

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. Кустовська

«_____» _____ 2021р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «МАГІСТР»

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми : «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

Тема: «Абсолютизація біоетанолу природним кліноптилолітом»

Виконавець: студент(ка) ХП-202М Коченко Олексій Ігорович _____

Керівник: завідувач кафедри Кустовська А.Д. _____

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. _____

Консультант розділу “Охорона праці” Халмурадов Б.Д. _____

Консультант розділу “Охорона навколишнього середовища” Падун. А. О. _____

Київ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Антоніна Кустовська

« _____ » _____ 2022р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Коченка Олексія Ігоровича

1. Тема роботи: «Абсолютизація біоетанолу природним кліноптилолітом» затверджена наказом ректора від 22.08.2022 №1103/ст
2. Термін виконання роботи: з 26.09.2022 р. по 10.11.2022 р.
3. Вихідні дані до роботи: літературні джерела, результати експериментів.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ.
Розділ 1. “ Біоетанол та його застосування в автомобільній промисловості ”;
Розділ 2. “ Об’єкти та методи дослідження ”;
Розділ 3. “ Дослідження особливостей осушення етанолу в різних режимах адсорбції ”;
Розділ 4. Охорона навколишнього середовища;
Розділ 5. Охорона праці.

Висновки. Список літературних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу: таблиці, рисунки, графіки.

6. Календарний план-графік:

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	26.09.2022 – 30.09.2022	
2	Опрацювання літературних джерел з даної теми	30.09.2022 – 04.10.2022	
3	Опрацювання методів та методик, що використовуються в даній роботі	04.10.2022 – 14.10.2022	
4	Проведення експериментальних досліджень	14.10.2022 – 29.10.2022	
5	Обробка експериментальних даних	29.10.2022 – 10.11.2022	
6	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	10.11.2022 – 19.11.2022	
7	Захист дипломної роботи	24.11.2022	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	Доцент, кандидат біол. наук. Падун А.О.		
Охорона праці	Завідувач кафедри Халмурадов Б.Д.		

Дата видачі завдання: « 26.09.2022 » р.

Керівник дипломної роботи _____ завідувач кафедри Кустовська А.Д.

Завдання прийняв до виконання _____

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: “ Абсолютизація біоетанолу природним кліноптилолітом ” містить 69 с., 19 рис., 54 літературних джерел, 2 таблиці.

Мета роботи: дослідження процесу зневоднення біоетанолу природним кліноптилолітом.

Об’єкт дослідження: процес абсолютизації біоетанолу кліноптилолітом.

Методи дослідження: контактний, перколяційний методи, аріометричний.

В роботі розглянуто вплив мінералу цеолітного ряду – кліноптилоліту, на процес осушування суміші етанол-вода в різних режимах адсорбції, та пояснено різницю в результатах досліджень між окремими способами абсолютизації.

БІОЕТАНОЛ, АБСОЛЮТИЗАЦІЯ, СПИРТ, ЦЕОЛІТ, КЛІНОПТИЛОЛІТ, БІОПАЛИВО, АЗЕОТРОП, АДСОРБЦІЯ, ЦЕОЛІТИ, ЗНЕВОДНЕННЯ, ЕТАНОЛ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. БІОЕТАНОЛ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В АВТОМОБІЛЬНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ.....	4
1.1 Характеристика біоетанолу.....	4
1.2 Застосування біоетанолу.....	8
1.3 Хімічні властивості біоетанолу.....	10
1.4. Одержання біоетанолу.....	12
1.5. Способи абсолютизації біоетанолу.....	20
1.5.1. Азеотропний метод зневоднення біоетанолу.....	20
1.5.2. Хімічний метод.....	22
1.5.3. Адсорбційний метод.....	22
1.6. ЦЕОЛІТИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ.....	24
1.6.1. Характеристика цеолітів.....	24
1.6.2. Особливості будови цеолітів.....	28
1.6.3. Природні цеоліти в Україні.....	34
1.7. Кліноптилоліт, його будова, властивості та застосування.....	35
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	39
2.1. Об'єкт дослідження.....	39
2.2. Методи дослідження.....	39
2.2.1. Контактний метод.....	40
2.2.2. Перколяція з рідкої фази.....	40
2.2.3. Перколяція з парової фази.....	40
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОСУШЕННЯ ЕТАНОЛУ В РІЗНИХ РЕЖИМАХ АДСОРБЦІЇ.....	42
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	46
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	52

ВИСНОВКИ.....	64
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	65

ВСТУП

Актуальність теми. Перед спиртовою промисловістю останнім часом гостро постало завдання отримання абсолютowanego спирту та зниження витрат на його виробництво.

У світовій економіці різке зростання споживання етилового абсолютowanego спирту пов'язане з його використанням у біопаливах. У нашій країні називають це паливо біоетанолом. Біоетанол у порівнянні з бензином характеризується підвищеним октановим числом, а також забезпечує повніше згоряння палива, що веде до зниження концентрації таких шкідливих речовин у вихлопному газі, як монооксид вуглецю та вуглеводні.

Ідея застосування біоетанолу як палива чи добавки до палива вже давно відома: ще в 1914 р. довели, що перехід від бензину до спирту можливий, а 1934 р. у Європі вже виробили понад 2,65 млн м³ спиртобензинових сумішей.

Однак пізніше попит на такі суміші згас. Почасти тому, що спирт-ректифікат містить приблизно 6 % мас води, яка в бензині не розчиняється, а веде до розшарування цих рідин. Саме завдяки одному з найпоширеніших мінералів цеолітного ряду – кліноптилоліту, цю проблему можна легко вирішити, а саме завдяки його адсорбційним, іоннообмінним властивостям, екологічності та легкодоступності.

Мета роботи. Дослідження процесу зневоднення біоетанолу природним кліноптилолітом.

Об'єкт дослідження. Процес абсолютзації біоетанолу кліноптилолітом.

Предмет дослідження. Адсорбційні методи осушення етанолу.

Методи дослідження: контактний, перколяційний методи, аріометричний.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані в процесах виробництва біопалива. Дані результати дають можливість виготовляти якісне біопаливо з оптимальною собівартістю та покращеними екологічними характеристиками.

Особистий внесок студента у роботу. Студент підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював методи дослідження і самостійно проаналізував результати експериментального дослідження з визначення адсорбційних властивостей кліноптилоліту до суміші етанол-вода за різних режимів адсорбції. Студент самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу. Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студентом спільно з науковим керівником.

РОЗДІЛ 1. Біоетанол та його застосування в автомобільній промисловості

1.1. Характеристика біоетанолу

Біоетанол є альтернативним видом рідкого освітленого палива для бензинових двигунів. **Біоетанол** - звичайний етанол, що отримують процесом переробки природної сировини для використання у якості біопалива.

Процес бродіння біоетанолу потребує менше енергії, а система виробництва набагато простіша, ніж для виробництва біодизеля. Крім того, побічний продукт CO₂ у процесі бродіння можна переробити як джерело вуглецю для культивування мікрободоростей, таким чином також зменшуючи викиди парникових газів у навколишнє середовище.

Біоетанол отримують шляхом мікробної ферментації, здебільшого з вуглеводів, які утворюються у рослинах, що містять цукор або крохмаль, таких як кукурудза, цукрова тростина, цукрове сорго тощо.

Слід зазначити, що біоетанол є хімічно-ідентичним синтетичному етиловому спирту, отриманому з нафти – шляхом гідратації етилену з сірчаною кислотою як каталізатор. Синтетичного спирту у світі виробляється близько 5% від загальної кількості етанолу (щорічно 2 млн. Тонн). Цей аспект є суттєвим, оскільки загальна тенденція йде до перепрофілювання спиртових заводів, задіяних в ланцюзі нафтопереробних підприємств в біоетанольні.

Етанол це рідина (спирт), що біорозкладається, є мало токсичною, та її продукти розпаду не забруднюють довкілля. Етанол має високе октанове число. При змішуванні з бензином (або газоліном) збагачує киснем паливну суміш, забезпечуючи більш повне згоряння та зменшуючи шкідливі викиди. Етанол може бути використаним як паливо, в тому числі для двигунів внутрішнього згоряння, ракетних двигунів, для похідних чи лабораторних нагрівальних приладів. Також етанол використовують в суміші з класичними рідкими нафтовими паливами. Застосовується для вироблення компонентів бензинів і високоякісного палива.

Етанол (етилловий спирт, C_2H_5OH) – безбарвна рухлива рідина з пекучим смаком і характерним запахом. Молекулярна маса етанолу 46 г/моль. Температура кипіння етанолу 78,4 °С, температура плавлення = - 114,15 °С, щільність при 20 °С 0,794 т/м³, $n_D^{20} = 1,3611$. Етанол повністю змішується з водою, спиртами, гліцерином, діетиловим ефіром та іншими органічними розчинниками. З деякими з них (вода, бензол, етилацетат, хлороформ) утворює азеотропні суміші. Азеотропна суміш етанолу і води, яка становить 95,6 об. % етанолу, кипить при постійній температурі 78,1 °С.

Для отримання абсолютного етанолу в промисловості застосовують спеціальні методи дегідрування, наприклад абсолютизацію бензолом, оксидами або солями кальцію і магнію. З солями кальцію і магнію етанол утворює алкоголяти $CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$ та $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$.

Етанол є одним з найважливіших і найбільших продуктів основного органічного синтезу (у 2005 році світове виробництво етанолу становило 20 млн т/рік).

Найперспективнішим поновлюваним паливом вважається біоетанол. Головним джерелом цукру для вироблення біоетанолу служить сировина з пшениці, кукурудзи, маїсу, сорго, цукрової тростини, цукрових буряків і т.д. Крім того, можуть використовуватися відходи сільськогосподарського виробництва та деревообробної промисловості (солома, трава, деревина, тирса та ін.), тверді побутові відходи. В Америці основним джерелом рослинної сировини для біоетанолу є цукрова тростина і кукурудза, а в Європі – цукрові буряки та пшениця.

Майбутнє біоетанолу тісно пов'язане з генетикою метаболічної інженерії. Генетичні та метаболічні маніпуляції з непродуктивними культурами, наприклад, можуть значно підвищити продуктивність і полегшити розщеплення сировини. Вартість виробництва біомаси та потреби в ресурсах для її виробництва можна зменшити. Здатність ферментів гідролізувати целюлозу можна збільшити за допомогою генної інженерії мікроорганізмів-продуцентів і молекулярних маніпуляцій із самими ферментами, а витрати на виробництво можна зменшити. Крім того, швидкість перетворення та виробництва цукрів в етанол можна збільшити шляхом генетичних і метаболічних маніпуляцій мікробними видами. Важливо звернути увагу на покращення виробництва та потужності целюлозних гідролітичних ферментів, оскільки на ці ферменти припадає понад 50% витрат на виробництво цукру з біомаси. Целюлозолітичні ферменти непрактичні для обробки. Щоб зменшити витрати, ферменти мають вироблятися поблизу біопереробного заводу, де біомаса розщеплюється, а потім ферментується в біоетанол. Загальну вартість виробництва біоетанолу можна зменшити, якщо використовувати побічні продукти деконструкції біомаси та мікробну біомасу, що утворюється під час процесу бродіння.

У звичайних процесах виробництва лігноетанолу окремі стадії використовуються для оцукрювання целюлози та ферментації отриманих цукрів.

Це дозволяє провести два етапи в оптимальних один для одного умовах. Інші можливі підходи включають одночасне оцукрювання та ферментацію при фіксованій температурі та зі змінним температурно-часовим профілем. Деякі з цих систем все ще мають значний простір для вдосконалення.

В принципі, мікроорганізм можна виділити або сконструювати з можливістю одночасного гідролізу целюлози та зброджування отриманих цукрів в етанол. Як альтернатива, спільні культури можна використовувати для досягнення комбінованого оцукрювання та ферментації. Обидва підходи зменшують потребу в проміжних стадіях очищення і, отже, можуть зменшити витрати. Такі консолідовані біообробки ще мають бути доведені в комерційно життєздатних операціях.

Етанол з продовольчих культур не є бажаним варіантом екстракції через його негативний вплив на постачання їжі та кормів. Лігноцелюлозний етанол має найбільший потенціал, але залишається відносно дорогим. Інші джерела етанолу, такі як мікрowodорості, потребують серйозних комерційних досліджень. Іншим доступним методом є пряме виробництво етанолу з вуглекислого газу та води шляхом фотосинтезу в генетично модифікованих мікрowodоростей, але наразі він недостатньо розроблений для комерційного впровадження.

Використовувати етанол як моторне паливо вперше було запропоновано Генрі Фордом, що у 1880 році створив перший автомобіль, що працює на спирті. Можливість використання етанолу як моторного палива була продемонстрована в Парижі в 1902 році, де виставлялося понад 70 карбюраторних автомобілів, що працюють на етанолі та сумішах етанолу з бензином. Однак широкого застосування етанол як моторне паливо на той час не отримав через високу вартість.

Основним продуктом спалювання нафти є вуглекислий газ. На початку 20-го сторіччя його вміст в атмосфері становив 280 ppm (м. д.), до теперішнього часу він зріс до 368 ppm, а до 2500 року зміст CO₂ в атмосфері досягне 550 ppm. Допускають, що підвищення вмісту CO₂ в атмосфері призведе до глобального парникового ефекту, потепління та усім нам його відомих наслідків. Разом з CO₂ в атмосферу викидається велика кількість отруйних речовин, які наносять непоправні збитки всьому біорізноманіттю навколишнього середовища.

Внесок автотранспорту в загальний обсяг викидів забруднюючих речовин в атмосферу великих міст світу перевищує 80% усіх шкідливих викидів. Світове споживання моторного палива в даний час становить приблизно 1,8 мільярда тонн на рік, з яких більше 800 мільйонів тонн - автомобільний бензин на рік. При спалюванні такої кількості моторного палива в атмосферу викидаються мільйони тонн вуглекислого газу, метанолу та поліциклічних канцерогенних вуглеводнів. Цю проблему потрібно вирішувати негайно.

Рішення цієї проблеми всі бачать у заміні нафтового моторного палива на альтернативне. Це і біоетанол, і біодизель, і багато інших менш перспективних на сучасному етапі розвитку цивілізації речовин (диметиловий ефір, метан, водень тощо). За останні 10 років різке збільшення кількості автомобілів у світі (до 1,0 млрд. у 2010 р.) висуває підвищення вимог до вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання.

1.2. Застосування біоетанолу

Залежно від сфери застосування до абсолютованого спирту пред'являються різні вимоги. У певній мірі умовно можна розрізняти абсолютований спирт, що використовується для приготування моторного палива, в якому допускається підвищений вміст летючих домішок спирту, абсолютований спирт підвищеної

якості, що застосовується у фармацевтиці, в медичній промисловості та насамперед для безпосередніх ін'єкцій в організм людини та абсолютований спирт, необхідний для специфічних видів виробництв.

Абсолютований спирт вперше було отримано в 1796 р. російським хіміком Т.Є. Ловцем перегонкою винного спирту над прожареним вапном. Додавання етанолу до моторного палива збільшує його октанове число. Для збільшення октанового числа в паливі на три одиниці достатньо додати до нього 10% (від загального об'єму) етанолу. Бензин самозаймається при 290 °С, а в суміші з етанолом при 425 °С. Як показали дослідження знижуються витрати пального та токсичність вихлопних газів. Автомобільні бензини, які відповідають стандартам Євро*, відрізняються підвищеним вмістом кисню (до 2,3-2,7%). Це пояснюється присутністю в них нижчих спиртів та простих ефірів – оксигенатів, одним із яких є етанол.

У зв'язку з процесом скороченням запасів нафти, а також посиленням екологічних вимог до властивостей моторного палива останнім часом інтенсивно розвивається виробництво біоетанолу, що призначений для використання як компонент моторного палива. Перші позиції у використанні біоетанолу займає Бразилія, що виробляє етанол шляхом перегонки цукрового очеретяного соку, який перебродив.

