суспензії із вівса пророщеного. Це пояснимо наявністю у складі білків та клітковими, які завдяки молекулярній структурі, сприяють утворенню емульсії.

Таким чином, можна прогнозувати, що найбільш привабливими з точки зору утворювання емульсій жирних і середньо-жирних є овес.

Ключову роль в отриманні необхідних стабільних властивостей емульсійної продукції відіграє стабілізаційна система, яка представляє собою інтегративну суміш нативних крохмалів та декстринів зернових. Співвідношення основних складових стабілізаційних систем та спосіб її одержання дозволяють забезпечити стабільність емульсійної структури десертної продукції в присутності високого вмісту цукру, надати бажані структурно-механічні властивості.

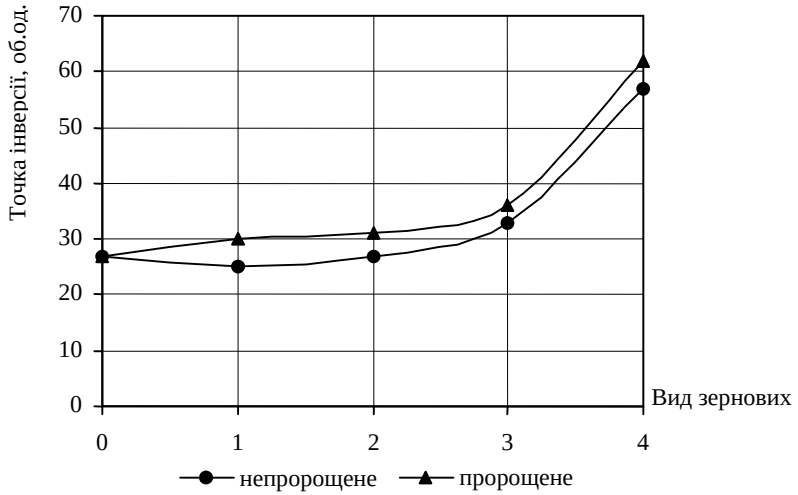


Рисунок - Залежність точки інверсії фаз (Т) емульсій на основі 3 %-ної концентрації суспензії від виду зернових та ступеню пророщування: 1 – гречка; 2 – пшениця; 3 – жито; 4 – овес.

Вивчення стабільності емульсії на основі бінарної системи „картопляний крохмальний клейстер-декстрин” дозволило встановити наступні закономірності. Присутність декстринів у складі такої композиції забезпечує більш високі показники стабільності. Так, 3% клейстер картопляного крохмалю в присутності 2% декстринів, при зберіганні терміном 72 години, відшаровує води на 30% менше в порівнянні із традиційним клейстером еквівалентної концентрації. Встановлено, що незалежно від виду зернових, підвищення концентрації декстринів, отриманих шляхом пророщування, підвищує, як кінетичну, так і агрегативну стабільність емульсії. Так, система „крохмальний клейстер (2%)- декстрин (3%)” при емульгуванні 20% олії після 72 годин зберігання на 95-98% утримує жирову фазу в структурі емульсії, хоча при використанні вівса спостерігається незначна „крапельна” коалісценція жиру, але не більше 2-3%. Таким чином, проведені дослідження свідчать, що декстрини пророщених зернових затримують процес ретроградації крохмальних полісахаридів і синерезис крохмальних драглів. Простежується така закономірність – чим більше олії в системі, тим менше води вона відшаровує, тобто підвищується кінетична стабільність.

Завдяки використанню стабілізаційної системи на основі крохмалю стало можливим залучити до технології рослинні олії та отримати низькокалорійну

користання декстринів пророщених зернових в поєднанні з нативними крохмалями у складі десертів з емульсійною текстурою дозволить забезпечити стабільність структурно-механічних властивостей і тим збільшити терміни зберігання, а водночас значно підвищити харчову цінність і споживчі властивості покращити.

