Для досліджень ефективних умов (температура, кількість водної фази) реакцію гідролізу із Солізимом проведено протягом 1 години. Ефективний діапазон роботи цього препарату менший за Lipozyme 100 L. На рис. 5 наведено результати досліджень щодо визначення ефективної температури. З рис.5 видно, що Солізим ефективно працює при 30-40 ^{0}С.

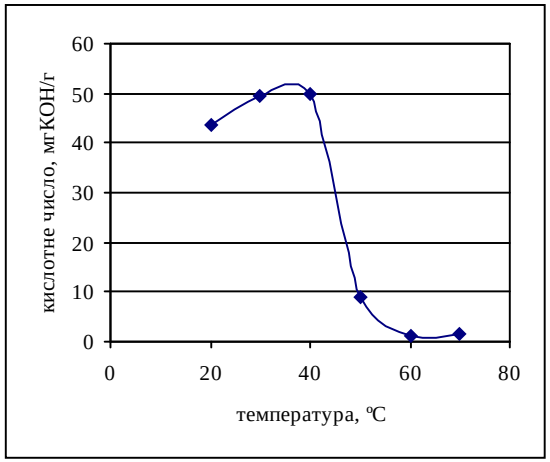

Рис. 5. – Вплив температури на гідроліз олії з Солізимом

На рис.6 наведено дані щодо визначення ефективної кількості води на гідроліз олії з Солізимом. Вона становить близько 20 %.

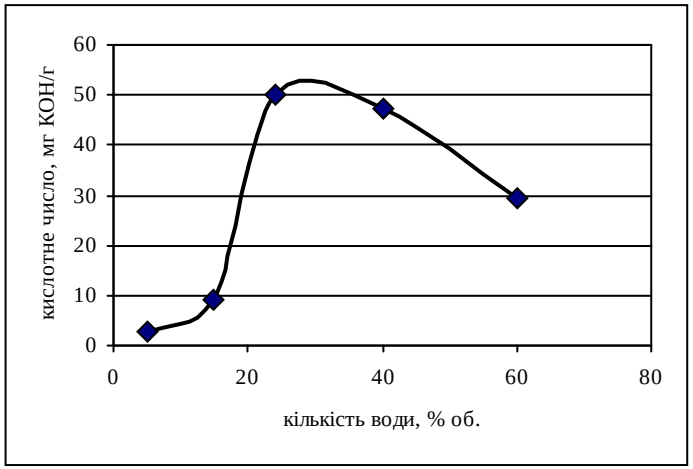

Рис. 6. – Вплив кількості води на гідроліз олії з Солізимом

Висновки. Для ферментативного гідролізу (без використання розчинників) твердого жиру обрано ліпазу Lipozyme 100 L, соняшникової олії – Солізим. Визначено ефективні умови розщеплення з Lipozyme 100 L: кількість води 20-30 %, кількість ферменту – 0,2-0,3 %; із Солізимом: кількість води – 20 %, температура – 30-40 ^{0}С.

Список літератури: 1. *Зиновьева М.Е., Калачева Н.В., Гамаюрова В.С.* Гидролиз оливкового масла панкреатической липазой в неводних средах // Біотехнологія. – 1998. - №2. – с.64-67. **2.** *Uter Melek, Aksoy H. Ayse, Ustun Guldem, Riva Sergio, Secundo Francesco, Ipekler Serhat*. Partial purification of Nigella sativa L. seed lipase and its application in hydrolytic reactions. Enrichment of γ - linolenic acid from borage oil // JAOCS. – 2003.– Vol. 80, №3.– pp. 237–241. **3.** Использование липолитически расщепленных масел при выработке диетического хлеба // Хлебопек. и кондитер. пр-во. - 2003. - №6. - с. 5. **4.** Tuher Melek, Aksoy H. Auge, Ustun Guldem, Riva Sergio, Secundo Francesco, Ipekler Serhat. Partial purification of Nigella sativa L. seed lipase and its application in hydrolytic reactions. Enrichment of γ-linolenic acid from borage oil // JAOCS. – 2003. - Vol. 80, №3 – pp. 237-241. **5.** *Bornscheuer U.* Lipase-catalysed synthesis of monoglycerides // Fat Sci Technol. – Vol. 97. – pp. 241-249. **6.** *Turner Charlotta, King Jerry W., Mathiasson Lemnart*. On-lint supercritical fluid extraction / enzymatic hydrolysis of vitamins A esters; a new simplified approach for the determination of vitamins A and E in food // J. Agr. and Food Chem. – 2001. – Vol. 49, №2. – pp. 553-558. **7.** *Fernandes Xinia E., Shier Mathan W., Watkins Bruse A.* Effect of alkali saponification, enzymatic hydrolysis and storage time on the total carotenoid concentration of Costa Rican crude palm oil // J. Food Compos. and Anal. – 2000. – Vol. 13, №2. – pp. 179-187. **8.** *Balcao V.M., Malcata F.X.* Lipase catalyzed modification of milkfat // Biotechnol Adv. – 1998. - №16 (2). – pp. 309-341. **9.** *Singh T.K., Drake M.A., Cadwallader K.R.* Comprehensive reviews in food science and food safety // Institute of Food Technologists. – 2003. - Vol. 2.- pp. 139-162. **10.** *H-Kittikum A., Prasertsan P., Sungpud C.* Continuous production of fatty acids from palm olein by immobilized llipase in a two-phase system // JAOCS. – 2000. - Vol. 77, №6 – pp. 599-603. **11.** *Rezaei K., Temelli F.* Lipase-catalyzed hy-

