

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ А.Г. Галстян  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

**ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР**

за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо – професійної програми «Хімічні технології високомолекулярних  
сполук»

Тема: «Дослідження вуглецевих адсорбентів для очищення технічного  
гліцерину»

Виконавець: Чубенко Я.М. студентка 2 курсу групи ХС 203М \_\_\_\_\_

Керівник: Чумак В.Л. д.х.н., проф., \_\_\_\_\_

Консультант розділу «Охорона праці» \_\_\_\_\_ Халмурадов

Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього  
середовища» \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ Гай А.Є.

Нормоконтролер:

\_\_\_\_\_ Максимюк М.Р.

Київ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ОПП «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ А. Г. Галстян

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 р.

## **ЗАВДАННЯ**

### **на виконання кваліфікаційної роботи**

студентки Чубенко Яни Миколаївни

1. Тема роботи: «Дослідження вуглецевих адсорбентів для очищення технічного гліцерину» затверджена наказом ректора від 02.10.2020 № 1897/ст
2. Термін виконання і захисту студентом роботи: 5 жовтня 2020 року по 31 грудня 2020 року.
3. Вихідні дані до роботи: початкове гранульоване активоване вугілля, відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки, початкове порошкове вугілля, відпрацьоване порошкове активоване вугілля .
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Загальні відомості про гліцерин та вуглецеві адсорбенти. Розділ 2. Матеріали та методики дослідження, які використовувалися в роботі. Розділ 3. Результати експерименту та їх обґрунтування. Розділ 4. Охорона навколишнього середовища. Розділ 5. Охорона праці. Висновки. Список використаних джерел. Додаток 1. Додаток 2. Додаток 3. Додаток 4.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: 28 рисунків, 19 таблиць.

## 6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Пошук та аналіз літературних джерел відповідно до теми кваліфікаційної роботи	05.10.2020 – 20.10.2020	
2.	Підібрати об'єкти дослідження та освоїти методи та методики дослідження	21.10..2020 – 23.10.2020	
3.	Проведення експериментальних досліджень	24.10.2020 – 18.11.2020	
3.	Розробити розділ з охорони праці та охорони навколишнього середовища	03.11.2020 – 17.11.2020	
4.	Узагальнити матеріал, оформити роботу відповідно до вимог.	18.11.2020 - 26.11.2020	
5.	Підготувати доповідь та презентацію до захисту	27.11.2020 – 19.12.2020	

## 7. Консультанти з окремих розділів

Розділ	Консультант (посада, ПП)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.ф – м.н., доц., Гай А.Є.		
Охорона праці	к.м.н., доц., Халмурадов Б.Д.		

Дата видачі завдання: «05» жовтня 2020 р.

Керівник кваліфікаційної роботи Чумак В.Л. д.х.н.,проф... \_\_\_\_\_

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Дослідження вуглецевих адсорбентів для очищення технічного гліцерину»: 98 сторінок, 28 рисунків, 19 таблиць, 57 використаних джерел.

**Мета роботи.** Дослідити зразки вуглецевих адсорбентів, які використовуються для очищення технічного гліцерину, визначити їх фізико – хімічні та структурно – сорбційні характеристики, провести термічний аналіз.

**Об'єкти дослідження:** початкове гранульоване активоване вугілля, відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки, початкове порошкове активоване вугілля, відпрацьоване порошкове активоване вугілля .

**Предмет дослідження:** активоване вугілля.

**Методи дослідження:** методики визначення таких фізико – хімічних характеристик як насипна густина, вологоємність, побудова ізотерм сорбції методами БЕТ з маркером метиленовий синій, розрахунковий метод визначення питомої поверхні. Фотоелектроколориметричний аналіз, термічний аналіз.

ГЛІЦЕРИН, ЗАБРУДНЮЮЧІ ДОМІШКИ, ОЧИСТКА, СОРБЦІЯ, ВУГЛЕЦЕВІ АДСОРБЕНТИ, ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, СТРУКТУРНО – СОРБЦІЙНІ ВИПРОБУВАННЯ, ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ

## ЗМІСТ

<b>Вступ</b> .....	8
<b>РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ГЛІЦЕРИН ТА ВУГЛЕЦЕВІ СОРБЕНТИ</b> .....	10
1.1. Загальні відомості про гліцерин .....	10
1.1.1. Відкриття та способи отримання гліцерину.....	10
1.1.2. Основні фізичні та хімічні властивості гліцерину .....	16
1.1.3. Розподіл гліцерину за ступенем чистоти.....	21
1.1.4. Сфери застосування гліцерину .....	24
1.2. Вуглецеві адсорбенти .....	24
1.2.1. Технології одержання вуглецевих адсорбентів .....	26
1.2.2. Роль вуглецевих адсорбентів при очищенні технічного гліцерину .....	27
1.3. Висновки до розділу 1 .....	30
<b>РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ, ЯКІ</b> <b>ВИКОРИСТОВУВАЛИСЯ В РОБОТІ</b> .....	31
2.1. Зразки вуглецевих сорбентів, які використовувались в роботі.....	31
2.2. Методики випробувань вуглецевих сорбентів.....	31
2.2.1. Методика визначення вмісту води .....	31
2.2.2. Методика визначення масової частки мінеральної складової (золи) .....	32
2.2.3. Методика визначення насипної густини .....	32
2.2.4. Методика визначення питомої поверхні .....	33
2.2.5. Метод визначення сорбційних характеристик за допомогою метиленового синього (МС) .....	33
2.2.6. Термічні методи аналізу .....	38
2.3. Висновки до розділу 2 .....	43

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБҐРУНТУВАННЯ .....	44
3.1. Визначення насипної густини .....	44
3.2. Визначення вмісту вологи .....	44
3.3. Визначення масової частки золи .....	45
3.4. Визначення питомої поверхні методом БЕТ .....	46
3.5. Визначення сорбційної ємності по метиленовому синьому фотоелектроколориметричним методом. ....	49
3.6. Термічний аналіз адсорбентів .....	54
3.7. Досліди по регенерації відпрацьованих вуглецевих адсорбентів .....	62
3.8. Висновки до розділу 3 .....	64
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА .....	66
4.1. Проблема накопичення та утилізації відпрацьованого сорбенту .....	67
4.2. Проблеми при виробництві, використанні та утилізації полімерних матеріалів .....	69
4.3. Висновки до розділу 4 .....	74
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ .....	76
5.1. Аналіз умов праці на робочому місці .....	76
5.1.2. Мікроклімат виробничих приміщень .....	78
5.1.3. Виробничий шум .....	79
5.1.4. Природне та штучне освітлення .....	80
5.1.5. Електробезпека .....	81
5.2. Розробка заходів з охорони праці .....	82
5.3. Пожежна безпека .....	82
5.4. Розрахунок необхідного типу вогнегасників та їх кількості .....	83

5.5. Розрахунок кратності повітрообміну при використанні вентиляції у виробничому приміщенні.....	85
5.5. Висновки до розділу 5 .....	87
ВИСНОВКИ.....	88
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	90
Додаток 1 .....	95
Додаток 2.....	96
Додаток 3 .....	97
Додаток 4.....	98

## Вступ

Гліцерин є багатотоннажним продуктом хімічної промисловості. Він використовується у різних сферах, зокрема як вихідна речовина при одержанні полімерних матеріалів, таких як поліуретани, гума, гліфталеві, алкідні та епоксидні смоли [1].

Основну кількість гліцерину отримують саме при переробці масляних сільськогосподарських культур, в тому числі на біодизельне паливо. Проблема полягає в тому, що одержаний за цими технологіями гліцерин дуже забруднений (15 – 25 % домішок) і не може використовуватися в такому стані. Саме тому актуальною є розробка нових і удосконалення відомих способів очистки технічного гліцерину, зокрема з використанням вуглецевих адсорбентів.

Надійним способом очистки гліцерину від домішок є їх адсорбція за допомогою активованого вугілля. І хоч цей спосіб вже використовується на практиці, наприклад, на підприємстві ТОВ «Укрхімресурс» (місто Калинівка Вінницької області), він має свої вузькі місця та недоліки. Проаналізувавши їх можна сказати, що найсуттєвішими з них є необхідність удосконалення процесу відділення очищеного гліцерину від активованого вугілля та дослідження адсорбенту, який використовують для очищення технічного гліцерин, оскільки існує проблема його одноразового використання та накопичення відпрацьованого сорбенту.

Інститут хімії поверхні (ІХП) НАНУ імені О.О. Чуйка співпрацює з ТОВ «Укрхімресурс», а саме досліджує зразки вуглецевих сорбентів. Користуючись діючими між цими установами договорами про науково – технічне співробітництво ми долучилися до вирішення цих проблем шляхом виконання теми кваліфікаційної роботи.

Нашою метою є дослідження адсорбентів, що використовується для очищення технічного гліцерину використовуючи різні методи та методики спільно з ІХП ім. О.О. Чуйка.

Деякі результати роботи були оприлюднені на Ukrainian Conference with International Participation CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF



SURFACE 21-22 October 2020 Kyiv, Ukraine (Borysenko M.V., Chubenko Ya.M., Voitko I.I. Regeneration of activated carbon which used for glycerol purification, P. 41).

Надрукована стаття: : Борисенко Н.В., Чубенко Я.Н., Войтко И.И., Чорна Т.С. Термический анализ как метод оценки качества регенерации активированного угля, используемого для очистки глицерина. – 2020. – Поверхня. – № 12(27). – С. 137-145.

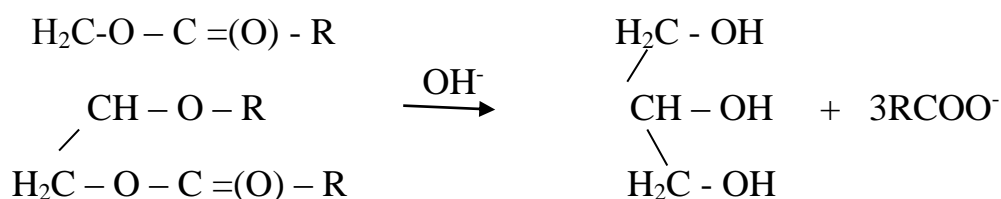
## РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ГЛІЦЕРИН ТА ВУГЛЕЦЕВІ СОРБЕНТИ

### 1.1. Загальні відомості про гліцерин

#### 1.1.1. Відкриття та способи отримання гліцерину

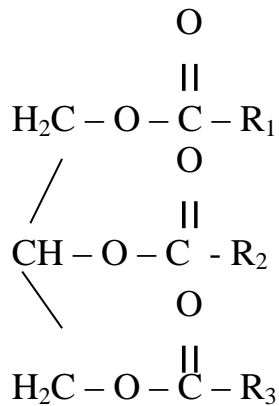
В процесі розвитку хімії траплялось так, що деякі відкриття були випадковими, так було і з гліцерином. Шведський хімік Карл Вільгельм Шеєле нагрівав оливкову олію з оксидом свинцю і помітив що в процесі утворюється якась солодка речовина, яка була присутня в складі жирів природного походження. Ця речовина була солодка на смак, але дізнатися про точну будову та склад речовини йому не вдалося. З розвитком органічної хімії хіміку французького походження на ім'я Мішель Ежен Шеврель, в 1813 році вдалося встановити, що розщеплення жирів відбувається при дії води з утворенням гліцерину та вищих карбонових кислот. Саме тоді цю «солодку речовину» вперше назвали гліцерином. Дещо пізніше Т. Пелуга в 1836 році визначив склад гліцерину. Перший синтез гліцерину був проведений хіміком Ш. Фріделем. [1]

Найпоширенішим способом отримання гліцерину раніше було лужне омилення жирів та олій. В результаті цього процесу утворюється суміш мила, яка включає натрієві солі вищих карбонових кислот та розчин гліцерину в воді [2]. Цей процес відбувається за реакцією:



Мило видаляють за допомогою хлориду натрію, а гліцерин отримують шляхом згущення та кристалізації осадженого хлориду натрію. Потім отриманий гліцерин з ступенем чистоти близько 80% очищують та освітлюють перегонкою та обробкою вуглецевими адсорбентами.

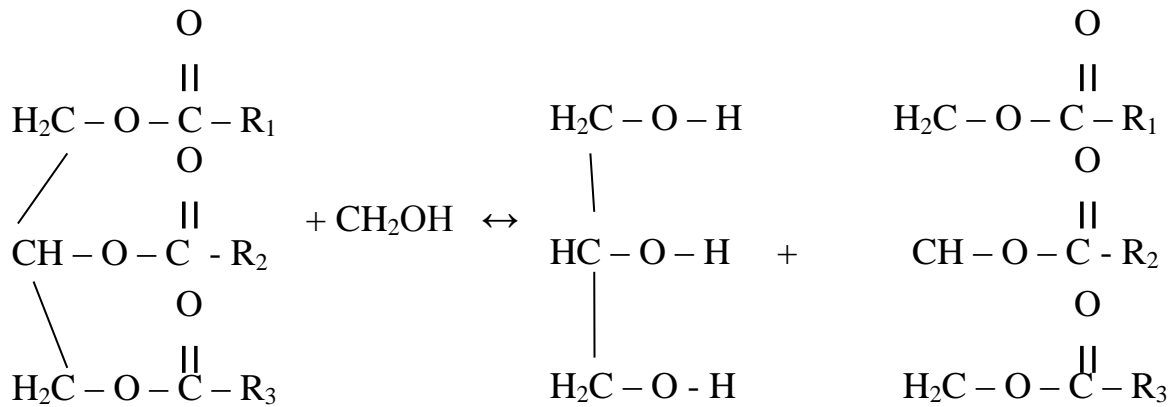
Значний об'єм гліцерину одержують як побічний продукт при виробництві біодизелю, шляхом переестерефікації жирів. Жири рослинного та тваринного походження є окисненими вуглеводнями, здебільшого тригліцеридами, що мають загальну формулу:



Де  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  – залишки ненасичених чи насичених кислот:

Кислоти	Формула	Кількість кратних зв'язків
Ненасичені:		
Олеїнова	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	1
Линолева	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	2
Насичені:		
Пальмітинова	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	0
Стеаринова	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	0

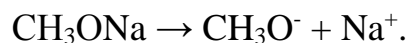
Для отримання етилових ефірів біодизелю для проведення процесу переестерефікації олії використовують метанол, але можна використовувати й етанол. Процес переестерефікації в загальному можна представити наступним чином:



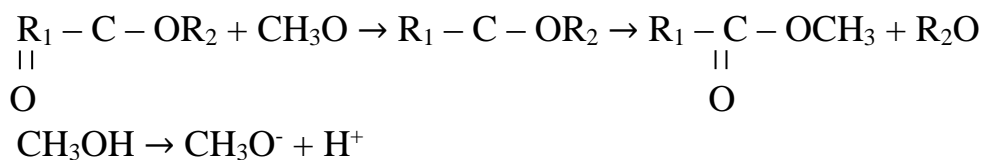
В даному процесі в якості каталізаторів використовують кислоти або луги. Лужні каталізатори є більш ефективними та не потребують використання високих температур, процес відбувається протягом 1 – 2 годин з 98 – 100% виходом естерів і таким же виходом гліцерину, який є побічним продуктом даного процесу [3].

Ще один метод полягає в гідролітичному розщепленні вуглеводнів таких як крохмаль, цукор, з утворенням суміші гліцерину з іншими гліколями. Після випаровування утворена реакційна маса, яку називають «гліцероген», складається з 35 – 40% гліцерину, 25 – 30% пропіленгліколю, 1 – 16% води та гекситів.

Алкоголіз заснований на тому, що спирти володіють слабко кислотними властивостями, а складні етери – слабко основними. Тоді при розчиненні в метанолі гідроксиду натрію, утворюється алкоголят, що дає іони в розчині:



Взаємодія між іоном метанолу та естером (жиром в нашому випадку) відбувається в дві стадії:



Реакція перебігає через проміжну стадію утворення естеру з аніоном метанолу, яка зумовлена дисоціацією алкоголяту метанолу.

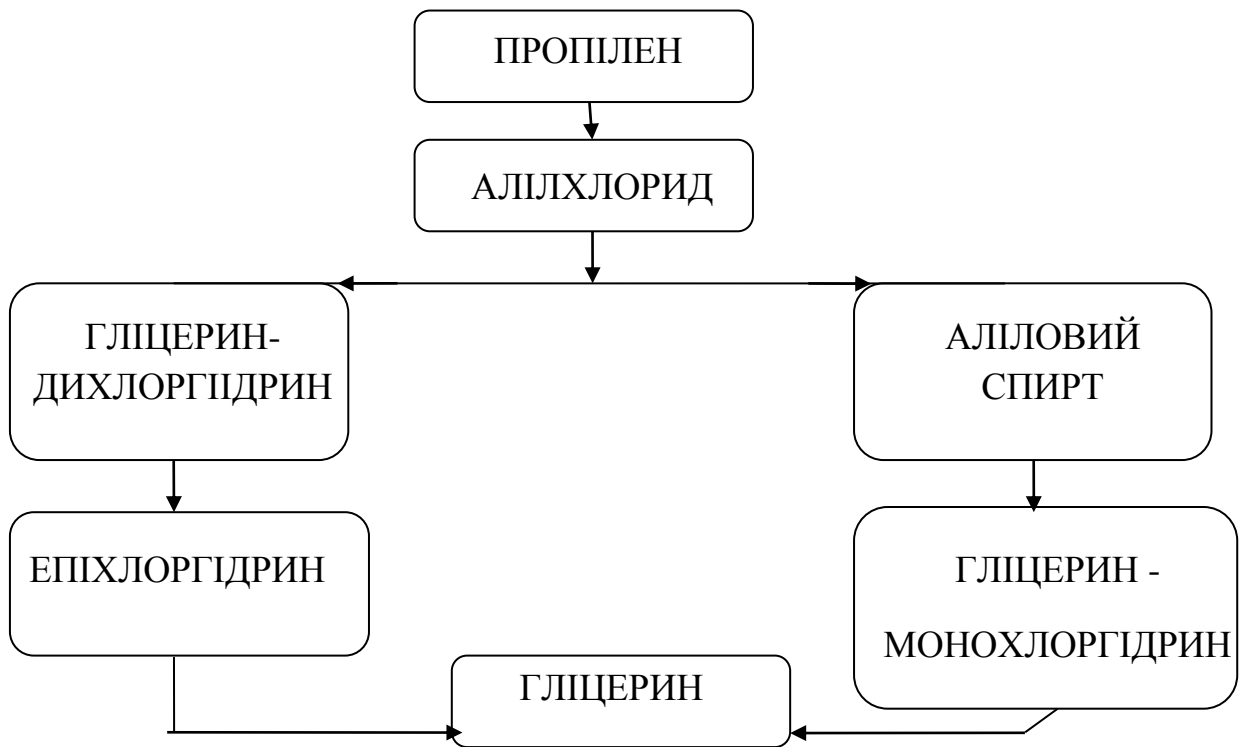
Жири є естерами гліцерину, в одній молекулі вони вміщують три естерні групи, тому їх алкоголіз перебігає в три стадії, де спочатку утворюються диацилгліцерини, моноацилгліцерини, які вже розщеплюються з утворенням естерів

жирних кислот та гліцерину. Однак такий гліцерин не дуже чистий, його ступінь чистоти становить 75 – 80% і для його подальшого використання потрібне ще очищення [4]. Схема процесу переетерифікації жирів зображена на рис. 1.1..



Рис.1.1. Принципова схема виробництва біодизелю, де гліцерин отримують як побічний продукт

Широкого поширення набув синтетичний метод отримання гліцерину з пропілену. Вперше цей метод був використаний в промисловості в 1948 році в Хьюстоні компанією Shell Chemical Co., завдяки виробництву в декілька стадій, схема наведена на рис.1.2 [5].



. Рис.1.2. Схема виробництва гліцерину з поліпропілену в декілька стадій.

Другий метод виробництва гліцерину з пропілену запропонувала та ж компанія на іншій установці шляхом таких перетворень:



Цей метод є безхлорним.

Третій метод синтезу гліцерину з пропілену розробила компанія Olin Mathieson Chemical Co.. Вони запропонували здійснювати синтез таким чином:

Пропілен  $\rightarrow$  Пропіленхлоргідрин  $\rightarrow$  Пропілен оксид  $\rightarrow$  Аліловий спирт  $\rightarrow$  Гліцерин  
В цьому способі витрата хлору значно менша ніж в першому.

Існує два варіанти синтезу гліцерину через алілхлорид. Перший полягає в тому, що алілхлорид під дією хлору переходить в гліцериндихлоргідрин, який реагує з вапняною водою та утворює епіхлоргідрин, який в свою чергу під дією їдкого натру перетворюється в гліцерин [6].

Другий – алілхлорид в результаті кислого чи лужного гідролізу перетворюється в аліловий спирт, який з хлором у воді перетворюється в гліцеринхлоргідринову суміш, яка при дії лужного водного розчину утворює гліцерин. Серед цих варіантів обирають більш економічно вигідний [7].

Отримувати гліцерин омиленням гліцерин хлоргідрину розчином їдкого натру, але спочатку більш доцільно переводити дихлоргідрин в епіхлоргідрин за допомогою вапняної води. Омилений епіхлоргідрин розчином їдкого натру потребує перегонки, для того, щоб потім при випарюванні гліцерину не утворювалася велика кількість домішок. При цьому утворюється розчин з концентрацією гліцерину 5 – 10% , який випарюють. При підвищенні температури при омиленні епіхлоргідрину до 65 - 100°C та додаванні гліцерин хлоргідринів, кінцевий вихід гліцерину значно збільшиться. Дослідження вчених також показали, що вихідна концентрація гліцерину збільшується при зменшенні концентрації їдкого натру. Але в кінцевому результаті кількість гліцерину виходить меншою, тому що при випарюванні проміжний продукт глицидол полімеризується і утворюються різні полігліцериди. При підвищенні рН розчину такі побічні реакції тільки посилюються. Тому з розвитком хімії гідроліз епіхлоргідрину почали проводити при 150 - 180°C та під тиском з карбонатами лужних металів. Дієвим методом гідролізу гліцериндихлоргідрину є гідроліз NaOH так, щоб утворювалася лише певна частина епіхлоргідрину, а все інше одразу перетворювалося в гліцерин [5].

Через аліловий спирт гліцерин отримують або через хлоргідрин або окисненням пероксидом водню. При хлоргідруванні користуються неконцентрованим 5% водним розчином алілового спирту при 15°C. Адже кількість гліцерину тим більша, чим менша концентрація алілового спирту [6]. Реакція пришвидшується завдяки іонам водню та хлору, які з'являються при змішуванні води та хлору. Для омилення краще використати розчин гідрокарбонату натрію, якщо з концентрацією 10% то при температурі 200 - 220°C, якщо концентрація гідрокарбонату натрію 20%, то при 150 °C. Вихід гліцерину в розрахунку на аліловий спирт становить 90%. В речовині після омилення міститься 93,5 % гліцерину, 1,5% непрореагованих хлоргідринів та 3,5% полігліцеринів.

Інший спосіб отримання гліцерину з алілового спирту полягає в його хлоруванні. При цьому відбувається хлорування водною соляною кислотою і вихід гліцериндихлоргідрину становить 72%. Але даний метод не знайшов широкого застосування [7].

Оскільки сполуки хлору є шкідливими, більш популярним є без хлорний метод виробництва гліцерину з пропілену.

Гідрування акролеїну в аліловий спирт є досить складним, тому акролеїн в 2 – 3-кратному мольному співвідношенні з ізопропіловим спиртом при 391 - 401°C пропускають над каталізатором MgO – ZnO. Так утворюється 77,4% Алілового спирту. Потім проводять часткове окиснення алілового спирту в ацетон в рідкій або газовій фазі [8]. Гідроксилування алілового спирту з допомогою H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в гліцерин проводять з допомогою каталізаторів (сполуки важких металів: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, солі Fe(II), вольфрамова кислота). Окиснення алілового спирту здійснюють 2Н розчином H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 60 - 70°C в присутності 0,2% каталізатора. Вихід гліцерину в перерахунку на аліловий спирт 80 – 90%. Для збільшення виходу гліцерину рекомендують проводити процес в декілька стадій, також поступово змінювати рН під час реакції, на початку рН=3,5 при 45°C, потім при кімнатній температурі, де частково утворюється гліцидол. Потім рН зменшують до 2 або підвищують температуру до 70°C в результаті чого утворюється гліцерин [5].

### **1.1.2. Основні фізичні та хімічні властивості гліцерину**

Гліцерин – є в'язкою, безбарвною, без запаху та дещо солодкою на смак рідиною. Є гігроскопічною речовиною. Горить не кіптявим полум'ям. Зберігають його в щільно закритій тарі [9].

Здатний до змішування з водою в будь – яких співвідношеннях, при цьому спостерігається зменшення об'єму та нагрівання. Змішується з спиртами (етиловим та метиловим). Розчинний в ацетоні, діетиловому ефірі. Нерозчинний в бензолі, хлороформі, інших органічних розчинниках. В різній мірі розчиняє в собі неорганічні речовини, їдкий натр та калій; хлорид амонію; хлорид і сульфат натрію,



свинцю, заліза, кальцію; борну кислоту; йод; щавлеву, бензойну, саліцилову кислоти; сахарозу, а за підвищених температур жирні кислоти та гліцериди [9].

