оцінки для еколого-гігієнічного ранжування територій промислових міст // Довкілля та здоров'я, 2004, № 2, с. 10-12. **27**. *Гончарук Е.И., Сидоренко Г.И.* Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: Руководство.- М.: Медицина, 1986.- 320 с. **28**. Методические рекомендации по установлению ПДК химических веществ в почве / Минздрав СССР.- М.: 1976. **29**. *Соколов В.А., Абрамов І.Б. и др.* Інженерно-екологічні вишукування з метою визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням (засміченням) земельних ресурсів / Екологія, технологія, економіка, водопостачання, каналізація / Збірка доповідей Міжнародної конгресу "ETEBK-2005". Україна, Крим, м. Ялта 24-27 травня 2005 р.- К.: ДП "НДКТІ міського господарства", 2005.- С. 518-524.

Поступила в редколлегию 18.05.05

УДК 621.357.12

В.Г. МІХАЙЛЕНКО, канд. техн. наук, ***О.В. АНТОНОВ***, ХДУХТ

РОЗСІЮЮЧА ЗДАТНІСТЬ ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ ОСАДЖЕННЯ PbO_2

Досліджено процес електроосадження PbO_2 з двох лужних електролітів – плюмбитного, та електроліту на основі ЕДТА. Визначена розсіююча здатність електролітів. Показана перевага електроліту на основі ЕДТА. Доведено можливість отримання біполярних електродів з двоокисносвинцевою анодною стороною та винесеною анодною сіткою.

The explored process electroplating of PbO_2 from two alkaline electrolytes - an plumbic alkalinitu and electrolyte on base EDTA. It is determined diffusing ability both electrolyte. Advantage of the electrolyte are Shown on base EDTA. The Proved possibility of the reception bipolar electrode with plumbic dioxide by anode side and stood by anode net.

У промисловості весь час виникає потреба стійкого анодного матеріалу, який був би недорогим та стійким у різних середовищах і процесах. Наприклад, є потреба в аноді, стійкому у сильно кислих сульфатно – хлоридних розчинах, розчинах лугів, та у багатьох інших агресивних середовищах. Конструкційні матеріали на основі нікелю, що широко використовуються у лужних середовищах, є нестійкими у нейтральних та кислих розчинах. Свинець досить стійкий у процесі електролізу сірчаної та хромової кислот, але швидко руйнується у присутності хлоридів або нітратів [1]. Для електролізу розчинів на базі хлоридів придатний графіт. Але коли виділення вільного хлору є небажаним, або водночас з хлором виділяється кисень (у випадку значних домішок сульфатів та інших аніонів), графіт є малостійким [2]. На сьогодні матеріалом стійким у всіх цих середовищах є платинований титан, але цей матеріал надто дорогий. Більш дешевим є титан, покритий двооксидом рутенію, але цей матеріал придатний лише для електролізу концентрованих розчинів хлоридів [3]. Так виникла потреба у малозношуваних оксидних анодах.

Електрохіміками був підібраний новий анодний матеріал – двоокис свинцю. Цей матеріал недорогий, та за умови відсутності реверсу струму є досить стійким у більшості середовищ - у хлоратах та перхлоратах, у розчинах тіосульфатів, у сірчаній кислоті, у тому числі у концентрованих розчинах в присутності домішки фторидів, у розчинах органічних сполук [3].

Було розроблено багато способів отримати покриття з двооксиду свинцю шляхом хімічного або електрохімічного нанесення шару двооксиду свинцю на основу з конструкційного матеріалу. Покриття, отриманні електрохімічним методом, кращі за своїми властивостями, та показниками. Більшість авторів пропонує осаджувати двооксид свинцю на металевий носій електрохімічним методом з кислих нітратних електролітів [4-6]. Нітратний електроліт для осадження двооксиду свинцю стійкий у роботі, має досить велику швидкість осадження, і тому він зручний у роботі. Але у шарі PbO_2,

напруги, які призводять до розтріскування покриття. Оскільки у нашому випадку мова йшла про осадження біполярного електроду з одностороннім анодним покриттям, було зроблено висновок про те, що напружені осади є вкрай небажаними. Тому нашу увагу привернули досліди Е. А. Джафарова зі співавторами, присвячені осадженню анодів з лужних електролітів [7]. Автор ретельно дослідив лужні електроліти й довів, що у межах густин струму електроосадження PbO_2 від 0 до 2 А/дм^2 напруга в шарі анодного покриття практично відсутня. Тому для осадження одностороннього покриття анодної сторони біполярних електродів найбільше підходять лужні електроліти.