oil in a membrane bioreactor // JAOCS.– 2000.– Vol. 77, №10.- pp. 1043-1048.

Надійшла до редколегії 20.04.06

УДК 621.357.12

И.В. СЕНКЕВИЧ, канд. техн. наук, ***А.В. НАЗАРОВ***,
Т.П. КУЛИКОВА, ***А.Г. ТУЛЬСКАЯ***, НТУ «ХПИ», Харьков

СИНТЕЗ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ШЛАМОВ КОКСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

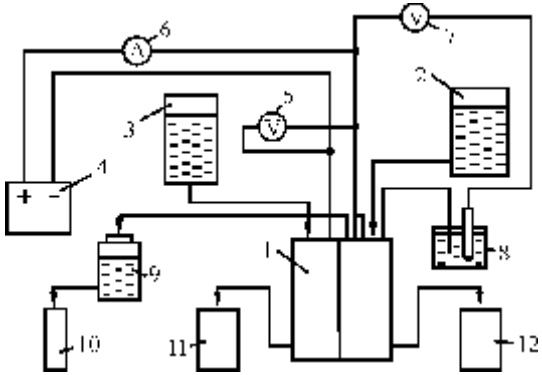

Рис. 1. Лабораторная установка. 1 – електролизер, 2 – напорная емкость анолита, 3 – напорная емкость католита, 4 – источник постоянного тока, 5 – вольтметр, 6 – амперметр, 7 – цифровой вольтметр, 8 – електрод сравнения, 9 – газометр, 10 – мерный цилиндр, 11 – сборник анолита, 12 – сборник католита.

Запропановано діоксидсвинцевий титановий анод для електросинтезу надсірчанокислого амонію. Визначені основні показники електролізу в залежності від густини струму, температури, домішка промоторів. Показано, що підвищення виходу за струмом можливо при зниженні температури електролізу та високих виходах за струмом.

It is offered the oxidic lead titanium anode for electrosynthesis of persulphate of ammonium. The basic indexes of electrolysis depending on current density, temperatures, impurities of promoters are certain. It is shown, that increase of a current efficiency probably at decrease in temperature of electrolysis. Pinch of current density promotes gain in yield on a current of a main product

Использование вторичных материальных ресурсов экономит традиционное сырье и снижает загрязнение окружающей природной среды. Однако, несмотря на очевидную целесообразность, а также усиливающиеся в последнее время правовые и экономические методы в природоохране, многие ценные вторичные ресурсы еще не имеют достаточного применения из-за отсутствия дешевых и доступных технологий их переработки.

С этой целью были проведены исследования по использованию шламов, образующихся при очистке отходящих газов коксового производства. Основной компонент такого шлама сульфат аммония, являющееся сырьем для производства персульфата аммония. Сульфат аммония, полученный при очистке отходящих газов коксового производства загрязнен примесями. Для получения высоких выходов по току персульфата аммония исходный электролит должен быть очищен от соединений тяжелых металлов и органических соединений. Очистка сульфата аммония осуществлялась путем двойной перекристаллизации.