Список літератури: *1. Кудряшева А.А.* Пища XXI века и особенности ее создания //Пищевая промышленность. - 2000. - № 1. - С.66-68. *2. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.И.* Характеристика и использование крахмалов.//Пищевые ингредиенты: сырье и добавки. - 1999. - № 2. - С.31-32.Пат. 31699 А Україна, МКВ А 23 L 1/24. Спосіб отримання соусів емульсійного типу / *З. П.П. Пивоваров, О.О. Грінченко, Л.М. Мостова и др.*(Україна). – № 98105571; Заявл. 23.10.98; Опубл. 15.12.2000, Бюл. № 7.–II - 2 с.

Поступила до редколегії 27.04.06

УДК 621.357.12

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

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СЛОЖНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Кінетика виділення кисню із сірчанокислих розчинів на оксидному свинцевому титановому аноді залежить від великої кількості параметрів і має складний характер. Показано вплив потенціалу нульового заряду анода на механізм і кінетику виділення кисню. Вивчено вплив концентрації добавок галогенид іонів на гальмування виділення кисню. Обґрунтовано напрямки й методи керування кінетикою виділення кисню.

The kinetics of excretion of oxygen from sulphate solutions on the oxidic lead titanium anode depends on the big number of parameters and has difficult character. Influence of potential of a zero charge of the anode on the mechanism and kinetics of excretion of oxygen is shown. Influence of concentration of additives halogenide of ions on braking of excretion of oxygen is studied. Directions and methods of management are proved by kinetics of excretion of oxygen.

Введение. Электролиз растворов серной кислоты является сложной электрохимической системой. В результате протекания анодной реакции возможно выделение кислорода, образование пероксодисерной, пероксомононадсерной кислот, перекиси водорода. При этом пероксидисерная кислота подвержена гидролизу, что усложняет изучение процесса электролиза растворов серной кислоты [1 – 7]. Для выбора параметров интенсификации кинетики основного процесса – образования пероксодисерной кислоты важным является изучение параметров, приводящих к торможению побочного процесса – выделения кислорода.

Кинетика выделения кислорода изучалась при температуре 333 К. При электролизе растворов серной кислоты в этих условиях, выделение кислорода являлось единственным процессом. При такой температуре, для диапазона концентраций серной кислоты 0,05…12,0 моль·дм$^{-3}$, не были обнаружены ни пероксодисерная, ни пероксомоносерная кислоты, не протекали процессы образования этих перекисных соединений и при использовании в качестве анода платины [2, 5 – 8]. В качестве анода использовали оксидный свинцовый титановый анод (ОСТА). ОСТА показал высокую каталитическую активность в электросинтезе пероксидисерной кислоты

Для определения перенапряжение выделения кислорода, рассчитывали равновесный потенциал кислородного электрода по уравнению

$$E^{p}_{O_2} = 1{,}228 - \frac{2{,}3RT}{2F}pH - \frac{2{,}3RT}{2F}\lg a_{H_2O} + \frac{2{,}3RT}{4F}\lg p_{O_2}.$$

Результаты эксперимента и их обсуждение. Концентрация H_2SO_4 оказывает значительное влияние на механизм и кинетику выделения кислорода (рис. 1).

Поляризационные зависимости состоят из двух прямолинейных участков с различным наклоном. Для всего диапазона концентраций серной кислоты, в области малых плотностей тока наблюдается участок с наклоном в 120 мВ. Этот участок расположен ниже потенциала нулевого заряда для PbO_2. Концентрация серной кислоты на этом участке не влияет на кинетику процесса, что согласуется с литературными данными [1 – 3], полученными для низких плотностей тока на платиновом аноде. Зависимость перенапряжения от плотности тока на этом участке описывается уравнением η_{O_2} = 1,107 + 0,120 lgi.

В области высоких плотностей тока и потенциалах, превышающих потенциала нулевого заряда для PbO_2, появляется прямолинейные Тафелевские участки с другими наклонами. Их можно разделить на две группы: для низких значений концентрации H_2SO_4 – 0,05…2,5 моль·дм$^{-3}$ и для высоких – 5,0…11,67 моль·дм^3.

