

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

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Г. Галстян
" ____ " _____ 2020 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»,
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Хіміко-технологічні основи промислового одержання нових
азотовмісних вуглецевих адсорбентів»**

Виконавець: _____ студентка групи ХП 202М Сопрук О.А.

Керівник: _____ к.х.н. доцент Максимюк М. Р.

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища»: _____ Гай А.Є.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Г. Галстян

" _____ " _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Сопрук Оксани Аатоліївни

1. Тема дипломної роботи: «Хіміко-технологічні основи промислового одержання нових азотовмісних вуглецевих адсорбентів» затверджена наказом ректора від 02.10.2020 №1897/ст.
2. Термін виконання роботи: з 05.10.2020 по 31.12.2020 р.
3. Вихідні дані до роботи: кокосовий активат, азотовмісні вуглецеві сорбенти, структурно-сорбційні характеристики.
4. Зміст роботи: Вступ; Літературний огляд по темі; Одержання азотовмісних вуглецевих сорбентів в ІСПЕ НАНУ та вивчення їх структурно-сорбційних та фізико-хімічних властивостей; Розробка промислової установки по випуску азотовмісних вуглецевих сорбентів; Охорона праці; Охорона навколишнього середовища; Висновки; Список використаних літературних джерел
5. Перелік обов'язкового ілюстративного матеріалу: 20 рисунків, 8 таблиці.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Одержання теми дипломної роботи. Проведення літературного дослідження за напрямом дипломної роботи	5.10.2020 - 25.10.2020	
2.	Описання способів одержання модифікованих вуглецевих адсорбентів	25.10.2020 - 02.11.2020	
3.	Розробка промислової установки по випуску нових азотовмісних вуглецевих адсорбентів	02.11.2020 - 10.11.2020	
4.	Підбір комплектуючого обладнання, узагальнення матеріалу, оформлення пояснювальної записки до дипломної роботи відповідно до «Положення про дипломні роботи випускників НАУ»	10.11.2020 - 30.11.2020	
5.	Підготування презентації та доповіді на засідання державної екзаменаційної комісії. Захист кваліфікаційної роботи	30.11.2020 - 21.12.20	

7. Консультація з окремих розділів:

Назва розділу	Консультант (посада, ПІБ)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.		
Охорона навколишнього середовища	к.ф-м.н., доц. Гай А.Є.		

8. Дата видачі завдання: «__» _____ 2020 р.

Керівник дипломної роботи _____

(підпис керівника)

Завдання прийняв до виконання _____

(підпис випускника)

Максимюк М.Р.
(П.І.Б.)

Сопрук О. А.
(П.І.Б.)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Хіміко-технологічні основи промислового одержання нових азотовмісних вуглецевих адсорбентів»: 74 ст., 8 табл., 20 рис.

Об'єкт дослідження: технологічно-апаратна схема одержання азотовмісних вуглецевих адсорбентів.

Предмет дослідження: азотовмісне активоване вугілля, структурно-сорбційні характеристики, фізико-хімічні характеристики

Мета роботи: розробити промислову установку по випуску азотовмісного активованого вугілля.

Методи дослідження: обробка літературних джерел, синтез азотовмісних вуглецевих сорбентів, розробка технологічної схеми отримання азотовмісного активованого вугілля, вибір технологічного обладнання для комплектації технологічної схеми, поетапне відпрацювання роботи кожного вузла технологічної схеми в відповідності до його функціонального призначення.

На теперішній час в літературі відсутні дані по установкам отримання азотовмісного активованого вугілля. Наводяться лише етапи отримання модифікованого вугілля. Тому було розроблено технологічно-апаратну схему одержання азотовмісного активованого вугілля та поетапно відпрацьована робота кожного вузла технологічної схеми відповідно до його функціонального призначення