ною сіткою на основі з нержавіючої сталі. Виносна сітка дозволяє аноду працювати у слабоконцентрованих розчинах, сітка дозволяє перенести процес виділення газів чи металів від основи у глиб розчину таким чином збільшити робочу поверхню, та не дозволяє з'явитись прошарку збідненого електроліту, що викликало б зменшення електропровідності електроліту. Основа з неіржавіючої сталі має декілька переваг серед інших: нержавіюча сталь є більш дешевою, має кращу електропровідність порівняно з титановою основою, як наприклад у аноді ОРТА та не потребує попереднього покриття основи шаром двооксиду рутенію.

З усіх відомих лужних електролітів було відібрано два електроліти та досліджено їх властивості : 1) Pb^{2+} - 0,2 г-екв/дм^3 (у вигляді Na_2PbO_2), NaOH

– 1,1...1,2 г-екв/дм^3, етиленгліколю – 2...4 мл/л, та 2) електроліт, що містить 0,4...0,6 г-екв/л свинцевого комплексу етилендиамінтетраоцтової кислоти, 2...3 г-екв/л NaOH, 4..5 мл етиленгліколю. В ході експериментів було досліджено їх властивості. Перший електроліт виявився не досить стабільним, після протікання 4...5 А×год/л кількості електрики з електроліту починали випадати осади, які складалися головним чином з свинцевого сурику Pb_3O_4. Внаслідок цього підвищувався опір електроліту та погіршувалася якість покриття. Натомість, другий електроліт з домішкою ЕДТА виявився більш стабільним, у ньому навіть після охолодження і через декілька тижнів не утворювався осад. Виявилось також можливим розчиняти більшу кількість оксиду свинцю що позитивно відобразилось на його властивостях. Таким чином можна зробити висновок, що для виготовлення біполярних електродів з двоокисносвинцевим покриттям анодної сторони доцільніше використовувати електроліт з домішкою ЕДТА.

Наступним кроком досліджень стало визначення, та порівняння розсіючої здатності плюмбитного і етилендіамінтетраацтетатного електролітів. Для визначення розсіючої здатності був використаний з деякими змінами метод запропонований Херінгом і Блюмом і був сконструйований прилад зображений на рис.1. Цей прилад складається з ванни з неіржавіючої сталі (1), у центрі знаходиться катод – 3, а по обидва боки паралельно два аноди (2) однакового розміру, розміщенні паралельно один до одного. Усі три електроди майже повністю перекривають електроліт. На відміну від методики запропонованої Херінгом і Блюмом [8], у випадку електроосадження PbO_2 з лужних електролітів вихід за струмом складає майже 100 %, тому у розрахунках замість приросту маси металу ми використовували силу струму. Досліди проводились за таких умов:

- температура електроліту – 60^{0}С;
- напругу на електродах збільшували від 0,9 до 1,4 В;
- густину струму на кожному аноді вимірювали при фіксованій напрузі на комірці.

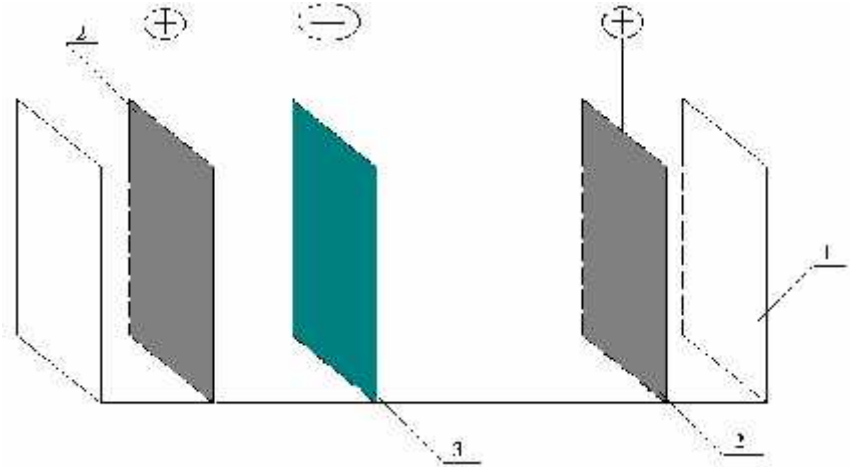

Рис. 1. Комірка для дослідження розсіюючої здатності лужних електролітів у процесі електроосадження двоокису свинцю