Густина при 20°C - 1,26 кг/м<sup>3</sup>. Показник заломлення  $n_D^{20}$  - 1,47. Дипольний момент, D – 2,56. В'язкість при 20°C – 1450 мПас. Теплопровідність гліцерину  $\lambda$  - 0,285 Вт/(м\*К). В таблиці 1.1. наведені температурні показники гліцерину [1].

Таблиця 1.1.

Температурні показники для гліцерину

Температура плавлення	18 °С
Температура кипіння	290 °С
Температура самозаймання	393°С
Температура спалаху в закритому тиглі	198°С
Температура спалаху в відкритому тиглі	193°С
Температура горіння	204 °С
Температура за якої чистий гліцерин при повільному нагріванні у відкритому тиглі випаровується	150 – 160 °С
Температура замерзання водного розчину гліцерину	-46,52°С (співвідношення гліцерин:вода становить 66,7:33,3)

Температура кипіння одночасно є і температурою при якій гліцерин починає частково розкладатися, тому при перегонці та очищенні процеси ведуть під вакуумом [10].

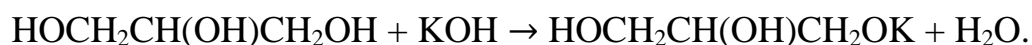
Теплота утворення гліцерину та інші теплоти наведені в таблиці 1.2.

## Різні теплоті характеристики для гліцерину

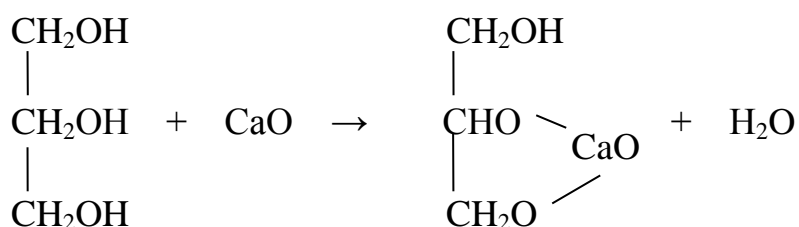
Теплота утворення	$674 \cdot 10^{-6}$ Дж/кмоль
Теплота плавлення при 18°C	198,88 кДж/кг
Теплота згорання	1659,18 кДж/моль
Теплота утворення стандартна $DH_{298}^0$	-666.40 кДж/моль
Теплота випаровування при 0°C	992,3 кДж/кг

В реакціях в які вступає гліцерин, активними можуть бути одна, дві чи три гідроксильні групи, тому можуть утворюватись як одно-, дво- так і три- заміщені похідні.

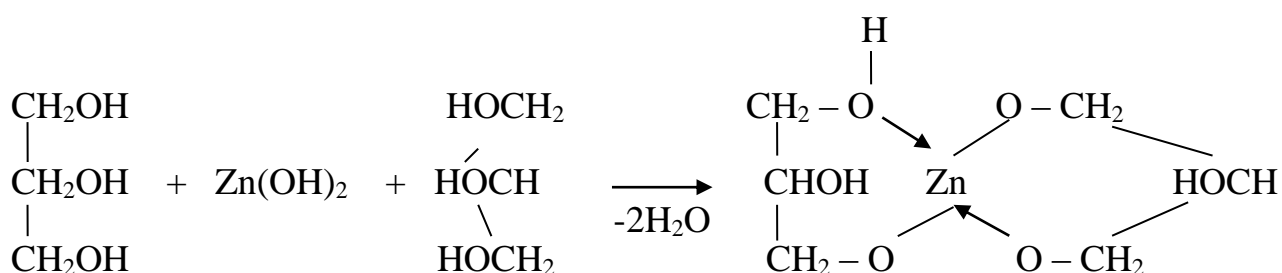
Оскільки гліцерин має властивості слабкої трьохосновної кислоти, то атоми водню в гідроксильних групах мають деяку рухливість, тому вони здатні поступово замінюватись на метал з утворенням гліцератів за реакцією:



Також гліцерати утворюються при взаємодії двовалентних металів (Ca, Pb) з гліцерином [11]:

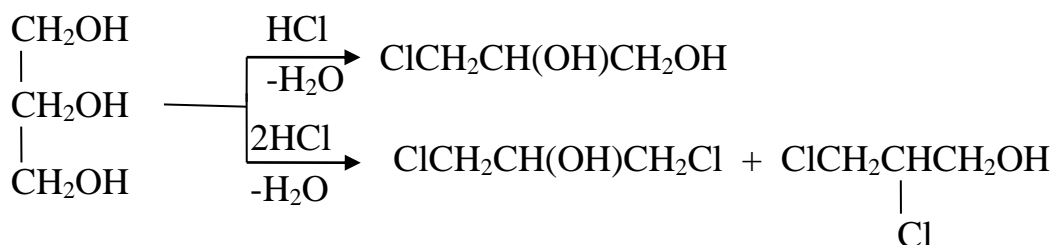


Солі та гідроксиди міді, нікелю, цинку разом з гліцерином дають комплексні сполуки – гліцерати [12]:

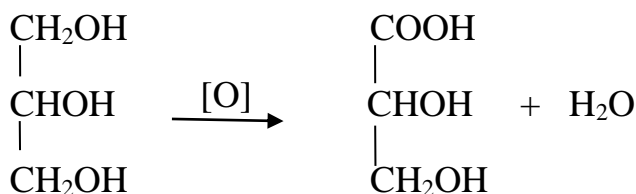


Така ж реакція, тільки з міддю є якісною стосовно гліцерину, саме за нею його наявність визначають по синьому забарвленні.

Нагріваючи гліцерин з HCl при 110°C утворюється  $\alpha$ -монохлоргідрин гліцерину, якщо ж хлористий водень взяти в надлишку, то це призведе до утворення суміші  $\alpha, \gamma$  – та  $\alpha, \beta$ - дихлоргідринів гліцерину[12].



Гліцерин окиснюється багатьма речовинами і в залежності від природи речовини яка є окисником може утворюватися багато різних речовин. При взаємодії з слабкими окисниками (наприклад бром) утворюється суміш гліцеринового альдегіду та 1,3 – дигідроксиацетону. При дії сильних окисників, наприклад концентрованої азотної кислоти, утвориться гліцеринова кислота [13]:

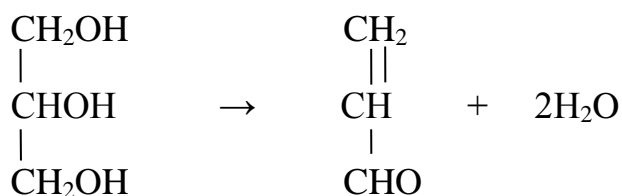


Також окиснення гліцерину киснем повітря в присутності гідроксиду барію при 65°C призводить до його розкладу та утворення щавлевої та мурашиної кислоти:

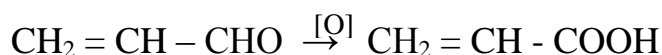


Гліцерин не стійкий до дії ультрафіолетового випромінювання і переходить в гліцериновий альдегід.

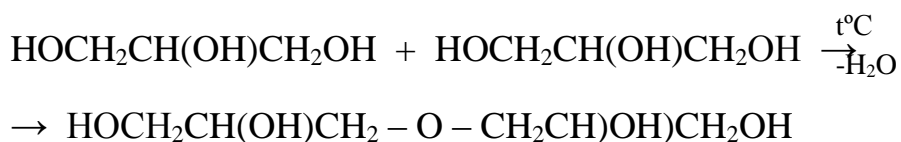
Гліцерин також здатний відщеплювати воду під дією таких речовин як  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , безводного  $\text{MgSO}_4$  та дії підвищених температур. Коли гліцерин відщеплює воду, то утворюється акролеїн [9]:



Далі акролеїн можна перетворити, шляхом окиснення, в акрилову кислоту, яка є вихідною речовиною для синтезу полімерів:



Якщо гліцерин довго нагрівати при температурі 250 - 280°C, утвориться полігліцерин. Дана реакція пришвидшується в слабко лужному середовищі. При цьому спочатку утвориться дигліцерин [9]:



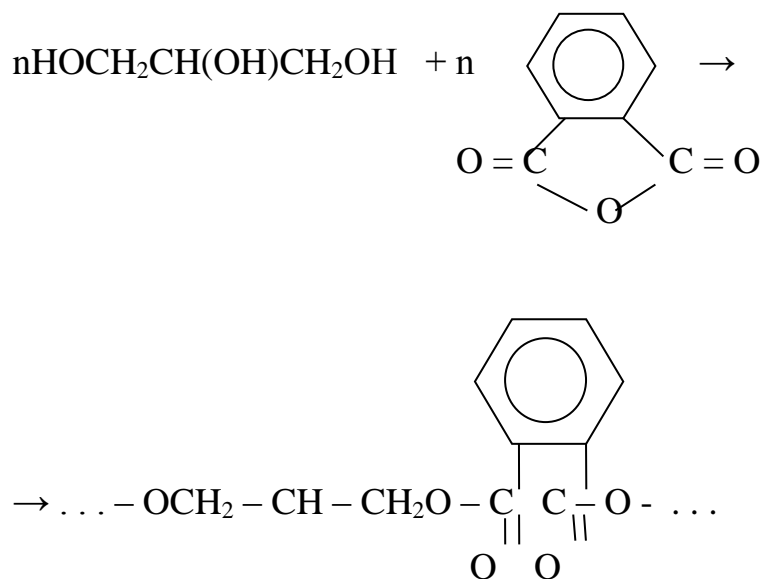
Далі – тригліцерин:



Таким чином гліцерин поступово ще приєднує до себе свої ж молекули, утворюється полігліцерин:



Гліцерин здатний вступати в реакції поліконденсації, наприклад з фталевим ангідридом:



При стабільній температурі в результаті отримуємо полімери лінійної структури, якщо ж поступово підвищувати температуру, то отримаємо мономерні сітчасті будови. Це зумовлено тим, що в реакцію вступатимуть вільні радикали залишків гідроксильних груп. В результаті такої поліконденсації утворюються гліфталеві смоли [9].

Завдяки наявності трьох реакційноздатних груп гліцерин може утворювати ефіри.

### 1.1.3. Розподіл гліцерину за ступенем чистоти

Залежно від якості та відсоткового вмісту чистого гліцерину, він буває таких сортів:

- першого;
- другого;
- третього.

Сирий гліцерин, який належить до третього сорту поділяють на 1 та 2 марки. Сирий гліцерин, який відноситься до першого, другого та третього сортів, останній марки 1 підлягає наступній дистиляції чи очищенню. Гліцерин, що належить до третього сорту марки 2 призначений для використання суто в технічних цілях [14].

Сирий гліцерин за своїми фізико – хімічними показниками має відповідати наступним вимогам та нормам, що вказані в таблиці 1.3 [14, 15]:

Таблиця 1. 3.

Фізико – хімічні показники якості для сирого гліцерину

Показник	Характеристики якості для сортів гліцерину			
	Першого	Другого	Третього	
			марки 1	марки 2
Колір	Від світло-жовтого до світло – коричневого		Не темніше коричневого	
Прозорість	Прозорий, без піни на поверхні		Допускається слабка муть	
Масова частка чистого гліцерину, %	86	86	82	78
Реакція гліцерину, см <sup>3</sup> 0,1 моль/дм <sup>3</sup> (0,1 н.) розчину НСІ чи КОН	6,0	6,0	6,0	6,0
Масова частка золи, %	0,35	1,80	3,0	9,5
Масова частка нелеткого органічного залишку, %	0,85	2,0	3,0	4,0
Жирні кислоти і смоли (якісна реакція)	Відсутня		Наявні залишки	
Реакція на поверхнево активні речовини (ПАР) в гліцерині, см <sup>3</sup> 0,1 моль/дм <sup>3</sup> (0,1 н.) розчину НСІ	2,0	5,0	6,0	Не нормується

Очищений гліцерин в свою чергу поділяють на наступні марки:

- Д – 98 – динамітний;
- ПК – 94 – фармакопейний, харчовий, косметичний;

- Т – 94, Т – 88 – технічний.

До даних марок гліцерину також є певні вимоги, які наведені в таблиці 1.4 [15].

Таблиця 1.4.

Норми показників відповідно до марок гліцерину

Показник	Дистильований гліцерин, норми для марок			
	Д-98	ПК-94	Т-94	Т-88
	Динамітний	Фармакопейний, харчовий, косметичний	Технічний	
Колір	Не нормується	Безбарвний або майже безбарвний	Не нормується	
Прозорість	Прозорий	Прозорий	Прозорий	
Запах	Відсутній запах не притаманний гліцерину при нагріванні до 100°C		Відсутній запах не притаманний гліцерину при 15 - 20°C	
Відносна густина при 20 °C	1,2584	1,2481	1,2322	
Масова частка чистого гліцерину, %	98	94	78	
Реакція гліцерину, см <sup>3</sup> 0,1моль/дм <sup>3</sup> (0,1н.) розчину НСІ чи КОН	1,5	1,5	1,5	
Масова частка золи, %	0,14	0,01	0,25	

#### **1.1.4. Сфери застосування гліцерину**

Гліцерин знайшов застосування в багатьох галузях: медичній, косметичній, фармацевтичній, харчовій, шкіряній, паперовій, лакофарбовій. Він є однією з вихідних речовин для одержання поліуретанів, гум, барвників, фанери, емульгаторів, для синтезу гліфталевих, алкідних та епоксидних смол, епіхлоргідрину, різних вибухових речовин [9].

Також його використовують в якості розчинника для неорганічних речовин, таких як їдкий калій, натрій, гідроксид кальцію та інших.

В косметології використовують гліцерин як компонент мазей, кремів для рук, зубних паст та інших продуктах. В тютюновій промисловості гліцерин використовують для підтримки вологості тютюну [5].

В техніці гліцерин використовують в системах нагрівання, в якості охолоджуючого агенту, антифризу, в якості змазки, пластифікуючого агенту.

#### **1.2. Вуглецеві адсорбенти**

Вуглецеві сорбенти – природні сорбенти, що мають високу адсорбційну здатність, розвинену внутрішню поверхню та використовуються в різних технічних процесах очищення, поглинення токсинів.

В залежності від сфери застосування вуглецеві сорбенти поділяють на такі групи:

- сорбенти для адсорбції парів та газів;
- сорбенти для очистки рідин та стоків;
- пористі вуглецеві сорбенти, що застосовують як підкладку для каталізаторів.

Існують також вуглецеві сорбенти спеціального призначення. Вони мають відповідати ряду вимог, а саме: мати хороші міцнісні характеристики, високу питому поверхню [16].

Головними характеристиками, які визначають якість вуглецевого сорбенту є питома поверхня, середній розмір пор та їх розподіл, насипна густина, сорбційна ємність, зольність та вологоємність. Також сорбент повинен мати таку важливу характеристику як вибірковість поглинання.



Питома поверхня – це поверхня, яка припадає на 1 грам сорбенту, це відношення одиниці поверхні адсорбенту до одиниці його маси в м<sup>2</sup>/г. Питома поверхня залежить від розміру та структури пор – чим менші пори, тим більшою буде поверхня [17].

Розрізняють такі види пор в активованому вугіллі:

- мікропори – вони найменші, мають радіус менше 1,6 нм., є важливими для процесу адсорбції;
- мезопори – є дещо більшими, мають радіус 1,6 – 200 нм, їх особливістю є те, що вони заповнюються молекулами пошарово і завершальною стадією їх заповнення є капілярна конденсація парів речовини, їх питома поверхня становить 10 – 80 м<sup>2</sup>/г;
- макропори – є найбільшими, їх радіус 1\*10<sup>5</sup> нм – 200 нм., адсорбція в цих порах практично не має значення, бо вони мають невелику питому поверхню 0,5 – 2 м<sup>2</sup>/г [18].

Кожен вид сорбенту має різний розподіл пор. В залежності від його розподілу розрізняють крупно пористе та тонкопористе вугілля [19].

Важливою характеристикою є питома об'єм мікропор. Він відноситься до одиниці маси сорбенту і становить приблизно 0,1 – 0,6 см<sup>3</sup>/г. Чим більша питома поверхня мікропор вугілля, тим краща його сорбційна здатність, також збільшується швидкість адсорбції та зменшується шар вугілля який потрібен для використання. Поряд з такими перевагами є один, але суттєвий недолік – процес десорбції буде ускладнений через мікропористість сорбенту, тому для цього необхідно буде затрачати додаткову енергію [20].

Адсорбційна ємність показує яку кількість певної речовини може сорбувати одиниця маси чи об'єму адсорбенту в певних умовах адсорбції. Її виражають у масових відсотках або г/г чи моль/л. Цю величину ще називають активністю сорбенту. Вона залежить від температури, тиску, концентрації речовини яку сорбують.

Насипна густина – це маса одиниці об'єму адсорбенту з врахуванням розміру пор та проміжків між частинками сорбенту. Для вуглецевих сорбентів вона приблизно становить 0,4 – 0,6 г/см<sup>3</sup>.

Вуглецеві сорбенти виготовляють з різної сировини, що містить в собі вуглець. Це може бути деревина, деревне вугілля, кам'яне та буре вугілля, шкарлупи горіхів, соняшника, кісточка фруктів та інше [21].

### **1.2.1. Технології одержання вуглецевих адсорбентів**

Отримання вуглецевих сорбентів довгий та кропіткий процес, який складається з декількох етапів:

- підготовка сировини для отримання сорбенту, її подрібнення;
- процес карбонізації;
- подрібнення та розподіл карбанізату на фракції;
- активація вуглецевих сорбентів [19].

Кожен з цих етапів є важливим по своєму. Процес карбонізації проводять без доступу повітря при високих температурах. Як результат цього процесу отримують карбоніат, який являє собою вугілля з невисокими сорбційними характеристиками. Потім отриманий карбоніат дроблять до розміру 4 – 10 міліметрів та активують для того, щоб отримати структуровані речовини, що мають більшу внутрішню поверхню та значно кращі адсорбційні властивості [22].

Процес активації отриманого карбонізату можна проводити двома методами:

- хімічна активація (за допомогою обробки відповідними хімічними реагентами);
- парогозова активація (використання перегрітої водяної пари в суміші з вуглекислим газом) [23].

Карбонізовані вуглецеві сорбенти мають в своєму складі мало кисню та водню, тому їх можна активувати використавши неорганічні речовини. Активація з використанням хімічних реагентів полягає у використанні солей при високих температурах в інтервалі 200 – 650 °С, адже саме тоді вони виділяють активуючий газ. Як активуючі реагенти можна використовувати сірчану, фосфорну та азотну

кислоти, хлорид цинку. Таким чином досить швидко можна отримати вуглецеві сорбенти з хорошими адсорбційними властивостями. Але цей метод має суттєвий недолік, який полягає в тому, що утворюється значна кількість золи, яка забруднює сорбент, і після такої активації необхідна додаткова регенерація сорбенту [22].

Для використання парогазової активації потрібен чіткий контроль в температурному інтервалі 800 - 1000°C. Як окисник використовують водяну пару, діоксин вуглецю, кисень та повітря. Взаємодія окисників з карбонізатором прискорюється дією карбонатів та оксидів лужних металів, які додають в невеликій кількості. Оскільки реакція є ендотермічною, то необхідним є підведення теплоти та постійний моніторинг температури. Важливим є рівномірний теплообмін між частинками сорбенту та газом. Для цього використовують перемішування в обертових печах або реактор з киплячим шаром, в якості катализатору іноді використовують сполуки міді, алюмінію, заліза. На виході отримують адсорбент з відмінними сорбційними характеристиками [20].

### **1.2.2. Роль вуглецевих адсорбентів при очищенні технічного гліцерину**

Вуглецеві сорбенти, як порошкові так і гранульовані, використовують для очищення та освітлення багатьох рідин, розчинів в тому числі й гліцерину [17].

Одним з методів використання вуглецевих сорбентів для очищення рідин є їх змішування. При використанні цього методу контакт адсорбенту та рідини, що очищується є нетривалим і становить 15 – 20 хвилин. Для покращення контакту сорбенту процес ведуть при інтенсивному постійному перемішуванні. Відокремлення частинок адсорбенту від речовини, яку очищують, проводять з допомогою фільтрів. Але в випадку фільтрування в'язких речовин, як наприклад при очищенні гліцерину, спостерігають стовщення та спротив фільтрувального шару. Тоді з'являється необхідність зрихлювати фільтрувальний шар з допомогою реагентів типу кізельгуру. Деколи буває так, що фільтрувальні частинки пептизуються, особливо коли адсорбуються колоїдні домішки. В такому випадку необхідно контролювати рН розчину [19].

Підприємство ТОВ «Укрхімресурс», яке розташоване в Калинівці Вінницької області, займається очищенням гліцерину. Вони очищують технічний гліцерин двома способами. Суть першого методу полягає в тому, що концентрований гліцерин гріють до температури 60 - 90°C, після цього оброблюють гліцерин порошковим активованим вугіллям з розрахунку 1,0 – 8,8 грам адсорбенту на 100 грам гліцерину протягом 40 – 150 хвилин. Потім отриману суспензію фільтрують, розділяючи очищений освітлений гліцерин від забрудненого адсорбенту. Другий – полягає в тому, що гліцерин змішують з водою у співвідношенні в межах від 1:10 до 10:1, потім подають гранульоване активоване вугілля. Процес ведуть при постійному перемішуванні протягом двох годин при 20°C, після цього фільтрують на трьох фільтр – пресах з поліефірною тканиною з площею фільтрації 30 м<sup>2</sup> кожен [24].

Існують також інші методи очищення та освітлення гліцерину:

- дистиляційні методи, з допомогою яких можна отримати майже чистий гліцерин, але даний метод неможливо використовувати для сирого гліцерину, який містить значну кількість домішок. Також через наявність домішок можливе шлакоутворення, деструкція гліцерину, поява нетипового кольору та запаху, і до того ж дана технологія є досить складною і потребує значних витрат;
- хроматографічні методи, які засновані на іонному обміні, за цим методом можна отримати майже чистий продукт, але його вихід дуже малий.

Одним з відомих способів очищення та освітлення сирого гліцерину, що включає в себе попередню обробку гліцерину підкисленням та відділенням олійного шару разом з жирними кислотами та подальшу відгонку гліцерину під тиском 0,0014 МПа з шару гліцерину[24].

Для того, аби вуглецевим адсорбентом можна було очищувати та освітлювати рідини, він має відповідати ГОСТ 4453 – 74 [25], нормативні показники якого наведено в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5.

Показники для вуглецевих сорбентів, які використовуються для очищення та освітлення рідин

Показник	ОУ - А	ОУ - Б	ОУ - В	ОУ - Г
Зовнішній вигляд	Тонкодисперсний порошок чорного кольору, що не містить сторонніх домішок			
Адсорбційна активність за метиленовим синім чи голубим мг/г, не менше %	225			
Адсорбційна активність за метиленовим оранжевим мг/г, не менше %	210	205	Не нормується	Не нормується
Масова частка, % не більше:				
золи	10	6	10	10
вологи	10	58	10	10
водорозчинної золи	2	1	2	2
рН водної витяжки	Не нормується	4 - 6	Не нормується	Не нормується

Наведені в таблиці марки вугілля використовуються кожна для певних цілей. ОУ – А використовують у фармацевтиці при виготовленні медпрепаратів, у харчовій промисловості для очищення жирів, органічних кислот. ОУ – Б для очистки глюкози, кормового каротину. ОУ – В для очищення та освітлення харчових масел та жирів, цукрових сиропів, гліцерину. ОУ – Г використовують при очищенні рідин від високомолекулярних смолистих речовин та фарбників [25].

Вуглецеві адсорбенти використовують не лише для сорбції домішок, а й для обробки пластифікаторів, особливо коли необхідно отримати безбарвну речовину в результаті. Також їх використовують для освітлення меламінових смол, при отриманні поліуретанів, за допомогою вуглецевих сорбентів забирають забарвлення, яке з'являється через побічні продукти, що утворюються при синтезі [26].

### **1.3. Висновки до розділу 1**

Аналіз літературних джерел засвідчив, що гліцерин є важливою речовиною, яка використовується не лише в хімічній промисловості. Гліцерин також є вихідною речовиною для отримання багатьох важливих речовин та полімерних матеріалів.

Гліцерин, зокрема отриманий як побічний продукт при синтезі біодизельного палива, суттєво забруднений тому потребує додаткового очищення.

Розглянувши відомі способи очищення сирого гліцерину було виявлено, що найбільш ефективно його очищення та освітлення відбувається при використанні вуглецевих адсорбентів. Але водночас з ефективністю даного методу є ряд недоліків, які пов'язані з одноразовим використанням вуглецевого сорбенту. Можливе його повторне використання після регенерації, але це потребує досліджень.

Отже, обрана тема роботи є актуальною.