КОКОСОВИЙ АКТИВАТ, СИНТЕЗ АЗОТОВМІСНОГО ВУГІЛЛЯ, СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СХЕМА ПРОМИСЛОВОГО ОДЕРЖАННЯ АЗОТОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ АДСОРБЕНТІВ, ТЕХНОЛОГІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ПО ТЕМІ.....	9
1.1. Способи одержання активованого вугілля	9
1.1.1. Сутність хімічної активації	11
1.1.2. Активація вугілля газами.....	12
1.2. Модифіковані вуглецеві сорбенти	14
1.2.1. Окиснені вуглецеві сорбенти	14
1.2.2. Модифікація вуглецевих сорбентів металами, бором та органічними речовинами.	16
1.3. Азотовмісні вуглецеві сорбенти.....	19
1.3.1. Особливості структури і властивостей вугілля модифікованого нітрогеном.....	19
1.3.2. Сфери застосування азотовмісних вуглецевих сорбентів.....	21
1.3.3. Термодинамічний аналіз хімічних реакцій взаємодії азоту і аміаку з вугіллям.....	21
1.3.4. Технології одержання N-вмісного активованого вугілля	23
1.4. Висновки до розділу 1	27
РОЗДІЛ 2 ОДЕРЖАННЯ АЗОТОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ В ІСПЕ НАНУ ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНИХ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.	28
2.1. Синтез азотовмісних вуглецевих сорбентів	28
2.3. Методики та результати попередніх досліджень деяких структурно сорбційних та фізико-хімічних властивостей зразків.	34
2.3. Висновки до розділу 2	40
РОЗДІЛ 3 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА. РОЗРОБКА ПРОМИСЛОВОЇ УСТАНОВКИ ПО ВИРОБНИЦТВУ АЗОТОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ	41
3.1. Принципова схема установки.....	41
3.2. Робота установки	44
3.3. Описання основного обладнання	45
РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ	50
4.1. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників	50
4.2. Мікроклімат робочого приміщення	51
4.3. Вентиляція робочого приміщення.....	52

4.4. Зони вибухонебезпеки робочого приміщення	52
4.5. Шум у виробничих приміщеннях.....	53
4.6. Природне та штучне освітлення	54
4.7. Приклад розрахунку природного освітлення.....	58
4.8. Висновки до розділу	59
РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	60
5.1. Характеристика сировини для одержання азотовмісного активованого вугілля.....	60
5.2. Вплив хімічних виробництв на стан навколишнього середовища. Застосування азотовмісних адсорбентів для зменшення негативного впливу на середовище.....	64
5.3. Висновки до розділу	68
ВИСНОВКИ.....	69
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	70

ВСТУП

Відомо, що вуглецеві сорбенти в структурі яких атоми карбону частково заміщені на атоми кисню, нітрогену, сірки, бору тощо, набувають нових цінних властивостей.

В Інституті сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України (ІСПЕ НАНУ) розроблені способи отримання азотовмісних вуглецевих сорбентів [1, 2, 3] шляхом просичування активованого вугілля водним розчином сечовини, маламіну, уротропіну і формальдегіду. Після поліконденсації і затвердіння смоли в порах вугілля, його піддавали активації. В лабораторних умовах і на експериментальному виробництві ІСПЕ НАН України були отримані партії азотовмісного активованого вугілля. В попередній роботі [4] були в лабораторних умовах одержані деякі структурно-сорбційні характеристики цих, так званих гетероатомних вуглецевих матеріалів.

Актуальність теми полягає в тому, що на теперішній час в літературі відсутні апаратно-технологічні схеми одержання модифікованих сорбентів. Це особливо стосується одержання нових азотовмісних вуглецевих адсорбентів, описаних в патентах [1, 2, 3].

Мета дослідження: полягає в розробці схеми апаратно-технологічного оформлення процесу отримання азотовмісного активованого вугілля. Тому основним завданням моєї дипломної роботи є:

1. Розробка технологічної схеми отримання азотовмісного активованого вугілля.
2. Вибір технологічного обладнання для комплектації технологічної схеми.

Об'єктом дослідження була технологічно-апаратна схема одержання азотовмісного активованого вугілля.

Предмет дослідження: азотовмісне активоване вугілля, структурно-сорбційні характеристики, фізико-хімічні характеристики.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що на теперішній час в літературі відсутні дані по установкам отримання азотовмісного

активованого вугілля. Наводяться лише етапи отримання модифікованого вугілля. Тому було розроблено технологічно-апаратну схему одержання азотовмісного активованого вугілля та поетапно відпрацьована робота кожного вузла технологічної схеми відповідно до його функціонального призначення

Практичне значення отриманих результатів: результати цієї роботи можна використати за основу для розробки промислового виробництва модифікованих адсорбентів в тому числі азотовмісного активованого вугілля.

Особистий внесок випускника: аналіз літературних джерел на відповідну тематику, визначення структурно-сорбційних характеристик зразків та порівняння одержаних результатів з типовим активованим вугіллям, складання технологічної схеми.