Результати експериментів, наведені на графіку (рис. 2), свідчать, що розсіюючи здатність лужного електроліту досить висока: при зміні відстані між електродами вдвічі, густина струму змінюється на 9...15%. Ще кращу розсіюючу здатність має трилонатний електроліт. Нам не вдалося експериментально встановити для цього електроліту різницю в швидкості процесу електроосадження на близькому та віддаленому анодах. Вірогідно, більша розсіююча здатність трилонатного електроліту пояснюється його більшою електропровідністю. Після визначення розсіюючої здатності плюмбитного та трилонатного електролітів нами був отриманий лабораторний біполярний електрод з виносною анодною сіткою. Анод складається з неіржавіючої основи і неіржавіючої сітки, розміри вічка сітки 0,8×0,8 мм, відстань між сіткою та основою аноду – 5 мм.

Електроосадження двооксидносвинцевого анодного покриття проводили з лужного трилонатного електроліту за температури 60^{0}С при густині струму

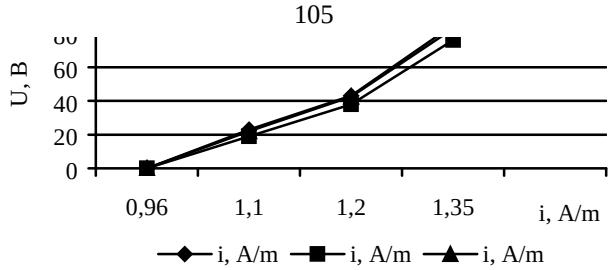

Рис. 2. Результати експериментів з визначення розсіюючої здатності плюмбитного (1, 2) та трилонатного (3) електролітів.

Дослід проводили протягом однієї години з безперервним до насичення електроліту оксидом свинцю.

В результаті електроосадження отримано рівномірне двоокисносвинцеве покриття як на основі, так і на винесеній сітці 90 мкм завтовшки. Покриття мало синьо-чорний колір з металевим відблиском, характерний для якісного діоксидносвинцевого анодного покриття. Даний анод був згодом успішно випробуваний у процесі електролізу хлоридно-сульфатного розчину протягом 10 годин. Протягом цього терміну жодних ушкоджень покриття, анодної сітки та неіржавіючої основи не виявлено.

Висновок. Таким чином, доведено можливість отримання біполярного електроду з виносною анодною сіткою та двоокисносвинцевим активним покриттям, що захищало б від анодної корозії як винесену анодну сітку, так і основу електроду.

Список літератури: 1. *Дунаев Ю. Д.* Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 316 с.. **2.** *Панов В. И., Михайленко В. Г., Микулина И. Г.* Выбор устойчивого анодного материала для очистки суспензии осажденного кремнезема от примесей соды электролизом.//Интенсификация технологических процессов и аппаратов содового и смежных производств: Сб. науч. тр. – Харьков.: ХНПО «Карбонат», 1985. – С. 52 – 57. **3.** *Евдокимов С. В.* Кинетика выделения хлора на оксидных рутениево-титановых анодах в области высоких токов. Развитие представлений о самоускоряющемся электродном процессе // Электрохимия. – 200. – Т. 36, № 3. – С. 265 – 268. **4.** Влияние полиэлектролитов на электроосаждение PbO_2 / *А. Б. Величко, Т. В. Лукьяненко, О. В. Кравцов* и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. - № 2. – С. 114 – 118. **5.** Влияние полимерной добавки Nafion® на электроосаждение PbO_2 / *А. Б. Величенко, Т. В. Лукьяненко, Р. Амадели* и др. // Укр. хим. журнал. – 2004. – V. 70, №3. – С. 45 – 50. **6.** Влияние ПАВ на электроосаждение PbO_2 / *А. Б. Величко, Т. В. Лукьяненко, О. В. Кравцов* и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. - № 2. – С. 151 – 155. **7.** *Джафаров Э. А.* Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца /Издательство академии наук азербйжанской ССР Баку – 1967. **8.** Прикладная электрохимия. Изд. 2-е, пер. и доп. / *Под ред. Н. Т. Кудрявцева*. М.: Химия, 1975. – 552 с.