## **РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУВАЛИСЯ В РОБОТІ**

### **2.1. Зразки вуглецевих сорбентів, які використовувались в роботі**

У роботі використовувалися зразки вуглецевих адсорбентів, які використовують для очищення технічного гліцерину на підприємстві ТОВ «Укрхімресурс», яке розташоване в місті Калинівка Вінницької області. В Інституті хімії поверхні імені О.О. Чуйка було досліджено 4 зразки, а саме:

зразок 1 – початкове гранульоване активоване вугілля;

зразок 2 – відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки;

зразок 3 – початкове порошкове активоване вугілля;

зразок 4 – відпрацьоване порошкове активоване вугілля.

### **2.2. Методики випробувань вуглецевих сорбентів**

#### **2.2.1. Методика визначення вмісту вологи**

Вміст вологи у вуглецевих адсорбентах визначався шляхом висушування в сушильній шафі. Для цього брали стаканчик на 50 мл. Попередньо висушували в сушильній шафі, охолоджували в ексікаторі, зважували стаканчик та записували його масу. Брالی наважку сорбенту близько 1,000 грама, ставили в попередньо розігріту сушильну шафу до  $120 \pm 3^\circ\text{C}$  на 1 годину. Потім стаканчик з пробєю виймали та поміщали в ексікатор до повного охолодження, після цього зважували та проводили розрахунок втрати вологи за формулою:

$$W = \frac{m_1}{m} * 100\% , \quad (2.1)$$

де  $m_1$  - втрата маси при сушінні проби, г;

$m$  – початкова маса проби сорбенту, г

Для точності експерименту аналіз проводили в двох паралелях Нагрівання повторювали поки не отримали постійної маси стаканчика з пробєю [19].

### 2.2.2. Методика визначення масової частки мінеральної складової (золи)

Зола – це негорюча частина вугілля, в якій наявні оксиди алюмінію, силіцію, заліза(III), кальцію та магнію. Для визначення зольності брали два фарфорових тиглі, попередньо прожарювали, охолоджували в ексикаторі та зважували. Брали в фарфорові тиглі наважку близько 1,000 грама та поміщали в муфельну піч при температурі при 400°C. Витримували протягом однієї години, після чого охолоджували протягом 5 хвилин на відкритому повітрі, після чого переносили до повного охолодження в ексикатор, зважували та проводили розрахунки за формулою:

$$Z = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100\% , \quad (2.2)$$

де  $m_1$  - маса тигля, г;

$m_2$  - маса тигля з початковою наважкою, г;

$m_3$  - маса тигля із золою, г.

Для точності експеримент проводили в двічі, та прожарювали ще раз протягом 30 хвилин в муфельній шафі. Різниця між випробуваннями не має перевищувати 0,001 грам [19].

### 2.2.3. Методика визначення насипної густини

Насипна густина – це маса одиниці об'єму адсорбенту, з проміжками між його частинками. Відповідно чим вище значення має насипна густина, тим менше пор має вуглецевий адсорбент. Для її визначення потрібен мірний циліндр на 20 мл., його зважують, після чого заповнюють адсорбентом до мітки 20 мл, дещо ущільнюють та зважують. Розрахунок насипної густини проводять за формулою:

$$\Delta = \frac{m_2 - m_1}{10} , \quad (2.3)$$

де  $\Delta$  - насипна густина, г/см<sup>3</sup>;

$m_1$  - маса пустого циліндра, г;

$m_2$  - маса циліндру з сорбентом, г [27, 28].



#### 2.2.4. Методика визначення питомої поверхні

Питома поверхня – це поверхня сорбенту, яка віднесена до його маси. Для вуглецевих сорбентів ця поверхня в основному є внутрішньою, її утворює велика кількість пор [29].

Питому поверхню ( $S_{Ar}$ ) зразків визначали хроматографічним методом, використовуючи низькотемпературну адсорбцію аргону. Згідно з методом, піки адсорбції / десорбції реєстрували за однакових умов для зразка та еталону. Питому поверхню розраховували за формулою:

$$S_{Ar} = \frac{S^* S_0^r * q^r}{S^r * q} \quad (2.4)$$

де  $S_{Ar}$  - питома поверхня зразка, м<sup>2</sup> / г;

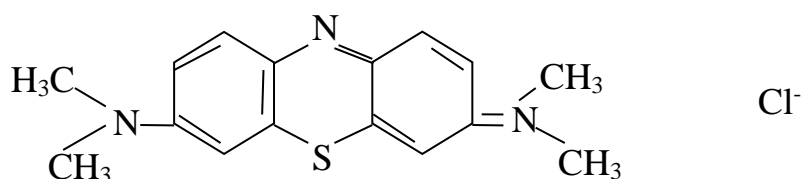
$S$  і  $S_r$  - області піку десорбції досліджуваного зразка та еталону: Silochrom C-80 з  $S_0^e = 80$  м<sup>2</sup>/ г,

$q$  та  $q^r$  - маса зразка та еталону, г.

Прийнятна похибка вимірювання цього порівнянного методу становить 10%. В ході експериментів використовується газова суміш 5 об.% Ar (газовий адсорбат) та 95 об.% He (газоносій).

#### 2.2.5. Метод визначення сорбційних характеристик за допомогою метиленового синього (МС)

При дослідженні активованого вугілля досить поширеним методом є метод адсорбції метиленового синього (або метиленового голубого) на поверхні адсорбенту. Метиленовий синій – це низькомолекулярна речовина, яка є барвником катіонного типу, тому добре поглинається сорбентами з негативно зарядженою поверхнею. Метиленовий синій має досить велику молекулу лінійної структури:



За звичайних умов він є твердим та порошкоподібним без запаху, зеленкуватого кольору, гарно розчиняється у воді утворюючи при цьому розчин синього забарвлення.

Для проведення випробування готуємо серію з 4 – 6 стандартних розчинів відомої концентрації та вимірюємо оптичні густини розчинів. Після цього будуємо графік залежності оптичної густини від концентрації  $D = f(C)$ , цей графік і є калібрувальним. Користуючись побудованим калібрувальним графіком знаходять потім рівноважну концентрацію  $C_p$ . Інтервал концентрацій стандартних розчинів повинен бути таким, щоб концентрація досліджуваних розчинів вкладалась в інтервал, а значення оптичної густини повинно бути в межах 0,1 – 0,9 [30].

Готуємо серію із 6 розчинів різних концентрацій, в пробірки зважуємо наважки масою 0,015 грама і додаємо в них по 10 мл розчинів метиленового синього різних концентрацій. Пробірки щільно закриваємо гумовими пробками, які попередньо обмотуємо плівкою, для уникнення сорбції метиленового синього гумою. Перевіряємо чи надійно закриті пробірки та встановлюємо їх на шейкер Orbital Shaker OS20 для струшування протягом 6 годин при кімнатній температурі для встановлення рівноваги.

#### **2.2.5.1. Побудова ізотерм адсорбції**

Після сорбції метиленового синього вуглецевими адсорбентами, виміряємо оптичну густину, визначаємо рівноважні концентрації, розраховуємо величину сорбційної ємності для кожної проби та використовуємо отримані результати для побудови ізотерм сорбції. Ізотерми сорбції являть собою графік залежності величини адсорбції  $A$  від рівноважної концентрації  $C_p$ . Для того щоб побудувати ізотерму адсорбції потрібно не менше 6 експериментальних точок. За графіком визначають величину максимальної адсорбції  $A_{max}$ , після якої збільшення концентрації метиленового синього не дає вже збільшення адсорбції. Це співпадає з виходом ізотерми сорбції на так зване «плато» [30].

### 2.2.5.2 Фотоелектроколориметричний метод аналізу

Для того аби визначити початкові рівноважні концентрації метиленового синього користуємося фотоелектроколориметричним методом аналізу. Даний метод є поширеним, його використовують для визначення концентрацій речовин у воді та інших розчинниках. Суть фотоколориметрії полягає в порівнянні стандартного розчину та того, який аналізують за допомогою фотоелектроколориметра [31]. В даній роботі використовували КФК-2-УХЛ зображений на рисунку 2.1.



Рис. 2.1. Фотоелектроколориметр КФК-2-УХЛ

Виконання фотометричного аналізу складається з декількох етапів. Перший етап надання досліджуваному розчину кольору, що поглинає електромагнітне випромінювання видимої ділянки спектру певної довжини хвилі. Для цього до розчину додають реагент, який утворює з ним забарвлену речовину або комплексні сполуки чи барвники, в данному випадку метиленовий синій. Другий етап полягає у

виборі оптимальних умов для проведення досліду – вибір світлофільтра та товщини кювети. Третій – це вимірювання інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання забарвленим розчином [30].

При проведенні досліджень є важливим правильно обрати світлофільтр. Світлофільтр для кожного розчину обирають так, щоб максимальне поглинання розчином речовини співпадало з максимальним пропусканням (мінімальним поглинанням) світла тієї ж довжини хвилі світлофільтром. Тобто необхідно, щоб  $\lambda_{\text{ефективне}} = \lambda_{\text{мах}}$ . Або, якщо розчин забарвлений в певний колір, то можна скористатися додатковим кольором, що наведені в таблицях. Наприклад, якщо досліджуваний розчин має синє забарвлення, то він максимально буде поглинати жовте світло з довжиною хвилі 590 нм [32].

Відповідно до закону Бугера – Ламберта –Бера  $D = \varepsilon * l * C$ , збільшення товщини кювети  $l$ , призводить до збільшення чутливості визначення оптичної густини  $D$ . Зі збільшенням товщини кювети збільшуються втрати на розсіювання світла, тому важливо обрати кювету правильної товщини. На практиці кювету обирають методом підбору так, щоб оптична густина  $D$  розчину, який знаходиться в кюветі певної товщини, вкладалась в межі 0,2 -0,8. Якщо отримане значення не вкладається в даний інтервал, то слід обрати іншу кювету.[30].

При вимірюванні оптичної густини необхідно дотримуватися певних правил:

- кювети мають бути чистими, до робочої поверхні кювети не можна торкатися пальцями;
- кювета має бути заповнена до такого рівня, щоб весь потік випромінювання проходив крізь неї; вимірювання проводять лише при закритій кришці кюветної камери [31].

### **2.2.5.3. Розрахунковий метод визначення питомої поверхні**

Якщо відоме значення посадкової площини однієї молекули азоту в адсорбованому стані, то можна розрахувати питому поверхню адсорбенту. З такою

метою використовують так званий метод БЕТ (метод Брунауера, Емметта і Теллера). [19]. В основі цього лежить рівняння БЕТ:

$$m_A = \frac{m_M * C * p_r}{(1 - p_r) * (1 - p_r + C * p_r)} \quad (2.5)$$

де  $m_A$  - маса адсорбованої речовини на одиницю маси сорбенту;

$m_M$  - маса адсорбату, необхідна для утворення моношару;

$C$  – константа рівняння БЕТ;

$p_r$  - відносний тиск  $\frac{p}{p_0}$ .

Перетворивши це рівняння можна подати рівняння ізотерми БЕТ у наступному вигляді:

$$\frac{p_r}{m_A * (1 - p_r)} = \frac{1}{m_M * C} + (C - 1) * \frac{p_r}{m_M * C} \quad (2.6)$$

Для більш достовірного результату бажано проводити 3 – 6 вимірювань в межі  $0,05 \leq p_r \leq 0,30$ . І уже за отриманими даними спочатку розраховують  $\frac{p_r}{m_A * (1 - p_r)}$ .

Використавши отримані значення отриманого співвідношення та самого значення  $p_r$ , будуюмо графічну залежність  $\frac{p_r}{m_A * (1 - p_r)}$  від  $p_r$ . Кут нахилу лінії буде виражатися

у вигляді  $\frac{(C-1)}{m_M * C}$ , а відрізок на ординаті дасть чисельне значення  $\frac{1}{m_M * C}$ .

Відповідно питому поверхню  $S_{\text{пит}}$  ( в м<sup>2</sup>/г) можемо розрахувати за формулою:

$$S_{\text{пит}} = \frac{m_M * N_L * 16.2 * 10^{20}}{M * E}, \quad (2.7)$$

де  $m_M$  - маса адсорбату, необхідна для утворення моно шару;

$N_L$  - число Лошмідта ( $6 * 10^{23}$ );

$M$  – молекулярна маса азоту;

$E$  – наважка активованого вугілля,г.

В якості стандартної для обчислення  $S_{\text{пит}}$  використовують методику побудови низькотемпературної ізотерми адсорбції азоту на адсорбенті при 77 К. Площа, яку займає одна молекула азоту, або визначають, або ж приймають рівною  $S_0 = 16,2 * 10^{-20}$  м<sup>2</sup> [33].

Метод БЕТ, теорія якого наведена вище, на прикладі азоту, ми використовували на прикладі аргону з газоносієм гелію і водного розчину

метиленового синього. Для цього у формулу 2.7 підставляли відповідні значення розмірів молекул.

### 2.2.6. Термічні методи аналізу

При поступовому нагріванні зразка до високих температур, речовина яка досліджується зазнає змін. Ці зміни можна зафіксувати завдяки диференціально – термічному аналізу (ДТА) та термогравіметричного методу (ТГ).

При використанні ДТА (рис. 2.2) використовують термопари, якими вимірюють температуру печі (термопара 1), а за допомогою двох інших, які підключені одна навпроти одної з допомогою гальванометра вимірюють різницю температур між пробєю та піччю. Спай третьої термопари поміщають в третій тримач проб, дві інші поміщають в інертне середовище яке не змінюється під впливом температур [34]. Дана схема зображена на рисунку 2.2.

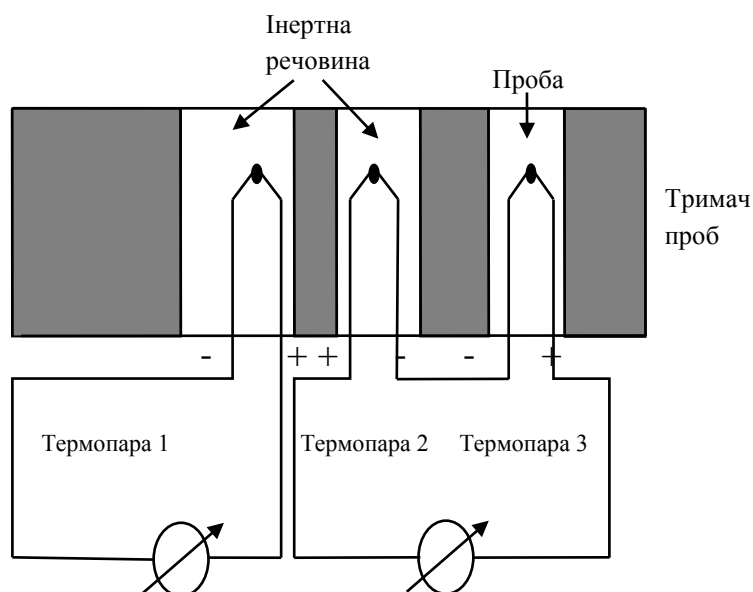


Рис. 2.2. Схема диференціально – термічного аналізу

Тримач проб поступово нагрівають рівномірно підвищуючи температуру, при цьому інертна речовина та проба також поступово нагріваються до моменту, поки в речовині не розпочнеться хімічна реакція або інші перетворення пов'язані з виділенням чи поглиненням тепла. Після чого починають або підвищувати температуру проби або її зниження, залежно від типу реакції (ендо – чи екзотермічна). В залежності від температури, показники гальванометра фіксують

через кожні 5 – 10 °. В даний час це все відбувається автоматично, сигнал з термопар передається на реєстратор. Крива ДТА будується в таких координатах: на осі абсцис – час, який пропорційний температурі в печі (якщо температура змінювалась лінійно), на осі ординат – різниця температур між пробєю та інертною речовиною [35].

Термогравіметрія полягає у вимірюванні маси зразків при нагріванні. Пробу нагрівають до певної температури після чого охолоджують та зважують дуже точно. І так повторюють поступово підвищуючи кожного разу температуру. Криву ТГ будують в координатах температура – маса зразка. Але даний метод є дуже довгим, тому доцільніше використовувати термоваги, які безперервно фіксують втрату маси зразка. Термоваги зображені на рисунку 2.3.

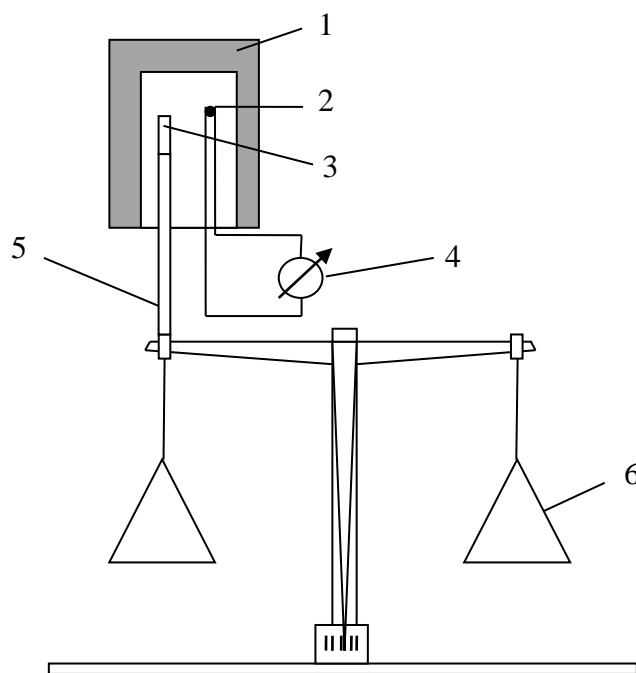


Рис. 2.3. Схема термовагів: 1 – піч; 2 – термопара; 3 – тигель з пробєю; 4 – мілівольтметр; 5 – фарфоровий стрижень; 6 - терези.

Суть роботи термовагів полягає в зважуванні зразка, який поміщений в тигель, який опирається на одну коромисло вагів, при зміні температури (5 – 10°), яка фіксується за допомогою термопар до кінців якої підключають мілівольтметр. Залежно від

типу термовагів зміну маси фіксують з точністю 0,5 – 0,1 %, що дає змогу проводити точні виміри та розрахунки [34].

Існує ще такий метод дослідження як деривативна термогравіметрія (ДТГ). Цей метод було розроблено вченими Ф. Пауликом, І. Пауликом, Л. Ердеем. Вони створили установку для отримання кривої ТГ та ДТГ, схематично установку зображено на рисунку 2.4. В цій установці замість другої чаші вагів встановили катушку з великою кількістю мотків, яка знаходилась в гомогенному полі двох постійних магнітів та при цьому підключені до гальванометра великої чутливості. Користуючись даною деривативною установкою одночасно отримують криві ТГ та ДТГ.

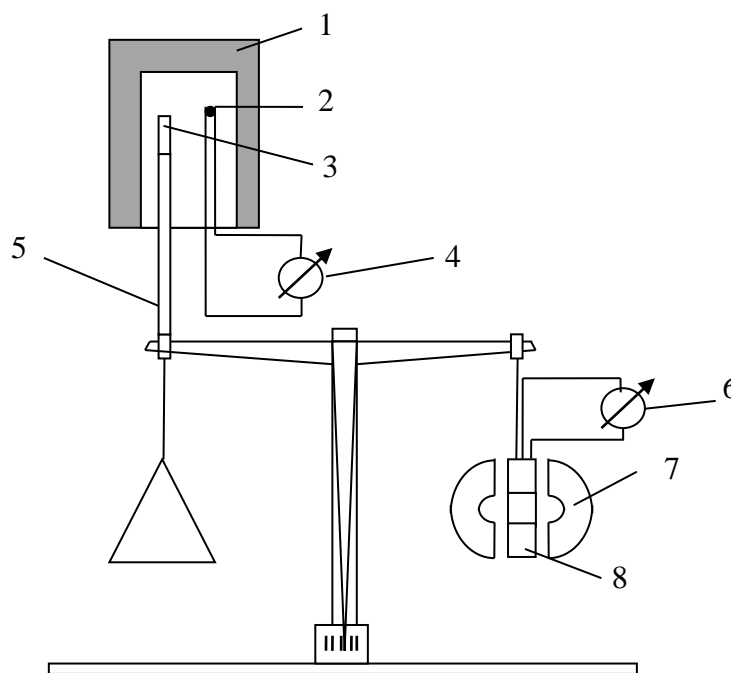


Рис. 2.4. Схема деривативної установки Паулика, Паулика, Ердєя: 1 – піч; 2 – термопара; 3 – тигель з пробєю; 4 – мілівольтметр; 5 – фарфоровий стержень; 6 – гальванометр; 7 – постійний магніт; 8 – соленоїд.

Описані методи є важливими в дослідженнях: ДТА дає змогу встановити перебіг реакцій та величину зміни ентальпії, ТГ та ДТГ – визначити характер та величину зміни маси зразка зі зміною температури, розрахувати відсотковий вміст



компонентів. Всі ці методи поєднали в пристрої, що має назву дериватограф. Схематичне зображення дериватографа зображено на рисунку 2.5. Дана установка працює автоматично, сигнал фіксується та записується мікрвольтовим реєстратором у вигляді кривих ДТГ, ТГ, ДТА. Раніше криві реєструвалися за допомогою самописця на папері, зараз сигнал одразу передається на комп'ютер. Режим роботи, який дає змогу визначати всі зміни, створюють за допомогою регулятора нагріву, який підключають до катушки термовагів [34]. Таким чином сигнал ДТГ керує нагріванням.

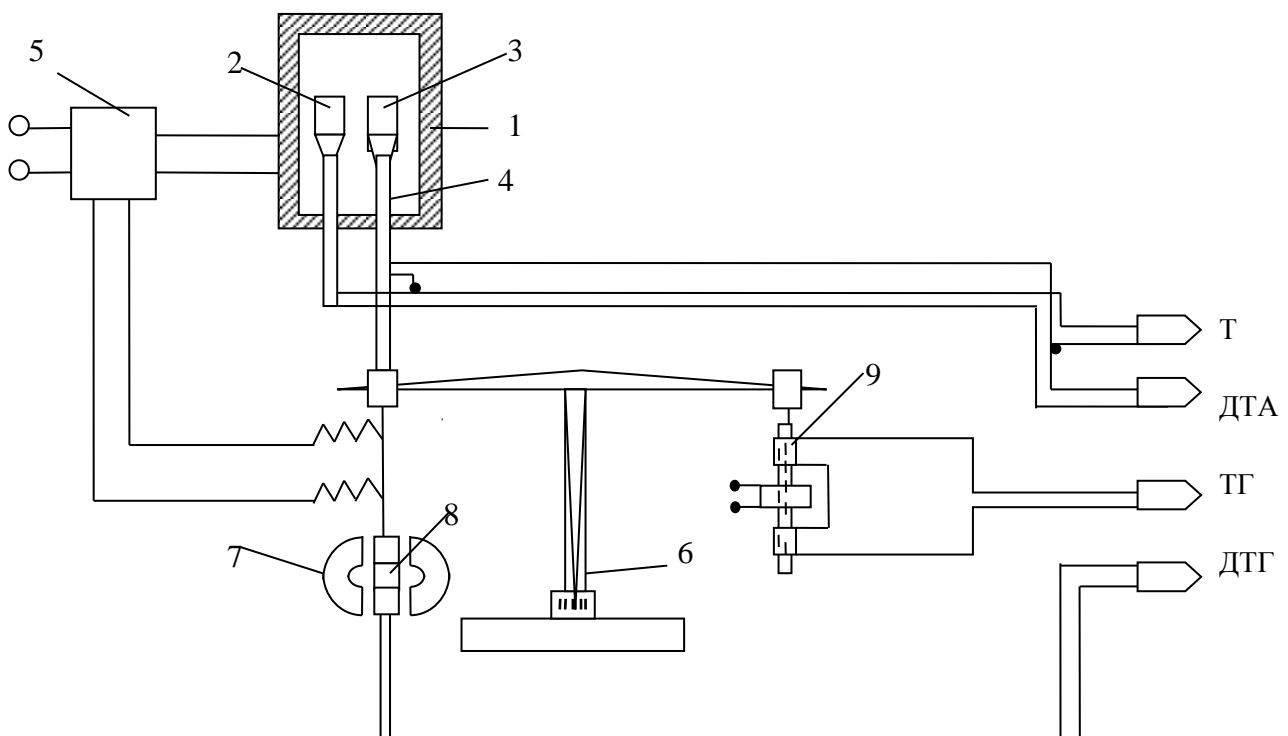


Рис. 2.5. Схема дериватографа: 1 – піч; 2 – тримач інертної речовини; 3 – тримач проби в якому встановлена термопара; 4 – керамічна трубка; 5 – регулятор нагріву; 6 – ваги; 7 – магніт; 8 – катушка; 9 - диференціальний трансформатор - перетворювач ТГ.

Дослідження термічних властивостей зразків активованого вугілля у нашому випадку виконувалися в атмосфері гелію, швидкість потоку 100 мл/хв., за допомогою дериватографа Q-1500D (Угорщина) з комп'ютерною реєстрацією даних (рис.2.6). Зразок 2 додатково досліджували в умовах атмосферного повітря.