Промышленное внедрение электросинтеза персульфата аммония тормозится необходимостью применения платины, используемой в качестве анодного материала. Поэтому важной проблемой является замена платины на недефицитные и недорогие материалы. Наиболее перспективным является диоксидсвинцовый титановый анод (ДСТА).

Лабораторная установка (рис. 1) для электросинтеза персульфата аммония состоит из электролизера, источника тока, газометров анодного и катодного газов, электродов сравнения и другого вспомогательного оборудования. Электроды сравнения использовали ртутно-сульфатные. При помощи газометров замеряли количество кислорода, выделяющегося как побочный продукт анодного окисления сульфат- ионов и водород, выделяющийся в результате катодной реакции. Замеренное количество кислорода использовали для определения выходов по току, сопряженных анодных процессов.

Электросинтез персульфата аммония на диоксидсвинцовом титановом аноде проводили в лабораторном электролизере с токовой нагрузкой 25 - 30 А. Диоксид свинца наносили на титановый токоподвод, имеющий специальный подслой, электрохимическим методом из нитратного электролита [1].

Толщина рабочего слоя диоксида свинца оставила 0,5 мм. Катод был изготовлен из нержавеющей стали, в качестве диафрагмы использовался силикатированный винипор, армированный стеклотканью. С тыльной стороны электроды охлаждались водой.

Исходный анолит имел следующий состав ($г \cdot дм^{-3}$): $(NH_4)_3SO_4$ - 440; H_2SO_4 - 3-8; NH_4CNS - 0,3; исходный католит ($г \cdot дм^{-3}$): $(NH_4)_3SO_4$ - 420; H_2SO_4 - 80-100. Исследования проводили при плотности тока от 1000 до 6000 $А \cdot м^{-2}$ и температурах 291 - 303 К.

Поляризационные зависимости, полученные на ДСТА, показывают, что анодные процессы проходят при потенциалах положительное равновесного потенциала образования ионов $S_2O_8^{2-}$ ($E_{р.} = 2,01$ В) и равновесного потенциа-

сти при высоких плотностях тока выходят на прямолинейные тафелевские участки с электрохимическим контролем протекания процесса. Плотности тока, соответствующие этим участкам выбраны как рабочие для проведения электросинтеза.

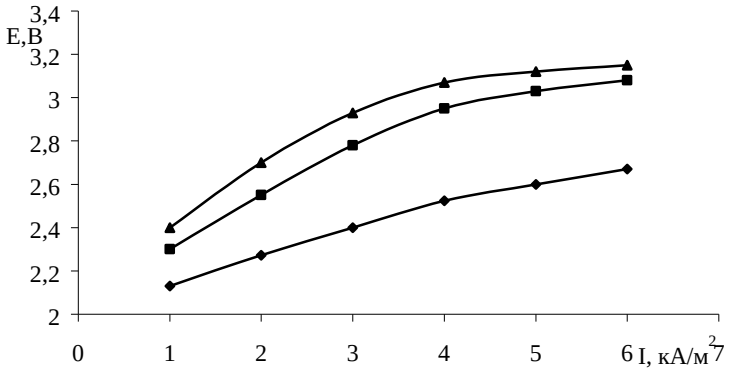

Рис.2. Влияние концентрации $(NH_4)_2S_2O_8$ в анолите на поляризационные кривые. концентрация $(NH_4)_2S_2O_8$ (г/дм^3): 1-40; 2-100; 3-145

При потенциалах 2,1 - 3,2 В на ДСТА должны протекать параллельно два процесса: выделение кислорода и образование ионов $S_2O_8^{2-}$. С повышением концентрации ионов $S_2O_8^{2-}$ в анолите анодные потенциалы возрастают. Для определения затрат тока на параллельно протекающие процессы замеряли объем выделившегося кислорода газометром и рассчитывали выход по току кислорода и персульфата аммония. Также определяли концентрацию персульфата аммония в анолите, титрованием, и рассчитывали его выход по току. Найденные различными методами выходы по току имели близкие значения.

Влияние плотности тока и концентрации персульфата аммония в анолите на выход по току на ДСТА показано на рис. 3. С повышением плотности тока выход по току персульфата аммония падает. Вероятно, при высоких плотностях тока, в при электродном пространстве наблюдается локальное повышение температуры по сравнению с температурой, замеренной в объеме анолита. Такое локальное повышение температуры приводит к снижению перенапряжения выделения кислорода, а следовательно к повышению его выхода по току.

