анода уменьшалась и анодный потенциал возрастал.

В менее концентрированных растворах (7,5 и 8,68 моль·дм$^{-3}$) деполяризующее воздействие SO_5^{2-} начинается при более высоких плотностях тока, что и является причиной смещения максимума выхода по току активного кислорода и второго тафелевского участка поляризационных кривых в сторону снижения концентрации серной кислоты при увеличении плотности тока.

При электролизе на платиновых анодах [1 – 3] при высоких плотностях тока тафелевский участок для 10,0 и 11,68 М H_2SO_4, соответствующий выделению активного кислорода, начинается при потенциалах 2,82…2,84 В с наклоном равным 280 мВ. Для ОСТА, в этих условиях, тафелевский участок начинается при потенциалах 2,60…2,67 В с наклоном равным 47…49 мВ.

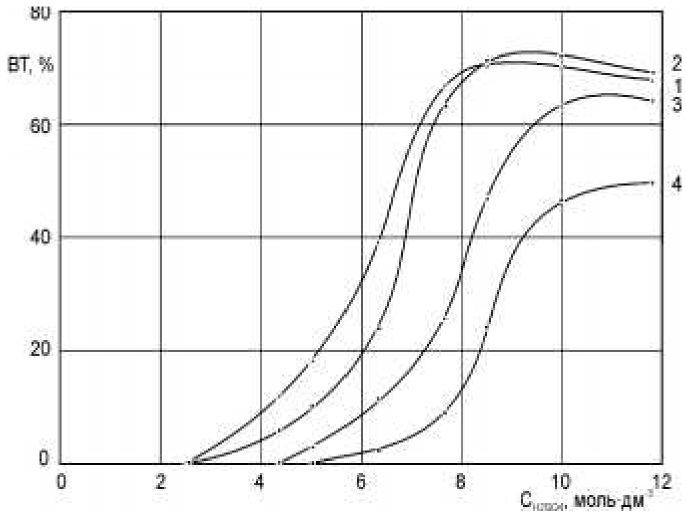


Рис.2. Зависимость выхода по току активного кислорода на ОСТА от концентрации серной кислоты при анодной плотности тока(А·м$^{-2}$):
1-10000; 2-5000; 3-1000; 4-500

Выход по току активного кислорода примерно одинаков и составляет 78 % для платины и 73 % для ОСТА. Приведенные данные позволяют говорить о более высокой каталитической активности ОСТА в сравнении с платиной при электросинтезе активного кислорода из сернокислых растворов.

Приведенные результаты кинетики электрохимического окисления концентрированных растворов серной кислоты описываются уравнениями:

$$PbO_2 + HSO_4^- = PbO_2 \cdot [HSO_4]^-, \quad (10)$$

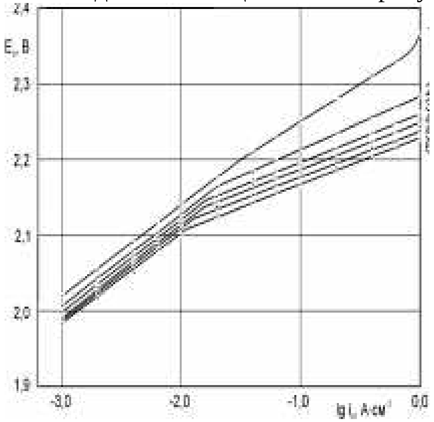
$$PbO_2 \cdot [HSO_4]^- + HSO_4^- - 2e = PbO_2 + H_2S_2O_8. \quad (11)$$

Второй тафелевский участок в растворах серной кислоты с концентрацией 10,0 и 11,68 моль·дм$^{-3}$ (кривые 8 и 9 рис. 1) переходит в крутой подъем при плотностях тока близких к 10 кА·м$^{-2}$. Причиной такого эффекта стали пузырьки кислорода, которые покрыли всю поверхность анода и практически перестали отрываться от нее. Перемешивание анолита и продувка его кислородом не устранила этот эффект.

Установлено отсутствие влияния концентрации H_2SO_4, соответствующей “особым точкам” Д.И. Менделеева $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, на кинетику анодного процесса. Вероятно, поверхность оксидного свинцового титанового анода покрыта высшими поверхностными соединениями в области потенциа-

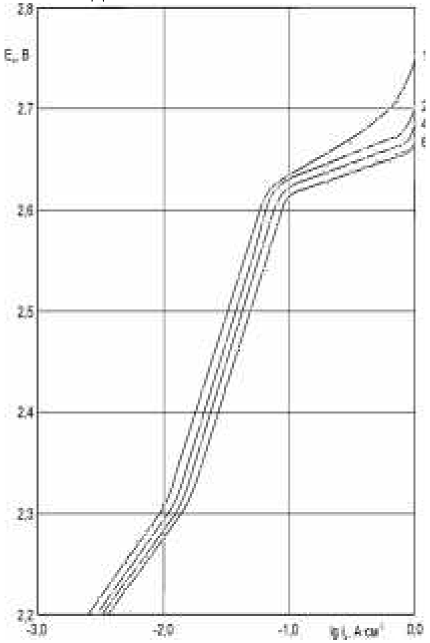
ческой адсорбции HSO_4^- с образованием анионного поверхностного соединения (10).