Рис. 2.6. Фото дериватографа Q–1500 D

Дериватографія базується на поєднанні термогравіметричного аналізу (ТГ) та диференціального термічного аналізу (ДТА). Поряд зі зміною маси зразка (рідкого або твердого) відбувається реєстрація теплового ефекту, який пов'язаний з перетворенням речовини під дією температури.

Термогравіметричний аналіз – метод термічного аналізу, при якому реєструється зміна маси зразка залежно від температури. Результатом аналізу є ТГ–криві, за якими вивчають залежності маси наважки (або зміни маси наважки) від температури або часу. Для інтерпретації результатів ТГ–аналізу необхідна обробка ТГ–кривих. Зокрема, похідна від ТГ–сигналу (швидкість зміни маси), яка представлена кривою ДТГ, дозволяє встановити моменти часу або температури при яких зміна ваги відбувається найбільш швидко [36].

У процесі аналізу температура піднімається з постійною швидкістю і записується зміна маси залежно від температури. Дериватограф складається з

високоточних ваг з корундовими тиглями в які вносять зразки, електропечі в якій розміщуються тиглі та програматора температури (рис.2.7). У безпосередній близькості від зразка, під денцем тиглів, знаходяться контрольні платино-платинородієві термопари, які з високою точністю вимірюють температуру.

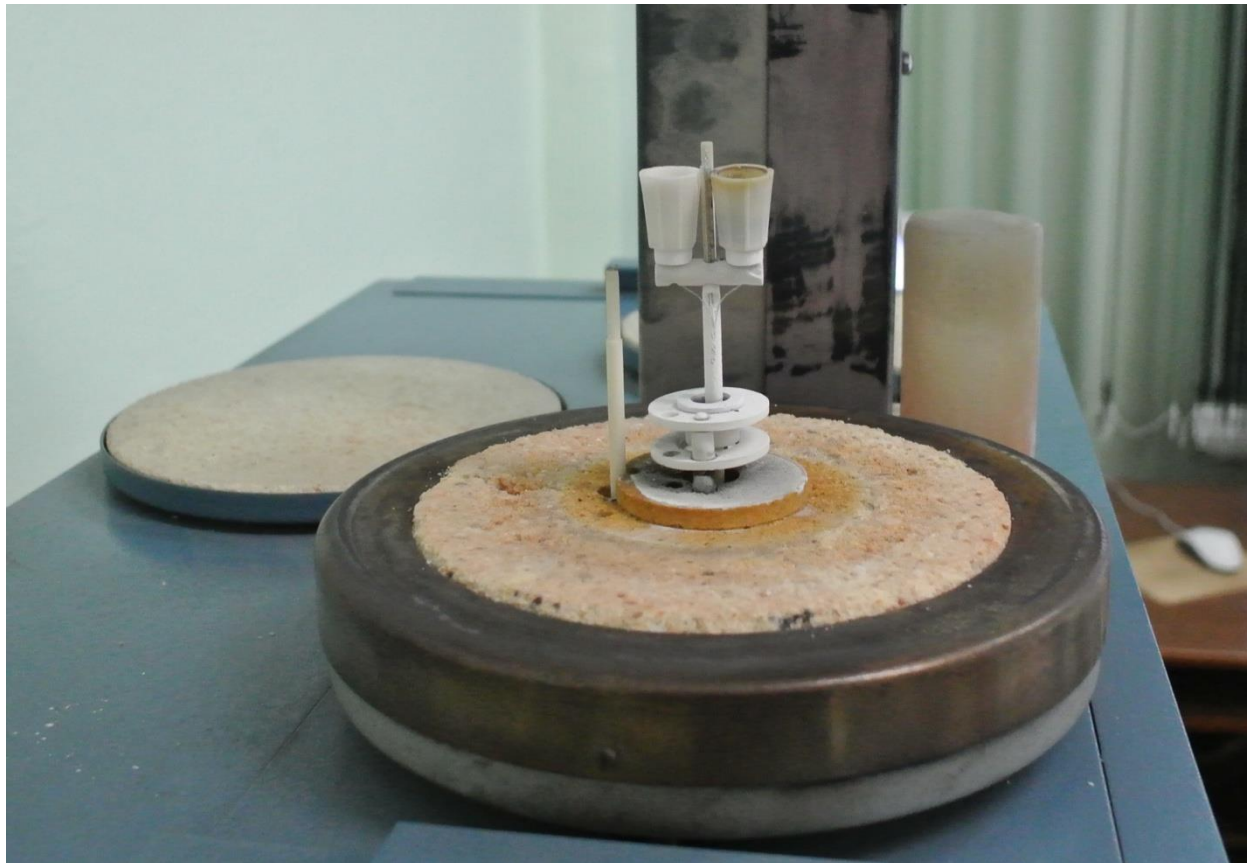


Рис. 2.7. Корундові тиглі (висота 17 мм) – лівий для еталонного зразка  $Al_2O_3$ , правий для досліджуваного зразка активованого вугілля.

### 2.3. Висновки до розділу 2

Як об'єкти дослідження було обрано вуглецеві сорбенти, які практично використовуються у технології очистки технічного гліцерину. Найбільш придатними для характеристики вуглецевих адсорбентів було обрано наступні методи аналізу: визначення вмісту вологи, визначення масової частки мінеральної складової (золи), визначення насипної густини, визначення питомої поверхні, метод визначення сорбційних характеристик за допомогою метиленового синього (МС), фотоелектроколориметричний метод аналізу, побудова ізотерм адсорбції, термічний аналіз активованого вугілля. Вони забезпечують найбільш повну характеристику змін, які відбуваються в процесі сорбції домішок наявних в гліцерині.

## РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБҐРУНТУВАННЯ

### 3.1. Визначення насипної густини

Для визначення насипної густини користувалися методикою описаною в пункті 2.2.3. Одержані дані зведено в таблицю 3.1. Насипна густина відпрацьованих зразків активованого вугілля суттєво збільшується, для порошкового більше ніж вдвічі. Це і зрозуміло – пори вугілля заповнені гліцерином і адсорбованими домішками.

Таблиця 3.1.

Результати вимірювання насипної густини

Назва зразка	Маса проби разом з мірним циліндром, г	Маса циліндра, г	Об'єм циліндра, см <sup>3</sup>	Маса проби, г	Насипна густина, г/см <sup>3</sup>
Початкове гранульоване активоване вугілля	33,491	30,477	10	3,014	0,3014
Відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки	35,589	30,477	10	5,115	0,5115
Початкове порошкове активоване вугілля	32,149	30,477	10	1,672	0,1672
Відпрацьоване порошкове активоване вугілля	35,499	30,477	10	3,351	0,3351

### 3.2. Визначення вмісту вологи

Для визначення вмісту вологи в зразках адсорбентів використовували сушильну шафу моделі ШС 80. Користувалися методикою описаною в пункті 2.2.1.

Отримані результати наведено в таблиці 3.2. Як і у випадку з величинами насипної густини (табл. 3.1) кращі результати показують зразки гранульованого вугілля.

Таблиця 3.2.

Результати визначення вмісту вологи в адсорбентах

Назва зразка	Маса тигля з наважкою, г	Маса тигля, г	Маса проби, г	Маса тигля з наважкою після нагрівання при 120 °С, г	Маса води, г	W, %
Початкове гранульоване активоване вугілля	31,142	30,149	0,993	31,026	0,116	11,68
Відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки	31,510	30,479	1,031	31,436	0,074	7,18
Початкове порошкове активоване вугілля	30,811	29,811	1,000	30,674	0,137	13,7
Відпрацьоване порошкове активоване вугілля	31,214	30,215	0,999	31,066	0,148	14,81

### 3.3. Визначення масової частки золи

Для визначення вмісту мінерального залишку (золи) використовували електричну муфельну піч. Користувалися методикою і формулою описаними в пункті 2.2.2. Результати наведено в таблиці 3.3. Масові частки золи у початкових і відпрацьованих зразках відрізняються на порядок. Це пояснюється адсорбцією на вугіллі обох зразків мінеральної складової технічного гліцерину. Це є і перешкодою для регенерації відпрацьованих сорбентів.

Таблиця 3.3.

## Результати отриманні про визначені вмісту масової частки золи

№	Назва зразка	Маса тигля з наважкою до нагрівання, г	Маса тигля, г	Маса проби, г	Маса тигля з наважкою після нагрівання при 400 °С, г	Маса зольного залишку, г	Z, %
1	Початкове гранульоване активоване вугілля	30,172	29,174	0,998	30,163	0,009	0,90
2	Відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки	30,976	29,968	1,008	30,898	0,078	7,74
3	Початкове порошкове активоване вугілля	30,654	29,651	1,003	30,647	0,007	0,70
4	Відпрацьоване порошкове активоване вугілля	31,032	30,033	0,999	30,943	0,089	8,91

**3.4. Визначення питомої поверхні методом БЕТ**

За методом БЕТ визначали питому поверхню адсорбенту шляхом сорбції – десорбції аргону. Питому поверхню визначають завдяки утворенню на поверхні сорбенту моношару адсорбованих молекул аргону чи азоту. Вимірювання питомої

поверхні проводили за допомогою газового хроматографа, пропускаючи суміш аргону та гелію ( вміст аргону 5%). Установка на якій проводили визначення зображена на рисунку 3.1.

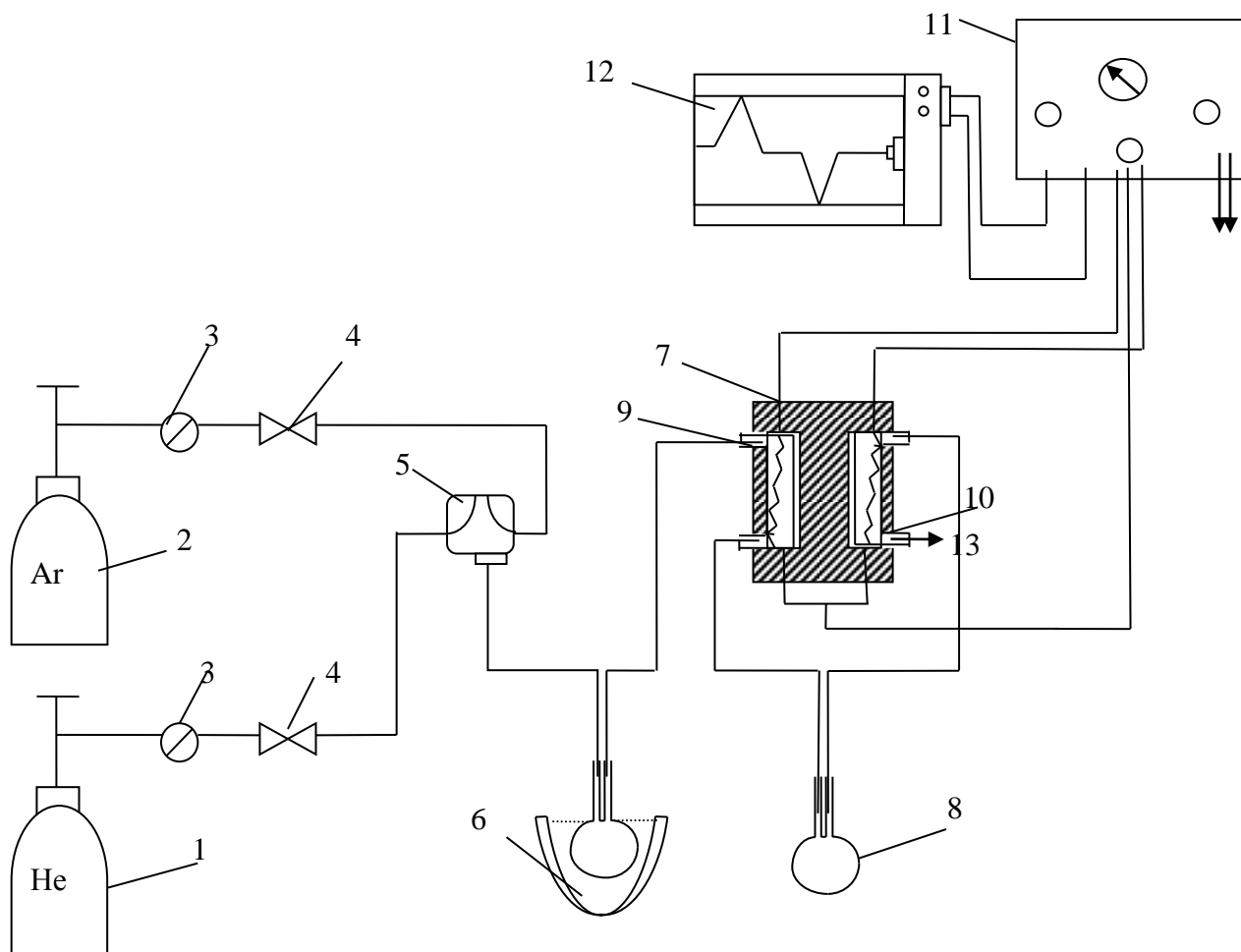


Рис. 3.1. Схема установки газового хроматографа за допомогою якої виконують вимірювання питомої поверхні активованого вугілля методом сорбції – десорбції аргону: 1 – балон з гелієм; 2 – балон з аргоном; 3 – редуктор; 4 – регулювальні вентиля; 5 – змішувач аргону з гелієм; 6 – ємність з рідким азотом; 7 – катарометр; 8 – адсорбер з пробою; 9 – порівняльна комірка катарометра; 10 – вимірювальна комірка катарометра; 11 – панель управління катарометра; 12 – самописець; 13 – до вимірювача швидкості потоку на виході з детектору.

Замість самописця було підключено комп'ютер, який фіксував сигнал. В результаті ми отримали графіки представлені на рисунках 3.2. та 3.3.

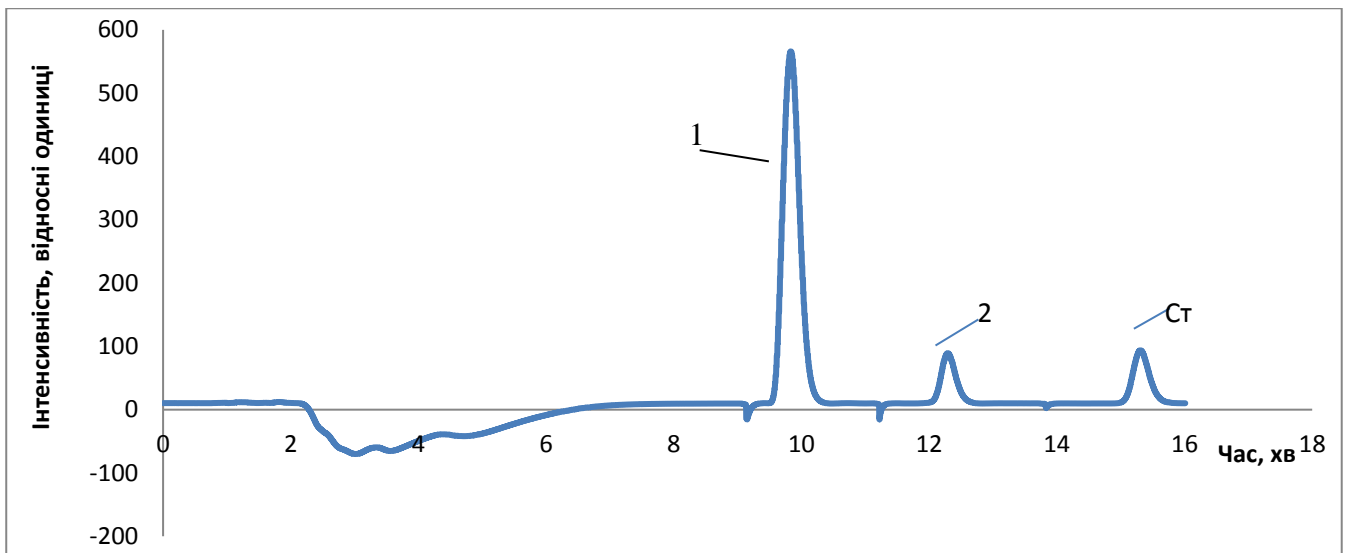


Рис. 3.2. Графік отриманий при визначенні питомої поверхні шляхом сорбції – десорбції аргону : 1 – пік для зразка початкового гранульованого активованого вугілля; 2 – пік для зразка відпрацьованого гранульованого активованого вугілля після водної промивки; ст – стандартний зразок.

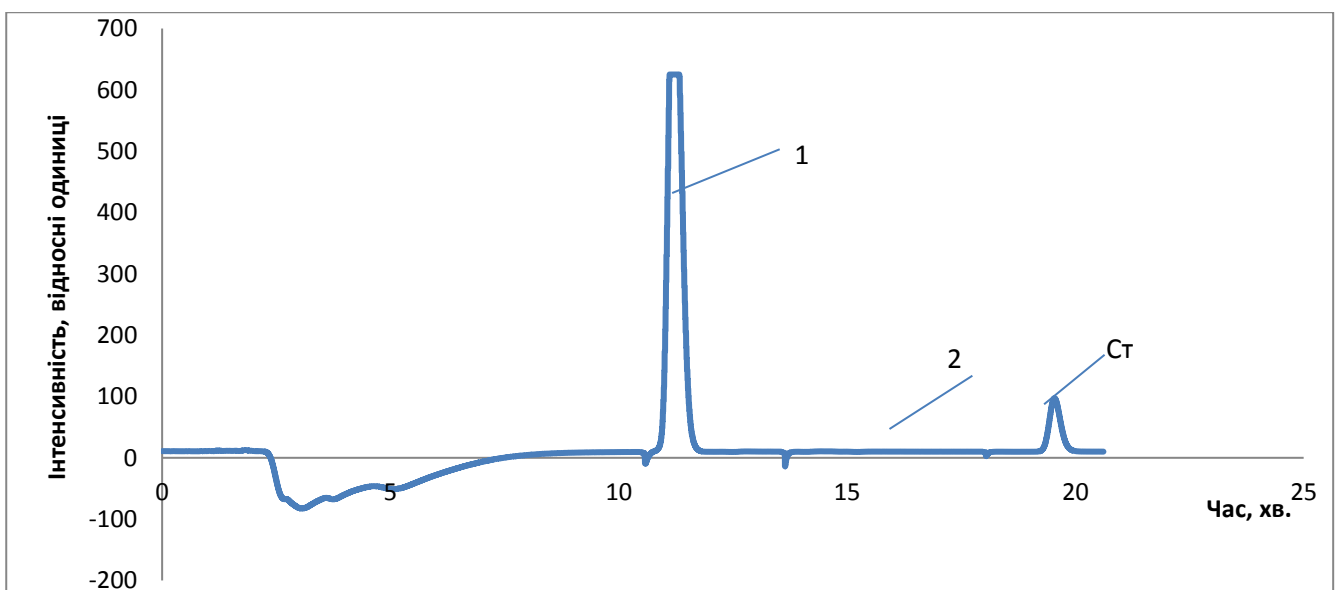


Рис. 3.3. Графік отриманий при визначенні питомої поверхні шляхом сорбції – десорбції аргону : 1 – пік для зразка початкового порошкового активованого вугілля; 2 – пік для зразка відпрацьованого порошкового активованого вугілля; ст – стандартний зразок.

Перед тим як вимірювати питому поверхню брали наважки зразків близько 0,03 – 0,04 грама, поміщали в адсорбер та просушували наважку разом з адсорбером при



температурі 120°C протягом 30 хвилин. Після цього приєднували адсорбери до установки і починали випробування. Отримані значення питомої поверхні наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Отримані значення питомої поверхні

№	Назва зразка	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
1	Початкове гранульоване активоване вугілля	1290
2	Відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки	130
3	Початкове порошкове активоване вугілля	2170
4	Відпрацьоване порошкове активоване вугілля	2,4

**3.5. Визначення сорбційної ємності по метиленовому синьому фотоелектроколориметричним методом.**

Визначення сорбційної ємності по МС визначали за допомогою фотоелектроколориметра користуючись методикою (пункт 2.2.5).

Готували серію розчинів МС з відомими концентраціями для побудови калібрувальної кривої та визначали їх оптичну густину. Результати вимірювань представлені в таблиці 3.5, калібрувальна крива зображена на рисунку 3.4. Використовували кювету товщиною 1,082 мм.

Таблиця 3.5

Концентрації та значення оптичної густини розчинів для побудови калібрувальної кривої

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8
Об'єм води, мл	9	7	6	5	4	3	2	0
Об'єм розчину МС, мл	1	3	4	5	6	7	8	10
Концентрація розчину, мг/см <sup>3</sup>	0,48	0,72	0,96	1,2	1,44	1,68	1,92	2,4
Значення оптичної густини С <sub>0</sub>	0,74	0,89	1	1,1	1,15	1,2	1,25	1,3

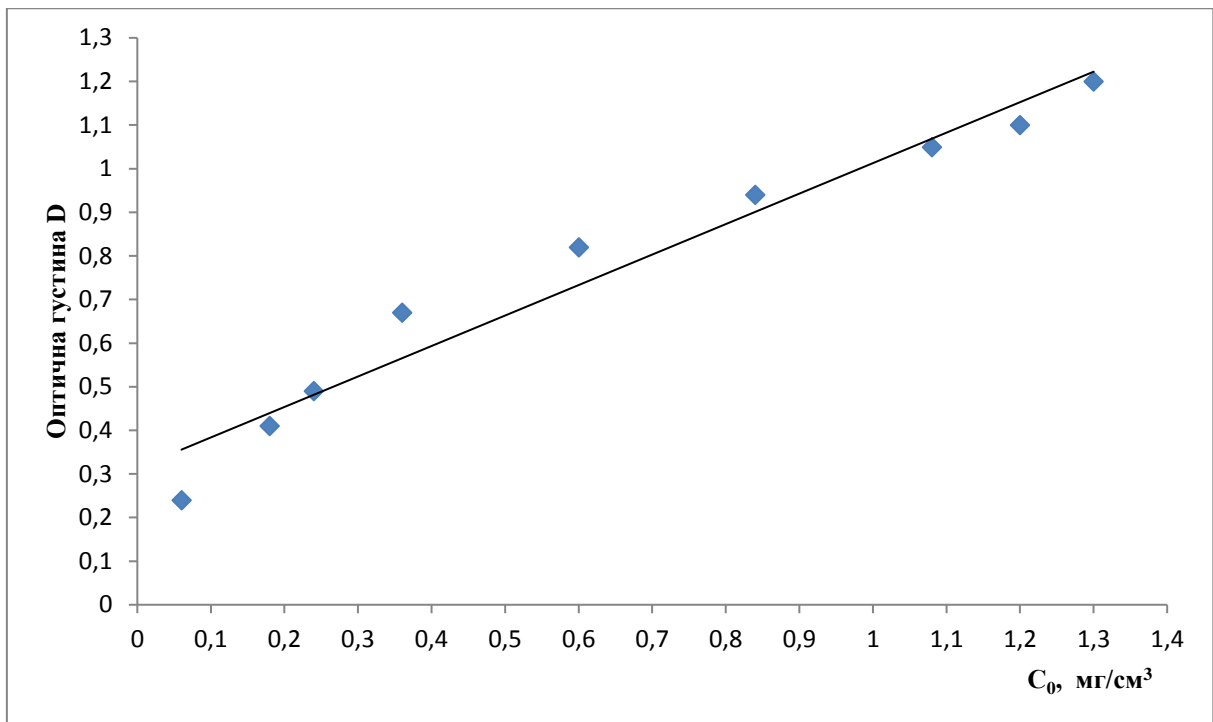


Рис. 3.4. Калібрувальна крива

Потім брали наважки досліджуваних сорбентів вагою 0,015 грама, готували серію розчинів і проводили випробування відповідно до пункту 2.2.5.

Сорбційну ємність розраховували за формулою:

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} * V, \text{ мг/г} \quad (3.1)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація МС в пробірці, мг/см<sup>3</sup>;

$C_p$  – рівноважна концентрація, яку визначили за калібрувальним графіком, мг/см<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки, г;

$V$  – об'єм проби, мл.

Результати представлені в таблиці 3.6, ізотерми сорбції МС зображено на рисунку 3.5.