Апробація отриманих результатів. Деякі результати дипломної роботи були представлені на XVIII Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених і студентів « Політ. Сучасні проблеми науки» та опубліковані. Також направлена до друку робота в збірник «Поверхня» наукова стаття. Направлена заявка на отримання патенту.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ПО ТЕМІ

На сьогоднішній день чимало технологій виробництва та переробки включають в себе сорбційні процеси, зокрема, для вилучення шкідливих та концентрації корисних речовин, очистки різного типу розчинів та води, а також для виведення токсинів з людського організму. Для кожного напрямку сорбенти повинні відповідати певним вимогам, особливо жорсткі вимоги висуваються до сорбентів медичного призначення. У своєму виробництві вони повинні бути максимально дешевими та простими, бути механічно стійкими та мати добре розвинену поверхню. На теперішній час сорбенти в більшості випадків виготовляють із активованого вугілля, деяких мінералів, силікагелю, целюлози і іоннообмінних смол, а також модифікують їх для покращення структурно-сорбційних характеристик.

1.1. Способи одержання активованого вугілля

В технології виготовлення активованого вугілля виділяють три основні стадії: підготовка вхідної сировини, карбонізація та активація. Для виготовлення модифікованих сорбентів додатковою стадією є просичування. Сировиною для одержання активованого вугілля зазвичай виступають деревина, кісточки та шкарлупа плодів або кам'яне вугілля.

На початковій стадії вугілля подрібнюють, сортують частинки за розмірами, просіюють через спеціальні сита. Сушать для видалення адсорбованої вологи та відправляють на наступний етап карбонізацію.

Карбонізація – це процес термічної обробки сировини в інертній атмосфері з використанням високої температури. Головним призначенням процесу карбонізації є видалення летких компонентів з пор вугілля, концентрування вуглецю та створення матеріалу з рівномірною пористістю.

Після карбонізації вугілля вже володіє адсорбційними властивостями, але досить незначними через невелику внутрішню поверхню. Виділяють декілька основних параметрів процесу:

- швидкість підйому температури і її максимальне значення;
- час перебування продукту в печі карбонізації;
- присутність інертної атмосфери;

Під час карбонізації вугілля може укрупнитися, тому інколи перед активацією його знову подрібнюють, в літературних джерелах визначають оптимальний розмір гранул вугілля 4 – 10 міліметрів [5].

Суть процесу активації полягає в термічній обробці вугілля, в результаті чого утворюються тріщини, пори, щілини, тобто збільшується внутрішня поверхня. Якщо сировиною є необроблена деревина, то активація вугілля полягає в випалюванні залишків смолистих продуктів, які закупорюють вже існуючі пори в деревній структурі та утворенні нових пор шляхом руйнування вуглецевого матеріалу. Розрізняють два основних способи активації – це хімічний і парогазовий. Більш поширеною є активація з використанням газів за високих температур з використанням водяної пари, яка триває декілька годин. Кінцевий продукт після охолодження інколи доводиться додатково подрібнювати, відділяти від пилу, потім його запаковують згідно вимог до даного матеріалу для транспортування. Серед недоліків цієї технології можна виділити значні втрати вугілля під час вигорання та пилоутворення.

Більш раціональною технологією є отримання активованого вугілля з антрациту. Сировина обробляється вже в дробильних апаратах. Отриманий дрібний пилоподібний матеріал змішується з деревною смолою в тісто-подібну масу з якої формують гранули. Для цього так зване тісто продавлюють гідравлічним пресом через фільтри і отриману масу розрізають на маленькі циліндричні гранули. Далі ці ж гранули сушать від вологи, що може знаходитися в порах, а також ведуть відгонку летких компонентів в спеціальних обертових печах, після цього відбувається активація вугілля перегрітою водяною парою.

Отримання активованого вугілля в такий спосіб несе значно менші втрати при його виробництві.

Структура і властивості деревного вугілля дуже залежать від вихідної матеріалу. Чим щільніша деревина, тим більш мілкопористим і міцним буде кінцевий продукт. Наприклад, вугілля із сосни майже не використовують так як воно не дуже стійке до механічного впливу та має крупнопористу структуру. Більш механічно стійким і мілкопористим є активоване вугілля отримане із шкарлупи горіхів та кісточок плодів (кісточки абрикосів, шкарлупа кокосу). Потрібно також пам'ятати, що на розмір пор можна впливати режимом активації та активуючими агентами.

1.1.1. Сутність хімічної активації

При хімічній активації як вихідну сировину використовують некарбонізований матеріал. Так, активоване вугілля отримують дією дегідратуючих агентів за високих температур. При цьому кисень і водень видаляється із вуглецевого матеріалу, і процес карбонізації і активації проходить одночасно. Карбонізований матеріал активувати неорганічними агентами важче, так як карбонізоване вугілля містить значно менше в собі кисню і водню. В якості активуючих агентів в основному використовують фосфорну кислоту, хлорид цинку, сульфід калію, сірчану кислоту, роданід калію та деякі інші реагенти.