Различный наклон Тафелевских участков поляризационных зависимостей обусловлен различным механизмом выделения кислорода. На механизм влияют заряд поверхности композиционного оксидного покрытия и природа адсорбированных на нем активных частиц. Сульфат ионы на PbO_2 адсорбируются двояко. При потенциалах ниже потенциала нулевого заряда имеет

водит к снижению поляризуемости во второй ветви поляризационной зависимости для низких значений концентрации H_2SO_4. Рост концентрации серной кислоты не влияет на поляризуемость первого Тафелевского участка вплоть до достижения потенциала нулевого заряда, что согласуется с теорией замедленного разряда [5, 8].

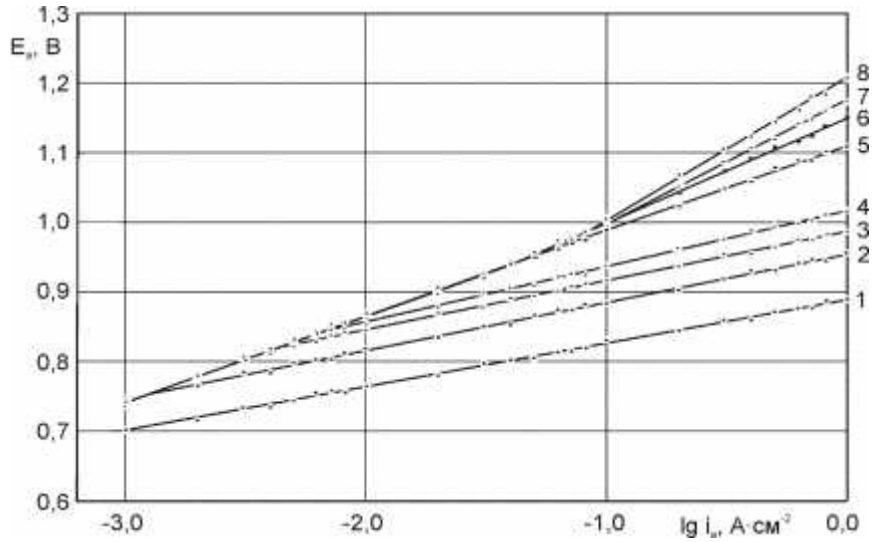


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения кислорода. 333К на ОСТА в растворах серной кислоты с различной концентрацией (моль·дм$^{-3}$):
1-0,05; 2-0,57; 3-1,0; 4-2,5; 5-5,0; 6-7,5; 7-8,68; 8-10,0; 9-11,68

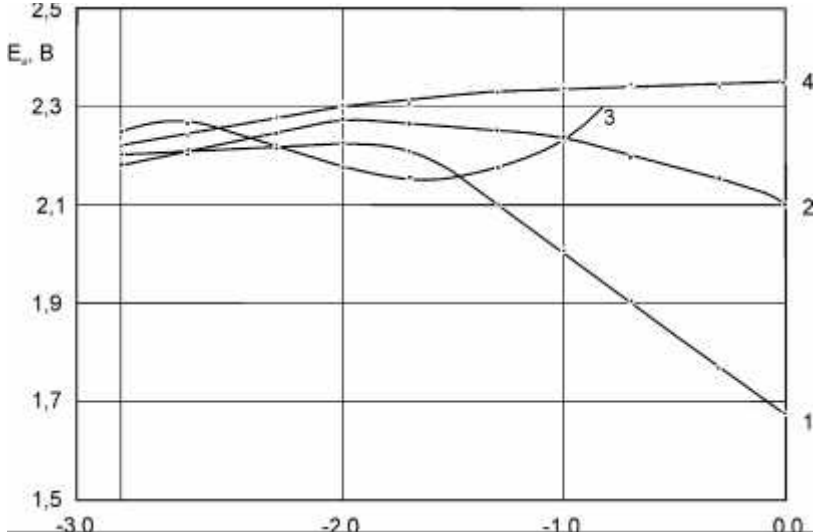
Перегиб в ходе поляризационных зависимостей для высоких концентраций H_2SO_4 5,0…11,67 моль·дм^3 обусловлен достижением потенциала нулевого заряда для PbO_2. При потенциалах 1,85…2,10 В, превышающих потенциал нулевого заряда (для PbO_2 он составляет 1,8…2,0 В [5]), на поверхности ок-

сидного покрытия адсорбция сульфат ионов значительно усиливается и уже тормозит процесс выделения кислорода.