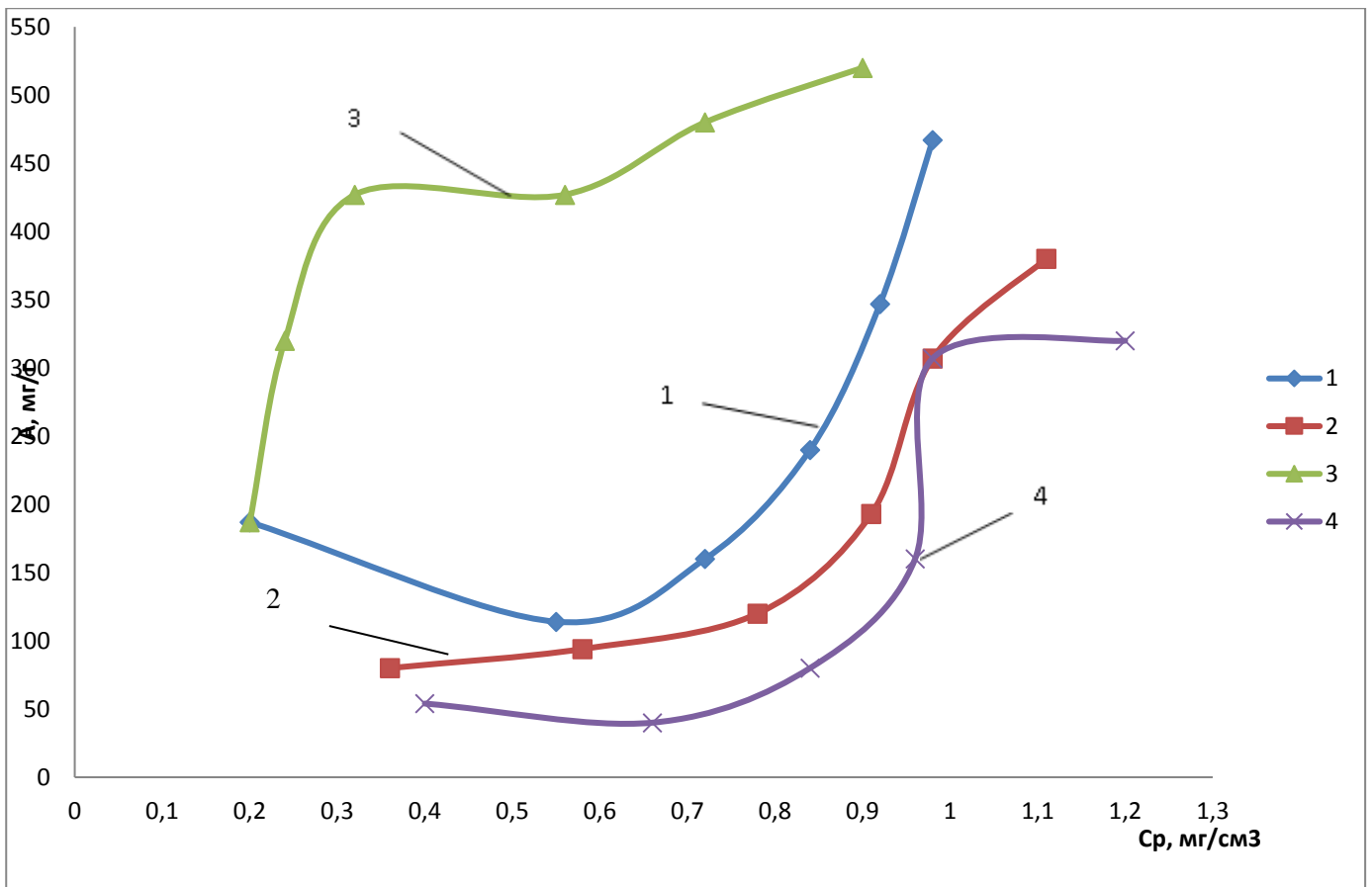


Рис. 3.5. Ізотерми сорбції початкового гранульованого активованого вугілля (1); відпрацьованого гранульованого активованого вугілля після водної промивки (2); початкового порошкового активованого вугілля (3); відпрацьованого порошкового активованого вугілля (4).

Отримані експериментальні дані для побудови ізотерм сорбції по МС

Назва зразка в пробірках	№ проби	Концентрація метиленового синього в пробірці, мг/см <sup>3</sup>	Оптична густина D	Рівноважна концентрація метиленового синього в пробірці, C <sub>p</sub>	Розрахована сорбційна ємність A, мг/г
Початкове гранульоване активоване вугілля	1.1	0,48	0,44	0,2	187
	1.2	0,72	0,7	0,55	114
	1.3	0,96	0,81	0,72	160
	1.4	1,2	0,9	0,84	240
	1.5	1,44	0,96	0,92	347
	1.6	1,68	1	0,98	467
Відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки	2.1	0,48	0,5	0,36	80
	2.2	0,72	0,76	0,58	94
	2.3	0,96	0,86	0,78	120
	2.4	1,2	0,95	0,91	193
	2.5	1,44	1,0	0,98	307
	2.6	1,68	1,1	1,11	380
Початкове порошкове активоване вугілля	3.1	0,48	0,05	0,2	187
	3.2	0,72	0,5	0,24	320
	3.3	0,96	0,54	0,32	427
	3.4	1,2	0,72	0,56	427
	3.5	1,44	0,82	0,72	480
	3.6	1,68	0,95	0,9	520

Відпрацьоване порошкове активоване вугілля	4.1	0,48	0,44	0,4	54
	4.2	0,72	0,78	0,66	40
	4.3	0,96	0,9	0,84	80
	4.4	1,2	0,98	0,96	160
	4.5	1,44	1,1	0,98	307
	4.6	1,68	1,15	1,2	320

Знаючи сорбційну ємність по МС можемо розрахувати питому внутрішню поверхню сорбенту за формулою:

$$S_{\text{МС}} = \frac{A \cdot N_0 \cdot S_m}{M_{\text{МС}} \cdot N \cdot 10^{21}}, \quad (3.2)$$

де  $S_{\text{МС}}$  – питома поверхня за величиною адсорбції МС, м<sup>2</sup>/г;

$A$  – сорбційна ємність метиленового синього, мг/г;

$N_0$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;

$S_m$  – площа, яку займає одна молекула метиленового синього при адсорбції на поверхні вугілля, нм<sup>2</sup>;

$M$  – молекулярна маса МС, г/моль;

$N$  – число молекул в міцелі, яке дорівнює 2 [19].

Для початкового гранульованого активованого вугілля:

$$S_{\text{МС}} = \frac{A \cdot N_0 \cdot S_m}{M_{\text{МС}} \cdot N \cdot 10^{21}} = \frac{827 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,20}{319,85 \cdot 2 \cdot 10^{21}} = 527,64 \approx 528 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$$

Для відпрацьованого гранульованого активованого вугілля після водної промивки:

$$S_{\text{МС}} = \frac{A \cdot N_0 \cdot S_m}{M_{\text{МС}} \cdot N \cdot 10^{21}} = \frac{707 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,20}{319,85 \cdot 2 \cdot 10^{21}} = 426,34 \approx 426 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$$

Для початкового порошкового активованого вугілля:

$$S_{\text{МС}} = \frac{A \cdot N_0 \cdot S_m}{M_{\text{МС}} \cdot N \cdot 10^{21}} = \frac{760 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,20}{319,85 \cdot 2 \cdot 10^{21}} = 587,52 \approx 588 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$$

Для відпрацьованого порошкового вугілля:

$$S_{\text{мс}} = \frac{A * N_0 * S_m}{M_{\text{мс}} * N * 10^{21}} = \frac{707 * 6,023 * 10^{23} * 1,20}{319,85 * 2 * 10^{21}} = 361,55 \approx 362 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$$

### 3.6. Термічний аналіз адсорбентів

При дослідженні зразків адсорбентів ми працювали на дериватографі та відповідно до методу описаного в пункті 2.2.6. Для реєстрації термограм задавалися такими параметрами:

Наважка – 150 – 153 мг;

Швидкість нагрівання – 10 °С/хв.;

Чутливість – 100 мг;

ТГ – 500;

ДТГ – 500;

ДТА – 250;

швидкість подачі газу – 100 см<sup>3</sup>/хв..

Потім зразок поміщений в тигель накривали кварцовим стакан, в який подається гелій для створення інертної атмосфери. Спочатку протягом 30 хвилин при температурі 20°С зразки продувались гелієм, потім температуру підвищували до 1000 °С з заданою швидкістю нагріву та швидкістю потоку. Для порівняння результатів зразок відпрацьованого гранульованого вугілля після водної промивки додатково досліджували в атмосфері повітря. Результати термічного аналізу представлено у вигляді термограм на рисунках 3.5, 3.6, 3.7 та 3.8; маси наважок наведено в таблиці 3.7.

## Наважки для зняття термограм

Назва зразка	Маса наважки, мг
Початкове гранульоване активоване вугілля	150,5
Відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки	150,7
Початкове порошкове активоване вугілля	150,1
Порошкове відпрацьоване активоване вугілля	151,1
Відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки (для дослідження в атмосфері повітря)	153,5

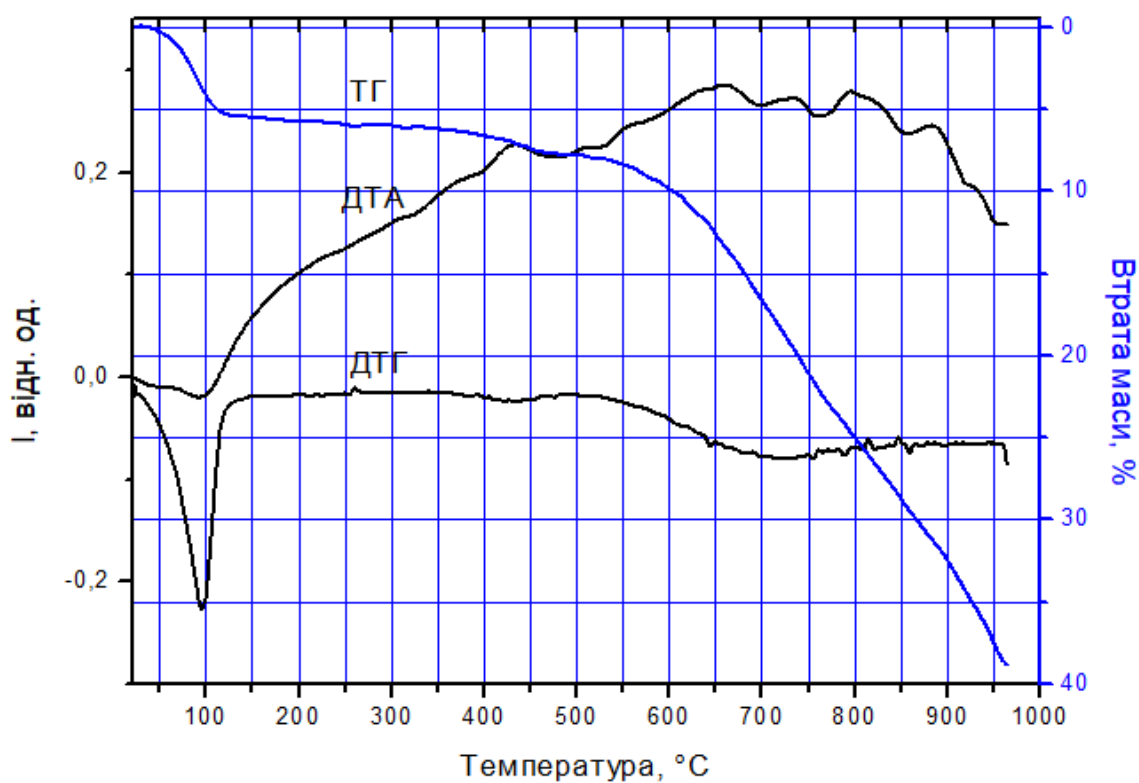


Рис. 3.5. Дериватограма для початкового гранульованого активованого вугілля при продувці гелієм при нагріванні від 20 до 1000°C

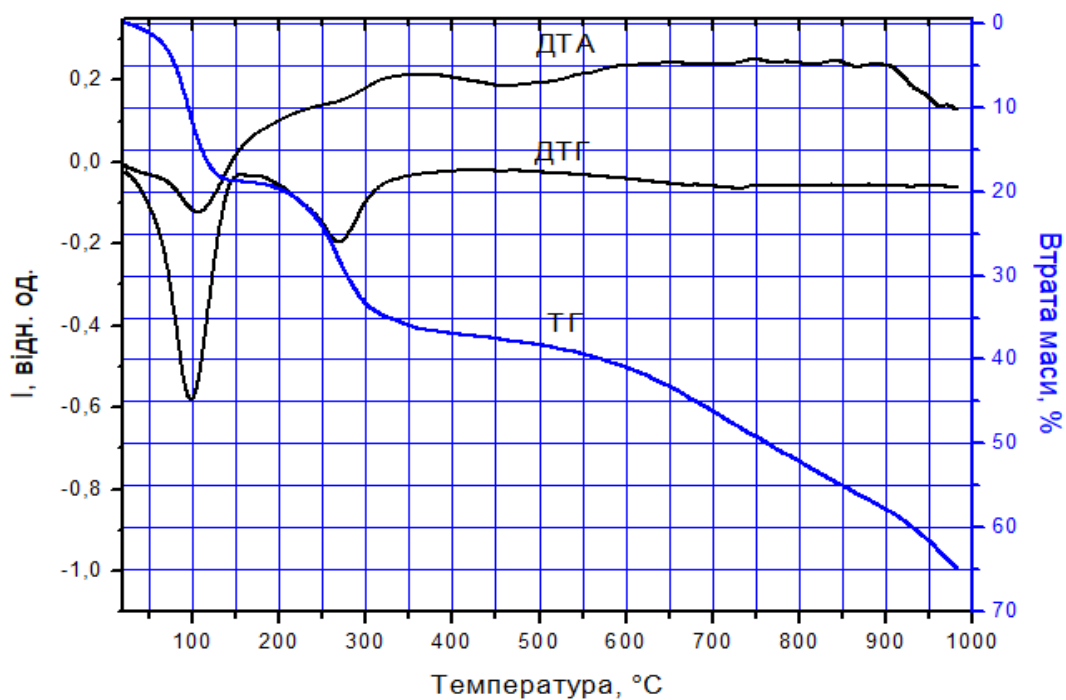


Рис. 3.6. Дериватограма для відпрацьованого гранульованого активованого вугілля після водної промивки при продувці гелієм при нагріванні від 20 до 1000°C

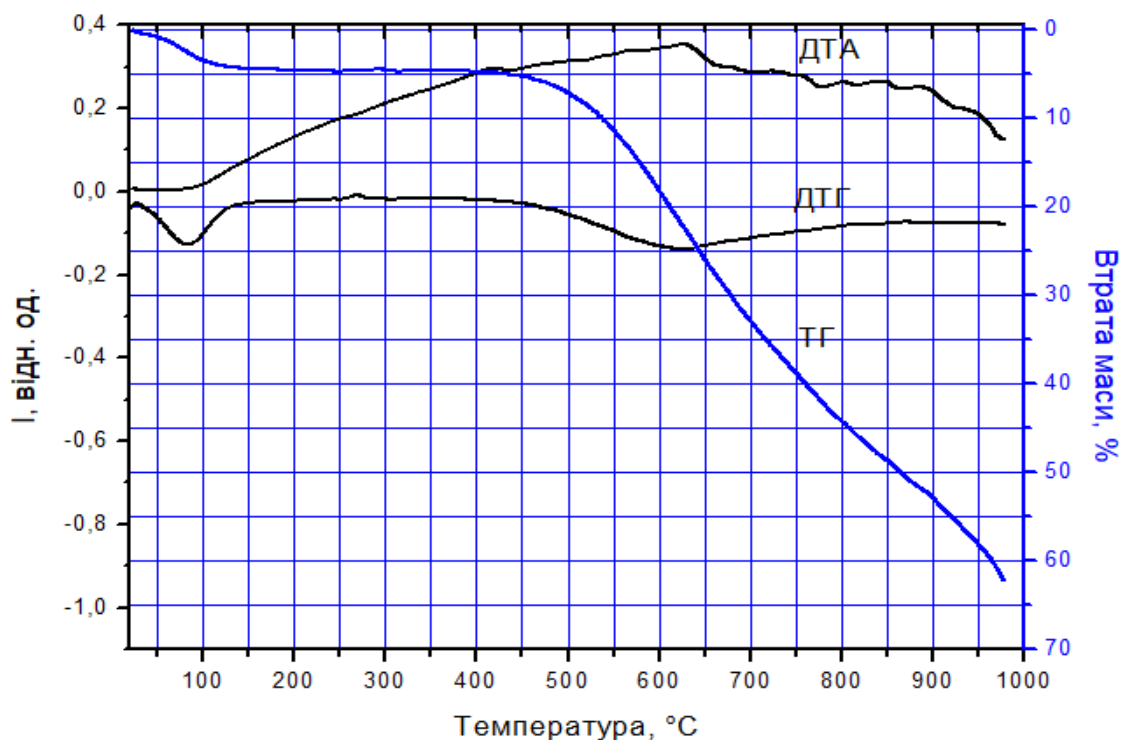


Рис. 3.7. Дериватограма для початкового порошкового активованого вугілля при продувці гелієм при нагріванні від 20 до 1000°C



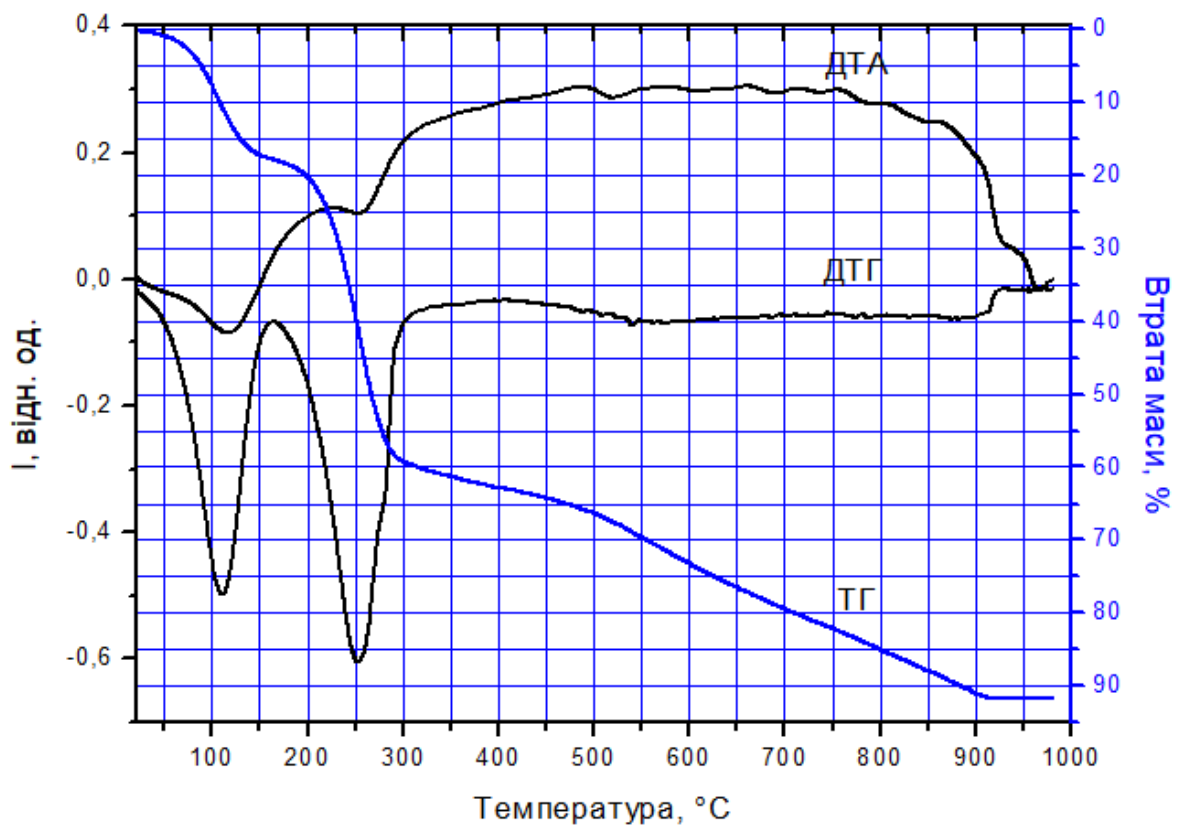


Рис. 3.8. Дериватограма для відпрацьованого порошкового активованого вугілля при продувці гелієм при нагріванні від 20 до 1000°C

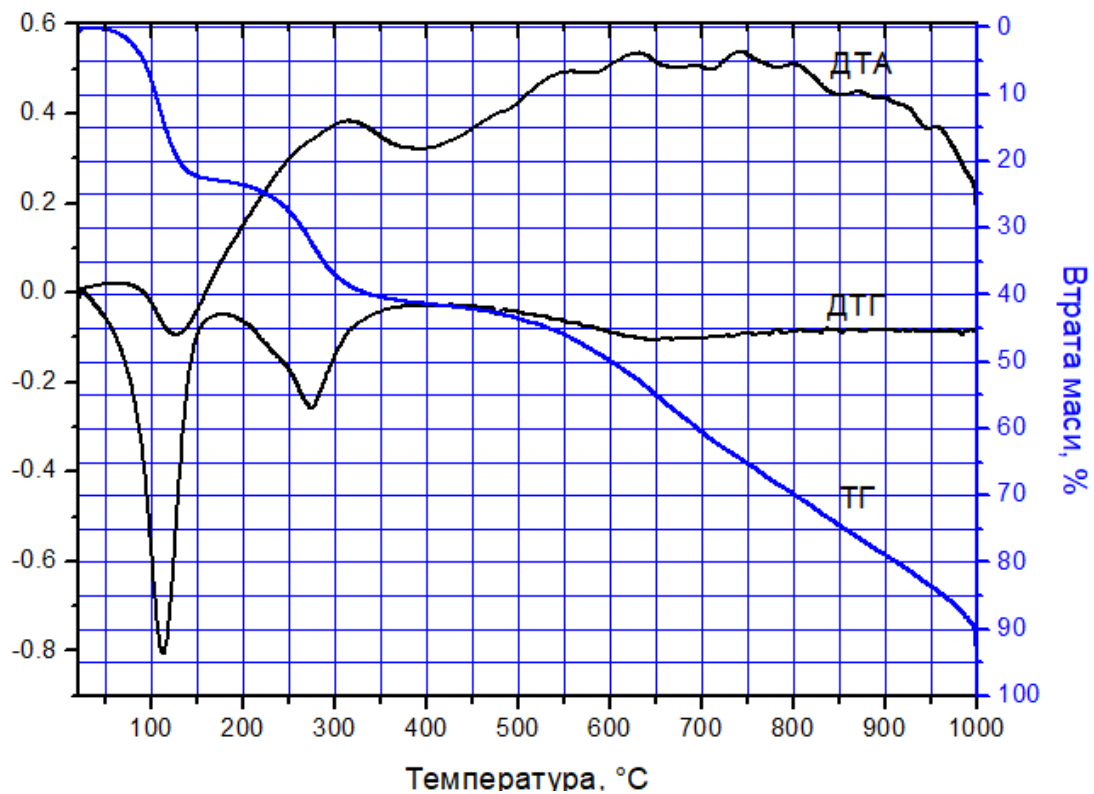


Рис. 3.9. Дериватограма для відпрацьованого гранульованого активованого вугілля в статичній атмосфері повітря при нагріванні від 20 до 1000°C

В інтервалі температур 20 - 550°C на термограмах зразків можна спостерігати втрату маси з максимумами при 100°C та 250 – 270 °C (крива ДТА) Це зумовлено втратою адсорбованої води, адже це спостерігається у початкових та відпрацьованих зразках вугілля. Далі відбувається втрата невідомої речовини. На рисунку 3.10 та 3.11 наведено в одному масштабі термограми зразків порошкового та гранульованого активованого вугілля, початкового та відпрацьованого. Відпрацьоване порошкове активоване вугілля містить 18 % води та 44,6 % невідомої речовини, можемо припустити, що це гліцерин з адсорбованими домішками, який залишився на сорбенті після очищення, оскільки є схожість втрати маси в певних інтервалах відносно відпрацьованих зразків (назвемо цю речовину “А”).

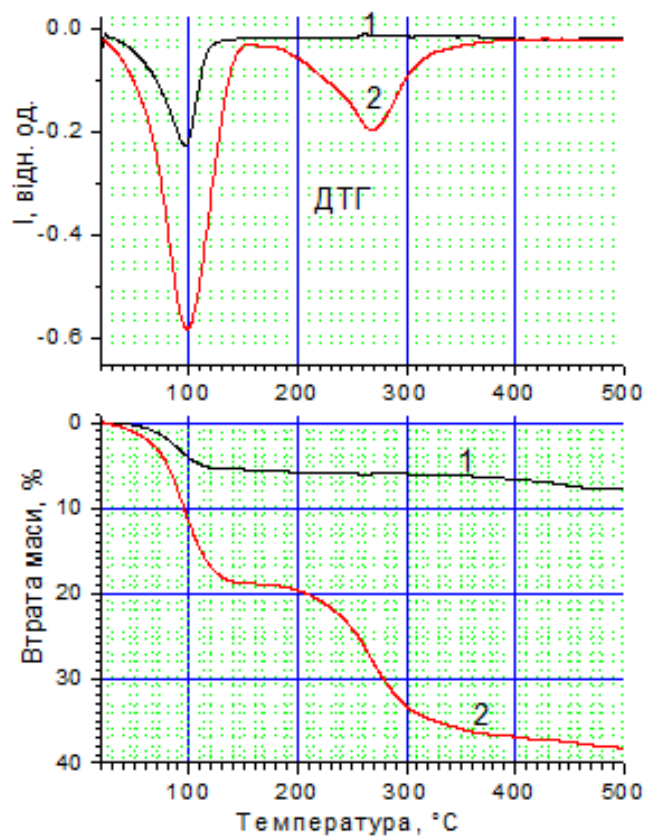


Рис.3.10. Криві ТГ та ДТГ: 1 – початкове порошкове вугілля; 2- відпрацьоване порошкове вугілля після водної промивки.