Активацію вугілля фосфорною кислотою здійснюють наступним чином: мілко подрібнена сировина змішується з розчином фосфорної кислоти, отримана суміш висушується і нагрівається в обертальній печі за температури 400-600°C. При активації хлоридом цинку $ZnCl_2$ його концентрований розчин змішують з сировиною і нагрівають до 600 – 700°C. Схема процесу наведена на рис. 1.1.

В наш час хлорид цинку як активуючий агент не використовують через великий негативний вплив регенту на навколишнє середовище.

Однак хімічна активація має і ряд недоліків:

- необхідно дуже ретельно очищувати кінцеві продукти;

- таке вугілля містить в собі відносно велику кількість золи;
- необхідно регенерувати хімічні реагенти;
- висока вартість виробництва.

До позитивних сторін можна віднести:

- відносно короткий час активації;
- високий вихід продукту;
- хороші адсорбційні властивості.

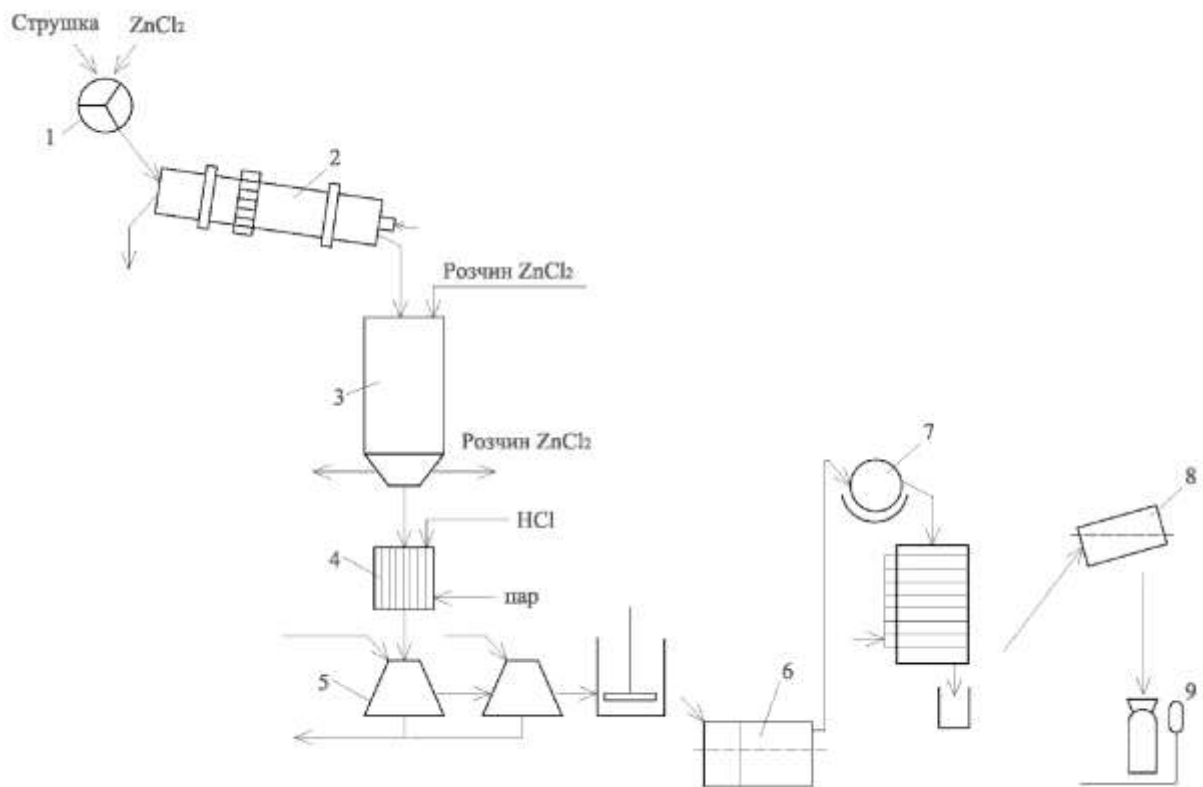


Рис.1.1. Технологічна схема процесу активації вугілля хлоридом цинку

1. Просичування 2. Кальцинування 3. Вилуговування 4. Екстракція

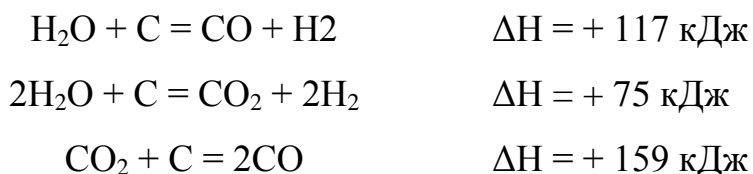
5. Відмивання 6. Мокре подрібнення 7. Фільтрування 8. Просушка