Основний напрямок використання біоетанолу – це одержання сумішевих палив (етанол + бензин) з доволі високим енерговмістом. Біоетанол як паливо має як очевидні переваги, так і ряд браків. До найсильніших переваг біоетанолу відносяться: низька токсичність і майже повна відсутність викиду CO у продуктах згоряння, зниження парникового ефекту, біорозкладність, можливість підвищення ефективності у використанні ресурсів сільського господарства, зниження залежності від нафтової сировини. Основними недоліками цього напрямку є: застосування харчової сировини, висока вартість (вище цін на нафту), нестабільність врожаїв деяких джерел біомаси, мала ефективність ферментуючих

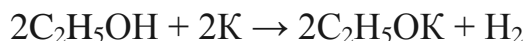
мікробів, гігроскопічність, завелика витратата та низька теплота згоряння етанольного палива (порівняно з нафтовим). Слід відмітити, що у багатьох наукових центрах ведуться активні дослідницькі роботи з усунення вищеперелічених проблем використання етилового спирту як паливо, і можна сподіватися, що найближчим часом багато з них буде усунено.

Біопаливо використовується як універсальний продукт із широким спектром застосувань, а саме:

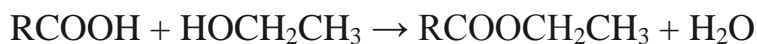
- як паливо для отримання електроенергії шляхом термічного спалювання;
- як транспортне паливо, яке може замінити стандартний бензин;
- як паливо для паливних елементів, які використовуються в термохімічних реакціях;
- як сировина для використання в хімічній промисловості;
- як паливо в системах когенерації (або комбінованого виробництва тепла та електроенергії), які виробляють корисну електроенергію та тепло.

1.3. Хімічні властивості біоетанолу:

1. Взаємодіють з лужними металами, утворюючи етилати (або в загальному випадку - алкоголяти) та водень.



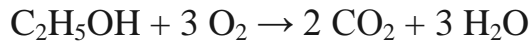
2. Взаємодіє з карбоновими кислотами, утворюючи важкі етери:



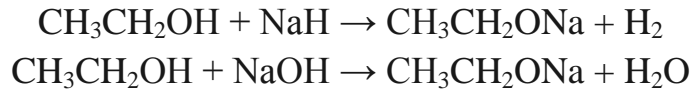
3. Вступає в реакцію дегатрації при наявності сульфатної кислоти (при 120 °C) з утворенням диетилового етеру:



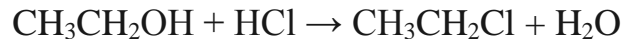
4. Згоряє на повітрі та в кисні, виділяючи тепло:



5. Взаємодіє з гідроксидами та гідридами лужних металів з утворенням етилатів:



6. Вступає в реакцію гідрогалогенування в присутності хлорида цинку:



Для отримання паливного спирту необхідно здійснити ряд технологічних операцій: підготувати сировину, провести бродіння, відгін та зневоднення спирту, організувати зберігання готового продукту. На кожній стадії технологічного процесу є свої особливості, які визначають саму можливість отримання та подальшого використання продукту, його економічність та енергобаланс.

Переваги

Розглянемо низку екологічних аспектів виробництва та використання біоетанолу як компонента бензино-етанольних сумішей. Під час процесу згорання біоетанолу, вуглекислого газу виділяється в 10 разів менше, ніж під час згорання бензину. Біоетанол не є токсичним, розчинний у воді і не викликає забруднення ґрунтових вод. Вуглекислий газ, що виділяється під час спалювання біоетанолу має первинне атмосферне походження: його знову поглинають рослини, які в майбутньому стануть сировиною для одержання паливного етанолу. Використання паливного етанолу у складі бензиноетанольних сумішей дозволяє суттєво зменшити вміст шкідливих

компонентів відпрацьованих газів (чадного газу, оксидів азоту та інших летких токсичних викидів).

1.3. Одержання біоетанолу

Сировина для виробництва біоетанолу

Для виробництва етилового спирту застосовується багато видів цукристої та крохмалистої сировини: зерно, картопля, меляса. У деяких випадках на заводах переробляють буряки цукрового походження, картопляні мезги, різні цукрові відходи харчової промисловості, відходи виноробства, некондиційні фрукти.

Меляса

В Україні для виготовлення спирту головним чином використовується бурякова меляса, що є побічним продуктом при виробництві цукру. На переробку також надходить сирцева меляса, яку отримують при переробці цукру-сирцю на цукрових заводах.

Меляса (бурякоцукрова або кормова, патока) є відходом при цукробуряковому виробництві, який утворюється після процесу кристалізації цукру, подальша кристалізація цукру з якого є економічно не вигідною.

У мелясі містяться карбонові кислоти, продукти розпаду сахарози, меланоїди, азотисті речовини під видом амінокислот (глутамінова, аспарагінова, бетаїн, амід). Присутність азотистих речовин дозволяє процес розмноження дріжджів. Вміст мінеральних речовин представлений солями калію, заліза, натрію, магнію та ін. Зміст фосфору в мелясі є незначним. Якість меляси розраховується за вмістом цукрів на 100 частин сухих речовин, що зазвичай складає 57-62%. Доброякісна меляса має слаболужну чи нейтральну реакцію (рН 7.2-8.9).

Зерно

Одними з основних зернових культур, які надходять на спиртові заводи, є пшениця, ячмінь, жито, овес, кукурудза, просо. За деяких випадків заводи переробляють рис, гречку, горох, гаолян, сочевицю та інші культури. Так як ці види рослинної сировини переробляються на спирт доволі рідко, їх іменують рідкісними видами сировини.

Хімічний склад зерна насамперед залежить від сорту, культури, ґрунтово-кліматичних умов, агротехніки, умов та терміну зберігання. У середньому в зерні міститься 14–15 % вологи і 85–86 % сухих речовин. Із усіх зернових культур найліпшою сировиною для виробництва спирту є кукурудза. Вона містить відносно більше крохмалю, більше жиру (що підвищує кормову якість барди), та менше клітковини. Урожайні можливості кукурудзи в 2–3 рази більші за врожайність інших зернових культур. Саме тому заплановане в Україні виготовлення біоетанолу передбачає застосування кукурудзи, як основну сировину.

Картопля

Картопля найбільше відповідає технологічним вимогам виробництва спирту, так як вона швидко розварюється, утворює рухоме сусло, яке містить достатню кількість азотистих речовин для підживлення дріжджів; крохмаль картопляного походження забезпечує найвищий вихід спирту.

Картопля дає у 3–4 рази більше крохмалю з одиниці посівної площі, ніж зерно. При переробці картоплі її продуктивність на 10 % більша, ніж під час переробки зерна, а витрати палива на 12 % нижче. До деяких мінусів картоплі як сировини відносять невідповідність перевезення на далекі відстані, велику трудомісткість обробки, погане збереження через високий вміст вологи.

Хімічний склад бульб картоплі варіюється в залежності від ґрунтово-кліматичного району проростання, сорту, виду та складу добрив та умов зберігання.

Кількість води в картоплі коливається в діапазоні від 64 до 86%. При вмісті сухих речовин 25% усереднений хімічний склад бульб (у %): вода – 75; крохмаль – 20,45; азотисті речовини - 2,0; клітковина – 1,0; цукор – 0,3; зола – 1,1; жир – 0,15.

Як впливає з наведених вище даних, найвизначальнішим компонентом зерна і картоплі як сировини, яка застосовується для отримання спирту, є крохмаль.

Технологія отримання біоетанолу з крохмалевмісної сировини

Виробництво біоетанолу і питного спирту з крохмалю- і цукромісткої сировини є однією з ранніх галузей промисловості, освоєних людиною. Сам процес виробництва в останні роки був значно вдосконалений, став ефективнішим і економічно доцільним, у той час як послідовність технологічних операцій залишається тією ж.

Існує два основних методи виробництва біоетанолу та питного спирту: технологія «wet mill» (мокрый помел) та технологія «dry mill» (сухий помел). Головна відмінність між цими двома технологіями полягає у способі первинної переробки зерна. Мета цього процесу полягає в тому, щоб підготувати крохмаль зерна до ефективного та швидкого змішування з водою і ферментами. Процес сухого помелу є особливо важливим тим, що в порівнянні з технологією «wet mill», він дає змогу перевести крохмаль зерна у спирт та суху барду за мінімальних енергетичних витрат.

Технологія "dry mill" в даний час є найпоширенішою технологією виробництва біоетанолу та питного спирту. Вона широко поширилась на заводах, перш за все, завдяки потребі невеликих капіталовкладень та невисоким експлуатаційні витратам, які потрібні для будівництва та подальшій експлуатації нового виробництва. Економіка капіталовкладень та споживання ресурсів за

технологією «dry mill» у 3 рази менша, ніж за технологією «wet mill». Зернова сировина, після попереднього очищення, піддається дробленню в молоткових дробарках, які переробляють зерно в борошно (рис.1.1). Мета цього процесу полягає в підготовці крохмалю зерна до швидкого та ефективного змішування з водою та ферментами, та в отриманні однорідних, доступних для перекачування замісів.

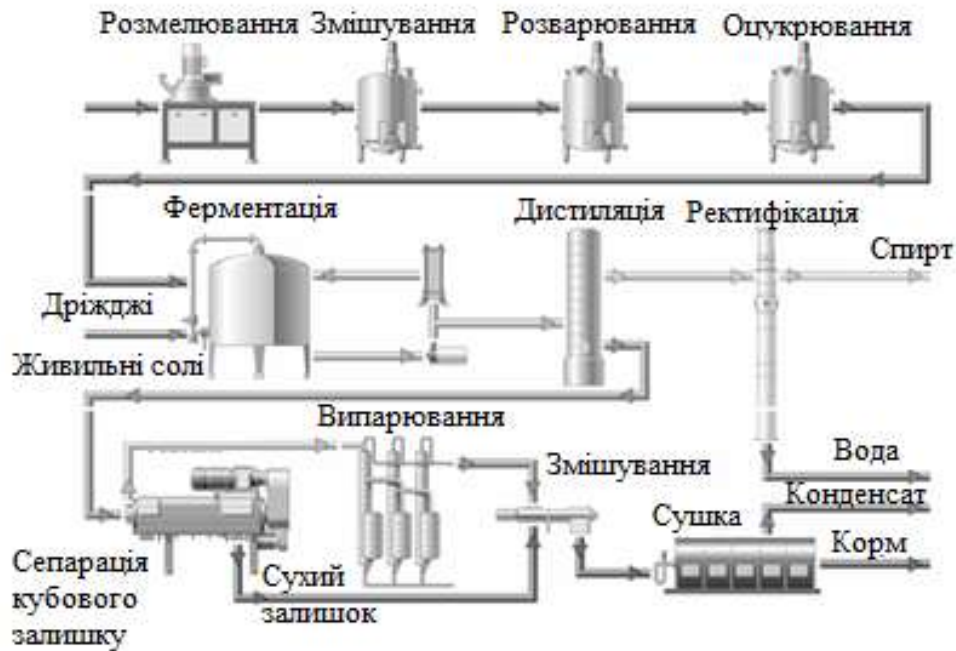


Рис 1.1 Схема «сухого» методу отримання біоетанолу

Історія технології «wet mill» почалась понад 150 років тому з виготовлення крохмалю для пралень. Широке використання нових розробок у галузі сепарації, дали змогу провести виділення важливих сопродуктів, а саме: клітковини, кукурудзяної олії, та глютену зерна. В один час з розвитком виробництва крохмалю розроблені нововведення дозволили виконати модернізацію спиртової галузі та вивести виробництво на новий технологічний рівень.

У світі існує кілька великих компаній, які комбінують виділення сопродуктів з отриманням спирту. Основним процесом технології «wet mill» є виділення крохмалю зерна, глютену, та клітковини у водному середовищі.

Перед початком цього процесу передують стадія очищення зерна з його замочуванням (рис.1.2). Даді зерно прямує на мокре дроблення для подальшого відділення зародка та клітковини. Розчин, який залишився після сепарації, містить у собі розчинений крохмаль і глютен, направляється на наступну стадію сепарації. На даному етапі відбувається екстракція глютену з розчину, який залишився з утворенням крохмалю та вологого глютену. Одержаний вологий крохмаль завдяки різним технологічним операціям перетворюється на сухий крохмаль чи етанол. Зародок зерна, виділений раніше, застосовується для рафінованої кукурудзяної олії. Клітковина та глютен є цінними кормовими добавками.

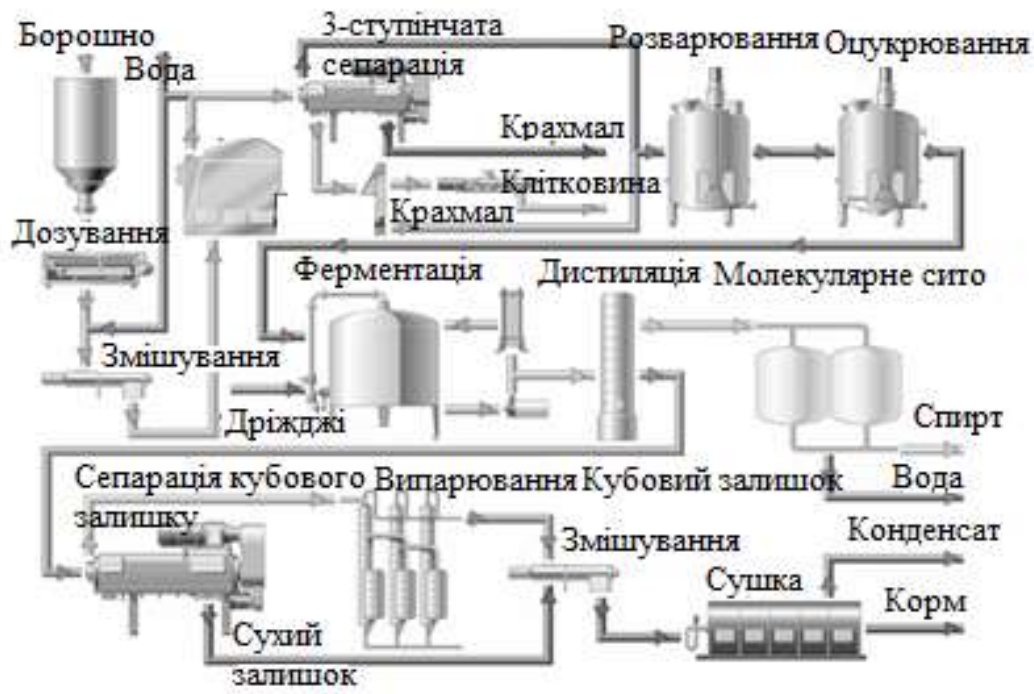


Рис 1.2 Схема “морого” методу отримання біоетанолу

Незалежно від технологічної схеми і виду крохмалевмісної сировини виготовлення біоетанолу включає в себе операції розварювання, оцукрювання, бродиння, та брагоперегонки.

Розварювання

Для того, щоб перетворити нерозчинний крохмаль у розчинний необхідно нагріти його до температури 120 °С. Однак така температура є недостатньою для руйнування структури клітини, яке може бути досягнуто лише нагріванням до 140 – 150 °С. За такої температури зазвичай і відбувається розварювання цілої (неподрібненої) сировини. Розварювання подрібненої сировини, клітинну структуру якої вже зруйновано, проводять за температури 120–126 °С. Процес розварювання проводиться в спеціальних апаратах за допомогою введення в них насиченої водяної пари надлишковим тиском (не менше 0,6 МПа) з його подальшою конденсацією.

Крохмаль завдяки високим температурам розріджується та дифундує через оболонку клітин, який можна виявити за забарвленням йоду.