Значительное снижение выходов по току персульфата аммония наблюдается с повышением концентрации ионов $S_2O_8^{2-}$ в растворе. Вероятно, этот факт объясняется адсорбцией ионов $S_2O_8^{2-}$ на активных участках поверхности анода, что препятствует разряду ионов SO_4^{2-}.

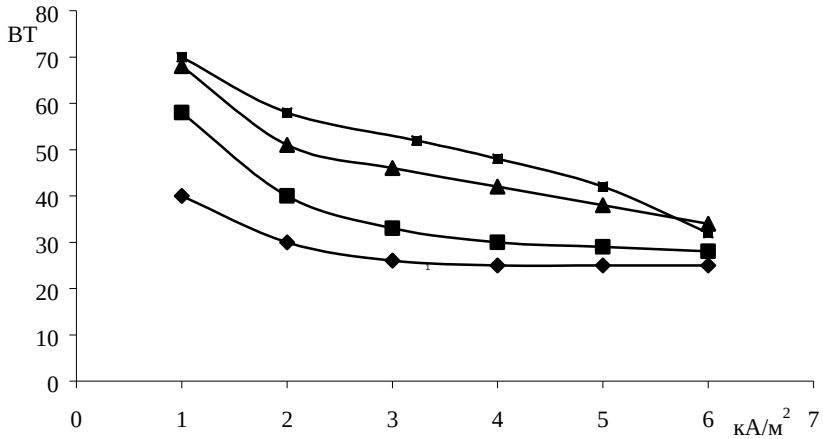

Рис.3. Влияние плотности тока и концентрации $(NH_4)_2S_2O_8$ в анолите на ВТ персульфата аммония. Концентрация $(NH_4)_2S_2O_8$ (г/дм^3): 1-40; 2-70; 3-100; 4-120

Роданистый аммоний, введенный в анолит в качестве промотора, повышает выход по току персульфата аммония, как на платиновом, так и на ДСТА, на котором без добавки промоторов выход по току целевого продукта не превышает 5 %. Таким образом, можно отметить, что влиянию рассмотренных факторов на процесс образования персульфата одинаковы как для ДСТА, так и для платинового анода. Однако выход по току персульфата аммония выше на платиновом аноде по сравнению с ДСТА, в среднем, на 10 – 12 %.

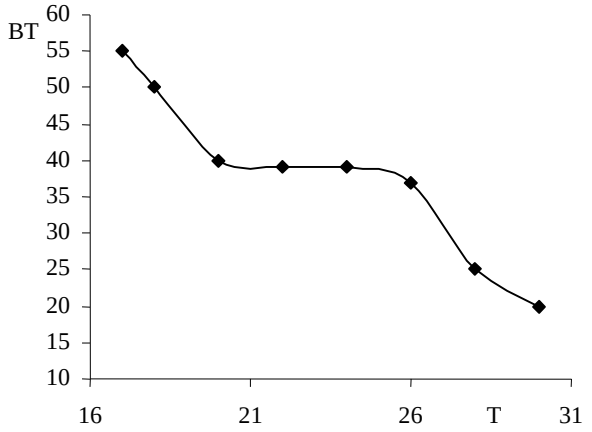

Рис.4. Влияние температуры аналита на выход по току $(NH_4)_2S_2O_8$, при плотности тока 3 кА/м

Важным фактором, влияющим на выход по току персульфата аммония является температура (рис. 4).

С понижением температуры электролиза, выход по току персульфата аммония повышается и при температуре 291 и достигает 55 %, при концентрации персульфата аммония 120-140 г/л.

Исследования по замене дефицитного и дорогого платинового

анода на ДСТА следует продолжить. Повышение выходов по току персульфата аммония на диокоидсвинцовом титановом аноде можно достичь поиском новых эффективных промоторов и снижением температуры электролиза.

Выводы. Проведенные исследования показали возможность использования сульфата аммония, полученного в результате переработки шламов коксохимического производства для электросинтеза персульфата аммония. Использование анодов из неплатиновых и недефицитных материалов создают предпосылки для широкого внедрения, предложенной технологии.

Литература: **1**. *Горбачев А.К., Креч Э.Э.*// Вестник Харьк. политехн. ин-та № 177. Современные проблемы промышленного электролиза. 1981, вып.1.с.22-25.