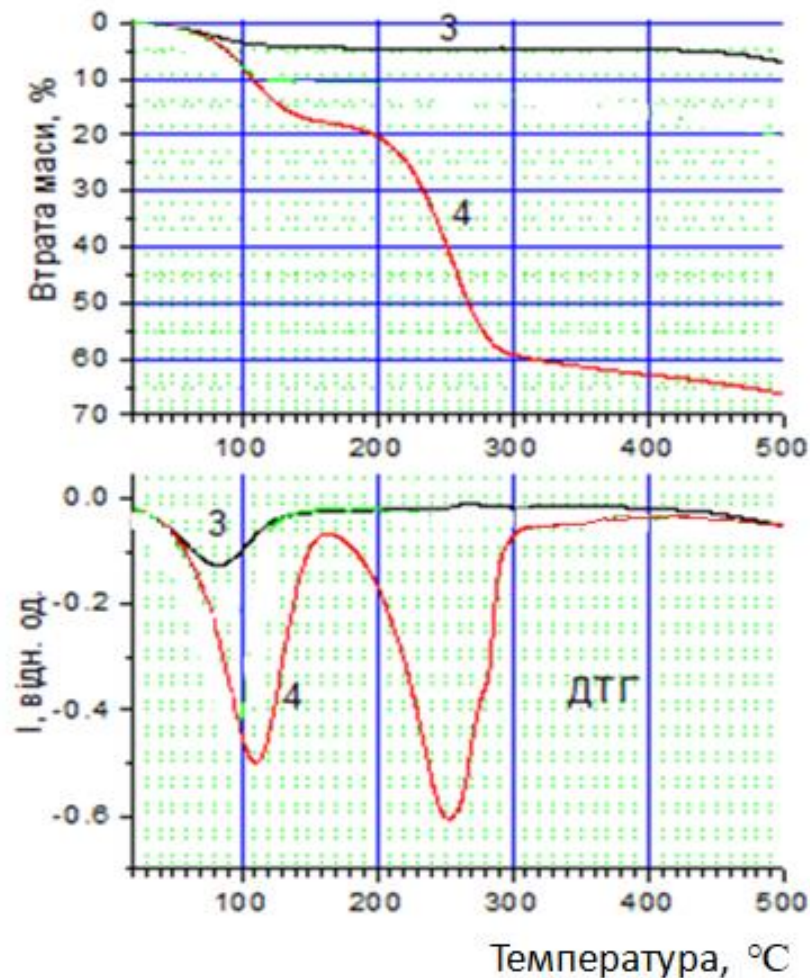


Рис. 3.11. Криві ТГ та ДТГ: 3 – початкове гранульоване вугілля; 4- відпрацьоване гранульоване вугілля після водної промивки.

На рисунку 3.12 представлено в одному масштабі термограми відпрацьованого гранульованого вугілля після водної промивки в інертній атмосфері та в атмосфері повітря. Як бачимо термограми майже не відрізняються і відповідно, для дослідження даних зразків інертна атмосфера не є обов'язковою і можна проводити дослідження швидше і простіше в статичній атмосфері повітря. Втрата води та гліцерину відрізняються, але це зумовлено тим, що зразки в атмосфері гелію витримували 30 хвилин при кімнатній температурі в дериватографі і відповідно гелій підсушував зразок і його маса ставала меншою. Втрати маси зразків можна представити у вигляді таблиці 3.6.

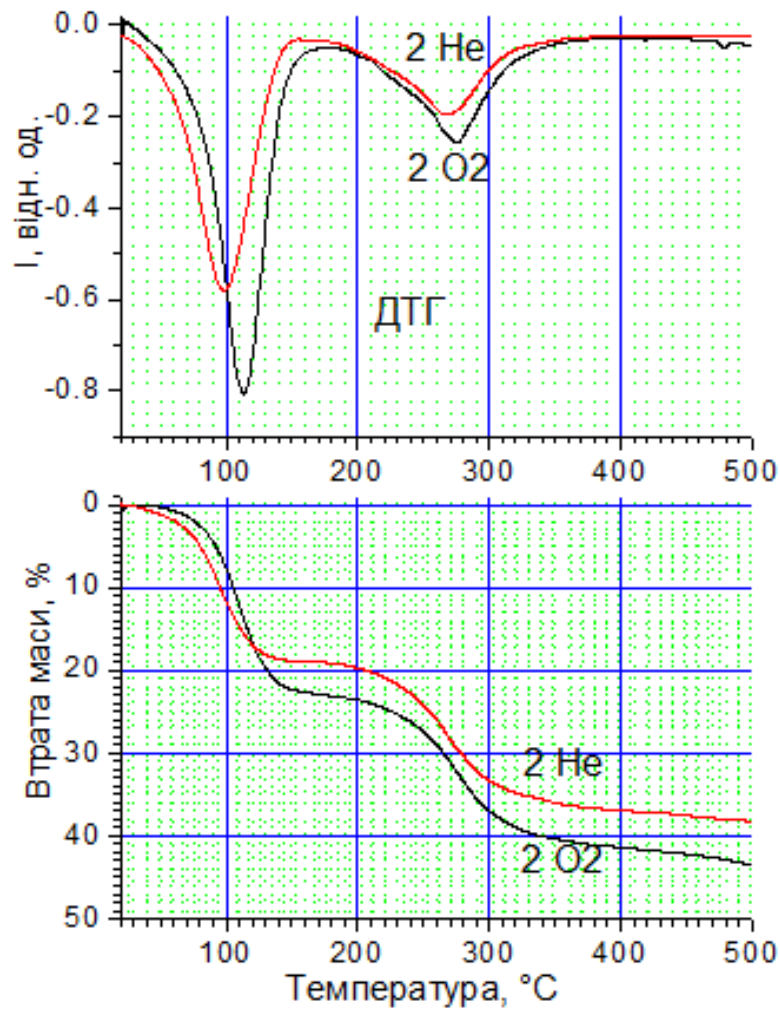


Рис. 3.12 Криві ТГ та ДТГ: для зразка відпрацьованого гранульованого вугілля після водної промивки в інертній атмосфері та в атмосфері повітря.

## Втрати маси зразків адсорбентів в різних температурних інтервалах

Зразок	Втрата маси, %		Вміст речовин, %	
	20 – 170 °С	170 – 400 °С	Вода	Речовина “А”
Початкове гранульоване вугілля	5.6	1.0	5.6	0
Відпрацьоване активоване вугілля після водної промивки	19.0	17.9	19.0	16.9
Початкове порошкове активоване вугілля	4.5	0.3	4.5	0
Відпрацьоване порошкове активоване вугілля	18.0	44.9	18.0	44.6
Відпрацьоване гранульоване активоване вугілля після водної промивки, яке досліджувалося в атмосфері повітря.	22.8	18.5	22.8	17.5

Для встановлення того чи дійсно речовина «А» є гліцерином, було синтезовано зразок активованого вугілля 5. Даний зразок містив в собі гранульоване активоване вугілля,  $C_3H_5(OH)_3$  та  $H_2O$ . На дно тигля для термічного аналізу поміщали 38,3 мг рідкого гліцерину, зверху насипали 136,3 мг гранульованого активованого вугілля, який містить 29,4 мас.% води. На рисунку 3.13 в одному масштабі зображено термограми попередніх досліджуваних зразків та нового синтезованого зразка. На термограмах видно, що гліцерин виділяється в тому ж інтервалі температур, що й наша речовина «А». Отже, можна впевнено говорити, що речовина «А» є гліцерином.

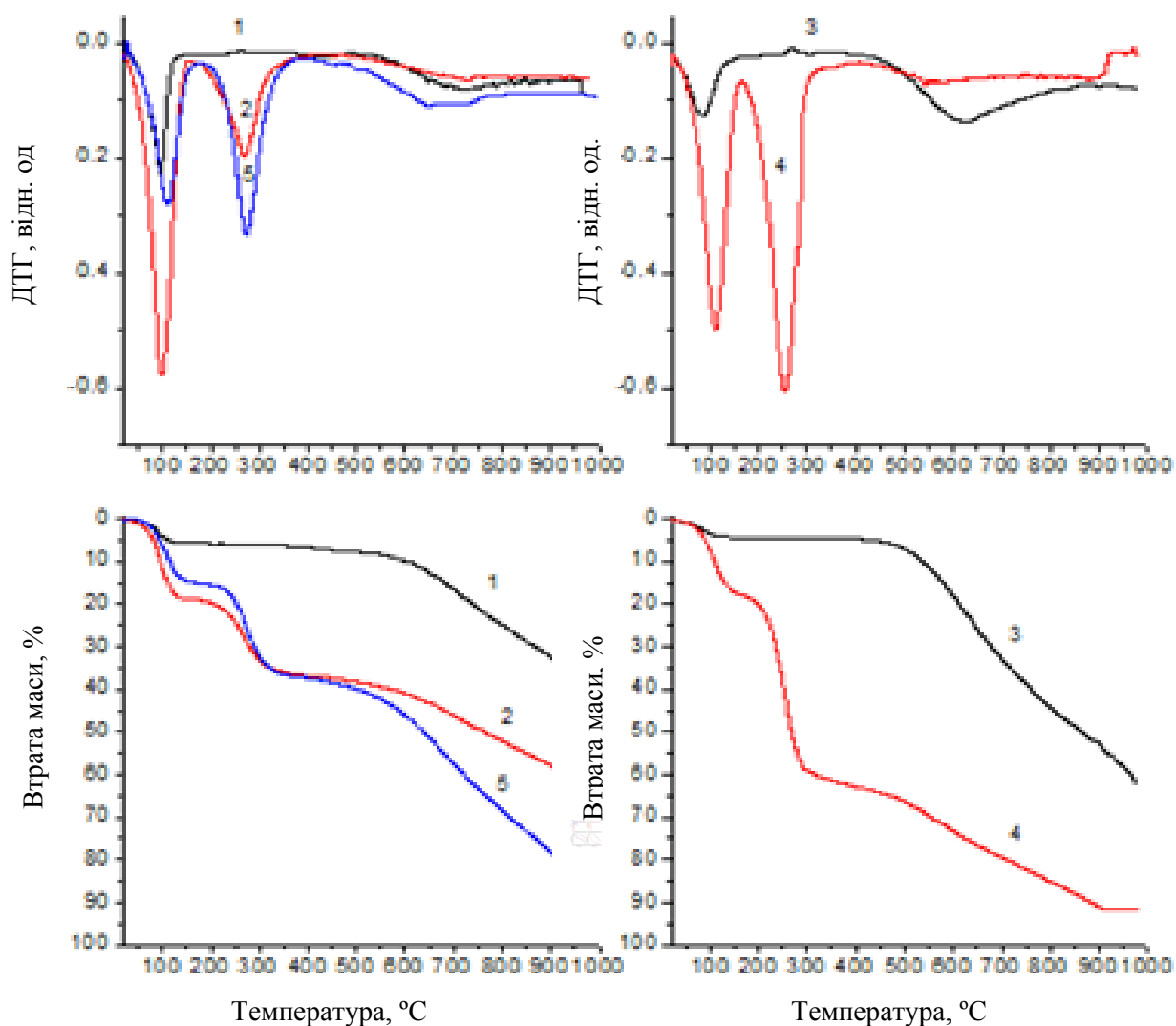


Рис. 3.13. Криві ТГ та ДТГ термічного аналізу зразків: 1 – початкового гранульованого активованого вугілля; 2 – відпрацьованого гранульованого вугілля; 3 – початкового порошкового активованого вугілля; 4 – відпрацьованого порошкового вугілля; 5 – синтезований зразок вугілля, що містить гліцерин. Перші 4 зразки – в атмосфері гелію, останній – в атмосфері повітря.

### 3.7. Досліди по регенерації відпрацьованих вуглецевих адсорбентів

Виходячи з результатів термічного аналізу пропонуємо регенерувати відпрацьоване вугілля шляхом нагрівання при температурах 150 та 400 °С. Для проведення регенерації наважки масою близько 5 грам відпрацьованого сорбенту, витримували при вказаних температурах протягом 30 хвилин. Як міру оцінки

ступеня регенерації приймаємо величину питомої поверхні. Отримані значення питомої поверхні наведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Отримані значення питомої поверхні регенованих зразків

№	Зразок	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	
		при 150 °С	при 400 °С
1	Відпрацьоване гранульоване вугілля після водної промивки	252	1453
2	Відпрацьоване порошкове вугілля	3,4	478

Питома поверхні початкового вугілля (гранульованого та порошкового відповідно) становили 1290 та 2170 м<sup>2</sup>/г. Після використання даних адсорбентів в процесі очищення гліцерину їх питома поверхня зменшується до 130 та 2,4 м<sup>2</sup>/г відповідно. При 150 °С повне видалення води не дає регенерації адсорбенту. Подальше нагрівання до температури 400 °С призводить до десорбції гліцерину та відновлення питомої поверхні. Для зразка гранульованого активованого вугілля регенерація відбувається повністю, в той час як для порошкового активованого вугілля регенерація не відбулась. Порошкове активоване вугілля при нагріванні до 400 °С частково перетворюється в залишок білого кольору, можливо він утворюється з домішок, які адсорбуються з гліцерину (натрієві та калієві органічні солі). Як змінюється значення питомої поверхні показано на рисунку 3.14.

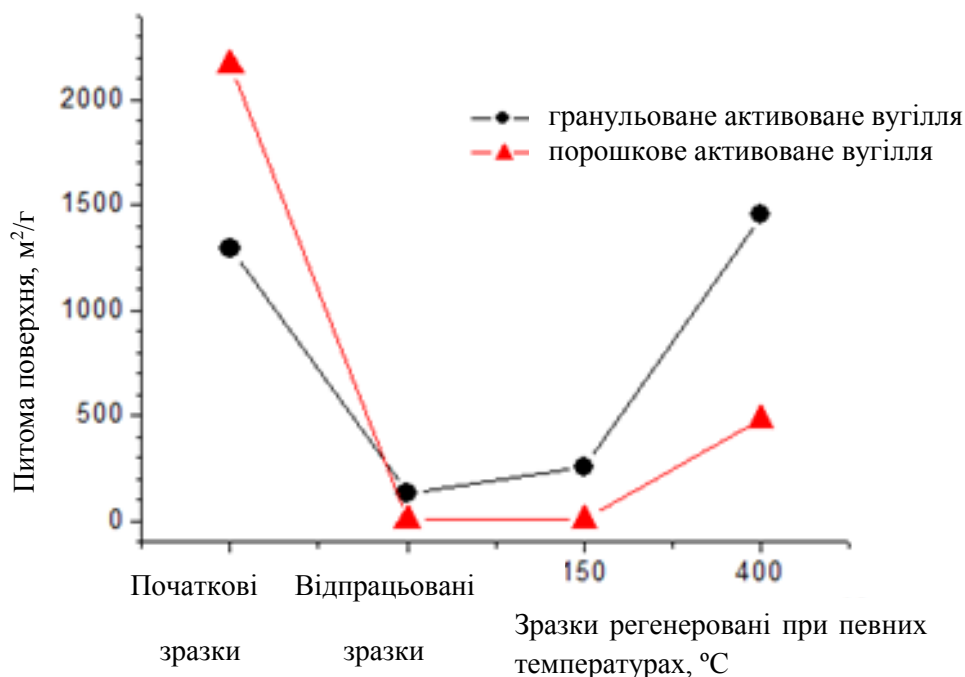


Рис. 3.14. Питомі поверхні початкових, відпрацьованих та регенерованих зразків

### 3.8. Висновки до розділу 3

При дослідженні вуглецевих адсорбентів для очищення технічного гліцерину було визначено ряд характеристик для чотирьох зразків, а саме: насипну густину, вологу, вміст мінерального залишку. Дослідили структурно – сорбційні властивості зразків методом БЕТ та методом зняття ізотерм сорбції по метиленовому синьому.

Визначені величини питомої поверхні методом низькотемпературної сорбції – десорбції аргону та розрахункове визначення дали нам відмінні результати. Значення питомої поверхні отримані розрахунковим методом є завищені для відпрацьованих зразків і заниженими для початкових, така розбіжність зумовлена тим, що метиленовий синій певно витісняє МС з пор адсорбенту гліцерин або взаємодіє з ним, утворюючи якісь комплекси. Існує принципова відмінність між адсорбцією з розчинів та адсорбцією газів, яка полягає в тому, що в першому випадку завжди проявляється витісняюча дія, і адсорбція відбувається на межі поділу фаз, а не шляхом підвищення концентрації на поверхні адсорбенту.

Проведено термічний аналіз зразків адсорбенту, визначено якісна та кількісна оцінка адсорбованих речовин. Встановлено, що вода виділяється в температурному



інтервалі 20 - 170°C, а гліцерин з домішками при 170 – 400 °С. Запропоновано регенерувати відпрацьований гранульований адсорбент шляхом нагрівання при 400 °С на повітрі.

## РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Завданням екологічного законодавства в галузі охорони навколишнього середовища є охорона життя та здоров'я людини, здійснення та забезпечення комфортних умов.

Охорона навколишнього середовища являє собою певну систему заходів, а саме державні, адміністративні, правові, економічні, суспільні та інші. Всі ці заходи мають одну спільну мету – зберегти природні ресурси, зменшити вплив негативних чинників на навколишнє середовище [37]. Важливим є здійснювати контроль показників навколишнього середовища шляхом спостереження стану навколишнього середовища, прогнозування змін в ньому, виявлення джерел забруднення та їх мінімізація, упередження появи підвищеного рівня забруднень [38]. Оскільки при виробництві полімерних матеріалів можливе забруднення повітря та води, важливо контролювати їх якість поблизу виробництв і на певній відстані від них. Контроль показників стану повітря здійснюють відповідно до ГОСТ 17.2.3.01 – 86 [39]. Контроль якості води, водосховищ, стічних вод здійснюють відповідно до ГОСТ 17.1.3.07 – 82 [40].

Охорона навколишнього середовища має свої принципи:

- має власні пріоритети стосовно вимог екологічної безпеки, обов'язкове дотримання норм, стандартів, обмежень щодо використання певних ресурсів;
- гарантія екологічно безпечного середовища для забезпечення життя та здоров'я;
- запобіжний характер заходів з охорони навколишнього середовища;
- максимально екологічне виробництво з впровадженням нових технологій;
- використання ресурсів, що відновлюються;
- компенсація завданої шкоди та за порушення законодавства.

Кожне виробництво має свої шкідливі фактори впливу на навколишнє середовище. Виходячи з теми роботи основними шкідливими факторами є:

- одноразове використання вартісного сорбенту для очищення технічного гліцерину та значне накопичення відпрацьованого сорбенту;
- проблема утилізації відпрацьованих сорбентів, можливість його регенерації;

- виготовлення полімерів з використанням гліцерину (поліуретани, гліфталеві смоли, епоксидні смоли, форміати, ацетати та інші) має свій вплив на навколишнє середовище.

-

#### **4.1. Проблема накопичення та утилізації відпрацьованого сорбенту**

При очищенні технічного гліцерину за допомогою вуглецевих сорбентів виникає проблема накопичення відпрацьованого сорбенту. Для очищення 1000 кг гліцерину використовують близько 88 кг вуглецевого сорбенту, відповідно до технології очищення, яка реалізована на підприємстві. З роками накопичилася дуже велика кількість відпрацьованого сорбенту, що становить проблему.

Існують такі методи утилізації відпрацьованих сорбентів:

- спалення відпрацьованого сорбенту;
- використання сорбентів, як палива;
- розміщення відпрацьованого сорбенту на полігонах до його природного розкладу;
- використання відпрацьованих сорбентів в якості добрив;
- регенерація відпрацьованих сорбентів.

Для очищення гліцерину використовують гранульовані та порошкові активовані вуглецеві сорбенти. Для їх утилізації підходять лише два методи з перелічених: спалювання та регенерація. Дані відпрацьовані сорбенти використовувати як паливо не є доречним, адже як паливо воно дасть зовсім мало енергії. Для використання в якості добрив вони також є непридатними, бо в них не міститься ніяких поживних та корисних речовин, які б підживлювали ґрунт. То для утилізації нашого відпрацьованого сорбенту є придатними лише такі методи утилізації: спалювання, зберігання на полігонах та регенерація [41].

Метод спалювання сорбенту одразу ж після його використання є досить не затратним та швидким. Але недоліком є те, що процес горіння може стати некерованим та поширитися на інші осередки, при горінні можуть утворюватися різні шкідливі речовини, які будуть потраплять як в повітря, так і в ґрунт та воду. Розміщення відпрацьованого сорбенту на полігонах до повного його природного

розкладу є економічно вигідним але потребує значного часу. Попри це таке зберігання потребує значних розмірів території для зберігання, яка буде постійно збільшуватися і цим самим будуть займатися та забруднюватися щоразу більші ділянки землі.

Оскільки метод утилізації має бути екологічним та не створювати загрозу для навколишнього середовища, то для цього ідеально підходить такий спосіб як регенерація. Регенерація – це процес відновлення початкових властивостей адсорбентів [42]. Існує декілька методів регенерації:

- хімічна регенерація, яку проводять з використанням хімічних реагентів при температурі до 100 °С, при цьому виникає десорбція або деструкція сорбату;
- теплова – відбувається нагрівання адсорбенту парою або інертним газом;
- термічна полягає в термічній деструкції сорбату до летких продуктів з наступним їх випалюванням [43].

Регенерацію вуглецевого адсорбенту, який містить в собі адсорбовані домішки (не гліцеринові органічні домішки, неорганічні солі натрієвих та калієвих миль вищих органічних кислот), деяку частину гліцерину та воду можна здійснювати без використання додаткових хімічних реагентів, що є важливим.

В процесі виконання роботи спільно з ІХП ім.О.О.Чуйка, було розроблено метод регенерації даного відпрацьованого сорбенту. Він полягає в термічній регенерації, шляхом нагрівання до температури 400 °С разом з соломою до повного вигорання соломи, це приблизно 30 – 60 хвилин. Завдяки соломі не відбувається вигорання самого сорбенту та пори не забиваються сажею, бо солома згоряючи зворушує середовище горіння. Для регенерації пропонується використовувати установку представлену на рисунку 4.1.

Регенерований сорбент буде відповідати структурно – сорбційним характеристикам початкового адсорбенту. Регенерований сорбент можна буде знову використовувати повторно для очищення технічного гліцерину. Цим самим проблема накопичення відпрацьованого адсорбенту буде вирішена.

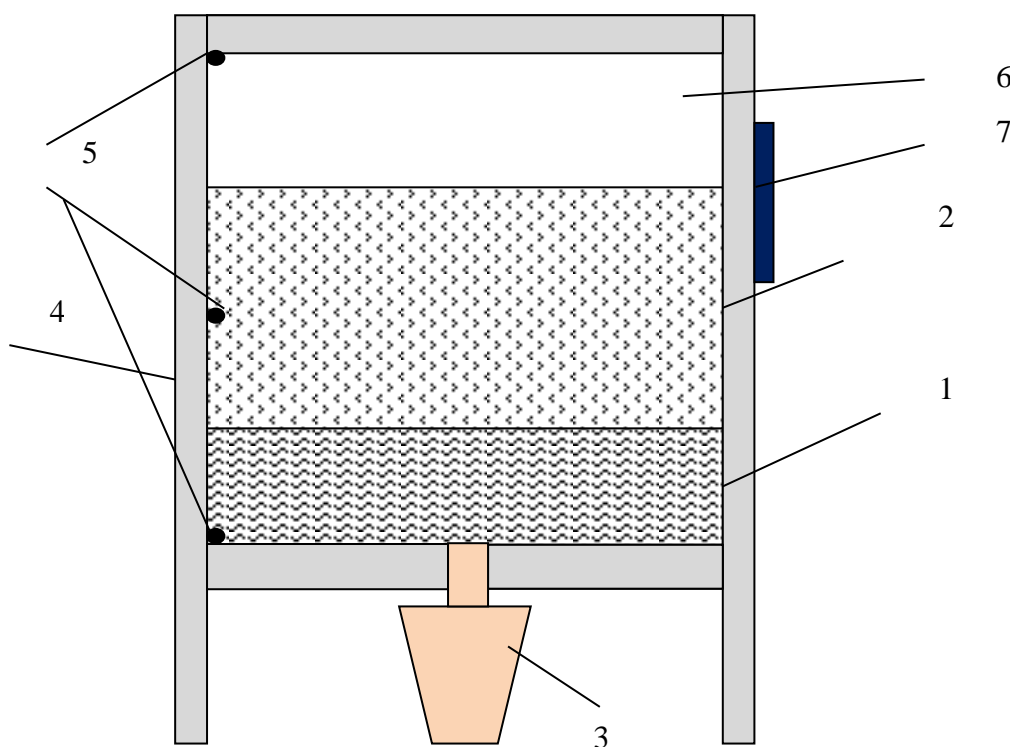


Рис. 4.1. Схема установки для регенерації відпрацьованого сорбенту:

1 – шар соломи; 2 – шар відпрацьованого вуглецевого сорбенту; 3 – джерело подачі вогню; 4 – оболонка установки, яка дає змогу зберігати постійну температуру; 5 – датчики контролю температури; 6 – зона горіння; 7 – панель управління та контролю.