Розварену природну сировину (картоплю, зерно) видувують із розварника. При цьому тиск у розварнику різко падає, а температура залишається майже такою самою; вода, яка знаходиться в клітинах сировини, частково перетворюється на пару, об'єм якої буде у 800 разів більшим за об'єм води. Через таке значне збільшенню обсягу, клітинах вибухають, та розварена сировина подрібнюється на однорідну кашу.

Крохмаль при розварюванні спершу клейстеризується, а вже далі перетворюється в рідкий рухомий розчинний крохмаль. Температура клейстеризації є різною для крохмалів різного походження, причому доречніше

казати не про певну температуру клейстеризації, а саме про температурний інтервал цього процесу. Так, температура клейстеризації пшеничного крохмалю лежить у межах 54-62°C, житнього 50–55°C, картопляного 59–64°C, та кукурудзяного 65–75 °C.

Оцукрювання

Складові частини розвареної сировини (крохмаль та білки) піддаються гідролізу під впливом культур цвілевих грибів, ферментів солоду чи ферментних препаратів. Основа процесу ферментативного гідролізу крохмалю полягає у розриві глюкозидних зв'язків амілопектину та амілози і приєднанні за місцем розриву молекули води. Так як під час гідролізу крохмалю утворюються цукри, цей процес прийнято називати оцукрюванням.

Ферменти зменшують енергію активації, у чому й полягає сутність їх каталітичні дії.

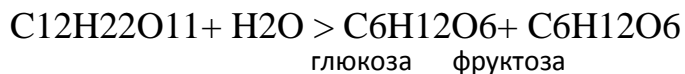
Реакцію амілази на крохмаль можна подати у вигляді такої схеми:



Процес ферментації (зброджування) цукру

До розчину цукру додають дріжджі й підвищують температуру до 25–30 °C. Фермент дріжджів перетворює сахарозу на глюкозу та фруктозу. Відбувається реакція:

інвертаза



Потім глюкоза та фруктоза під дією зимази (дріжджові ферменти спиртового бродіння) буде перетворюватись на етиловий спирт та вуглекислий газ.

зимаза



Весь процес бродіння природної сировини відбувається приблизно до 3 діб.

Перегонка (дистиляція)

Біоетанол, який отримують під час процесу бродіння, містить чималу кількість води. Це – «брага» із 10% вмістом алкоголю. Надлишкову воду видаляють фракційною перегонкою: температура кипіння етилового спирту 78,3 °С і тому він випаровується раніше за воду, після чого конденсується.

На виході з брагоректифікаційного апарату отримується спирт концентрацією трохи більше 96,0–96,2%. Через те, що етанол реагує з водою утворюючи азеотроп, отримати етиловий спирт у чистому вигляді неможливо. Для виготовлення сумішей з підвищеним (більше 10%) вмістом біоетанолу в моторному паливі треба використовувати зневоднений, тобто абсолютний спирт.

Існує кілька промислових методів повної дегідратації етанолу: вакуумна ректифікація, азеотропна ректифікація з агентами, що розділяються, та мембранне очищення. Зневоднення окисом кальцію не застосовується в широких масштабах.

Частіше за все застосовують метод азеотропної дистиляції з бензолом або циклогексаном. Завдяки цим методам цьому досягається міцність біоетанолу щонайменш 99,2 %. Під час процесу абсолютування втрачається приблизно 1% вихідної кількості спирту-сирцю. У виготовленні біоетанолу застосовується метод укороченої дистиляції у 2-х колонах ректифікації замість 5-ти. Саме тому в кінцевому абсолютованому продукті є метанол та сивушні олії, тобто після процесу зневоднення біоетанол стає непитним, технічним продуктом.

1.5. Способи абсолютизації біоетанолу

1.5.1. Азеотропний метод зневоднення біоетанолу

Класичним способом абсолютизації біоетанолу є азеотропний метод із застосуванням як поділяючого агента бензолу. Зневоднення етанолу за допомогою азеотропного агента було запропоновано Юнгом у 1901 р. Потрійна суміш «етанол – бензол – вода» утворює потрійний гетероазеотроп, який має найменшу температуру кипіння – 64,85 °С. При ректифікації водно-спиртової суміші в присутності бензолу він відбирається з дистиллятом і при отриманні абсолютованого спирту повинен нести всю воду, що є у вихідній суміші. Тому міцність водно-спиртового розчину, що надходить на абсолютування, має бути високою. Зазвичай використовують спирт ректифікований міцністю 95 мас. %. В результаті ректифікації в нижній частині колони виходить абсолютований етиловий спирт, а зверху потрійний азеотроп, що розшаровується. Згідно з принциповою схемою водноспиртова суміш надходить як живлення в дегідратаційну колону 1. На верхню тарілку цієї колони як підживлення подається бензол. Знизу колони приділяється абсолютований спирт. Пари зверху дегідратаційної колони, що мають склад потрійного азеотропу, конденсуються послідовно в дефлегматорі 2 і конденсаторі 3. Конденсат надходить послідовно в декантер-відстійник 4 і промивач 5, легкі (бензольні) фази рециркулюються в колону 1. Отриманий зверху спиртової колони укріплений спирт рециркулюється в дегідратаційну колону. До ректифікаційної колони надходив спиртректифікат міцністю 96-96,5 про. %. У колоні встановлено 63 тарілки. Бензол подається на 10 тарілку зверху. При встановленому режимі роботи в колоні ректифікації були виявлені три зони. У верхній зоні вміст етилового спирту змінюється не більше 68-74 мас. %. У середній зоні міститься бінарна суміш бензолу і спирту. Концентрація етилового спирту цих тарілках дуже висока (97-99,9 мас. %). На

нижніх тарілках цієї зони концентрується абсолютований спирт та відводиться з колони.

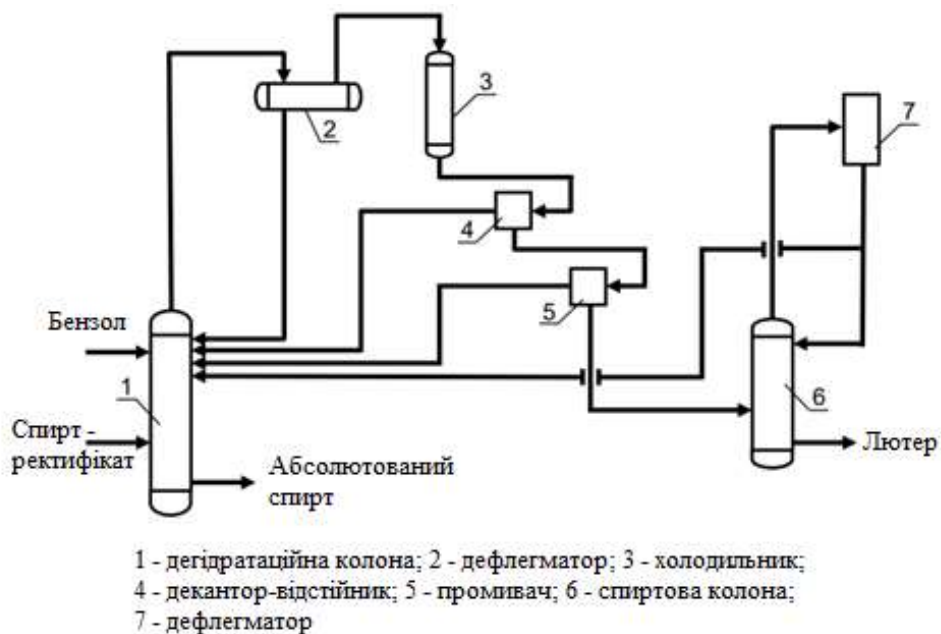


Рис. 1.3 Метод азеотропного зневоднення біоетанолу

1.5.2. Хімічний метод

З усіх можливих методів абсолютування спирту метод хімічного зневоднення за допомогою твердих водовіднімних засобів отримав застосування лише в лабораторних умовах. Зневоднення проводять прожареним оксидом кальцію, магнію, а також натрію та діетилфталату (або діетилоксалату). Процес зневоднення за допомогою прожареного оксиду кальцію проводять у колбі, оснащій зворотнім холодильником і захищеною хлоркальцієвою трубкою при кипінні 1л 95,6%-го спирту-ректифікату з 250 г прожареного оксиду кальцію протягом 6 год. Потім спирт відганяють з колби в приймач захищений від вологи повітря хлоркальцієвою трубкою. Першу порцію спирту у кількості 15-20 мл відкидають. На виході отримують 99,5% спирт.

1.5.3. Адсорбційний метод

Відомий мембранний спосіб зневоднення етанолу, заснований на різній проникності полімерних або керамічних мембран для парів води та етанолу. Проблеми з впровадженням цього способу пов'язані з великою вартістю обладнання та високими вимогами до чистоти спиртової пари (наявність домішок етанолу припустимо в обмеженій кількості).

Деякі науковці досліджували процеси зневоднення етилового спирту за допомогою природних адсорбентів – цеолітів українських родовищ. Ними встановлено, що такі цеоліти, як кліноптилоліт, морденіт, виявляють значні адсорбційні властивості та ефективно поглинають воду з парової фази водно-спиртових розчинів концентрацією 96,6%. Така висока концентрація вихідного для зневоднення водно спиртового розчину, в цілому, призводить до підвищення собівартості паливного етанолу.

Термоактивованим морденітом заповнювали два адсорбери, попередньо вакуумовані для видалення повітря за допомогою вакуум-насоса, для уникнення каталітичних процесів. Бражний дистилят концентрацією 55 %, що підлягає зневодненню, направляли у випарник. Отриману водно-спиртову пару подавали в перший адсорбер, у якому підтримували температуру 86 °С. Далі зневоднена водно-спиртова пара концентрацією 85 % направлялась в другий адсорбер з температурою 82 °С для остаточного зневоднення. Конденсат концентрацією 99,8% надходив до герметичної збірки на зберігання.

1.6. Цеоліти, їх властивості і застосування

1.6.1. Характеристика цеолітів

Цеоліти є унікальним класом сполук, особливості структури яких – основний фактор, що визначає їх властивості, при цьому важкий склад цеолітів визначає в них унікальне поєднання як властивостей іонообмінних адсорбентів, так і молекулярних сит. Завдяки цьому, даний тип сполук знайшов широке застосування в різних галузях промисловості: хімічній, будівельній, сільському господарстві, енергетиці, медицині, харчовій тощо.

Для початку сформулюємо, що таке цеоліти. Цеоліти відносяться до групи каркасних алюмосилікатів, у яких нескінченний алюмосилікатний каркас утворюється при поєднанні через загальні вершини тетраєдрів AlO_4 та SiO_4 . Вони мають чітку кристалічну структуру зі строгою повторюваністю елементів каркасу, пронизаного найтоншими порожнинами та каналами, які надають йому властивості молекулярного сита. Ці пустоти заповнені іонами лужних та лужно-земельних металів та молекулами води, що мають значну свободу руху, що й обумовлює у цеолітів розвинуті іонообмінні властивості, наділяє їх властивостями адсорбенту та донора, можливістю вбирати та віддавати вологу, пролонгувати дію речовин, котрими він насичений.

Загальна імперична формула цеоліту $Me_{2/n}O * Al_2O_3 * xSiO_2 * yH_2O$, де Me – катіон металу, n – його валентність.

Природні цеоліти доволі розповсюджені у природі, входять в групу мінералів-алюмосилікатів туфогенно-осадкового походження. Однак геологічні дослідження показали, що родовища цеолітів, які володіють гарними роздільними властивостями, є рідкістю та мають незначні розміри. Крім цього, в природних умовах цеоліти можуть бути забрудненими домішками інших металів, що ускладнює отримання однорідної по своїм властивостям кристалічної

речовини. Саме цим і пояснюється попит промисловостей у великих масштабах синтетичних цеолітів.

Не дивлячись на те, що на данному етапі у міжнародній цеолітній асоціації зараєстровано більше двохсот структурних видів цеолітів, не всі вони чітко підлягають під визначення цеолітів, існує різноманіття й досі відкриваємих цеолітів з невідомими нам структурами, наприклад SSZ-57. Слід звернути увагу і на той факт, що не всі вони знайшли своє застосування у промисловості, не дивлячись на високу перспективність використання даних матеріалів. Тільки біля 20-ти типів цеолітів широко застосовуються в різних промислових процесах у наш час. Ці реалії обумовлені наступними факторами: дорожняча процесу синтезу, нестабільність стадії гідротермальної кристалізації (жорстка залежність від умов проведення процесу), а також недостатньо великий економічний ефект від підвищення продуктивності технологічних процесів, котрий би виправдав заміну робочих матеріалів, які досі працюють, на цеоліти.

Серед цеолітів, у зв'язку з особливостями структури, можна виділити типи, що характеризуються одноканальністю (наприклад, цеоліти А, X, Y та ін.), но також й цеоліти, що мають різні типи порожнин та каналів (морденіт, SSZ-33 і т.д.). Наявність порожнин тільки одного типу призводить до обмеження використання цих зразків, що визвані розмірами вхідних вікон у канал. Але ці обмеження можна побороти, по-перше, використовуючи для синтезу цеолітів матеріали з шаровою структурою, при прожарці яких утворюються трьохвимірні кристалічні структури, та по-друге, використовуючи при синтезі органічні матеріали, що забезпечують розшарування зразків, тим самим обумовлюючи їх підвищену активність.

Пряме відношення між розміром та формою вхідного вікна цеоліту, а також між системою каналів та діаметрами молекул, що в них входять (так званий ефект молекулярного сита) тягне за собою їх широке розповсюдження в якості каталізаторів та адсорбентів.

Серед багатьох сучасних технологічних процесів, у котрих знайшли застосування цеоліти, найбільш розповсюдженими є:

- глибока очистка й осушування природного та попутного газу;
- використання в якості каталізатору при переробці нафти (каталітичний крекінг, гідрокрекінг);
- конверсія спиртів та вуглеводів;
- синтез органічних сполук (синтез високооктанових добавок до бензину; синтез ізопропілбензолу, напівпродуктів для отримання фенолу, ацетону та α -метилстиролу і т.д.; синтез етану й етилену з метана; нейтралізація шкідливих газів);
- осушування трансформаторних мастил на електростанціях;
- пом'якчення води в котельних установах;
- очищення рідких радіаційних відходів від радіонуклідів;
- осушування холодагентів;
- використання в якості реагента для виробництва миючих засобів тощо.

Слід відмітити, стосовно адсорбційних процесів широкого розповсюдження набули так звані низькомодульні цеоліти (мольне співвідношення $Si : Al \leq 2.8$). Основними представниками даного класу цеолітів є цеоліти типу: А, Х та Y, співвідношення в котрих $Si : Al \approx 1; 1,2; 2,4$ відповідно. У міжнародній класифікації їх прийнято позначати наступним чином: цеоліт типу А – LTA (Linde Type A), цеоліт типу Х – FAU (Zeolite X – Linde X), цеоліт типу Y – FAU (Zeolite Y – Linde Y). Використовують дані типи цеолітів у вигляді різних катіонозаміщених форм, при цьому розмір катіону, що входить в його склад, буде визначати розмір вхідного вікна, що і є основним фактором при виборі галузі використання цеоліту.

Основна галузь використання низькомодульних цеолітів – це глибоке осушування, очищення водних розчинів від катіонів металів, видалення сполук CO_2 з природного газу, газоподібних та рідких середовищ різноманітного складу,

наприклад низькомолекулярних бензинових фракцій. Цеоліти типу FAU також знаходять своє застосування у якості каталізаторів в різних органічних процесах, наприклад, цеоліт типу Y потрібен у процесах алкілювання бензолу з етиленом і трансалкілювання бензолу з діетилбензолом.