Поступило в редколлегию 24.04.06

УДК 665.3:577.152.31

Ф.Ф. ГЛАДКИЙ, докт. техн. наук;
О.Ю. БОГОДІСТ-ТИМОФЄЄВА, канд. техн. наук;
М.Ю. МЕРКУШОВА; НТУ „ХПІ”

ПЕРЕТВОРЕННЯ ЖИРІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ЛІПАЗ

В статті розглянуто ферментативні перетворення триацилгліцеринів, а саме, гідроліз за допомогою різних ферментних препаратів (ліпаз). Підібрано ліпази, що можуть каталізувати гідроліз твердих (пальмовий олеїн) і рідких (соняшникова олія) жирів – це Lipozyme 100 L та Солізим. Виявлено умови ферментативного гідролізу (кількість реагентів, температура тощо).

In article enzymatic transformations triacylglicerols, namely, hydrolysis by means of different lipases are considered. It is picked up lipases which can catalyze hydrolysis solid (palm oleine) and liquid (sunflower-seed oil) grew fat is Lypozyme 100L and Solizime. It is revealed conditions of enzymatic hydrolysis (quantity of reagents, temperature, etc.)

Традиційна технологія гідролізу (розщеплення) жирів потребує високої температури і тиску. Ферментативний гідроліз дозволяє проводити цей процес у м’яких умовах (при атмосферному тиску і температурі 40-60ºС). Перевагами цього процесу є також простота апаратурного оформлення, екологічна безпека, можливість регулювання (наприклад, отримання неповних ацилгліцеринів) і вилучення незмінних продуктів. В якості біокаталізаторів використовують різні ліпази (клас ферментів, що каталізують гідроліз ацилгліцеринів) тваринного, рослинного та мікробного походження. Ферменти тваринного походження – це в основному побічні продукти м’ясної промисловості (наприклад, з панкреатичної залози [1]), тобто їхнє джерело та асортимент обмежені, а технологія трудомістка. Більш розповсюджені ферменти рослинного походження (наприклад, з насіння Nigella sativa L., [2]). Однак, порівняно з витратами рослинних матеріалів, кількість вилучених ферментів дуже мала. До того ж, як і з тваринними ферментами, виникають проблеми рентабельності виробництва. Серед мікроорганізмів можливо знайти продуцента різноманітних ферментів, що приймають участь у круговороті органічних речовин. Сучасні технології дозволяють вилучити з мікроорганізмів ферменти любого типу з бажаними властивостями, тому більшість досліджень присвячено саме їх використанню. Мікробні ліпази отримають з *Rhizomucor miehei*, *Aspergillus sp.*, *Pseudomonas fluorescens*, *Candida rugosa*, *Candida cylindracea* та ін.

Використання ферментів у процесі гідролізу жиру значно розширило коло застосування гідролізатів і це вже не тільки сировина для миловаріння. За допомогою специфічних ліпаз можливо вилучити біологічно цінні продукти, наприклад, поліненасичені жирні кислоти, для виготовлення лікувально-профілактичних препаратів або у дієтичних продуктах [3, 4]; харчові емульгатори – моноацилгліцерини [5] і навіть вітаміни – каротини [6, 7]. Для формування аромату харчових продуктів проводять гідроліз із метою вилучення

вилучають ароматизатор сиру; з частково гідролізованого вершкового масла теж отримають харчовий ароматизатор [8, 9].

Реакція гідролізу протікає на поверхні розподілу фаз ліпід-вода, фермент зазвичай водорозчинний і знаходиться у водній фазі, тому каталітична активність ферментів визначається не тільки хімічною природою субстрату (жиру) і фізичним станом системи, але й молекулярною організацією ліпідної фази, тобто ступенем дисперсності. Контакт фаз забезпечується ретельним перемішуванням або використанням різноманітних розчинників (октан, ізооктан, пентан, гексан та ін.), можливо з додаванням ПАР [1, 10], або взагалі проводять процес у надкритичному двооксиду [11], що також не є доцільним в разі впровадження у промисловості. Інший шлях забезпечення максимального контакту фаз є використання реакторів, складних приладів, що забезпечують контакт прямоточним або протиточним засобом [12].

З огляду на все це метою досліджень стало проведення ферментативного гідролізу без використання розчинників і додаткових ПАР. Необхідно було також обрати ферментні препарати для гідролізу твердих (на прикладі пальмового стеарину) і рідких жирів (соняшникова олія).