9. Пакування

1.1.2. Активація вугілля газами

На сучасному етапі отримання активованого вугілля більш поширеною є активація газами. При обробці вуглецевого матеріалу окиснюючими газами в

відповідних умовах частина вуглецю вигорає і виділяється разом з леткими компонентами, таким чином збільшується внутрішня поверхня вугілля. Найбільш часто використовуваними газами активації є діоксид вуглецю і кисень, водяна пара, повітря. При взаємодії вуглецю з водяною парою або діоксидом вуглецю, одночасно можна спостерігати перебіг наступних реакцій:



Оскільки реакції є ендотермічними, то необхідним є підведення тепла. Для кращого контакту активуючого агенту (газу) з сировиною використовують реактори з киплячим шаром або обертові печі. При використанні водяної пари температура процесу повинна сягати 800°C для того щоб досягти ефективної швидкості реакції, а при використанні діоксиду вуглецю – 900°C . Основні положення теоретичних уявлень про механізм активації були сформульовані в середині минулого століття. Припускається, що при активації газами атоми вуглецю розташовані по краям графітоподібної кристалічної решітки найбільш легко реагують з газами. Так, спостерігаючи в електронний мікроскоп Хеннінг [6] помітив, що атоми, які розташовані з краю, дійсно реагують з киснем значно швидше ніж ті, що знаходяться в центральній частині. Експериментальні дослідження кінетики процесу активації [7] привели до наступних висновків, що реакції з водяною парою контролюються наступними стадіями процесу: дифузією частинок в порах, масопередачею через газову плівку, що оточує частинку, реакціями на поверхні пор. В експериментальних дослідженнях встановлено, що швидкість реакції активації зростає зі збільшенням швидкості газового потоку, а швидкість реакції вугілля водяною парою пропорційна концентрації пари в степені 0,6.

На об'єм і розподіл пор за розміром, а також на швидкість активації великий вплив чинить початковий матеріал, присутність летких компонентів та вологи і його попередня підготовка. Наприклад, при карбонізації деревної стружки при температурі 300°C в продукті залишається більше 40 % летких

компонентів, а якщо карбонізацію вести при 900 °С, то вміст летких компонентів не перевищує 4 %. Але тут також варто враховувати втрати вугілля, які можуть відбуватися в процесі карбонізації. Температура активації слабо впливає на утворення пор поки процес ведеться при таких температурах, що швидкість реакції визначається хімічним обміном, а не дифузією.

Якщо використовувати кисень як активуючий газ в поєднанні з низькою температурою, яка є необхідною для того щоб запобігти обгорання вугілля, то такий спосіб приведе до швидкої появи відносно крупних пор. Але вихід продукту нижчий, ніж при активації водяною парою. Також можливо комбінувати різні активуючі гази. Зазвичай поєднують водяну пару і діоксид вуглецю, а якщо додати трохи кисню, то це приведе до збільшення швидкості реакції в декілька разів.

1.2. Модифіковані вуглецеві сорбенти

Модифікація вуглецю гетероатомами є ефективним способом покращити їхні властивості для специфічної адсорбції, зокрема у виробництві речовин, які володіють високим ступенем чистоти, у медичній і фармакологічній промисловості для виробництва ентеро- і гемосорбентів, для очищення речовин від іонів важких металів та токсичних сполук

1.2.1. Окиснені вуглецеві сорбенти

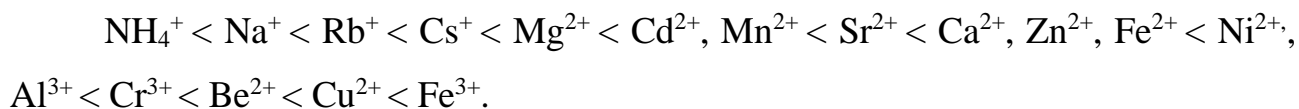
Для очистки води від домішок металів та для пом'якшення мінералізованої води використовують окиснені вуглецеві сорбенти. Окиснення вуглецю посприяло перетворенню його на катіонообмінник, зокрема наявністю на поверхні кислотних груп, які мають здатність до іонізації.