Основною задачею будь-якої хімічної технології, у тому числі й при виробництві цеолітів, є реалізація реакційної здатності реагуючих сполук у процесу отримання цільового продукту. Вибір способу такої реалізації доволі сильно визначає ефективність процесу (вихід цільового продукту, селективність, енерго- та капіталоємність, економічні характеристики і т.д.). До традиційних способів урегулювання реакційної здатності можна віднести підвищення температури, тиску, інтенсивне перемішування, механохімічну активацію та деякі інші.

Аналізуючи інформацію надану вище, можна стверджувати, що цеоліти – це міцний засіб, що дозволяє керувати різними процесами технології, а також пошук нових підходів до направленої синтезу низькомодульних цеолітів.

Однак перш ніж перейти до вирішення даної проблеми, необхідно не тільки детально розглянути існуючі методи синтезу, але й встановити основні закономірності формування структури низькомодульних цеолітів, у тому числі аспекти розуміння фундаментальних процесів агрегації кристалічних молекулярних сит, базуючись на вивченні термодинаміки та кінетики процесів синтезу, механізмів “зборки” цеоліту та взаємодії між компонентами.

1.6.2. Особливості будови цеолітів

Для того щоб зрозуміти фізико-хімічні властивості цеолітів, що обумовлюють їх широке розповсюдження відносно багатьох технологічних процесів, потрібен детальний аналіз хімії каркасної структури кристалів цих матеріалів.

Цеоліти побудовані з TO_4 , де T – тетраедричний атом (кремній або алюміній). Кожний атом кисню (O) з'єднаний із сусідніми тетраедричними атомами (T), у результаті чого відношення атомів O/T у структурі дорівнює 2. Кремній має заряд +4, а кисень заряд -2, що дає загальний заряд -4 для окремих SiO_4 груп. В структурованих чотирьохгранних каркасах кожний атом кисню є загальним для двох атомів кремнію, так що загальний заряд силікатного каркасу є нейтральним. Заміна T атомів іншими елементами дає різні заряди (наприклад, алюміній дає -1, а цинк -2). Ці заряди повинні бути збалансовані катіонами, як правило лужних металів (наприклад K^+ та Na^+), лужноземельних металів (наприклад, Ba^{2+} та Ca^{2+}), протонів (H^+) та їх комбінацій. Рис. 1.4 показує приклад цих зв'язків. Відношення кремнію до алюмінія не менше 1 (так як не існує двох атомів алюмінію, що зв'язані з одним атомом кисню), і ця компоновка є реалізацією правила Левенштайна про те, що положення ізольованих від'ємних зарядів ($Al^- - O - Si - Al^- - O - Si$) буде більш стабільним ніж сусіднє положення від'ємних зарядів ($Al^- - O - Al^- - O - Si - O - Si$).

Існує повне різноманіття варіантів класифікацій цеолітів, однак найбільш розповсюдженою є класифікація, основана на топології каркасу цеолітів з відомою структурою, запропонована Майером. Згідно їй, усі цеоліти розподілені на 7 груп, в кожену з яких входить структури з однаковим характером з'єднання тетраедрів $(Al, Si)O_4$ у структурні елементи. Розподілення Si – Al при цьому не береться до уваги. Первинні одиниці – це тетраедри SiO_4 та AlO_4 (рис. 1.4)

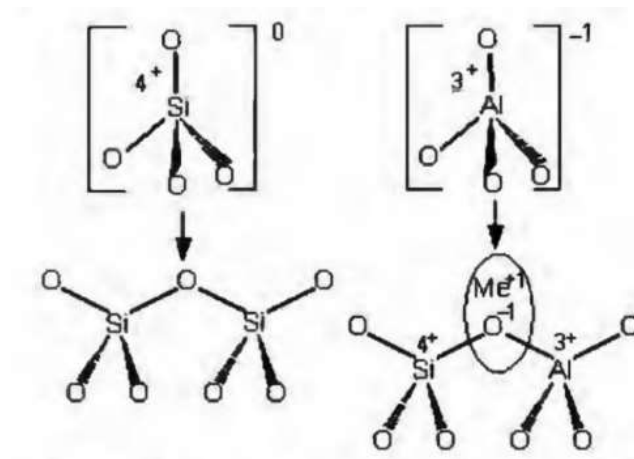


Рис. 1.4. Структура, заряд та зв'язки SiO_2 з SiO_2 ,

Вторинні структурні одиниці, запропоновані Майером (рис. 1.5) являють собою характерні конфігурації з тетраедрів. Прикладом двох найпростіших структурних елементів є кільця з 4 та 6 тетраедрів, характерні для багатьох каркасних алюмосилікатів. Тетраедрисні атоми знаходяться в місцях перетину ліній. Одиниця D4R є кубом і складається з шести 4-членних кілець (4^6); одиниця D6R складається з двох 6-членних та шести 4-членних кілець; одиниця $T_{10}O_{20}$ 4 – 4 – 1 складається з двох 5-членних та двох 4-членних кілець.

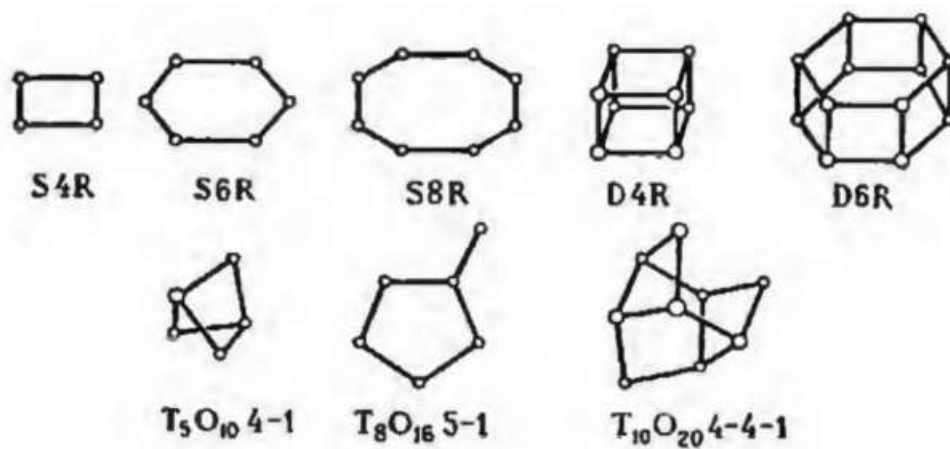


Рис. 1.5. Вторичні структурні одиниці в каркасах

Розглянемо більш детально, як же відбувається процес формування структури цеолітів з вторичних структурних одиниць. Нам відомі наступні способи з'єднання содалітових комірок – через прості 4-членні кільця S4R (рис. 1.6, в), подвійні 4-членні T4 (D4R) (рис. 1.7, а) та 6-членні T6 (D6R) кільця (рис. 1.7, в).

Наочними прикладами цеолітів, сформованих подібним способом, можуть служити цеоліти типу X та Y, якщо зв'язок проходить через подвійні 6-членні кільця і цеоліт типу A – у випадку з'єднання через подвійні 4-членні кільця. Основним мотивом їх вторичної структури можна вибрати усічений кубом октаедр – содалітову комірку або малу β -порожнину з внутрішнім діаметром 0.66 нм, що має 4- та 6-членні кільця з T-атомів. У вершинах багатогранника знаходяться 24 T-атома, а атоми кисню знаходяться між ними. Зв'язок кубооктаедрів є можливим через 4-членні призми (діаметр призми 0,23нм) з T-атомів та через 6-членні (0,36нм). У центрі призми знаходиться катіон. На рис 1.8 схематично зображений фрагмент цеоліту типу фожазит.

Зв'язок кубооктаедрів створює систему правильних великих α -порожнин діаметром 1,1 нм (цеоліти A) та 1,2 нм (X та Y), з'єднаних кільцями.

Такі кільця є як би вікнами, що відкривають доступ до об'єму, в котрому адсорбуються молекули. По аналогії з аморфними адсорбентами ототожнюються з порами. Розрізняють цеоліти, що характеризуються мікропорами малих (0,3 – 0,45 нм, А), середніх (0,55 нм, пентасили), великих (0,75 нм, фожазити, β – 0,64 * 0,76 нм) та екстравеликих (> 0.8 нм, морденіт) розмірів; крім цього, існують й мезопористі цеоліти, наприклад VPI-5 – 1.2 нм та MCM-41 – 1.2-1.5 нм.

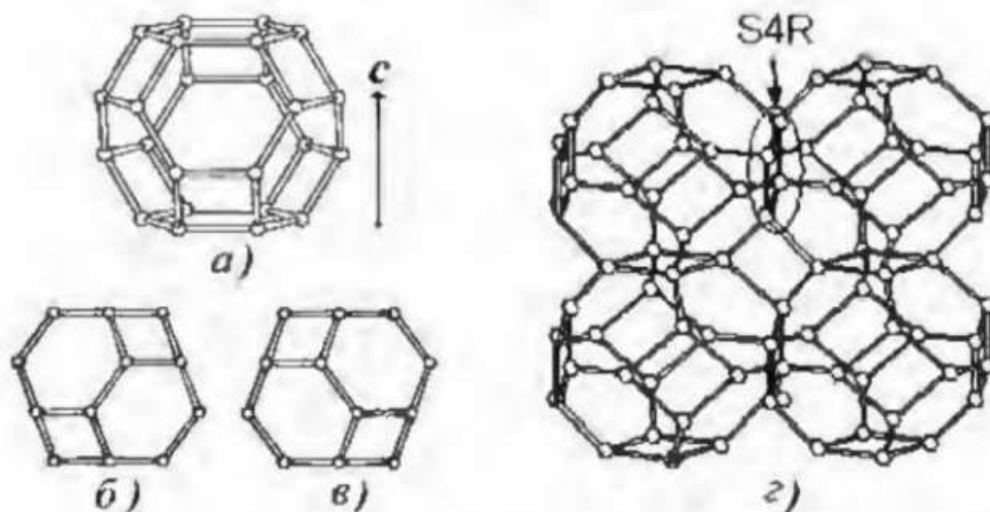


Рис. 1.6 Содалітова комірка (а): проекція вигляду, перпендикулярного осі с (б); вигляд, перпендикулярний осі с, після повороту на 30 град. по відношенню до проекції а (в); структура цеоліта, утворена содалітовими комірками, що з'єднані через S4R (содаліт) (г)

Приведені вище розміри можуть трохи відрізнятись у діапазоні одного структурного типу, так як вони залежать від відношення кремнія до алюмінія, типу катіонів, адсорбції різних молекул, в першу чергу, води. Так, для цеолітів КА діаметр кілець дорівнює 0,3 нм, NaA – 0.42 нм, а в CaA – 0.5 нм. При підвищенні температури Т – атоми можуть зміщатись від положення рівноваги на 0,01 – 0,02 нм.

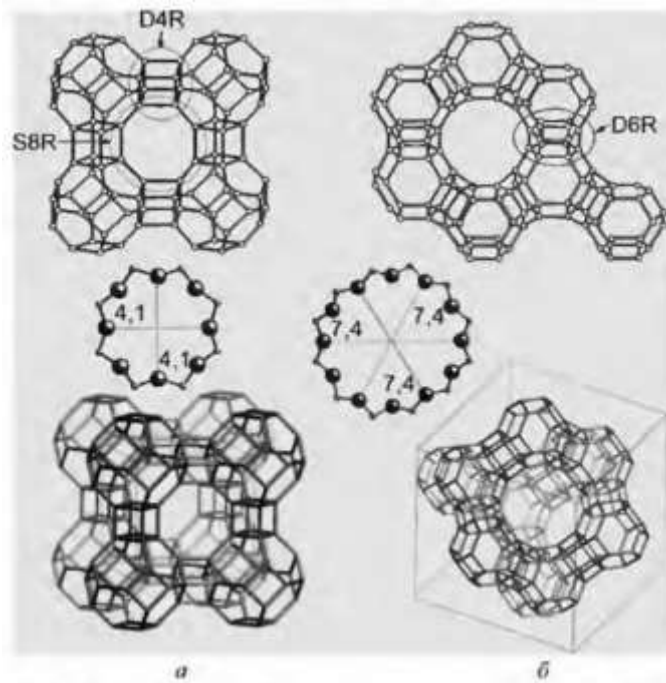


Рис. 1.7. Структура цеоліту, утворена содалітовими комірками: (а) з'єднаними через кільця – Т4 (D4R); (б) з'єднаними через кільця – Т6 (D6R)

У свою чергу, структура цеоліту А (рис. 1.7 А, 1.9) отримується, якщо в содалітових комірках, що знаходяться по краям елементарної комірки, замінити 4-членні кільця на куби (вторичні структурні одиниці D4R на рис. 1.5). При цьому содалітова порожнина в центрі елементарної комірки перетворюється в усічений кубооктаедр – багатогранник, що складається з 12-ти 4-члених, 8-ми 6-члених та шести 8-члених кілець. Усічені кубооктаедри утворюють систему порожнин, що з'єднуються по трьом напрямкам через 8-членні вікна.

Співвідношення кремнію до алюмінія у складі кристалічної структури в залежності від типу кристалічної ґратки та умов синтезу змінюється в доволі широкому інтервалі. В такому випадку можна отримати цеоліт типу пентасил (силікаліт), що містить в собі практично лише атоми кремнію. Але ждя алюмінію існують верхній рубіж. І в цьому випадку до цеолітів знову може бути застосоване правило Левенштейна: утворення фрагменту Al – O – Al є неможливим. Тому співвідношення Si/Al не може бути менше 1 (цеоліти А).

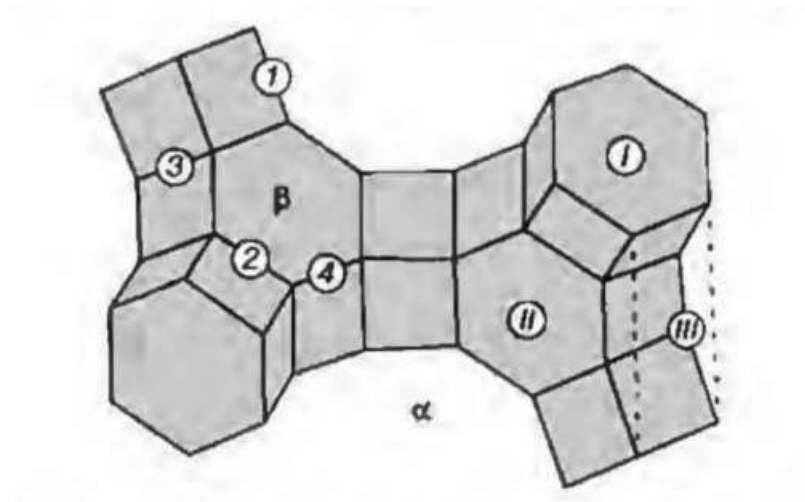


Рис. 1.8 Фрагмент структури цеоліту типу фожазит: I-III – місця локалізації катіонів; 1-4 – кристалографічні позиції атомів кисню; α – велика порожнина; β – мала порожнина

Елементарна комірка цеоліту А містить в собі два кубооктаедра. Склад псевдокомірки відповідає формулі $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$. У фожазитів комірка містить вісім кубооктаєдрів і її формула $Na_n(AlO_2)_n(SiO_2)_{192-n}$. Знаючи співвідношення кремнію до алюмінія, буде легко підрахувати число атомів кожного типу, що входять до складу елементарної ланки. Так для Y при $Si/Al = 2.25$ отримаємо $Na_{59}(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}$.