Описанное влияние концентрации H_2SO_4, в сочетании с зарядом поверхности композиционного оксидного свинцового титанового анода, на перенапряжение выделения кислорода подтверждает предположения о том, что разряд и адсорбция гидроксила воды являются наиболее вероятной замедленной стадией. Окончательные выводы затруднены слабой изученностью сопряженного процесса диффузии кислорода вглубь кристаллической решетки активного покрытия и влияния на нее оксидного титанового компонента. Однако, по аналогии с ОРТА, TiO_2 будет оказывать тормозящее действие на диффузию кислорода в направлении токоподвода, а соответственно улучшит эксплуатационные характеристики ОСТА.

Перенапряжение выделения кислорода в значительной мере зависит от состава электролита. Анионы, адсорбированные на поверхности платины, влияют на селективность анодного процесса и скорость выделения кислорода. Механизм действия добавок сложен, индивидуален в зависимости от природы добавки и до конца не выяснен. Поэтому большой интерес представляет влияние добавки галогенид ионов на кинетику выделения кислорода из сернокислых растворов. Тем более, что Cl^- и F^- являются промоторами при электросинтезе пероксодисерной кислоты и ее солей с использованием платиновых анодов.

Поляризационные зависимости на ОСТА (состав активного покрытия, мол. % : PbO_2 – 50, TiO_2 – 50) получены для 1 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4 с добавками ионов: Cl^-, Br^-, I^-, F^- при 333 К (рис. 2). Добавка ионов осуществлялась путем введения в сернокислый раствор соответствующих кислот. Добавка галогенид ионов (кроме F^-) в небольших концентрациях (до 0,01 моль·дм$^{-3}$) тормозит выделение кислорода во всем интервале исследованных плотностей тока. При этом наклон прямолинейных участков поляризационной зависимости не меняется в сравнении с аналогичной зависимостью в 1 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4, а поляризация повышается на 40…50 мВ. Анализ газа, выделившегося на аноде,



показал наличие только кислорода. Поэтому торможение выделения кислорода на ОСТА при малых концентрациях галогенид ионов можно объяснить их специфической адсорбцией на поверхности композиционного покрытия.

появлению молекулярного галогенида и снижению поляризации анода. Для F^- повышение концентрации приводит к торможению выделения кислорода во всем исследованном диапазоне.

Выводы. Кинетика выделения кислорода на ОСТА имеет сложный характер и зависит от концентрации серной кислоты и добавок галогенид ионов. При концентрации H_2SO_4 не более 2,5 моль·дм$^{-3}$, в исследованном диапазоне плотностей тока, не достигается потенциал нулевого заряда PbO_2, и наиболее вероятной замедленной стадией являются адсорбция и разряд гидроксила воды. При концентрации H_2SO_4 более 8,68 моль·дм$^{-3}$ достигается потенциал нулевого заряда PbO_2 и адсорбция сульфат иона приводит к значительной поляризуемости ОСТА, что тормозит процесс выделения кислорода.

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 выделения кислорода на гладком платиновом аноде от концентрации серной кислоты //Журнал физической химии. 1956. Т. 30. Вып. 8. С. 1807-1815. **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 разрядаионизации 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**. *Кабанов Б.Н.* Механизм выделения кислорода на оксидных электродах // Труды IV совещания по электрохимии. – М.: – 1959. – С 252-256.

Поступила в редколлегию 25.04.06