Поступило в редколлегию 24.04.06

УДК 661.56

Т.И. ПЕЧЕНКО, канд. техн. наук, ***А.А. ЛИТВИНЕНКО***, аспирант,
В.И. ТОШИНСКИЙ, докт. техн. наук,
А.И. БУКАТЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков

ПОГЛОЩЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА ТБФ В ПЛЕНОЧНОМ АППАРАТЕ

Наведені результати експериментальних досліджень процесу абсорбції оксидів азоту трибутилфосфатом у плівковому абсорбері під тиском при різній зміні фізико–хімічних і гідродинамічних параметрів.

The results of tentative researches of the absorption process the nitrogen oxides by tributyl phosphate in the climbing–film absorber under the pressure with different changes physic–chemistry and hydrodynamics parameters are brought.

Одной из глобальных проблем современности является вопрос охраны окружающей среды от вредной техногенной нагрузки и усовершенствование технологических процессов с целью комплексного использования сырья, содержащегося в промышленных выбросах.

В производстве азотной кислоты снижение концентрации оксидов азота на выхлопе в атмосферу в настоящее время достигается в основном методом каталитической очистки. Использование данного метода сопряжено с расходом природного газа, потерями дорогостоящих катализаторов платиновой группы и безвозвратных потерь оксидов азота из технологического цикла.

Вопросам использования в качестве эффективного поглотителя оксидов азота три-н-бутилового эфира фосфорной кислоты, трибутилфосфата (ТБФ), для очистки выхлопных газов в производстве азотной кислоты посвящены работы [1,2]. Значительные работы по изучению процесса абсорбции оксидов азота трибутилфосфатом и его смесями с водой под атмосферным давлением были выполнены авторами [3–5].

Авторами вышеуказанных работ изучены закономерности сорбции оксидов азота различной концентрации и окисленности безводным ТБФ под атмосферным давлением. Установлена ёмкость ТБФ по отношению к NO_x, решены вопросы регенерации поглотителя. Получены математические модели для расчётов скорости степени и коэффициентов абсорбции оксидов азота ТБФ, равновесных парциальных давлений NO_x над поглотителем.

В настоящее время в работах [1,2] предложено несколько технологических схем использования трибутилфосфата и его смесей с водой в производстве азотной кислоты, которые отличаются одна от другой областью использования, но есть в них одно общее – это достижение концентрации оксидов азота в выхлопных газах не превышающей санитарных норм.

Главным эксплуатационным преимуществом трибутилфосфата, как поглотителя оксидов азота, является его пожаро- и взрывобезопасность, стабильность по отношению к азотной кислоте и оксидам азота.

Отсутствие в литературе данных по поглощению оксидов азота ТБФ под давлением обусловило постановку задачи данной работы – исследование данного процесса под давлением в пленочном аппарате.

Для исследования процесса абсорбции оксидов азота (NO_x) ТБФ использовался пленочный абсорбер, представляющий собой трубку с орошаемыми стенками, высотой 1300 мм и внутренним диаметром 20 мм. Исследование процесса поглощения оксидов азота в плёночном абсорбере было начато с определения расчётным путём и экспериментально минимальной линейной плотности орошения, при которой вся внутренняя поверхность трубки покрыта равномерной плёнкой жидкости. Экспериментально было определено, что минимальная линейная плотность орошения равна $16 \cdot 10^{-6}$ м^2/с. Дальнейшие исследования в основном проводились при плотности орошения равной $26{,}7 \cdot 10^{-6}$ (м^2/с)/(100 мл/мин).

Влияние давления на процесс абсорбции изучали при следующем изменении физико–химических и гидродинамических параметров: давление – 0,175 – 1,0 МПа, концентрация – 0,11 – 2,8 % об., окисленность – 28 – 93 %, кислотность – до 11 мас. %, ω – 0,29 – 2,82 нм/с, Т – 293 – 313 К, линейная плотность орошения – $(20 \div 50) \cdot 10^{-6}$ м^3/с, Re=const. Результаты проведенных исследований приведены в таблице.

В результате проведенных исследований установлено, что с повышением концентрации оксидов азота скорость абсорбции линейно возрастает за счёт увеличения движущей силы процесса (Δ). Коэффициент массопередачи (Кг) в указанном концентрационном интервале и изменении окисленности (α)