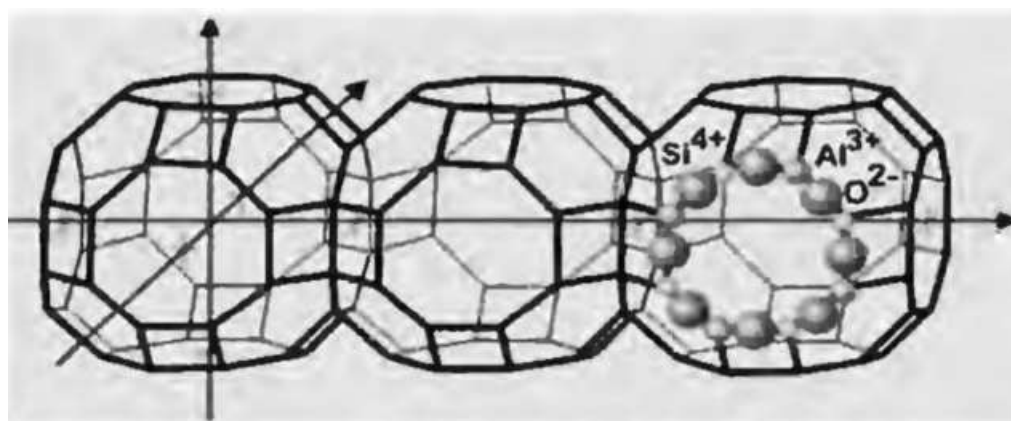


Рис. 1.9 Структура порожнини (α -комірки) цеоліту типу А

Таким чином, змінюючи умови синтезу і співвідношення Si/Al, можливо отримувати зразки з різними типами вторичних структур, що утворюють різноманітні просторові решітки, тим самим керовано впливати на їх властивості.

1.6.3. Природні цеоліти в Україні

Цеоліти в осадово-вулканогенних в українських породах мають найвищі концентрації (до 90 %) і тому створюють найбільший промисловий інтерес. Це є новим типом сировини, що інтенсивно видобувають у США, Японії, Угорщині та інших країнах останніми десятиліттями.

Природні цеоліти не поступаються штучним за багатьма параметрами, проте коштують набагато дешевше. Перш за все це стосується вулканогенно-осадового типу цеолітів. Вони генетично пов'язані з цеолітизацією пірокластичних утворень (вулканічного скла), а саме у лужному середовищі. До цього типу належать родовища Закарпаття (кліноптилоліту – Крайникове, Сокирниця, морденіту – Ліпча) та деякі в Криму. Механізм цеолітизації пірокластичного матеріалу ще не вивчений детально. Електронно-мікроскопічними дослідженнями доведено, що є три головні морфологічні модифікації цеолітів. Перша найпоширеніша – це тонкозернисті маси, в яких не вдається виявити кристали навіть за допомогою електронного мікроскопа, однак рентгенівський аналіз дає змогу точно визначити їхній цеолітовий склад.

Другу модифікацію добре розпізнають за допомогою високороздільних трансмісійних електронних мікроскопів. Її названо блоковою, оскільки кристали цеолітів розміром у частки мікрометрів утворюють блоки, в межах яких простежується чітка субпаралельна орієнтація. Третя модифікація – це добре утворені кристали розміром до кількох мікрометрів, які заповнюють пори у вулканічних туфах і не мають чіткої орієнтації.

1.7. Кліноптилоліт, його будова, властивості, застосування

Кліноптилоліт є одним з найпоширеніших природних цеолітів, широко розповсюджений у багатьох галузях і використовується через його іонообмінні та адсорбційні властивості. Завдяки його видатним та унікальним іоннообмінним властивостям у воді, він використовується у промисловості, медицині та екології, та в частості, для очищення від токсичних викидів з промислових стоків та відходів.

Хімічна формула: $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Кліноптилоліт вперше був описаний у 1890 р. Подальші дослідження дали змогу встановити рентгенівську схожість його каркасу з каркасом гейландиту. Ці мінерали відносяться до 7-ї групи (за Бреком) і мають вторинну структурну одиницю $T_{10}O_{20}$. Але існуюча думка про їх структурну ідентичність не дає пояснення великої різниці в їх іонообмінних властивостях.

Завдяки високому співвідношенню Si/Al у структурі кліноптилоліту, його кристалічний каркас є доволі термостійким (на повітрі до 700°C), а також стійким

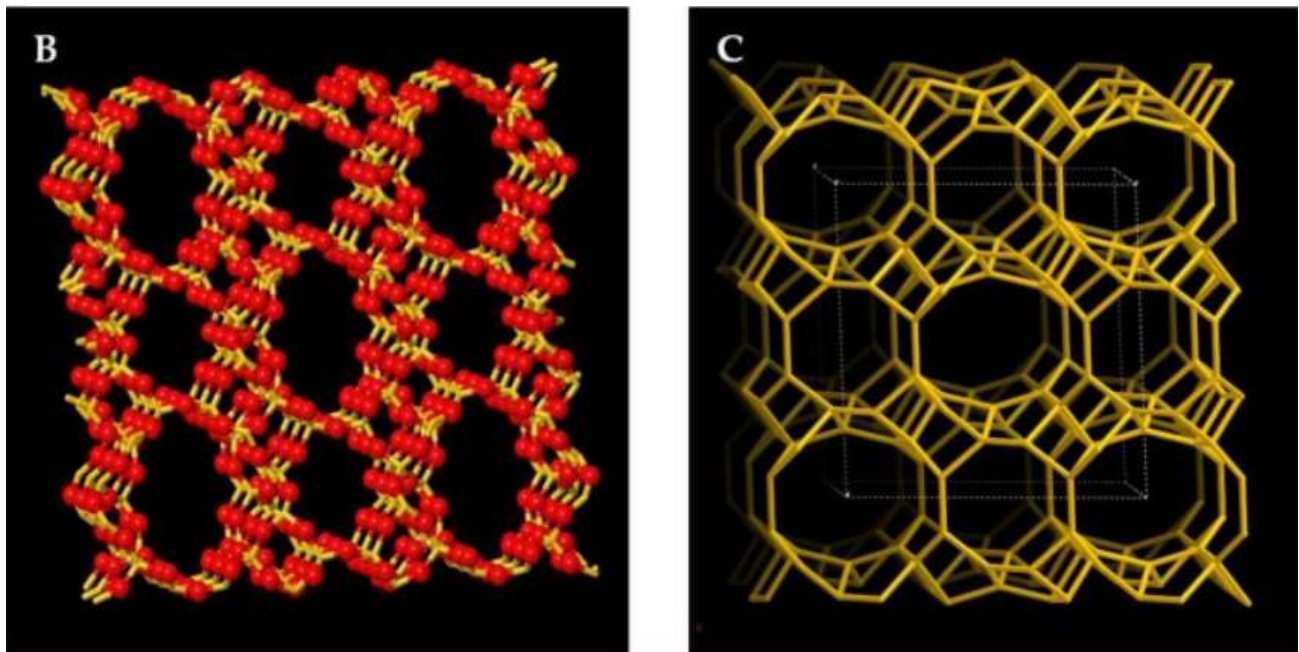
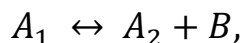


Рис. 1.10. В і С – структура кліноптилоліту

до агресивних речовин та іонізуючих випромінювань. Його внутрішньокристалічна структура характеризується наявністю доволі відкритих каналів, які утворюються десятима- та восьмичленними тетраедричними кільцями, що розташовані в 3-х напрямках: канали, які паралельні осі с, мають відносні розміри $0,705 * 0,425$ нм та $0,46 * 0,395$ нм відповідно. Восьмерні канали, які орієнтовані паралельно осі а та під кутом 50° до цієї осі, мають діаметри $0,54 * 0,39$ нм та $0,52 * 0,39$ нм. Існує три типи місць локалізації катіонів: один у перетину 8-членних кілець та два на стінках каналів. Молекули води у цих каналах координуються з обмінними катіонами.

Кліноптилоліт відносять до середньопористих цеолітів за обсягом вільного внутрішньокристалічного простору, його загальна пористість складає в середньому 30%, а питома поверхня досягає порядку 10^5 см²/г.

Вода, яка заповнює внутрішньокристалічний простір кліноптилоліту, володіє здатністю оборотно видалятися у великому діапазоні температур (від кімнатної до 650°C), при цьому не дегідратує (не руйнує його структури). Процес протікає за схемою:



де A_1 – цеоліт, що містить воду з масою m ; A_2 – цеоліт, який містить воду в кількості $(m - m_0)$, B – вода, що перейшла в газову фазу масою m_0 .

Цей процес характеризується невеликими значеннями теплових ефектів та енергією активації.

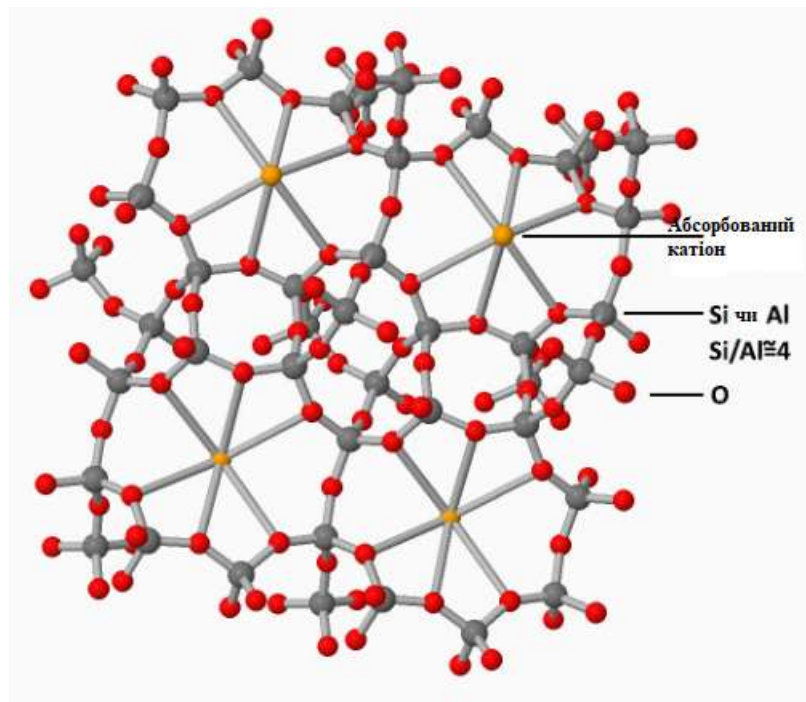


Рис. 1.11 Структура кліноптилоліту з абсорбованим катіоном

Основними властивостями кліноптилолітів є термічна стійкість, яка зростає з їх модулем. При нагріванні або вакуумному випаровуванні із структури кліноптилоліту виділяється вода. Крім високої термостійкості, кліноптилоліт характеризується також значною хімічною стійкістю до дії кислот. Питома щільність кліноптилолітів становить 2,02-2,25 г / см³, їх твердість коливається в межах 3,5-5,5 за шкалою Мооса.

Кліноптилоліти є двопористими матеріалами. Вони характеризуються первинною пористістю, яка є результатом кристалічної структури частинок, і вторинною пористістю, яка зумовлена різними домішками.

Вторинні пори відповідають за поглинання відносно великих частинок і відіграють важливу роль у багатьох сорбційних і каталітичних процесах. Після термічної та хімічної обробки кислотами збільшується пористість і місткість структури кліноптилолітів.

Природний кліноптилоліт є досить поширеним мінералом, який зустрічається переважно у вигляді вулканічних осадових порід. Такі геологічні родовища представляють великий комерційний інтерес, оскільки ці цеолітові туфи часто досить чисті і їх можна добувати за допомогою простих методів. Завдяки своїм іонообмінним, адсорбційним і каталітичним властивостям кліноптилоліт може ефективно використовуватися в різних галузях промисловості, сільського господарства та охорони навколишнього середовища. Його по праву називають «мінералом 21 століття». Сучасна та перспективна світова практика відводить важливу роль використанню природних цеолітів у захисті навколишнього середовища від різноманітних забруднень, пов'язаних з виробничою діяльністю людини, для яких цей мінерал стає надійним матеріалом для вирішення складних екологічних проблем. Можливість використання цеоліту кліноптилоліту у вітчизняній природоохоронній техніці зумовлена тим, що в Україні розташоване одне з найбільших в Європі родовищ корисних копалин потужністю кілька десятків метрів, розташоване на північ від села Шокирниця Хустського району. , в Закарпатській обл. Особливістю цього родовища є те, що вміст кліноптилоліту в родовищах досягає в середньому 75% і вище і не потребує подальшого збагачення та характеризується високою зносостійкістю, на відміну від китайських і японських цеолітів (66,7% і 5%). Фракція цеоліту коливається в межах 15-80%.

Застосування кліноптилоліту:

- нейтралізація кислотних ґрунтів;
- харчова добавка;
- виведення металів з біологічних об'єктів
- очистка стічних вод;
- стабілізація кислотності шлунку;
- очищення крові від токсинів.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкт дослідження

Як адсорбент використано природний цеоліт кліноптилоліт. Вихідні характеристики цеоліту наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 2.1. Вихідні характеристики кліноптилоліту.

Розмір пор, нм	0,3
Насипна густина, г/см ³	0,9
Діаметр гранул, мм	1,5
Статична ємність по парам води, г/г	0,1

2.2. Методи дослідження

Проведено дослідження контактним та перколяційним методами адсорбцію води на природному кліноптилолітовому цеоліті з азеотропу етанол-вода.

Досліджено адсорбційне сушіння етанолу контактним методом з рідкої фази та методом перколяції з рідкої та парової фаз. Усім методам дослідження передувала термічна активація цеоліту: висушений на повітрі зразок обпалювали в кожуховій печі при 400°C протягом 2 годин, а потім охолоджували в ексікаторі протягом півгодини. Адсорбційна ємність цеоліту розраховувалась за різницею концентрації етанолу до і після адсорбції. Вимірювання проводили за допомогою лабораторного ареометру.

2.2.1. Контактний метод

Адсорбцію з рідкої азеотропної етанол-водної суміші контактним методом досліджували при кімнатній температурі з періодичним перемішуванням.

Активовану пробу масою 9,14 г переливали в колбу з 70 мл азеотропної суміші етанолу та води (концентрація 96% мас.). Суміш спирту і цеоліту збовтують і залишають на 15 хвилин.

Вимірювання проводили кожні 15 хвилин протягом двох годин, після чого суміш струшували. Потім суміш залишають на 22 години, після чого проводять останнє вимірювання.

2.2.2. Перколяція з рідкої фази (рис. 2.1)

Активований (не повністю охолоджений) цеоліт швидко завантажували в колону 2, щоб запобігти адсорбції води з повітря. У воронку 3 невеликими порціями наливали 170 мл азеотропної суміші етанол-вода і регулювали витрату краном 4 (приблизно по одній краплі кожні дві секунди).

Після того, як у приймальну колбу налили 25 мл етанолу, його перелили в окрему ємність і виміряли його концентрацію.

2.2.3. Перколяція з парової фази (рис. 2.2)

Активований (не повністю охолоджений) цеоліт швидко завантажували в колонку (2) для запобігання адсорбції води з повітря. Температуру води, що циркулює в «сорочці» колони 2, підняли термостатом до 90 0С. 170 мл спирту, поміщеного в 1-у колбу, нагрівали нагрівачем 6-ї колби. Пари спирту разом з парами води пропускали через 2-у цеолітову колонку, нагріту гарячою водою. Водяна пара поглиналася

цеолітом, а спиртова пара конденсувалася в холодильнику 3 і надходила в резервуар 4. Після заповнення 4-ї колби для збору 25 мл етанолу, його переливали в окрему ємність і вимірювали його концентрацію.

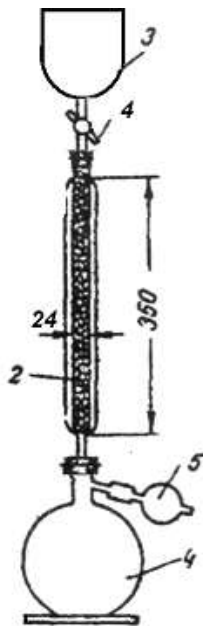


Рис. 2.1. Схема лабораторної установки для перколяції з рідкої фази.