Сировиною для виробництва окисненого вугілля може бути буре або кам'яне вугілля, а також вугілля одержане із рослинних біополімерів. На поверхні окисненого вугілля знаходяться різні кисневмісні функціональні групи,

це робить вугілля гідрофільним та надає йому катіонообмінних властивостей. В природних умовах на повітрі окиснення вугілля проходить повільно. Тому карбонізат або малоактивоване вугілля обробляють окисником в газовій або рідкій фазі. Загальновідомо, що найбільш реакційноздатними центрами на поверхні вугілля є аліфатичні і поліциклічні атоми вуглецю, дефекти структури, атоми на зламах і кутах, а також на гранях матриці кристалічної решітки як і відзначав Хеннінг у своїх роботах.

Неактивовані карбонізати і малоактивоване вугілля окиснюється краще за активоване вугілля. Ця особливість карбонізаторів пов'язана з наявністю в їх структурі аліфатичних і поліциклічних атомів вуглецю, які мають більшу реакційну здатність, і їх окиснення протікає з більшою швидкістю у порівнянні з основним кістяком матриці карбонізату. Зі зменшенням вмісту суміші поліциклічних і аліфатичних атомів вуглецю та з більш упорядкованою структурою активація вуглецю відбувається значно важче. Оптимальні технологічні параметри одержання окисненого вугілля полягають у створенні необхідних умов, за яких повинно переважати поверхневе окиснення з мінімальною втратою окиснювача, енергії, втрати маси і мінімальне утворення гумінових кислот.

При взаємодії з лужноземельними металами відбувається утворення поверхневих комплексів, що стосується лужних металів то водень заміщує їх за схемою еквівалентного обміну. В літературі наводиться наступна послідовність адсорбції катіонів металів окисненим вугіллям:



Катіонний обмін на окисненому вугіллі визначається наявністю на їх поверхні кислотних функціональних груп з іонообмінною вибірковістю по відношенню до лужноземельних металів. Такі сорбенти можуть бути застосовані для ефективного вилучення мікродомішок [8], концентрування золота і срібла на гальванічних підприємствах, в промисловості для очищення хімічних реактивів,

а також для розділення радіохімічних ізотопів, і в якості каталізаторів при одержанні різних хімічних речовин.

Відомі способи окиснення вугілля мають свої специфічні особливості. При окисненні вуглецю повітрям відбувається додаткова активація вугілля, крім того зростає кількість пор тобто збільшується внутрішня поверхня. Більший вплив на пористу структуру несе окиснення вугілля азотною кислотою, озоном, перманганатом калію, гіпохлоритом натрію, перекисом водню. На поверхні утворюються сильно та слабокислі карбоксильні групи, також присутні фенольні групи та спиртові гідроксид-іони. В залежності від способу і ступеня активації на поверхності формуються різного роду кисневмісні групи. В процесі окиснення паралельно йдуть каталітичні процеси розкладу окисника. При окисненні вугілля азотною кислотою отримують мілкодисперсні сорбенти, які є не дуже хімічно стійкими, однак для підвищення стійкості таких сорбентів проводять їх обробку в вакуумі при 300 – 350°C. Процес окиснення вугілля H_2O_2 проводити досить важко, так як перекис розкладається на кисень і воду, і окиснення потрібно проводити декілька разів щоб досягти очікуваного результату поверхні [9].

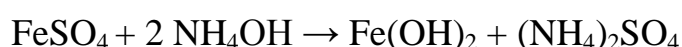
1.2.2. Модифікація вуглецевих сорбентів металами, бором та органічними речовинами.

Для покращення властивостей вугілля його легують гетероатомами це дозволяє використовувати його для специфічної адсорбції, для отримання речовин, які володіють високим ступенем чистоти, у фармакології та медицині для виробництва ентеро- і гемосорбентів, а також для вилучення йонів важких металів та шкідливих отруйних сполук.

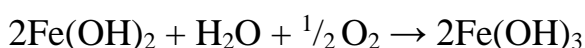
Кроком вперед стало застосування сорбентів, які містять в своїй структурі феромагнітні метали (Fe, Co, Ni). Поверхня композитів Ni/C $S_{\text{БЕТ}} = 150 - 495 \text{ м}^2/\text{г}$, Co/C $S_{\text{БЕТ}} = 530 \text{ м}^2/\text{г}$ [10]. Завдяки своїй чутливості до магнітного поля процеси розділення рідкої фази та адсорбентів, а також регенерація адсорбентів стали

значно простішими. Магніточутливі адсорбенти застосовують для контактного очищення промислових і природних вод від нафтопродуктів [11].