#### 4.2. Проблеми при виробництві, використанні та утилізації полімерних матеріалів

Полімери є хімічними сполуками, які мають досить високу молекулярну масу і складаються з структурних ланок, що повторюються. Полімери в наш час знайшли широке використання в багатьох сферах. Важко уявити своє життя не використовуючи вироби з високомолекулярних сполук, адже з їх появою вони замінили і предмети побуту, і будівельні матеріали, і тканини та багато іншого. Поряд з цим з'явилася проблема пов'язана з утилізацією полімерних виробів та відходів. Попри це в процесі виробництва та експлуатації також можуть виділятися сполуки, які забруднюють навколишнє середовище та негативно впливають на все живе. Полімери, зокрема пластмаси, забруднюють навколишнє середовище:

атмосферу, гідросферу, всю земну поверхню. В процесі виробництва виділяються різні токсичні гази, пил, сполуки важких металів, оксиди сульфуру, нітрогену, карбону. Це все призводить до утворення смогів, туманів, які зависають над містами на довгий час. Оскільки це все потрапляє в повітря, то може переноситись на значні відстані та випадати і проникати в гідросферу у вигляді дощу. У випадку синтезу, який потребує кисню повітря відбувається зменшення його в атмосфері. Здебільшого в процесі синтезу полімерів виділяються такі сполуки як:

- стирол (є досить розповсюдженим мономером, який використовують при синтезі полімерів);
- формальдегід (має канцерогенну дію, при постійному впливі може викликати різні негативні ефекти);
- діоксини (є дуже стійкими, здатні проникати у все живе та пригнічувати його розвиток, з роками все більше накопичується);
- бісфенол А (дифенілпропан) (схильний до накопичення в організмах тварин, людини, призводить до незворотної відхилень) [44].

З кожним роком в світі намагаються мінімізувати використання пластику та багатьох полімерів, адже існує проблема їх утилізації пов'язана зі значним накопиченням відходів у вигляді полімерів на звалищах, які не зменшуються з роками, а лише зростають. Нажаль в Україні значні площі зайняті такими звалищами, які все збільшуються. Щороку їх площі зростають на 1500 га, саме зі звалищ в підземні води та повітря потрапляють важкі метали, токсичні речовини, лаки, гуми, пластик. Трапляється іноді так, що такі звалища самозаймаються [45].

З часом полімери здатні до старіння та руйнування (деструкції). Деструкція буває різною:

- реакції в полімерах, які відбуваються завдяки фізичним впливам (вплив температури (термодеструкція), світла (фото деструкція), радіації (радіоліз), при використанні механічних навантажень (механічна деструкція);
- реакції в полімерах, що відбуваються під дією хімічних речовин (хемодеструкція).

Тому актуальним є розробка та синтез високомолекулярних сполук, які розкладаються під дією світла, води чи інших факторів, наприклад мікроорганізмів, це полегшить їх утилізацію. Перспективними напрямками розвитку високомолекулярних сполук є:

- отримання полімерів заданої структури, які піддаються впливу різних мікроорганізмів;
- створення композитів звичайних полімерів із спеціальними добавками, які є джерелами живлення мікроорганізмів;
- створення полімерів, які починатимуть свій розклад під дією ультрафіолетового випромінювання, а закінчують під дією бактерій.

Перспективним є і отримання біо – полімерів. Вчені розробили методи отримання з рослин полімерів (етилену, амід), а також і біорозкладних пластиків. Наприклад, для отримання поліетилену проводять гідроліз та ферментацію цукру з цукрової тростини; поліамід отримують з касторової олії. З кукурудзи, пшениці, картоплі, спеціальних сортів, виділяють цукри та крохмалі, далі очищують та перероблюють використовуючи хімічні та біотехнологічні методи. В результаті чого отримують мономер для полімеризації, або ж полімер. Таким чином отримують етилен, амід, молочну кислоту. Кінцевий результат залежить від початкових речовин та методів переробки. Вироби з модифікованого крохмалю виробляють на тому ж обладнанні, що і звичайну пластмасу, його можна фарбувати. Правда, його технологічні властивості поки поступаються поліетилену і поліпропілену, які він міг би замінити.

Перевагами таких біополімерів є низька проникність його киснем, що дає змогу використовувати його як паку очі матеріали, вони повністю розчинні при створенні спеціальних умов та природних, що виключає проблему утилізації. Недоліками є висока вартість таких продуктів, бо їх виробництво має дуже малий обсяг, досвід роботи з такими полімерами малий. Окрім цього біо – полімери мають дещо гірші властивості в порівнянні зі звичайними.

Утилізація полімерів та пластиків є найактуальнішою проблемою в наш час. При використанні такого методу утилізації, як високотемпературне спалювання, розроблено спеціальні методи газоочищення та методи попередньої обробки

відходів, що дає змогу значно зменшити забруднення повітря. Оскільки при спалюванні виділяється досить велика кількість тепла, то його використовують для нагріву води, обігріву реакторів або ж як паливо. Небезпечним є спалювання на відкритому повітрі, адже таким чином в атмосферу потрапляють діоксини, може утворюватися ціанідна кислота, яка є смертельно небезпечною. За рівнем токсичного впливу на організм людини забруднюючі речовини, які потрапляють в атмосферу поділяють на 4 класи:

- 1 клас це надзвичайно небезпечні сполуки ( свинець, бензопірен);
- 2 клас це небезпечні (високо небезпечні) (діоксид азоту, фенол, стирол, бензол, формальдегід);
- 3 клас це помірно небезпечні (пил, оксиди азоту, метан, толуол);
- 4 клас є відносно (мало) небезпечні (аміак, спирт етиловий).

Актуальною є її утилізація шляхом регенерації або повторної переробки, піролізу. До одних з найбільш прогресивних методів утилізації належать термічний та каталітичний піроліз при температурах 500 – 1000 °C без доступу кисню або з його мінімальною кількістю. Таким чином полімери розкладаються утворюючи низькомолекулярні сполуки, вихід і якість яких залежить від початкової сировини та умов процесу. Існує багато різних способів переробки полімерних матеріалів і використаної тари, найбільш раціональними та безпечними з яких є регенерація, вторинна переробка та піроліз. Розвиток технологій в цих галузях є найбільш динамічним. Як засвідчує практика розвинених країн, утилізація відходів є досить вартісною та не є рентабельною і тому потребує втручання держави у цей процес, якщо дійсно ставиться мета охорони навколишнього середовища. Для захисту навколишнього середовища від шкідливого впливу хімічних виробництв можна поставити такі завдання:

- розвивати виробництва зберігаючи живу природу;
- нормовано використовувати відновлювальні ресурси: повітря, воду, ґрунти; ліс при цьому не знищувати їх здатність до самовідновлення;
- обмежено використовувати обмежені ресурси;
- створювати екологічно безпечну продукцію;



- максимально очищувати гази, які викидаються в атмосферу та очищувати стічні води;
- мінімізувати спалювання відходів, аби запобігти виникненню парникового ефекту;
- створити безвідходні або маловідходні виробництва;
- вести постійний моніторинг стану навколишнього середовища;
- забезпечити переробку та сортування сміття, аби воно не накопичувалось на сміттєзвалищах.

Неодноразово кожен з нас на пластикових виробках бачив трикутник зі стрілок в центрі якого розміщена якась цифра, як на рисунку 4.2. Ці позначення є маркуванням, відповідно до якого, можна легко дізнатися для яких цілей можна використовувати даний пластик. В загальному їх поділяють на сім груп:

1. Поліетилентерифталат (PETE) – є найбезпечнішим видом пластмас.
2. Поліетилен високого тиску (HDPE) – безпечний, але є можливість потрапляння з стінок тари в рідину гексану та бензену.
3. Полівінілхлорид (V) – найотруйніший та небезпечний для людини вид пластмас. При горінні виділяє високотоксичні хлорорганічні сполуки. З часом такі вироби самі починають руйнуватися і виділяти токсичні сполуки.
4. Поліетилен низького тиску (LDPE) – вважається нешкідливим, однак при його виробництві використовують небезпечні для здоров'я бутан та бензин.
5. Поліпропілен (PP) – є нешкідливим для здоров'я.
6. Полістирен (PS) – отримують полімеризацією стирену, який є канцерогеном, негативно впливає на організм.
7. Інші види пластмас – сюди відносять види пластиків, які можуть мати негативний вплив або бути небезпечними. Але попри це їх використовують.



Рис. 4.2. Маркування на пластикових виробках

Такі позначки значно полегшують сортування відходів, адже одразу зрозуміло, що переробляється і яким чином. Можна одразу розсортувати відповідно до груп.

Регенерація (повторна переробка або реціклінг) пластиків складається з таких стадій як сортування, подрібнення, відмивання, сепарація, попередню переробку. Далі отримана маса може використовуватися як для формування нових виробів, так і створення композиційних матеріалів - наповнених, армованих, вогнестійких. Але отримання якісних виробів з вторинної сировини можливе лише тоді, коли буде проведено початкове дуже детальне сортування відходів.

#### 4.3. Висновки до розділу 4

Сучасні екологічні умови характеризуються дедалі більшим рівнем забруднення, який має безпосередній вплив на всі живі організми.

В розділі розглянуто можливі способи утилізації накопиченого відпрацьованого вуглецевого сорбенту, який використовується в процесі очищення технічного гліцерину. Запропоновано ефективний метод регенерації сорбенту та установку для цього.

Розглянуто вплив полімерних виробництв та полімерних відходів на навколишнє середовище. Перспективним є зменшення виробництва звичайних полімерів та пластмас, використання ефективних методів утилізації, використання їх для повторної переробки. Запропоновано деякі варіанти мінімізації впливу

полімерних матеріалів на навколишнє середовище. Враховуючи напрями розвитку у відповідній галузі необхідно забезпечити:

- удосконалення структури галузі та розробка перспективних напрямів розвитку;
- впровадження нових технологій, що зосереджені на комплексному використанні сировини, енергетичних ресурсів;
- розробка маловідходних або ж безвідходних виробництв;
- якісне очищення газових викидів та стічних вод з одночасною їх утилізацією;
- вторинна переробка продуктів;
- розробка та впровадження нових технологій, які дозволяють зробити виробництво екологічним на всіх його етапах.

Для безпечного користування полімерними виробами варто звертати увагу на маркування, вказане на упаковках.

Використання біо – полімерів є досить перспективним, воно має ряд переваг в порівнянні зі звичайними полімерами, але за своїми властивостями вони значно поступаються. В світі використовують біо – полімери здебільшого як пакувальні матеріали, адже використовувати їх в багатьох виробках не дуже доречно, адже через рік вони втрачають свої властивості та розкладаються.

## **РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ**

Охорона праці – є системою правових, соціально – економічних, організаційно – технічних, санітарно – гігієнічних та лікувально – профілактичних заходів та засобів, які спрямовуються на збереження життя, здоров'я та працездатності працівників у процесі роботи [46].

Будь – яке виробництво має небезпечні чинники, зокрема хімічне. Хімічні виробництва мають підвищену небезпеку, яка полягає в використанні хімічних речовин та реагентів, які мають токсичний вплив на організм людини.

Гліцерин використовують для синтезу полімерних матеріалів, виготовлення яких має ряд небезпек пов'язаних з речовинами які використовуються в цих процесах. Відповідно, як і будь – яке виробництво, хімічне не виняток і має виконуватися з дотриманням нормативно – технічних вимог та технологічних документів. В процесі полімеризації чи поліконденсації можуть утворюватися побічні речовини, які можуть бути токсичними, шкідливими. Також вони можуть мати негативний вплив на організм працівників. Різні процеси переробки мають свої недоліки, наприклад може утворюватися пил, який є дрібними частинками полімеру чи мономеру. А запиленість робочого простору є недопустимою, адже це все вдихатимуть працівники. Оскільки полімери отримують при досить високих температурах, то є небезпека у вигляді пожежі чи вибуху.

Заходи з охорони праці розроблено студентом за спеціальністю «Хімічна технологія високомолекулярних сполук».

Для розрахунку та аналізу умов праці на робочому місці обрано хімічну лабораторію, яка знаходиться в 12 корпусі Національного авіаційного університету.

Роботи в хімічних лабораторіях проводять відповідно до НПАОП 73.1 – 1.11 – 12 «Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях» [47].

### **5.1. Аналіз умов праці на робочому місці**

Робоче місце працівника – це певна частина простору, де він працює, постійно або тимчасово, використовуючи різні прилади та предмети. Правильне планування робочого місця є важливим, бо від цього залежить і ефективність роботи [48].

В хімічній лабораторії обов'язково має бути передбачено робоче місце, яке забезпечить хорошу вентиляцію, каналізацію, підведення електроенергії та водопостачання, обігрів приміщення, освітлення, витяжні шафи, розміщення приладів, шаф чи полиць з реактивами і т.д.. Оскільки передбачена робота з реактивами, то має бути перелік речовин, робота з якими має проводитись виключно у витяжних шафах. Покриття робочих поверхонь має бути водонепроникним, стійким до дії кислот та лугів. При роботі з кислотами та лугами лабораторія має бути обладнана спеціальними кранами типу фонтан, для того аби при потраплянні на шкіру або в очі реагентів можна було промити уражені ділянки струменем води. Кожна ємність з реактивами має бути з етикеткою на якій вказують назву та концентрацію речовини яка там знаходиться.

Параметри лабораторії були наступними: довжина – 6,15 м; глибина ( відстань від вікна до протилежної йому стіни) – 4,9 м; висота – 3,2 м;; площа приміщення – 30,135 м<sup>2</sup>; об'єм приміщення – 96,432 м<sup>3</sup>. Відповідно до норм на кожного працівника має бути мінімальний об'єм приміщення 15 м<sup>3</sup>, мінімальна площа 4,5 м<sup>2</sup>, мінімальна висота 3,2 м.

На момент проведення досліду в лабораторії працювало 3 людини. Відповідно на одну людину припадало 10,045 м<sup>2</sup> від загальної робочої площі. Відповідно до СНіП 2.09.04 – 87 – на одну людину, що працює в лабораторії має бути не менше 4 м<sup>2</sup> робочої площі [49].

Проглянувши методи та методики які використовували при виконанні роботи можна побачити, що використовувалися хімічні реагенти, різні матеріали, скляний хімічний посуд, різні електроприлади.

Проаналізувавши все це виконуючи експериментальну частину роботи для студента у хімічній лабораторії є такі шкідливі та виробничі чинники:

- мікроклімат повітря у робочій зоні;
- виробничий шум;
- враження електричним шумом;
- освітлення;
- пожежна небезпека.

### **5.1.2. Мікроклімат виробничих приміщень**

Під мікрокліматом виробничих приміщень розуміють комплекс параметрів внутрішнього середовища, які мають вплив на теплообмін людини з навколишнім середовищем, його працездатність, здоров'я. Важливим є контроль мікроклімату в межах норми, адже це має вплив на організм людини, порушує теплорегуляцію. До основних показників мікроклімату відносять:

- температуру повітря та поверхонь, які оточують працівника;
- відносну вологість повітря;
- швидкість руху повітря;
- інтенсивність ІЧ (інфрачервоного) – випромінювання [48].

Відповідно до санітарно – гігієнічних норм існують оптимальні та допустимі мікрокліматичні умови. Оптимальні мікрокліматичні умови забезпечують збереження постійного нормально теплового стану організму працівника і забезпечують його комфорт. До допустимих норм відносять такі умови, які можуть викликати зміну температури організму людини в тому числі перегрів або переохолодження, але при цьому не може виникати незмінних порушень пов'язаних зі здоров'ям. Коли в одній робочій зоні виконуються різні види робіт різної важкості, то параметри мікроклімату встановлюють враховуючи групу працівників. Відповідно до ДСН 3.3.6.042 – 99 вимоги до мікроклімату для робочого місця в лабораторіях представлено в таблиці 5.1 [50].

Таблиця 5.1

## Параметри мікроклімату в хімічних лабораторіях

Період року	Категорія робіт	Температура повітря, °С	Відносна вологість, %	Швидкість руху повітря, м/сек
Холодний період	Середньої важкості II а	17 - 19	60 – 40	0,2
Теплий період		21 - 23	60 – 40	0,3

Експериментальна частина роботи виконувалася в теплий період року, оскільки середньодобова температура становила вище +10°C. На момент виконання параметри мікроклімату в хімічній лабораторії НАУ представлено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

## Мікроклімат в хімічній лабораторії НАУ

Період року	Категорія робіт	Температура повітря, °С	Відносна вологість	Швидкість руху повітря, м/сек
Теплий період	Середньої важкості II а	22	60 – 40	0,3

Можна зробити висновок, що мікроклімат робочої зони в хімічній лабораторії НАУ відповідає нормам.

**5.1.3. Виробничий шум**

Виробничий шум - є сукупністю звуків різної частоти та інтенсивності, які сприймаються працівником зменшуючи продуктивність праці, інколи можуть впливати і на здоров'я. Шум вимірюють в белах (Б) або децибелах (дБ). Розрізняють постійний (рівень якого змінюється в межах 5 дБА) та непостійний шум.

Основним джерелом шуму в лабораторії є витяжна шафа, шум від якої становить 75 дБА. Відповідно до ДНС 3.3.6.037 – 99 (висококваліфікована робота, яка вимагає зосередження: робочі місця в лабораторії) рівень шуму має становити не більше 60 дБА [51].

Важливим є зменшення рівня шуму. Це можна забезпечити такими способами:

- зменшувати шум безпосередньо в самому джерелі (використовувати менш шумні двигуни у витяжках та їх механізмах);
- створення гнучкого графіку працівників лабораторії, який дозволяє перебувати не постійно під впливом шуму;
- використовувати індивідуальний захист від шуму (використання навушників, заглушок для вух).

Можна зробити висновок, що рівень виробничого шуму в хімічній лабораторії відповідає нормам ДНС 3.3.6.037 – 99

#### **5.1.4. Природне та штучне освітлення**

Хороше освітлення є дуже важливим, адже якість освітлення впливає на зір працівника, його нервову систему. Також недостатнє освітлення може бути причиною травматизму. Освітлення в хімічній лабораторії характеризують якісно (фон, контраст між поверхнями та об'єктами, видимість) та кількісно (сила світла, яскравість, потік світла).

Освітлення буває штучним та природним. Природне освітлення є значно кращим ніж штучне, бо воно краще впливає на організм і дає відчуття часу та зв'язку з навколишнім середовищем. Але цей тип освітлення є не дуже надійним, адже воно залежить від погоди, часу, має нерівномірний розподіл по приміщенні. Штучне освітлення буває різним: загальним або комбінованим. Загальне освітлення передбачає розміщення на стелі рівномірно по всьому приміщенні. Комбіноване включає в себе загальне та місцеве освітлення, яке використовують при роботах де є необхідною точність [52].

В хімічній лабораторії НАУ використовують як штучне так і природне освітлення. Проведення експериментального дослідження в лабораторії відносять



до робіт середньої точності з об'єктами розрізнення 0,5 – 1,0 мм, розряд зорової роботи IV, підрозділ «б». Коефіцієнт природного освітлення (КПО) при верхньому освітленні становить 3,0%, при бічному – 1,5%. При використанні штучного освітлення загального типу для тих же умов праці має становити 200 лк.

Природне освітлення надходить в лабораторію через два великих вікна, які розміщені збоку. Відповідно до ДБН В.2..5 – 28 – 2006 коефіцієнт світлового клімату становить  $t = 0.85$ . Даного світла недостатньо, тому додатково використовують штучне освітлення. Джерелом штучного освітлення є лампи люмінесцентного типу АД – 1,5 з живленням від мережі 220 В, світловий потік яких становить 11000 лм. Лампи вмонтовані в світильники ПВМ – 1 – 2×40. На робочих місцях які розташовані під витяжними шафами додатково встановлено світильники типу НОБ – 300.

Кольорова гама лабораторії відповідає вимогам. Дане освітлення відповідає вимогам.

### **5.1.5. Електробезпека**

Електробезпекою називають сукупність різних організаційно – технічних заходів і засобів, які полягають в тому, аби захистити людей від шкідливої та небезпечної дії електричного струму.

Оскільки в лабораторії використовують багато різних електроприладів, які майже весь час ввімкнено в мережу 220 В, то вимоги безпеки мають задовольняти ГОСТ 12.1.019 – 79 [53].

Основними електроприладами які постійно використовуються є аналітичні ваги, сушильна шафа, електрична муфельна піч, водяна баня, мішалки, шейкер, фотоелектрокалориметр та інші. Хімічні лабораторії належать до приміщень з підвищеною безпекою. Електробезпеку забезпечують використанням максимально безпечних конструкцій самих електроприладів, використанням засобів захисту та різними заходами безпеки.

Відповідно до ГОСТ 12.1.002 – 84 гранично допустимим рівнем напруги діючого електричного поля є 25 кВ/м. Перебувати в електричному полі напруга

якого вище гранично допустимого рівня є небезпечним, і можливе лише при використанні спеціальних засобів захисту [54].

На підприємствах є окрема людина, яка відповідає за безпеку та справність електроприладів. Всі електроприлади мають бути заземлені [55].

## **5.2. Розробка заходів з охорони праці**

Важливо підтримувати мікроклімат в лабораторії в межах норми, адже як низькі температури, так і високі негативно впливають на організм людини. Низька відносна вологість сприяє пересиханню слизових оболонок. Якщо хоч один чинник є невідповідним, то це призводить до змін в теплообміні. Для вимірювання температури використовують ртутний термометр, для вимірювання відносної вологості – психрометр.

В хімічній лабораторії використовують речовини випари яких є шкідливими і потребують роботи під витяжними шафами. Тому важливим є використання вентиляції та кондиціонування повітря, в деяких випадках і використання засобів індивідуального захисту.

## **5.3. Пожежна безпека**

Основними причинами виникнення пожежі в хімічних лабораторіях є:

- нераціональне використання вогню;
- використання несправних електроприладів;
- порушення техніки безпеки при користуванні різними приборами;
- вибух чи самозаймання хімічних реактивів чи їх парів [56].

Важливим є також вид матеріалу будівлі. Корпус в якому розташована лабораторія побудовано з негорючого матеріалу і відноситься до II ступеня вогнестійкості.

В хімічній лабораторії для усунення осередків горіння забезпечено ємність з піском об'єм якої становить 0,5 м<sup>3</sup>, лопата, вогнегасники типу ВВК – 3,5 та ВП – 5, захисні маски, спеціальне пожежне покривало 2×2 метри. При виникненні пожеж

відбувається термінова евакуація з будівлі. Для такого випадку є план евакуації з будівлі на випадок пожежі, схема якої представлена на рисунку 5.1.



Рис. 5.1. План – схема евакуації на випадок пожежі в лабораторії

#### 5.4. Розрахунок необхідного типу вогнегасників та їх кількості

**Завдання:** Визначити необхідну кількість та вибрати тип вогнегасників для оснащення приміщень залежно від їх призначення, розміру, категорії за вибухо- та пожежною небезпекою, класу очікуваної пожежі та інших умов.

Вихідні дані наведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Вихідні дані для розрахунку кількості вогнегасників в лабораторії НАУ

Категорія приміщень	В
Клас можливості пожежі	Е
Площа приміщення, м <sup>2</sup>	96,432
Розмір приміщення	6,15 м × 4,9 м
Додаткове оснащення приміщень	Електрообладнання
Розмір осередку можливої пожежі	незначний

Для лабораторії нам підійдуть переносні вогнегасники. Враховуючи наші умови (категорію приміщень – В та клас можливості пожежі – Е) рекомендовано вогнегасник вуглекислотний ВВК – 5 та вогнегасник порошковий ВП – 5. Користуючись таблицями, які наведено в додатках 1,2,3,4 [57]. Результати розрахунку представлено в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Вибір вогнегасників для оснащення хімічної лабораторії

1	Вид вогнегасників	ВВК – 5	ВП – 5
2	Тип вогнегасників	вуглекислотний	вогнегасник порошковий
3	Необхідна кількість для площі 50 м <sup>2</sup>	4	2
4	Загальна кількість вогнегасників на площу 96,432	8	4
5	Коефіцієнт ефективності вогнегасника для пожежі класу А	0	6
6	Сумарний коефіцієнт ефективності для вогнегасників	$0 \cdot 3 = 0$	$4 \cdot 6 = 12$
7	Підходящий тип вогнегасників		+

Враховуючи те, що очікується пожежа класу (Е), то ми оберемо вогнегасники порошкового типу, схема їх розміщення схематично зображена на рисунку 5.2.