На рис. 3 показано влияние состава композиционного анодного покрытия на кинетику анодного процесса при электролизе растворов H_2SO_4. Рис 3.а получен для концентрации серной кислоты 1 моль·дм$^{-3}$, при которой основным процессом является выделение кислорода; а рис. 3.б для 10 моль·дм$^{-3}$, в которой основным процессом является окисление сульфат иона. Уменьшение содержания PbO_2 в композиционном анодном покрытии приводит к повышению анодного потенциала и поляризуемости анода.



а

Рис.3. Влияние состава композиционного покрытия на кинетику анодного процесса при электролизе растворов H_2SO_4. Содержание PbO_2 в покрытии (% мол.):1-10; 2-25; 3-35; 4-50; 5-75; 6-100. Концентрация H_2SO_4 (моль·дм$^{-3}$): а – 1, б – 10



б

Влияние состава композиционного анодного покрытия различно в зависимости от концентрации серной кислоты и соответственно вида процессов, протекающих на аноде (см. табл.). Увеличение содержания TiO_2 значительно сказывается на поляризуемости композиционного анода в 1 М H_2SO_4 и практически не влияет в широком интервале (0…75 %) в 10 М H_2SO_4.

На рис. 4 показано влияние содержания PbO_2 в композиционном анодном покрытии на протекание анодного процесса для различной концентрации H_2SO_4. Кривая 1 получена в 1 М растворе при E_a = 2,2 В, кривая 2 – в 10 М растворе при E_a = 2,65 В. В случае выделения кислорода, при электролизе 1 М H_2SO_4 торможение анодного процесса, с уменьшением содержания PbO_2, проис-ходит более выражено, чем в случае электросинтеза активного кислорода, при электролизе 10 М H_2SO_4.

Таблица

Влияние состава активного покрытия и концентрации серной кислоты на кинетические параметры анодного процесса

Содержание компонентов, мол. %		Концентрация H_2SO_4, моль·дм$^{-3}$				
		1,0		10,0		
PbO_2	TiO_2	*a*, В	*b*, В	*a*, В	*b*, В	ВТ активного кислорода, %
100	0	2,228	0,059	2,661	0,046	72
75	25	2,240	0,060	2,665	0,047	72
50	50	2,250	0,060	2,670	0,047	73
35	65	2,262	0,062	2,671	0,047	74
25	75	2,282	0,073	2,673	0,047	75
10	90	2,355	0,103	2,669	0,073	78

Выводы. Кинетика анодного процесса на композиционном оксидном свинцовом титановом покрытии имеет сложный характер и зависит от концентрации серной кислоты и соотношения компонентов в покрытии. При концентрации H_2SO_4 менее 2,5 моль·дм$^{-3}$ основным анодным процессом является выделение кислорода. При концентрации H_2SO_4 более 8,68 моль·дм$^{-3}$ отмечено появление соединений активного кислорода ($H_2S_2O_8$ + H_2SO_5 + H_2O_2). Замечена высокая каталитическая активность композиционного покрытия при окислении сульфат ионов (ВТ = 68…75 %) и торможение реакции выделения кислорода.

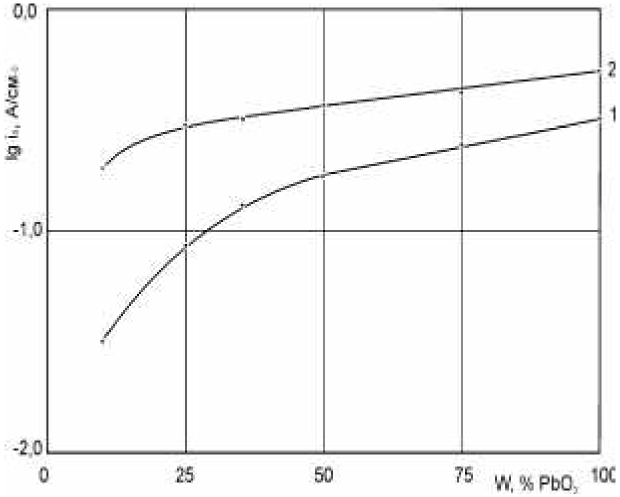


Рис.4. Влияние содержания PbO_2 в композиционном анодном покрытии на скорость анодного процесса для растворов H_2SO_4 с концентрацией (моль·дм$^{-3}$): 1 – 1; 2 – 10.