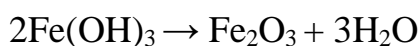
В роботі [12] автори проводять допування вугілля оксидами феруму слідуєчим способом. Активат просичують 20% розчином сульфату заліза (II) протягом доби. Вихідний розчин ділять на три частини і через кожні 8 годин розчин змінюють на свіжий. Однак щоб мінімізувати втрати та нести менший негативний вплив на навколишнє середовище, злитий розчин доводять до вихідної концентрації йонів Fe^{2+} 40 – 45 г/дм³. Щоб закріпити залізо в якості нерозчинної сполуки суміш обробляють 11,5 – 14% розчином NH_4OH з постійним перемішуванням протягом 4-х годин:



Далі вугілля промивають дистиллятом і сушать на повітрі 11 – 15 годин в результаті чого відбувається перетворення $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$.



Потім вугілля поміщають в кварцеву колонку і просушують в струмені азоту протягом трьох годин:



Активацію вугілля проводили в трубчастій печі при температурі 1000° С. Значення питомої поверхні продукту дещо спадає, крім того автори роблять припущення, що оксид Fe укріплюється в мезо- і макропорах завдяки своїм розмірам. При модифікації кількість аніонообмінних груп збільшується на 30 %, а катіонообмінних на 20 %, що видно по сорбції молекул хлорфенолу.

Вуглецеві сорбенти також модифікують бором для покращення сорбційних та електрохімічних властивостей. Такі сорбенти мають площу поверхні по БЕТ $S_{БЕТ} = 620 - 845$ м²/г, а якщо допувати вуглець комплексно, тобто крім бору ще, наприклад, нітрогеном то можна отримати сорбенти із значно більшою площею $S_{БЕТ} = 1215$ м²/г [13].

Важкі метали такі як ртуть, кадмій, мідь сорбуються вугіллям яке модифіковане сульфуром. Сорбція відбувається за комплексно-координаційним механізмом, такі сорбенти зазвичай називають «сульфовугілля». Сульфовугілля

представляє собою катіоніт, який володіє кислотними властивостями. Його отримують шляхом обробки вугілля H_2SO_4 з концентрацією 1 моль/л протягом 5 – 6 годин з обробкою вугілля водою в об'ємному співвідношенні активат: $\text{H}_2\text{O} = 1 : (8-10)$. Розчин після промивання не зливають, а використовують ще раз для приготування робочого розчину з необхідною концентрацією H_2SO_4 . Після обробки вугілля просушують при кімнатній температурі. Також є метод обробки вугілля олеумом при 50 – 100°C протягом однієї години. Масове співвідношення олеум : вугілля = 3-3,5 : 1. Такий сульфокатіоніт використовують для пом'якшення води, крім того з розчинів можна вилучати не лише йонні форми частинок, але і колоїдні, що надає йому значну перевагу серед інших сорбентів такої групи [14].

Також виготовляють вугілля модифіковане аргентумом. Звичайно такі сорбенти є досить дорогими, але вони володіють бактерицидними властивостями [15].

Для розширення площі поверхні вугілля легують фулеренами, таке вугілля має відносно велику сорбційну ємність по органічним речовинам, а також по вилученню йонів металів з водних розчинів за рахунок структури цих фулеренів. Активат, який містить фулерени, володіє такими структурно-сорбційними характеристиками $S_{\text{БЕТ}} = 800 \text{ м}^2/\text{г}$, об'єм мікропор $V_{\text{мі}} = 0,22 \text{ см}^3/\text{г}$, об'єм мезопор $V_{\text{ме}} = 0,14 \text{ см}^3/\text{г}$. Для легування вуглецю фулеренами використовують екстракт фулеренів C_{60} (89%), C_{70} (10%) і вищих 1%. Таке вугілля можна ефективно використовувати для доочищення стічних вод від металів, а поверхневий шар фулеренів значно зміцнює міцність поверхні в кращу сторону. Регенерацію такого вугілля можна проводити гіпохлоритом натрію, це дозволяє відновити його сорбційні властивості майже до початкового стану [16].

Модифікація активованого вугілля поліетиленгліколем захищає його від стирання, а також сприяє вилученню іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} і нафтопродуктів [17].