1 – колба-приймач; 2- колонка з цеолітом; 3 – воронка; 4 – кран; 5 – трубка хлоркальцієва;

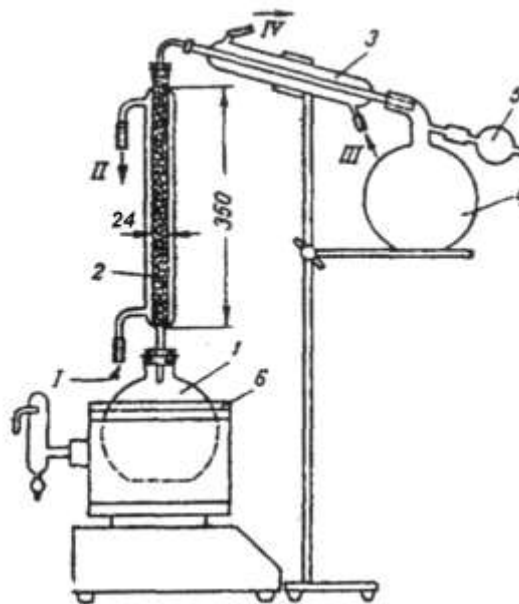


Рис. 2.2. Схема лабораторної установки для перколяції з парової фази.

1 – колба; 2- колонка з цеолітом; 3 – холодильник; 4 – колба-приймач; 5 – трубка хлоркальцієва; 6 – колбо нагрівач.

I – вхід гарячої води; II – вихід гарячої води; III – вхід холодної води; IV – вихід холодної води

Абсолютизований спирт і висушений цеоліт відрізняються високою гігроскопічністю, тому під час зберігання ємності необхідно ретельно закривати. Вимірювати об'єм і концентрацію абсолютного спирту необхідно дуже швидко, враховуючи високу гігроскопічність етилового спирту.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОСУШЕННЯ ЕТАНОЛУ В РІЗНИХ РЕЖИМАХ АДСОРБЦІЇ

Під час експерименту досліджували часову залежність адсорбції води з цеоліту при різних режимах процесу (рисунок 3.1). Показано, що при абсолютизації етанолу контактним методом протягом годин заповнюється до 80% адсорбційної ємності цеоліту, а далі процес відбувається дуже повільно, оскільки обмежений швидкістю дифузії цеоліту в порах. В режимі перколяції визначали статичну адсорбційну здатність кліноптилоліту до води в азеотропній етанол-водній суміші. Це 0,095 г/г, що близько до значення загальної адсорбційної здатності цеоліту на воді (табл. 3.1). Це можна пояснити тим, що в азеотропній суміші немає молекул, які могли б конкурувати з молекулами води. Вузькопористий цеоліт кліноптилоліт з розміром пор 0,3 нм має високу спорідненість до малих молекул води (0,28 нм), не поглинає етанол (0,47 нм), але дифузія в каналах гальмується через стеричні обмеження.

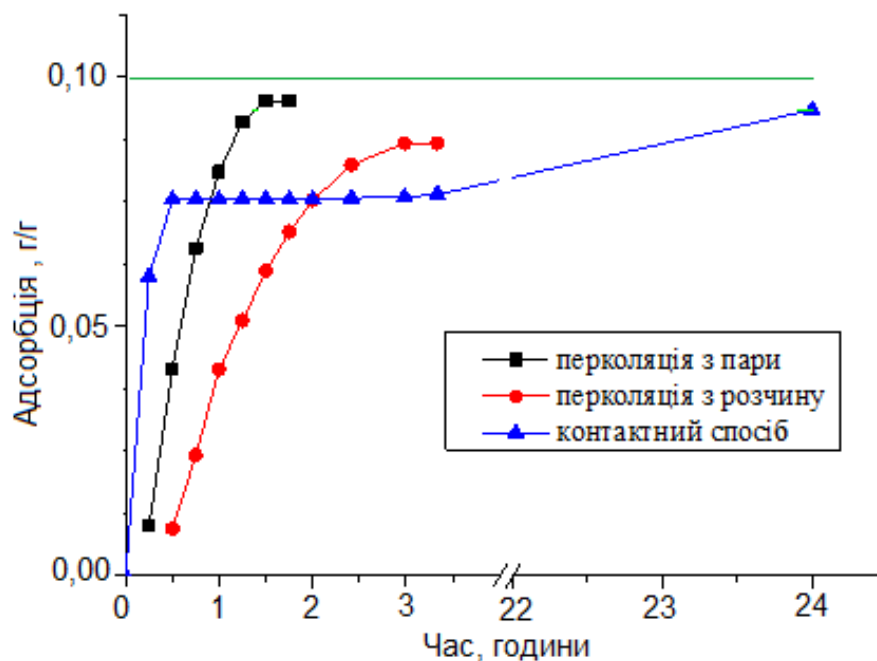


Рис. 3.1. Залежність адсорбції води на цеоліті від часу при різних режимах процесу

При перколяційному режимі процес протікає значно ефективніше, ніж при контактному, а процес адсорбції з парової фази відбувається вдвічі швидше, ніж у розчині.

Аналіз залежності концентрації етанолу від поглиненої цеолітом води дозволив визначити величину динамічної адсорбційної здатності цеоліту кліноптилоліту для процесу перколяції в рідині (рис. 3.3) і парі (рис. 3.2), що відповідає початку «проскоку» адсорбенту. Результати представлені на діаграмі (рисунок 3.4).

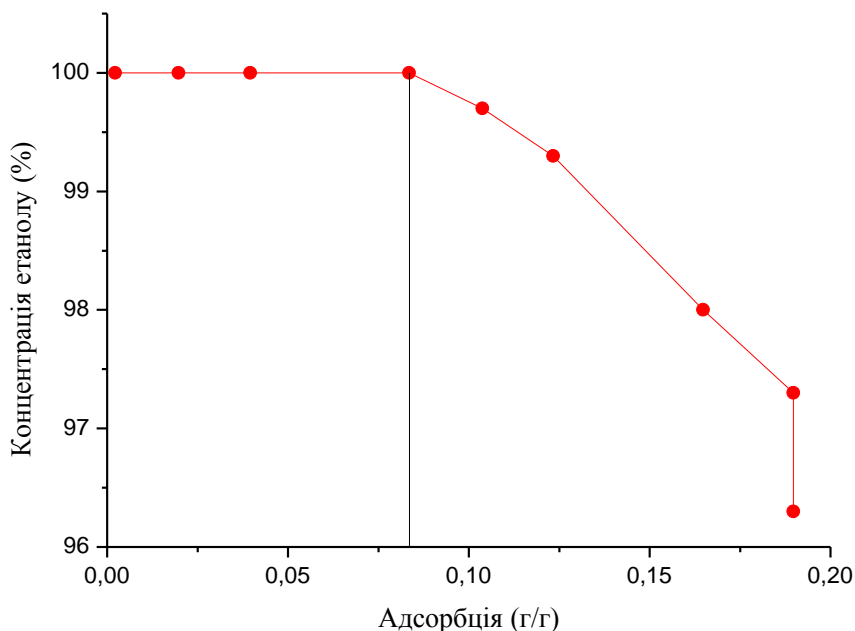


Рис. 3.2. Залежність концентрації етанолу на виході з адсорберу від поглиненої кліноптилолітом води для процесу перколяції в паровій фазі

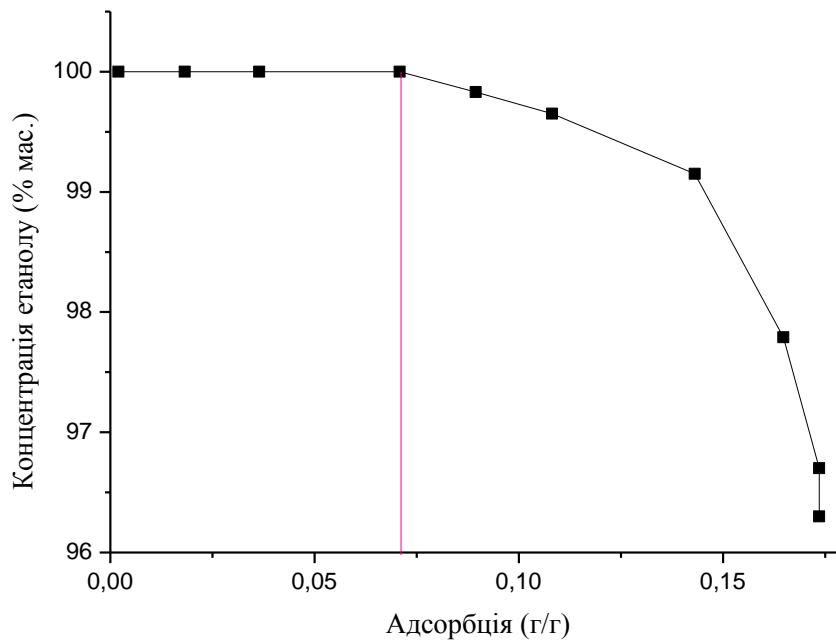


Рис. 3.3. Залежність концентрації етанолу на виході з адсорберу від поглиненої кліноптилолітом води для процесу перколяції в рідкій фазі

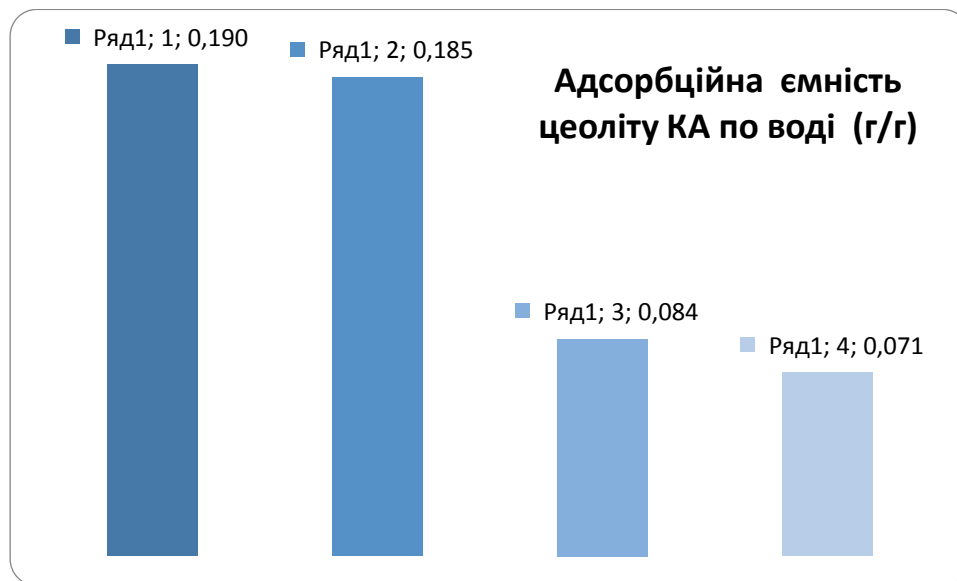


Рис. 3.4. Адсорбційна ємність кліноптилоліту по воді (г/г). Статична: 1 - в паровій фазі H₂O; 2 - в рідкій азеотропній суміші етанол-вода. Динамічна в азеотропній суміші етанол-вода: 3 - в паровій фазі; 4 - в рідкій фазі

Таким чином, на основі проведених досліджень визначено параметри процесу адсорбції, які необхідні для розрахунку адсорбційного обладнання.

Контактним методом проведено порівняльне дослідження водоадсорбції кліноптилоліту та синтетичного цеоліту КА з азеотропної суміші (рисунок 3.5).

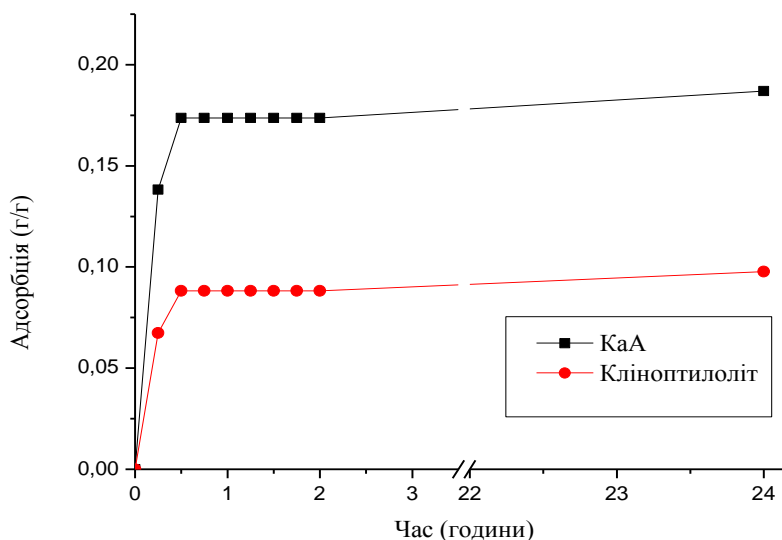


Рис. 3.5. Адсорбція води з азеотропної суміші етанол-вода на синтетичному цеоліті КА і природному кліноптилоліті

Синтетичний цеоліт КА традиційно використовується в промисловості для абсолютизації етанолу. Його адсорбційна здатність значно вища, ніж у природного цеоліту, але природний цеоліт – кліноптилоліт – показав високу селективність до води. Це дозволяє використовувати його для осушення етанолу з рідкої фази, враховуючи низьку вартість природного кліноптилоліту порівняно з синтетичним цеолітом КА.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

4.1. Вплив біоетанолу на навколишнє середовище

Сьогодні виробництво біоетанолу є найбільш динамічно досліджуваною галуззю біопаливної промисловості. Це становить 85% світового виробництва біопалива. Найбільшими країнами-виробниками біоетанолу є США і Бразилія, на них припадає 89% світового виробництва.

Біоетанол абсолютно нейтральний як джерело парникових газів. Це означає, що цей вид палива є більш екологічним, ніж нафта. Етанол має ще одну перевагу: позитивний енергетичний баланс. Його значення коливається від 1,24 до 8 при використанні різних видів сировини. Іншими словами, при спалюванні етанолу виділяється набагато більше енергії, ніж під час його виробництва. За цим параметром паливо з натуральної сировини вище конкурентів. Аналізуючи витрати на розвідку, видобуток, транспортування та переробку нафти, можна зробити висновок, що паливний баланс нафтопродуктів значно менше одиниці.

Способи отримання етанолу:

- гідратація етилену (синтетичного етанолу) (застаріла технологія);
- зброджування харчової сировини (цукор, зерно, картопля, буряк) (етанол харчовий);
- гідроліз відновлюваної рослинної сировини (відходи сільськогосподарського виробництва, відходи деревообробки) (біоетанол).

Біопаливо є однією з найважливіших альтернатив серед обговорюваних у даний момент варіантів зниження викидів парникових газів; але у багатьох випадках більш рентабельним можливо підвищення енергоефективності, проведення природоохоронних заходів, а також збільшення обсягів уловлювання вуглецю за рахунок відновлення лісових масивів, зміни сільськогосподарської практики або використання інших форм поновлюваної енергії.

Біопаливо є однією з найважливіших альтернатив для скорочення викидів парникових газів, які зараз обговорюються; але в багатьох випадках може бути більш економічно ефективним підвищення енергоефективності, впровадження заходів з охорони навколишнього середовища та збільшення обсягу поглинання вуглецю за рахунок відновлення лісових площ, зміни сільськогосподарської практики або використання інших форм відновлювальної енергії.

Хоча розширення виробництва біопалива, ймовірно, відіграватиме значну роль у задоволенні зростаючого попиту на біопаливо в найближчі роки, це вимагатиме інтенсифікації землекористування за допомогою передових технологій і методів управління, без яких неможливо забезпечити тривалий термін стійкості виробництва.

Для забезпечення економічної життєздатності окремих рослин, які нині використовуються як сировина для виробництва рідкого біопалива, необхідно вносити якісний ґрунт, значні кількості добрив і засобів захисту рослин, здійснювати зрошення. Ступінь ресурсної конкуренції між енергетичними культурами з одного боку та продовольчими та кормовими культурами з іншого залежить, серед іншого, від збільшення врожайності, кормової продуктивності та технологій переробки біопалива.