Список литературы: **1**. *Изгарышев Н.А., Ефимов Е.А.* Исследование анодного процесса при электролизе водных растворов серной кислоты в концентрациях, соответствующих характерным точкам диаграмм Д.И. Менделеева и Н.С. Курнакова //Журнал физической химии. 1953. Т. 27. Вып. 1. С. 130-145. **2**. *Изгарышев Н.А., Ефимов Е.А.* Исследование зависимости кинетики выде-
…ческой химии. 1956. Т. 30. Вып. 6. С. 1607-1615. **3**. *Ефимов Е.А., Изгарышев Н.А.* Исследование кинетики электроокисления серной кислоты //Журнал физической химии. 1957. Т. 31. Вып. 5. С. 1141-1149. **4** *Городецкий В.В., Евдокимов С.В., Колотыркин Я.М.* Кинетика и механизм разряда-ионизации хлора на окисных рутениево-титановых анодах. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. – 1991. – Т 34. – С. 84-153. **5**. *Веселовский В.И.* Механизм электрохимического окисления //Труды четвертого совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, –М.: 1959, С. 241-251. **6**. Проблемы электрокатализа. М, 1980, 233 с. **7**. *Колотыркин Я.М., Лосев В.В., Чемоданов А.Н.* Взаимосвязь процессов коррозии и выделения кислорода на анодах из благородных металлов и металлоксидных анодах на их основе. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. – 1986. – Т 12. – С. 3-60. **8**. *Pourbaix M.* Atlas. Paris. 1963. 646 p.

Поступила в редколлегию 25.04.06

УДК 620.2:637.147.2

С.В. СОРОКІНА, канд. техн. наук***, Т.М. ЛЕТУТА***, канд. техн. наук***,***
Р.Я*. *ТОМАШЕВСЬКА, ХДУХТ, м. Харків

ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЯКОСТІ ОДНОРАЗОВОЇ УПАКОВКИ ДЛЯ ДИТЯЧИХ МОЛОЧНИХ КАШ

Наведено результати досліджень з експериментального порівняння різних полімерних матеріалів за їх основними властивостями з метою їх використання в якості одноразової упаковки для сухих дитячих молочних каш. Визначено, що найбільш оптимальним для використання у якості даних пляшок є поліетилен високої щільності.

The results of researches are resulted from experimental comparison of different polymeric materials after their basic properties with the purpose of their use in quality the non-permanent packing for dry child's milk porridges. It is certain that for the use in quality of these bottles the polyethylene of high closeness is most optimum.

В усьому світі для підвищення обсягу продажу товарів, створення фірмового стилю та проведення рекламних акцій великим успіхом користується пакування малими дозами. Історично склалося, що пакування товарів малими дозами (невеликою масою) у нашій країні не дуже поширене, адже за часів дефіциту звикли купувати все ─ великими упаковками, про запас, а дома пересипати (чи переливати) невитрачену частину продукту у які-небудь склянočки. В розвинених країнах пакування продукції малими дозами стало традиційним і навіть сприяє збільшенню популярності певного товару і зростанню обсягу продажу. Перехід на порційне пакування приносить товаровиробникові подвійну вигоду: товар частіше купують через зручність у використанні на цінову доступність, а вартість дози товару одразу зростає в 5-10 разів [1-9].

Основними вимогами, що висуваються до матеріалів порційних упаковок є такі. *Вологонепроникність*. Пред'являється для пакування як сипких, так і

Жиростійкість, жиронепроникність. Особливо актуальні для порційного пакування жировмістних харчових продуктів і різноманітних косметичних засобів. *Світлонепроникність*. Актуальна для чутливих до впливу світла харчових продуктів. В більшості випадків світло спричиняє розщеплення вітамінів, згірклості жирів та зміну кольору продукту. *Газонепроникність*. У багатьох випадках важливо, щоб деякі види продукції(зокрема дитячі молочні каші), з одного боку, не видихалися, а з іншого ─ не витягували запахи ззовні. Тут використовують матеріали з високими бар'єрними властивостями ─ алюмінієву фольгу, поліетилен високої щільності чи ПЕТ. *Захист від забруднень*. Продукти потребують захисту від проникнення бруду чи пилу під час транспортування. *Технологічність*. Характеризує можливість здійснювати операції з пакувальним матеріалом на сучасному високотехнічному обладнанні.