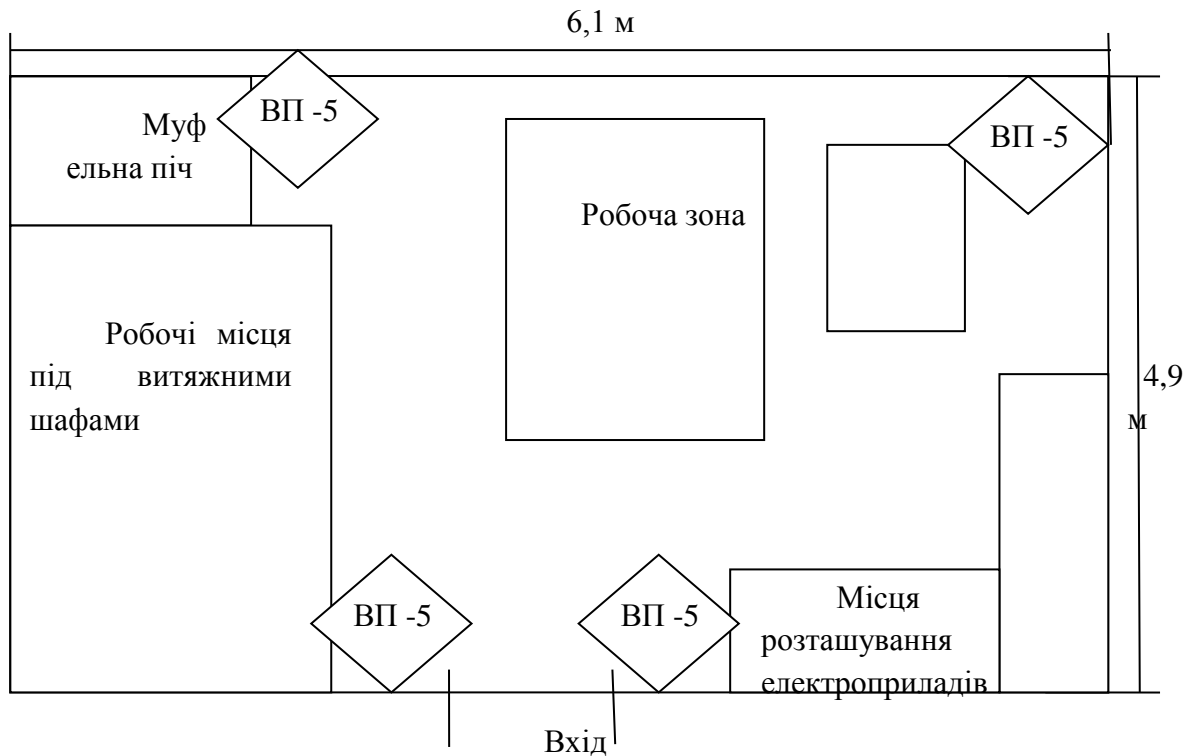


Рис. 5.2. Схематичне розташування вогнегасників у лабораторії

Для забезпечення необхідних умов безпеки в приміщенні яке за пожежо- та вибухобезпекою належить до категорії В, клас можливої пожежі (Е), обрано порошкові вогнегасники типу ВП – 5 в кількості 4 штуки.

### 5.5. Розрахунок кратності повітрообміну при використанні вентиляції у виробничому приміщенні.

**Завдання:** розрахувати кратність повітрообміну при вентиляції виробничого приміщення.

Вихідні дані до розрахунку наведено в таблиці 5.5.

## Дані для розрахунку повітрообміну

Назва	Умовне позначення	Одиниця виміру	Значення
Концентрація шкідливої речовини в повітрі, яке видаляється ( $K_y=1$ ГДК)	$K_y$	мг/м <sup>3</sup>	10
Концентрація шкідливої речовини в повітрі яке надходить ( $K_n=0,3$ ГДК)	$K_n$	мг/м <sup>3</sup>	3
Гранично допустима концентрація МС	ГДК <sub>мс</sub>	мг/м <sup>3</sup>	10
Об'єм приміщення	V	м <sup>3</sup>	96,432
Маса шкідливої речовини, яка виділяється в приміщенні впродовж години	G	мг/год	0,506

При виконанні експерименту використовували метиленовий синій (Methylene Blue), за IUPAC 3,7-біс(диметиламіно), його відносять до мало безпечних речовин 4 класу небезпеки. Його ГДК становить не більше 10, 0 мг/м<sup>3</sup>.

Кратність повітрообміну – є відношенням кількості повітря, яке подається в приміщення впродовж однієї години до загального внутрішнього об'єму приміщення:

$$n = \frac{Q_B}{V} = \left( \frac{G}{K_y - K_n} \right) \cdot V = \left( \frac{0,506}{10 - 3} \right) \cdot 96,432 = 0,0723 \cdot 96,432 = 6,972 \text{ год}^{-1}$$

Відповідно до вимог кратність повітрообміну для хімічних лабораторій має бути в межах 4 – 8. Кратність повітрообміну в хімічній лабораторії НАУ відповідає вимогам.

## **5.5. Висновки до розділу 5**

При виконанні експериментальної частини роботи провели аналіз умов праці в хімічній лабораторії НАУ. Розглянули такі фактори, які впливають на організм працівників: вплив мікроклімату, шуму, освітлення, електробезпеки та пожежобезпеки. Було розраховано необхідну кількість та тип вогнегасників та кратність повітрообміну при використанні вентиляції у виробничому приміщенні. Умови праці в хімічній лабораторії НАУ відповідають вимогам та нормам.

## ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних джерел по добуванню, властивостях та застосуванні гліцерину показав, що технічний гліцерин, зокрема отриманий як побічний продукт при виробництві біодизелю сильно забруднений і потребує очищення.

2. Розглянувши відомі методи очищення технічного зроблено висновок, що найбільш ефективним є його очищення та освітлення з використанням вуглецевих сорбентів. З точки зору економіки та екології існує проблема пов'язана з одноразовим використанням вуглецевих адсорбентів, що потребує розробки методів регенерації для багаторазового використання.

3. Як об'єкти дослідження використовували вуглецеві сорбенти, які практично використовуються у технології очистки технічного гліцерину. Для дослідження зразків з метою встановлення їх найважливіших характеристик було освоєно і використано в експерименті такі методи і методики: визначення вмісту вологи, визначення масової частки мінеральної складової (золи), визначення насипної густини, визначення метод визначення сорбційних характеристик таких як питома поверхня і сорбційна ємність шляхом побудови ізотерм сорбції МС і сорбції – десорбції аргону (метод БЕТ), термічний (дериватографічний) аналіз активованого вугілля.

4. Експериментально доведено, що зразки вуглецевого адсорбента, взяті з підприємства ТОВ “Укрхімресурс” (м. Калинівка Вінницької обл.) після сорбції домішок з технічного гліцерину різко знижує питому поверхню. З 2170 до 130 м<sup>2</sup>/г для гранульованого адсорбенту та з 2170 до 2.4 м<sup>2</sup>/г для порошкового. До того ж зразки відпрацьованих адсорбентів, окрім води (18.0 – 22.8 %), містять значну кількість гліцерину (до 44.6%).

5. На основі термогравіметричних даних запропоновано спосіб регенерації відпрацьованого гранульованого вугілля. Він полягає в його промивці водою та нагріванні при 400 °С протягом 30 хвилин. При цьому питома поверхня регенованого адсорбенту навіть перевищує початкову – 1453 та 1290 м<sup>2</sup>/г відповідно



6. В розділі охорона навколишнього середовища озглянуто можливі способи утилізації накопиченого відпрацьованого вуглецевого сорбенту, який використовується в процесі очищення технічного гліцерину. Запропоновано ефективний метод регенерації сорбенту та установку для цього. Розглянуто вплив полімерних виробництв та полімерних відходів на навколишнє середовище. Запропоновано деякі варіанти мінімізації впливу полімерних матеріалів на навколишнє середовище. Використання біо – полімерів є досить перспективним, воно має ряд переваг в порівнянні зі звичайними полімерами, але за своїми властивостями вони значно поступаються.

7. При виконанні експериментальної частини роботи провели аналіз умов праці в хімічній лабораторії НАУ. Розглянули такі фактори, які впливають на організм працівників: вплив мікроклімату, шуму, освітлення, електробезпеки та пожежобезпеки. Було розраховано необхідну кількість та тип вогнегасників та кратність повітрообміну при використанні вентиляції у виробничому приміщенні. Умови праці в хімічній лабораторії НАУ відповідають вимогам та нормам.

7. Деякі результати роботи були оприлюднені на Ukrainian Conference with International Participation CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE 21-22 October 2020 Kyiv, Ukraine (Borysenko M.V., Chubenko Ya.M., Voitko I.I. Regeneration of activated carbon which used for glycerol purification, P. 41).

Надрукована стаття : Борисенко Н.В., Чубенко Я.Н., Войтко И.И., Чорна Т.С. Термический анализ как метод оценки качества регенерации активированного угля, используемого для очистки глицерина. – 2020. – Поверхня. – № 12(27). – С. 137-145.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рахманкулов Д.Л., С.С. Злотский., Л.З. Рольник, Б.Х. Кимсанов. Химия производные глицерина. – Уфа: Башкнигосиздат, 1992
2. Фармацевтична хімія. Підручник для студ. вищ. фар мац. навч. закл. і фармац. ф – тів вищ. мед. навч. закл. III - IV рівнів акредитації/ За заг. ред.. П. О. Безуглого. – Вінниця:НОВА КНИГА, 2008. – 560 с.
3. Потапов В. М. Органічна хімія: Посібник. – 3-тє вид., перероб. / В. М. Потапов. – М: Просвіта, 1983. – 367 с.
4. Кустовська А. Д. Альтернативні палива:підручник / А. Д. Кустовська, С. В. Іванов, Є. О. Бережний. – К: НАУ, 2014. – 624 с.
5. Айдреас Ф., Греббе К. Химия и технология пропилена. Л , «Химия», 1973 368с
6. E.C. Williams, Trans. Am.Inst.Chem.Eng.,37,157(1941 )
7. M. Mugdan, D.P. Young, J. Chem. Soc., London, 1949,2988
8. Долгов Б. Н. Катализ в органической химии / Долгов Б. Н.. – М: Госхимиздат, 1959. – 770 с.
9. Рахиманкулов Д. Л. Физические и химические свойства глицерина / Д. Л. Рахиманкулов, Б. Х. Кимсанов. – М: Химия, 2003. – 200 с
10. Ошин Л. А. Производство синтетического глицерина / Л. А. Ошин. – М: Химия, 1974. – 188 с.
11. Писаренко А. П. Курс органической химии / А. П. Писаренко, З. Я. Хавин. – М: Химия. – 124 с.
12. Кимсанов Б. Х. Органический синтез на основе глицерина / Б. Х. Кимсанов, М. Б. Каримов. – Душанбе: Маориф, 1998. – 204 с.
13. Гауптман З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе. – М: Химия, 1972. – 832 с
14. ГОСТ 6823 – 2000. Глицерин натуральный сырой. Общие технические условия. Введ. 2002 – 01 – 01. – М: Стандартиформ, 2006. – 11 с.
15. ДСТУ ISO 1614 – 2003. Гліцерин технічний. Відбір проб і методи випробування. Загальні вимоги. Введ. 2004 – 01 – 07.

16. Т.В.Комарова Получение углеродных материалов. Учеб. Пособие/РХТУ им. Д.И.Менделеева.-М., 2001.-95 с.
17. Иванова Л. В. Технология переработки нефти и газа / Л. В. Иванова, И. М. Корнев, В. Н. Юзбашев. – М: Химия, 1966. – 420 с.
18. Теплотехника металлургического производства. М., 2002. Т. 2: Конструкции и работа печей; Овчинников Н. Л., Овчинников Л. Н., Натареев С. В. Сушка и обжиг в кипящем слое. Иваново, 2009. – 456 с.
19. Киндле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение/ Пер. с нем. – Л: Химия, 1984. – 216 с.
20. Лукін В. Д. Регенерація адсорбентів / В. Д. Лукін, І. С. Анципович. – Л: Хімія, 1983. – 216 с.
21. Комиссаренков А.А. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов/ Учебно- методическое пособие/ А.А.Комиссаренков, О.В.Федорова. - СПб СПбГ ТУРП, 2015. – 44 с
22. Етапи технологічного процесу активації вугілля [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://greenpower.com.ua/clients/articles/2017-01-30-13-53-51/>
23. Чмутов К.В. Хроматография М.: Издательство Академии наук СССР
24. Пат. 97323 Україна, МПК С07С 31/22. Спосіб очищення гліцерину/ Скачко В. П., Чорна Т. С. ДП «Український Інститут промислової власності». - № 201410004, заявл.11.09.2014; опублік.10.03.2015, Бюл. № 5. – 8 с.
25. ГОСТ 4453 – 74. Государственный стандарт. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Введ. 1976 – 01 – 01. – М: Издательство стандартов, 1993. – 24 с.
26. Дидковский А.А. Методы регенерации сорбентов // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 5-2. – С. 101-102.
27. Вяхтирев Д. А. Руководство по газовой хроматографии: Учебн. пособие для хим. и хим – технолог. вузов. 2-е изд / Д. А. Вяхтирев, А. Ф. Шушунова. – М: Высш.шк, 1987. – 335 с.

28. Карнаухов А. П.: Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука, 1999. — 470 с.
29. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. / С. Грег, К. Синг. — М: Мир, 1984. — 306 с.
30. Войтко І. І. Інструментальні методи аналізу. Лекції. [Електронний ресурс] / І. І. Войтко // НАУ. — 2017. — Режим доступу до ресурсу: <http://er.nau.edu.ua:8080/handle/NAU/30512>.
31. Мураєва О. О. Конспект лекцій з дисципліни: «Фізико – хімічні методи аналізу води». / О. О. Мураєва. — Харків: ХНУМТ ім. Бекетова, 2015. — 64 с
32. Николаев В. Г., Картель Н. Т., Посохова Е. А. и др. Доклиническое изучение энтеросорбентов. Метод. Рекомендации. — К.: Гос. эксперт. центр МЗ Украины, 2010. — 56 с.
33. Чумак В.Л. Колоїдна хімія: підручник / В. Л. Чумак, С. В. Іванов, М. Р.Максимюк. — К: НАУ, 2015. — 456 с.
34. Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Термические методы анализа: Учеб. пособие/А57 СПбГЭТУ. — СПб., 1999. — 40 с.
35. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: 1987.
36. Аграпович Г. И., Коршунов Ю. Н., Ляликов Ю. С., Справочник по физико – химическим методам анализа веществ. Л.: 1979.
37. Стольберг Ф.В. Экология города. — К., 2000.
38. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища» №1264 –ХІІ від 25 червні 1991 року
39. ГОСТ 17.2.3.01 – 86.Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. Введ. 1987 – 01 – 01. — М: Стандартинформ, 2005. Режим доступу до ресурсу: <http://docs.cntd.ru/document/gost-17-2-3-01-86>
40. ГОСТ 17.1.3.07 – 82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков. Введ. 1983 – 01 – 01. — М: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2010. Режим доступу до ресурсу: <http://docs.cntd.ru/document/gost-17-1-3-07-82>

41. Долина Л. Ф. Сорбционные методы очистки сточных вод. Учебное пособие по проектированию локальных станций очистки сточных вод. Ч. 1. Днепропетровск: ДИИТ, 2000. – 84 с.

42. В.Риман, Г. Уолтон Ионообменная хроматография в аналитической химии Москва «Мир»

43. Дидковский А.А. Методы регенерации сорбентов// Современные наукоемкие технологии. – 2014.-№ 5 – 2. С. 101 – 102.

44. Скороход Л.С., Сейфуллина И.И., Власенко В.Г., Пирог И.В., Минин В.В. Комплексы Со(II), Ni(II) и Cu(II) с основаниями Шиффа - производными 1-амино-8-гидрокси-нафталиндисульфокислоты-2,4.// Журн. неорганической химии. - 2007. - Т. 52, №9. - С. 1394-1401.

45. Дорохтей И.Л., Федорченко Л.В., Савин С.Н. Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 комплексами бигуанидина с 3d-металлами // Вопросы химии и хим. технологии. 2003. №6. С. 132-134

46. Крюковська О.А., Левчук К.О. Охорона праці в галузі (для хімічних спеціальностей) під редакцією к.т.н., доцента Толока А.О.: Навч. посібник. - 2011. – 230 с.

47. НПАОП 73.1-1.11-12 Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях. Режим доступу до ресурсу: [https://dnaop.com/html/32348/doc-НПАОП\\_73.1-1.11-12](https://dnaop.com/html/32348/doc-НПАОП_73.1-1.11-12)

48. Про затвердження «Правил охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях». Режим доступу до ресурсу:

<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1648-12#Text>

49. СНиП 2.09.04 – 87. Административные и бытовые здания (с изменениями №1, 2, 3). Введ. 1989 – 01 – 01. – М: ГУП ЦПП, 2001. Режим доступу до ресурсу:

<http://docs.cntd.ru/document/5200093>

50. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень ДСН 3.3.6.042 – 99. – Київ, 1999. Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va042282-99#Text>

51. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку ДСН 3.3.6.037 – 99. – Київ, 1999. Режим доступу до ресурсу:

<https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va037282-99#Text>

52. Природне і штучне освітлення ДБН В.2.5 – 28 – 2006. – Київ: Мінбуд України, 2006. – 96 с. Режим доступу до ресурсу:

<http://www.gorsvet.kiev.ua/wp-content/uploads/2016/08/ДБН-В.2.5-28-2006.pdf>

53. ГОСТ 12.1.019 – 79. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты ( с изменениями № 1). Введ. 1980 – 07 – 01. – М: Издательство стандартов, 2001. Режим доступу до ресурсу: <http://docs.cntd.ru/document/5200302>

54. Пожежна безпека. Режим доступу до ресурсу:

<http://pu.org.ua/6%20Пожежна%20Безпека.pdf>

55. ГОСТ 12.1.002 – 84 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электрические поля промышленной частоты. Допустимые урони напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах. Введ. 1986 – 01 – 01.- М: Стандартиформ, 2009. Режим доступу до ресурсу:

<http://docs.cntd.ru/document/5200271>

56. ГОСТ 12.1.002 – 84 Электрические поля промышленной частоты. – М: ФГРУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2009. Режим доступу до ресурсу:

<https://files.stroyinf.ru/Data/390/39086.pdf>

57. Русаловський А.В., Кошуков О.В., Петренко Т.В., «Основи охорони праці», Київ, 2006.

## Технічні характеристики переносних і пересувних вогнегасників

Тип вогнегасника	Вогнегасна спроможність щодо класів пожеж, м <sup>2</sup>		Час приведення в дію (не більше), в	Тривалість подавання вогнегасної	Довжина струменя вогнегасної	Маса вогнегасника (повна), кг	Діапазон температур експлуатації, °С
	А	В					
Переносні вогнегасники							
ВВ – 9	4,78	1,76	5	45 ± 5	4,5	15,5	+5...+50
ВВП – 9	4,7	1,1	5	60 ± 5	6,0	14,0	+5...+45
ВВК – 5	0,9	0,41	5	15	4,5	13,5	-40...+50
ВВК – 2	-	0,41	5	15	1,5	7,0	-40...+50
ВП – 9	25,34	5,75	5	14 ± 2	4,0	17,2	-20...+50
ВП – 5	7,59	1,76	5	15 ± 3	5,0	9,5	-50...+50
ВП – 2	4,78	0,41	5	10 ± 2	2,5	3,7	-40...+50
Пересувні вогнегасники							
ВВП – 100	40,29	6,5	10	90 ± 10	6,5	155	5...50
ВП – 100	83,27	7,10	10	45 – 60	11,0	180	- 35...+50
ВП – 28	4,78	2,27	5	20	6,0	73	- 40...+50
ВВК – 56	12,26	4,52	5	50	6,0	245	- 40...+50

Норми оснащення порошковими вогнегасниками виробничих і складських приміщень промислових підприємств

	Гранична площа, що захищається, м <sup>2</sup>	Клас можливої пожежі	Мінімальна кількість порошкових вогнегасників									
			Переносний вогнегасник із зарядом вогнегасної речовини, кг					Пересувний вогнегасник із зарядом вогнегасної речовини, кг				
			5	6	8	9	12	20	50	100	150	
<b>1. Приміщення категорії А, Б, та В з наявністю горючих рідин та газів</b>												
1.1	До 25	А, В, С, (Е)	2	2	1	1	1	-	-	-	-	
1.2	25 – 50	А, В, С, (Е)	3	3	2	2	2	-	-	-	-	
1.3	50 – 150	А, В, С, (Е)	4	4	3	3	2	1	-	-	-	
1.4	150 – 250	А, В, С, (Е)	6	6	4	4	3	2	1	-	-	
1.5	250 – 500	А, В, С, (Е)	8	8	6	6	4	3	2	1	-	
1.6	500 – 1000	А, В, С, (Е)	16	16	12	12	8	4	3	2	1	
1.7	понад 1000	А, В, С, (Е)	На перші 1000 м <sup>2</sup> кількість вогнегасників згідно пункту 1.7,а кожні наступні: 50 м <sup>2</sup> відповідає пункту 1.1 таблиці і т.д.									
<b>2. Приміщення категорії В за відсутності горючих газів та рідин</b>												
2.1	До 50	А, (Е)	2	2	1	1	1	-	-	-	-	
2.2	50 – 100	А, (Е)	3	3	2	2	2	-	-	-	-	
2.3	100 – 300	А, (Е)	4	4	3	3	2	1	-	-	-	
2.4	300 – 500	А, (Е)	6	6	4	4	3	2	1	-	-	
2.5	500 – 1000	А, (Е)	9	9	7	7	5	3	2	1	-	
2.6	Понад 1000	А, (Е)	На перші 1000 м <sup>2</sup> кількість вогнегасників згідно пункту 2.6, а кожні наступні: 50 м <sup>2</sup> відповідає пункту 2.1 таблиці і т.д.									



Норми оснащення водяними та водопінними вогнегасниками виробничих і складських приміщень промислових підприємств

	Гранична площа, що захищається, м <sup>2</sup>	Клас можливої пожежі	Мінімальна кількість порошкових вогнегасників						
			Переносний вогнегасник із зарядом вогнегасної речовини, кг				Пересувний вогнегасник із зарядом вогнегасної речовини, кг		
			5	6	9	12	50	100	150
1. Приміщення категорії А, Б, та В з наявністю горючих рідин та газів									
1.1	До 25	А/В	4/3	4/3	2/2	2/1	-	-	-
1.2	25 – 50	А/В	8/5	8/5	4/3	3/2	-	-	-
1.3	50 – 150	А/В	12/8	12/8	6/5	4/3	1/1	-	-
1.4	150 – 250	А/В	-	-	8/7	6/4	2/2	1/1	-
1.5	250 – 500	А/В	-	-	12/10	8/6	3/3	2/2	1/1
1.6	500 – 1000	А/В	-	-	-	16/12	4/4	3/3	2/1
1.7	понад 1000	А/В	На перші 1000 м <sup>2</sup> кількість вогнегасників згідно пункту 1.7,а кожні наступні: 50 м <sup>2</sup> відповідає пункту 1.1 таблиці і т.д.						
2. Приміщення категорії В за відсутності горючих газів та рідин									
2.1	До 50	А	4	4	2	2	-	-	-
2.2	50 – 100	А	8	8	4	3	-	-	-
2.3	100 – 300	А	12	12	6	4	1	-	-
2.4	300 – 500	А	-	-	8	6	2	1	-
2.5	500 – 1000	А	-	-	14	10	3	2	1
2.6	Понад 1000	А	На перші 1000 м <sup>2</sup> кількість вогнегасників згідно пункту 2.6, а кожні наступні: 50 м <sup>2</sup> відповідає пункту 2.1 таблиці і т.д.						

Коефіцієнти ефективності вогнегасників за їх вогнегасною здатністю щодо гасіння модельних вогнищ пожежі класів А та В

Тип та позначення вогнегасника		Коефіцієнт ефективності вогнегасника за його вогнегасною здатністю щодо гасіння модельного вогнища пожежі	
		класу А	класу В
Водяний (* - зі спеціальними добавками)	ВВ – 2, ВВ – 3	2	2*
	ВВ – 5, ВВ – 6	2	5*
	ВВ – 9	4	8*
	ВВ – 12	6	13*
Водопінний	ВВП – 6	2	5
	ВВП – 9	4	8
	ВВВП – 12	6	13
	ВВП – 50	8	17
Вуглекислотний	ВВК – 1,4 ВВК – 2	0	2
	ВВК – 3,5, ВВК – 5	0	3
	ВВК – 7	0	5
	ВВК – 14, ВВК – 18	0	6
	ВВК – 28	0	6
	ВВК – 56	0	13
Порошковий	ВП – 2	2	2
	ВП – 3	4	3
	ВП – 4	4	5
	ВП – 5, ВП – 6	6	8
	ВП – 8, ВП – 9	8	13
	ВП – 12, ВП – 20	12	17