Ця конкуренція може бути зменшена підвищенням продуктивності за рахунок використання нового покоління технологій на основі лігноцелюлозної сировини.

У багатьох випадках дефіцит води, а не землі, може виявитися головним обмежуючим фактором у виробництві сировини для біопалива. Близько 70 відсотків прісної води у світі використовується для потреб сільського господарства. В результаті зростання конкуренції з побутовим і промисловим використанням у багатьох країнах дефіцит води для сільського господарства зростає. Крім того, тиск на і без того обмежені ресурси продовжуватиме зростати через очікувані наслідки зміни клімату, такі як зменшення кількості опадів і

стоку в деяких основних видобувних регіонах (включаючи Близький Схід, Північну Африку та Південну Азію).

Зараз близько 100 км^3 (або 1 відсоток) усїєї води, яку поглинають рослини, використовується для виробництва біопалива в усьому світі, а близько 44 км^3 (або 2 відсотки) усїєї води використовується для зрошення. Багато культур, які зараз використовуються для виробництва біопалива, такі як цукрова тростина, олійна пальма та кукурудза, потребують відносно великої кількості води для досягнення промислових масштабів, тому ці культури краще підходять для тропічних зон із великою кількістю опадів або місць, де можливе штучне зрошення.

Незважаючи на те, що потенціал для розширення зрошуваних площ у деяких районах може здаватися високим через наявні водні та земельні ресурси, фактичне зростання виробництва біопалива в умовах зрошення на існуючих або нових зрошуваних територіях обмежене подачею води та вимогами існуючої інфраструктури. системи землекористування, які не обов'язково відповідають системам промислового виробництва. Подібним чином розширення може бути обмежене вищими граничними витратами, пов'язаними зі зберіганням води (найбільш економічні території вже використовуються) та придбанням землі. Виробництво біопалива може позитивно вплинути на природне та сільськогосподарське біорізноманіття, наприклад, шляхом відновлення деградованих земель, але воно матиме переважно негативні наслідки, наприклад, у випадках, коли природні ландшафти відводяться для вирощування енергетичних культур або коли болота осушуються. Загалом, розширення сільськогосподарських угідь загрожує природному біорізноманіттю через втрату середовища проживання, тоді як сільськогосподарське біорізноманіття може постраждати від широкомасштабного переходу до монокультурного вирощування, яке передбачає використання вузького генетичного пулу, що

призводить до зменшення використання сільськогосподарських угідь. Традиційні сорти.

Першим шляхом до втрати біорізноманіття є втрата середовища існування через повторне використання земель, таких як ліси або луки для вирощування енергетичних культур. Як зазначається в матеріалах CBD, багато сучасних біоенергетичних установок найкраще підходять для тропіків. Це збільшує економічні стимули в країнах, де є сприятливий потенціал для виробництва біопалива, для перетворення природних екосистем на плантації для виробництва сировини для біопалива (наприклад, олійної пальми), що призводить до зменшення природного біорізноманіття в таких районах.

Незважаючи на те, що плантації олійної пальми не вимагають великої кількості добрив і пестицидів, їх розширення призводить до зменшення площі тропічних лісів. У звітах учасників окремих країн зазначається, що втрата середовища проживання відбувається в результаті передачі землі для виробництва біопаливної сировини, але результати даних і аналізу, необхідних для опитування щодо масштабів і наслідки скорочення досі відсутні.

Другим основним шляхом є скорочення сільськогосподарського біорізноманіття, викликане інтенсифікацією польового виробництва, що проявляється в генетичній однорідності рослин. Більшість біопаливних плантацій використовуються для вирощування одного виду культур. Це також викликає занепокоєння щодо низького генетичного різноманіття трав, які використовуються як сировина, таких як цукрова тростина; це підвищує сприйнятливість цих рослин до нових шкідників і хвороб. Навпаки, така рослина, як ятрофа, характеризується надзвичайно високим ступенем генетичного різноманіття, більшість з якого не було вдосконалено, створюючи широкий спектр генетичних ознак, що знижує комерційну цінність цієї рослини.

Позитивний вплив на біорізноманіття спостерігався в деградованих або маргінальних районах, де були висаджені нові комбінації багаторічних видів для

відновлення функцій екосистеми та збільшення біорізноманіття. Експериментальні дані з експериментальних ділянок на деградованих або занедбаних землях показують, що недорогі дернини, що характеризуються широким спектром комбінацій, забезпечують цілий ряд екосистемних послуг, включаючи забезпечення середовища проживання дикої природи та рослин, фільтрацію води та поглинання вуглецю високий чистий приріст енергії (кількість енергії, що вивільняється під час згоряння), здатність значно скорочувати викиди парникових газів і нижче забруднення сільськогосподарським виробництвом етанолу та соєвого біодизеля порівняно з кукурудзою; підвищення їх ефективності в міру збільшення кількості видів. Крім того, автори дослідження також виявили, що просо може давати високі врожаї на родючих ґрунтах, особливо при застосуванні добрив і пестицидів, але його врожаї на бідних ґрунтах значно нижчі, ніж у різних місцевих багаторічних рослин.

4.2. Переваги та недоліки біоетанолу над іншими видами палив

Переваги біоетанолу в порівнянні з нафтою:

- біоетанол є екологічно чистим продуктом, який не забруднює навколишнє середовище та не забруднює навколишнє середовище при спалюванні (тобто є виняток щодо парникового ефекту);
- нафта є вичерпним ресурсом, а біоетанол – дифузним;
- виробництво біоетанолу є безвідходним;
- рослинне паливо може замінити шкідливі для навколишнього середовища добавки в бензині, тоді як одна частина етанолу додається до бензину, щоб заощадити три частини нафти.

Недоліки:

1. Його використання може спричинити дефіцит продовольства через вигідну ціну на біоетанол, деякі фермери можуть пожертвувати продовольчими культурами для виробництва біопалива;
2. Будівництво лабораторії біопалива є досить дорогим процесом;
3. Виробництво біоетанолу вимагає глибоких технічних знань для ефективного виробництва та уникнення надмірних викидів;
4. 1 літр біоетанолу містить на 37% менше енергії, ніж 1 літр бензину;
5. Низький попит на паливо з покращеними характеристиками, що пов'язано з небажанням українського автомобілебудування його використовувати.

Висновки до розділу

Рівень шкідливих речовин у вихлопних газах модифікованого двигуна-генератора при використанні біоетанольної паливної суміші нижчий порівняно зі звичайною паливною сумішшю: CO на 89,6%; CH з 83,5%. Однак викиди NO_x на 67,6% вищі порівняно зі звичайною паливною сумішшю, і це питання потребує подальшого вивчення.

У разі експлуатації двотактного двигуна внутрішнього згорання на паливній суміші біоетанолу необхідна реконструкція карбюратора та подальше регулювання системи запалювання з метою досягнення найменшої витрати палива, запобігання викиду масла з паливної суміші та покращити захист навколишнього середовища. продуктивність.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1. Вступ

У розділі “Охорона праці” освітлюються можливі небезпеки та методи для їх запобігання під час праці в лабораторному приміщенні де виконувалась дипломна робота. Дану роботу виконував фахівець (лаборант) працюючи з токсичними речовинами. Ця робота була виконана у лабораторії 12 корпусу НАУ, на першому поверсі в кабінеті 12.118.

5.2. Аналіз умов праці

5.2.1. Організація робочого місця

Загальна площа лабораторії складає 70м^2 , заміри – $l_1 = 10\text{м}$; $l_2 = 7\text{м}$; $h = 3\text{м}$. Для роботи колективу з 4 осіб, мінімальною площею може бути 60м^2 , що відповідає вимогам. У лабораторії є робочі столи, довжина полиць яких 1,8-2,7м у розрахунку на кожного працівника. Проходи між обладнанням лабораторії повинні мати ширину не меншу ніж 1,7м. Інструкції з охорони праці знаходяться на видних місцях біля всіх робочих позицій.

5.2.2. Перелік шкідливих чи небезпечних чинників

- освітлення в приміщенні;
- повітря робочої зони;
- виробничий шум;
- можливість враження електричним струмом;
- підвищена пожежна безпека.

5.2.3. Аналіз шкідливих та небезпечних чинників

5.2.3.1. Освітлення лабораторії

У даній науковій лабораторії є:

1. Природне освітлення – бічні світлові (вікна) прорізи у стінах;
2. Штучне електричне освітлення – комбіноване освітлення, яке створює достатній рівень освітлення робочих поверхонь. Місцеве освітлення є стаціонарним. Штучне електричне освітлення забезпечує нормовану освітленість робочих місць. Також встановлено аварійне освітлення, що надає до 5% робочого освітлення.

Причиною недостатньої освітленості робочої зони може бути широкий діапазон зміни природного світла, некоректно підібрані засоби штучного освітлення та їх розташування, неправильне застосування відбитого світла. Цей фактор викликає втоми очей, погіршення працездатності, та може створити патологічне погіршення зору людини. Освітленість робочої поверхні у лабораторії складає 330 лк.

Нестача природного світла, причиною якої можуть виступати наступні джерела: площа і орієнтація вікон, чистота скла вікон, пофарбування стін та підлоги приміщення. Природне освітлення несе дуже важливе фізіолого-гігієнічне значення для працюючих. Крім того, природне освітлення має й психологічний вплив, створюючи для робітників відчуття зв'язку з оточенням. Коефіцієнт природного освітлення в лабораторному приміщенні становить 26%.

5.2.3.2. Шкідливі речовини у повітрі лабораторії

Гранично допустимою концентрацією (ГДК) шкідливих речовин у повітрі робочої зони вважається концентрація за весь час робочої зміни (8 годин на день, без урахування вихідних) або іншої тривалості (але не більше 40 годин на тиждень) за весь стаж роботи не зможе спричинити професійні захворювання чи розлади здоров'я, які визначаються сучасними методами як у процесі праці, так і у віддаленому житті нинішніх і майбутніх поколінь.

За ГДК у повітрі робочої зони шкідливі речовини класифікують на чотири класи небезпеки (ГОСТ 12.1.007-76):

1. надзвичайно небезпечні, ГДК $< 0,1$ мг/м³
(свинець, ртуть, озон).
2. надзвичайно небезпечні речовини, ГДК $0,1 \dots 1,0$ мг/м³
кислоти та розчини солі, хлору, фенолу, їдких лугів).
3. помірно небезпечні, ГДК $1,1 \dots 10,0$ мг/м³
(ксилол, метиловий спирт).
4. малошкідливі, ГДК $> 10,0$ мг/м³
(бензин, гас, ацетон).

Те повітря, яке потрапляє у приміщення, повинно мати концентрацію $< 0,3$ ГДК шкідливих сполук.

Речовини викиди яких є можливими в лабораторії та їх ГДК приведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1.

Значення ГДК та класу небезпеки речовин

№ п/п	Найменування речовини	Значення ГДК, мг/м ³	Клас небезпеки
1	Хлорид кальцію	2	III
2	Бензол	15	III
3	Кислота оцтова	5	II

5.2.3.3. Виробничий шум

За санітарними нормами допустимий рівень шуму на постійних робочих місцях у виробничих приміщеннях і на території підприємства становить 80 дБ.

Вплив шуму на організм людини часто збільшується іншими виробничими факторами: вібрацією, ультразвуком та інфразвуком, мікрокліматом, токсичними речовинами, радіацією і т.д. На сучасному виробництві шум часто викликає зниження працездатності, підвищення рівня загальної та професійної захворюваності, частоти виробничого травматизму.

Знизити рівень шуму на робочому місці можливо завдяки:

- зниження рівня шуму в джерелі шляхом використання раціональних конструкцій, нових матеріалів і технологічних прийомів;
- проведення звукоізоляційних робіт на обладнанні з глушниками, резонаторами, кришками, захисними конструкціями, стінами, стелею, підлогою тощо. зі своїм оздобленням;
- застосування засобів індивідуального захисту.

5.2.3.4. Небезпека ураження електричним струмом

Величина напруги, під яку може потрапити людина, настільки впливає на силу ураження електричним струмом, що зі збільшенням напруги, прикладеної до тіла, опір тіла людини зменшується. Останній призводить до збільшення струму в електричній мережі, що проходить через тіло людини і, як в наслідок, до посилення тяжкості ушкодження.

Фактори, що впливають на тяжкість ураження електричним струмом, можна розділити на три групи: електричні, неелектричні та промислові фактори навколишнього середовища. Основними факторами електричної природи є величина струму, що проходить через людину, напруга, під яку він потрапляє, і опір його тіла, вид і частота струму. Величина струму, яка проходить через тіло людини безпосередньо і найбільше впливає на силу ураження електричним струмом. За характером впливу на організм виділяють:

— пальпований струм — викликає відчутне подразнення при проходженні через тіло;

— невідпускаючий струм — проходження через тіло викликає непереборні судомні скорочення м'язів руки, в якій затиснутий провідник;

— фібриляційний струм — проходить через організм і викликає фібриляцію серця.

Лабораторія в котрій проводився експеримент для дипломної роботи належить до приміщень із підвищеною небезпекою так як він має один з п'яти факторів, що створюють небезпеку ураження струмом, а саме бетонна підлога, що проводить струм.

5.3. Розробка заходів з охорони праці

5.3.1. Методи нормалізації повітря робочої зони

Нормалізація параметрів мікроклімату відбувається за допомогою заходів і засобів колективного захисту, що включають в себе будівельно-планувальні, санітарно-гігієнічні, організаційно-технологічні, технічні та інші аспекти.

Працівники використовують засоби індивідуального захисту для запобігання перегріву та переохолодження.

Основні заходи і засоби нормалізації параметрів мікроклімату, що застосовуються на виробництві:

- раціональна вентиляція, опалення та кондиціонування повітря. Це найпоширеніші методи нормалізації мікроклімату у виробничих приміщеннях. У занадто великих і легких виробничих будівлях забезпечити нормальний тепловий режим у холодний період року дуже важко і економічно недоцільно. Найбільш раціональним варіантом у цьому випадку є використання променевого опалення постійних робочих місць та окремих відділень. Захист від протягів досягається

щільним зачиненням вікон, дверей та інших прорізів, встановленням на дверях і воротах повітряних і повітряно-теплових завіс;

- використання теплоізоляційного обладнання та захисних екранів. Як теплоізоляційний матеріал широко застосовується: мінеральна вата, азбест, скловолокно, пінопласт тощо. Під час виробництва захисні парасолі також використовують для захисту робочих місць від теплового випромінювання. По принципу дії теплозахисні екрани діляться на: тепловідбивні, теплопоглинаючі, тепловиділяючі, комбіновані;

- розробка технологічних процесів і обладнання. Впровадження нових технологій і обладнання, які не пов'язані з потребою в роботі, в умовах інтенсивного опалення дозволяють знизити тепловиділення у виробничих приміщеннях. Наприклад, зміна методу обробки гарячого металу на холодний, полум'яного нагріву на індукційний, шахтних печей на тунельний тощо;

5.3.2. Захист працівників від ураження електричним струмом

Електробезпека - система організаційних і технічних вимог, яка забезпечує захист людей від шкідливої дії електричного струму, електричної дуги, електромагнітного поля та статичної електрики.

Основними заходами захисту від ураження електричним струмом є:

- забезпечення недоступності струмоведучих частин внаслідок випадкового дотику;
- використання електроенергії з безпечними значеннями напруги;
- усунення ризику ураження людей електричним струмом у разі виникнення напруги на конструкціях електрообладнання;
- використання засобів індивідуального захисту від ураження електричним струмом.

Захисне заземлення або занулення застосовують для захисту людей від ураження електричним струмом внаслідок пошкодження ізоляції та передачі напруги на струмоведучі частини машин, механізмів і інструментів.

Захисне заземлення - це навмисне електричне з'єднання із землею або металевими частинами під відповідною напругою.

Заземлення здійснюється природними, штучними або змішаними заземлювачами.

Занулення - це навмисне електричне з'єднання металевих, що знаходяться під напругою, струмонепровідних частин (корпуси електрообладнання, кабельні конструкції, сталеві труби тощо) з нульовим захисним провідником.

Заземлення і занулення забезпечують роботу захисних пристроїв, швидке автоматичне відключення пошкодженої установки від мережі.

Захисне заземлення і занулення здійснюються з наступною метою: забезпечення нормальної роботи обладнання; забезпечення безпеки людей при порушенні ізоляції струмоведучих частин мережі; захист електрообладнання від перенапруги; захист людей від статичної електрики.

5.4. Пожежна безпека

Керівник підприємства відповідно до Правил пожежної безпеки України розробляє організаційні заходи щодо забезпечення пожежної безпеки та призначає відповідальних осіб за пожежну безпеку окремих ділянок, ділянок, зон, об'єктів, споруд, будівель та їх частин, технологічних і інженерне обладнання, а також для обслуговування та експлуатації засобів протипожежного захисту.

Відповідальна(і) особа(и) призначається на підставі доручення підприємства. Вони повинні бути ознайомлені з цим наказом про підписання. У кожній кімнаті обов'язково вказується прізвище, ім'я та телефон відповідального за пожежну безпеку в цій кімнаті.

На поверххах адміністративно-побутових будівель повинно бути не менше двох переносних вогнегасників (масою заряду 5 кг і більше).

Приміщення, обладнані оргтехнікою, повинні бути обладнані переносними газовими вогнегасниками, не менше одного вогнегасника на кімнату. Кількість і тип вогнегасників для різних приміщень підприємства визначаються зазначеними Правилами.

Цю хімічну лабораторію також можна віднести до вибухонебезпечної зони класу 0. У таких зонах ризик вибуху існує постійно або протягом тривалого часу. Вибухонебезпечні зони класу 0 в основному стосуються корпусів обладнання, але також можуть стосуватися робочих зон.

Основними причинами виникнення пожеж є:

- недотримання правил протипожежного захисту;
- необережне поводження з вогнем;
- вихід з ладу електрообладнання;
- аварії, катастрофи;
- природне явище.

Хімічна лабораторія, в якій проводили експериментальні дослідження, оснащена 4-ма вуглекислотними вогнегасниками ВВК-2 (ОУ-3), які використовуються для гасіння вогню та легкозаймистих рідин. Також встановлено автоматичну пожежну сигналізацію з ручними ІR-Р тепловими сповіщувачами та ІР-105 згідно ДСТУ EN 54-4:2003.

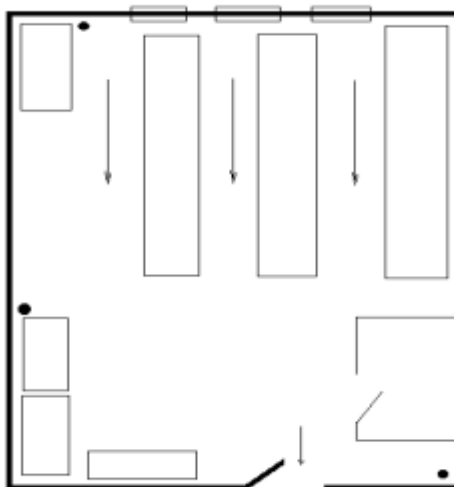


Рис. 5.1. План евакуації під час пожежі в лабораторії, де:
 → – Напрямок руху під час евакуації.
 ● – Засоби пожежогасіння.

5.5. Розрахункова частина

Відповідно до НАПБ Б.03.002-2007 дана хімічна лабораторія відноситься до приміщень класу В, відстань між місцями розміщення вогнегасників не може перевищувати: 15 м - для приміщень категорії А, Б, Б (горючі гази та рідини); 20 м - для приміщень категорій В, Г, а також громадських будівель і споруд.

Площа лабораторії 70м², сторони 7х10. Якщо відстань між місцями розміщення вогнегасників у приміщеннях категорії В не може перевищувати 15-20 м, загальну кількість вогнегасників можна розрахувати за формулою:

$$n = \frac{S}{a} - \text{кількість вогнегасників}$$

S – площа приміщення, м²

a – відстань між вогнегасниками, яку ми прийmemo за 15м.

$$n = \frac{70}{15} \approx 4$$

Враховуючи діапазон, нормою було б 4 вуглекислотні вогнегасники на лабораторію.

Висновки до розділу

- Охорона праці — це створення здорових і безпечних умов праці різноманітними засобами, які можна використовувати на підприємствах і в лабораторіях різних форм власності.
- Потреба в гігієні та безпеці праці продиктована не тільки етичними, але й економічними міркуваннями. Високий рівень охорони праці вигідний як працівникам, так і роботодавцям.
- Забезпечення лабораторних приміщень вогнегасниками є актуальним завданням через достатню кількість пожежо- та вибухонебезпечних матеріалів.

ВИСНОВКИ

В ході експерименту була досліджена адсорбція води з азеотропної суміші етанол - вода на кліноптилоліті в різних режимах процесу. Проведено порівняльне дослідження адсорбції води кліноптилолітом і синтетичним цеолітом КА з азеотропної суміші контактним способом.

Показано:

- у разі абсолютизації етанолу контактним методом до 80% адсорбційної ємності цеоліту заповнюється протягом години, далі процес протікає дуже повільно, рівновага встановлюється за добу;
- в режимі перколяції процес протікає багато ефективніше ніж при контактному способі, причому з парової фази вдвічі швидше ніж із розчину;
- адсорбційна ємність кліноптилоліту менша ніж у синтетичного цеоліту КА.

Визначено:

- значення статичної адсорбційної ємності кліноптилоліту по воді в азеотропній суміші етанол-вода;
- значення динамічної адсорбційної ємності кліноптилоліту для процесу перколяції в рідкій і паровій фазах.

Природний цеоліт - кліноптилоліт, показав високу селективність по воді. Це дає можливість використовувати його для осушення етанолу з рідкої фази. Враховуючі його низьку вартість у порівнянні з синтетичним цеолітом КА.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Том 1. Перевод с англ. М.: Мир, 1980. Том 1. - 506 стр.
2. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю. Низькомодульные цеолиты: Структура, свойства, синтез М., Издательство: Красанд, 2018. 234 с. ISBN: 978-5-396-00842-7
3. Цеолиты как пример нанопористых материалов: синтез и применение ПНИПУ, Пермь, 2012. 25 стр.
4. Гельфанд Е.Д. Основы технологии биоэтанола. Учебное пособие. — Архангельск: АГТУ, 2005. — 54 с.
5. Василов Р.Г. Биотопливо: биодизель, биоэтанол, биогаз. Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. – 2007. – Т. 3. - №№ 1-3.
6. Короткова Т.Г., Константинов Е.Н. Технология абсолютированного этилового спирта, безводного спирта и биоэтанола азеотропной ректификацией. Монография. — Краснодар: КубГТУ, 2013. — 196 с.
7. Mastinu A, Kumar A, Maccarinelli G, Bonini SA, Premoli M, Aria F, Gianoncelli A, Memo M. Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral. *Molecules*. 2019 Apr 17;24(8):1517. doi: 10.3390/molecules24081517. PMID: 30999685; PMCID: PMC6515299.
8. Современное состояние биотехнологии биоэтанола. Выходные данные не указаны, 2013 г., 39 с.
9. Рихе. А. Основы технологии органических веществ Перевод с немецкого. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. – 532 с.
10. Фазлыев А.Р. Обезвоживание спиртов с использованием процесса первапорации на мембранах из гибридного оксида кремния. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. — Казань, КНИТУ, 2016. — 119 с.
11. Колесникова Л. Г., Ланкин С. В., Юрков, В. В. Ионный перенос в клиноптилолите: монография. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007. – 113 с.: ил.

12. Калачева Л. П., Корякина В. В., Федорова А. Ф. Последствия совместной механической активации гидратов природного газа и цеолитов клиноптилолит-гейландитового ряда //Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2010. – №. 2. – С. 66-66.
13. Габриэла И. Э. и др. Иерархическая структура нанопористости мексиканских природных цеолитов типа клиноптилолит //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – №. 10. – С. 107-117.
14. McMillan J. D. Bioethanol production: status and prospects //Renewable energy. – 1997. – Т. 10. – №. 2-3. – С. 295-302.
15. Kim S., Dale B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues //Biomass and bioenergy. – 2004. – Т. 26. – №. 4. – С. 361-375.
16. Shumenko S. ЦЕОЛІТИ В ОСАДОВИХ ТА ОСАДОВО-ВУЛКАНОГЕННИХ ПОКЛАДАХ УКРАЇНИ //Мінералогічний збірник. – №. 51.
17. Василечко В. О. ЗАКАРПАТСЬКІ ЦЕОЛІТИ: ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ //ЦЕНТРАЛЬНА СПІЛКА СПОЖИВЧИХ ТОВАРИСТВ УКРАЇНИ ЛЬВІВСЬКИЙ ТОРГОВЕЛЬНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ. – С. 32.
18. Weitkamp J. Zeolites and catalysis //Solid state ionics. – 2000. – Т. 131. – №. 1-2. – С. 175-188.
19. Sand L. B., Mumpton F. A. Natural zeolites: occurrence, properties, and use. – Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY, 1978. – №. CONF-760626-(Exc.).
20. Ribeiro F. R. (ed.). Zeolites: science and technology. – Springer Science & Business Media, 2012. – Т. 80.
21. Anielak A. M. The physicochemical properties of manganese dioxide-modified clinoptylolite //Przemysl Chemiczny. – 2006. – Т. 85. – №. 7. – С. 487-491.
22. Malovanyy M. et al. Investigation of Clinoptylolite Ion Exchange Capacity Relative to Copper and Zinc Ions in Conditions of Ideal Intermixing Mode //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2022. – Т. 925. – С. 151-158.
23. Torosyan G. H. et al. Natural H-Clinoptylolite in Synthesis & in Waste Water Treatment From of Acetoaminophen //Biomedical Journal of Scientific & Technical Research. – 2022. – Т. 42. – №. 4. – С. 33885-33887.

24. Матковский П. Е. и др. Биоэтанол: технологии получения из возобновляемого растительного сырья и области применения //Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – №. 6. – С. 95-105.
25. Третьяков В. Ф. и др. Биоэтанол-сырье для получения компонентов моторных топлив и нефтехимических продуктов //Катализ в промышленности. – 2006. – №. 4. – С. 12-17.
26. Васильянова Л. С., Лазарева Е. А. Цеолиты в экологии //Новости науки Казахстана. – 2016. – №. 1. – С. 61-85.
27. Байдакова Е. В., Байдаков Е. М. Цеолиты как средство очистки воды от радионуклидов //Вестник Брянской государственной сельскохозяйственной академии. – 2011. – №. 1. – С. 62-67.
28. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – Т. 781.
29. Обуздина М. В. Природные и модифицированные цеолиты как адсорбенты нефтепродуктов из промышленных сточных вод //Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – №. 4 (44). – С. 104-110.
30. Davis M. E. Zeolites from a materials chemistry perspective //Chemistry of Materials. – 2014. – Т. 26. – №. 1. – С. 239-245.
31. Ramesh K., Reddy D. D. Zeolites and their potential uses in agriculture //Advances in agronomy. – 2011. – Т. 113. – С. 219-241.
32. Jha B., Singh D. N. Basics of zeolites //Fly Ash Zeolites. – Springer, Singapore, 2016. – С. 5-31.
33. Armbruster T., Gunter M. E. Crystal structures of natural zeolites //Reviews in mineralogy and geochemistry. – 2001. – Т. 45. – №. 1. – С. 1-67.
34. Kurta S., Olga K. Improving the Technology of Synthesis Absolutized Bioethanol //Analytical Chemistry-Advancement, Perspectives and Applications. – IntechOpen, 2020.
35. Starchevskyy V. et al. Properties and Composition of Absolutized Ethanol and its Effect on the Gasoline Octane Number //Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Т. 12. – №. 3. – С. 346-354.
36. Efimov V., Isotov A., Rybchenko O. PHASE TRANSITIONS IN SOLID ETHANOL //The 11th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals. – 2016. – С. 41-41.

37. Abebe M. History of ethanol. – 2008.
38. Lynd L. R. et al. Fuel ethanol from cellulosic biomass //Science. – 1991. – T. 251. – №. 4999. – C. 1318-1323.
39. Roehr M. et al. The biotechnology of ethanol. Classical and future applications. – 2001.
40. Goldemberg J. The ethanol program in Brazil //Environmental Research Letters. – 2006. – T. 1. – №. 1. – C. 014008.
41. Fodor A., Nemeth J., Hell Z. Application of a Clinoptylolite-Type Zeolite in the Synthesis of Different Heterocycles //Current Green Chemistry. – 2014. – T. 1. – №. 3. – C. 249-256.
42. Papciak D. et al. Clinoptylolite as bio-filter fillers //V Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna “Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”[V International Conference “Water Supplies, Quality and Protection”]. – 2002. – C. 26-28.
43. Trach Y. et al. Comparison the Adsorption Capacity of Ukrainian Tuff and Basalt with Zeolite–Manganese Removal from Water Solution //Journal of Ecological Engineering. – 2021. – T. 22. – №. 3.
44. Muir B., Bajda T. Organically modified zeolites in petroleum compounds spill cleanup—Production, efficiency, utilization //Fuel processing technology. – 2016. – T. 149. – C. 153-162.
45. Patrylak L. K. et al. Isomerization of linear hexane over acid-modified nanosized nickel-containing natural Ukrainian zeolites //Applied Nanoscience. – 2022. – T. 12. – №. 3. – C. 411-425.
46. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment //Chemical engineering journal. – 2010. – T. 156. – №. 1. – C. 11-24.
47. Sviderskiy V. A., Kushch L. I., Bulana O. V. INFLUENCE FROM UKRAINIAN ZEOLITES DEPOSITS ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF GYPSUM //Naukovi visti NTUU-KPI. – 2007. – T. 2007. – №. 2.
48. Vasylechko V. O. et al. Adsorption of copper on Transcarpathian clinoptilolite //Adsorption Science & Technology. – 1999. – T. 17. – №. 2. – C. 125-134.
49. Yanovska E. et al. Adsorption properties of natural aluminosilicate Ukrainian minerals, in situ modified by poly [8-methacroyloxyquinoline] to Pb (II), Mn (II), Cu

(II) and Fe (III) ions //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2021. – T. 717. – №. 1. – C. 1-13.

50. Yatsenko I. G. et al. Corundum with Inclusions of Extremely Reduced Minerals from Explosive Rocks of the Ukrainian Shield //Doklady Earth Sciences. – Pleiades Publishing, 2021. – T. 500. – №. 2. – C. 833-837.

51. Trach Y. et al. The Characterization of Ukrainian Volcanic Tuffs from the Khmelnytsky Region with the Theoretical Analysis of Their Application in Construction and Environmental Technologies //Materials. – 2021. – T. 14. – №. 24. – C. 7723.

52. Pavlyuk M., Rizun B., Medvedev A. Pre-Alpine history of the Ukrainian Carpathian Foreland and its combustible minerals //Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας (ΑΠΘ). – 2010. – Τ. 39. – №. 1/2. – C. 299.

53. Usenko O. V. Deposits of minerals of the Kirovograd ore region of the Ukrainian shield: connection with the deep process //Geofizicheskiy Zhurnal. – 2013. – T. 35. – №. 6. – C. 128-145.

54. Semenenko N. P. et al. Geochronology of the Ukrainian Precambrian //Canadian Journal of Earth Sciences. – 1968. – T. 5. – №. 3. – C. 661-671.