1.3. Азотовмісні вуглецеві сорбенти

До важливих технологічних задач можна віднести одержання азотовмісного активованого вугілля. Сорбенти, які містять в своїй структурі нітроген, володіють підвищеною активністю в процесах, які супроводжуються електронним переносом (відновлення йонів металів, молекулярного кисню та ін.). При цьому покращується здатність до поглинання сірковмісних речовин.

1.3.1. Особливості структури і властивостей вугілля модифікованого нітрогеном

Нітроген та сполуки, які містять N, закріплюються в вуглецевій матриці в якості функціональних груп. Автори [18] виявили на поверхні адсорбентів піридиновий (35 %) , четвертинний (17 %) , пірольний (35 %) , піридин-оксидний (12 %) азот, а також N у складі аміногруп, та просто N у графітовій структурі (рис 1.2.)

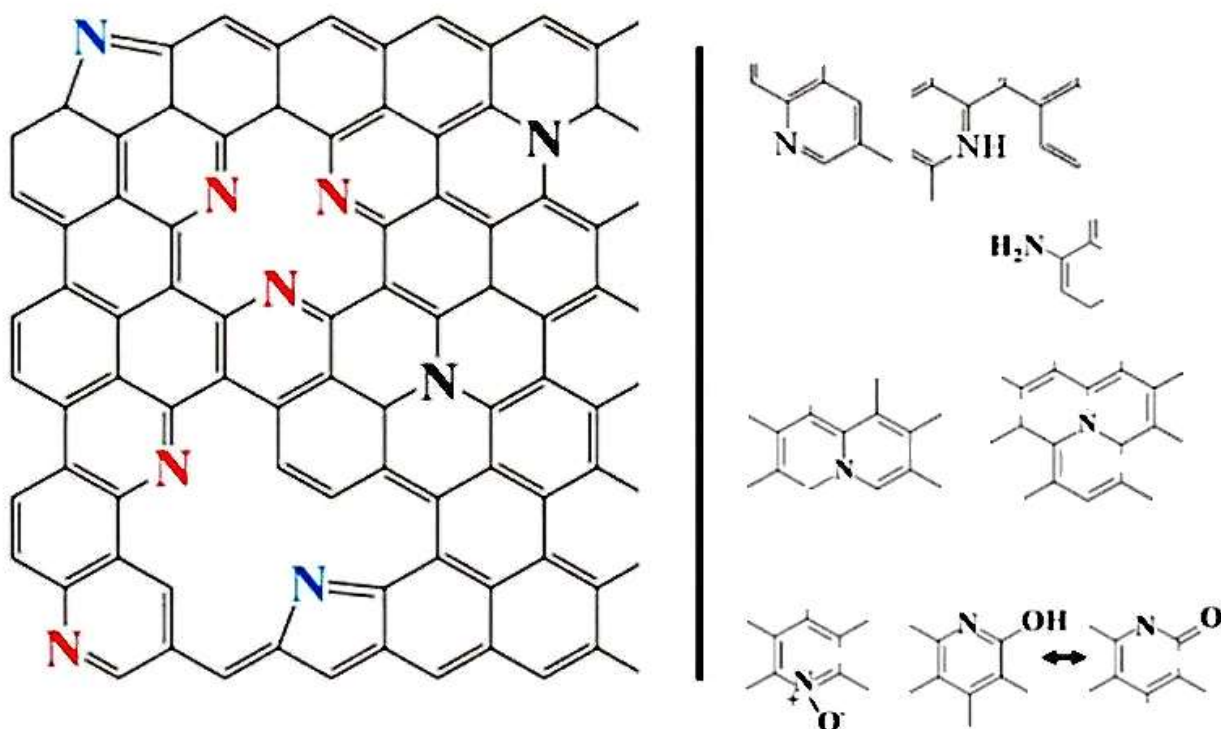


Рис1.2. Найбільш ймовірні варіанти закріплення нітрогену в структурі вуглецю

Як вже відзначалося раніше, модифікація вугілля сприяє більш ефективному використанню його для специфічної адсорбції. При введенні азоту в структуру вугілля змінюються кислотно-основні характеристики поверхні, зокрема покращується адсорбція речовин кислотної природи. За рахунок нітрогеновмісних функціональних груп відбувається перебіг окисно-відновних реакцій на поверхні та покращуються ємнісні характеристики матеріалу і електропровідність. N-вмісне вугілля володіє підвищеною аніонообмінною здатністю і може бути віднесене до слабкоосновних аніонообмінників [19]. Електроннодонорну здатність твердого тіла збільшує наявність в тримірній решітці неподіленої пари електронів над структурно зв'язаним гетероциклічним азотом [20].

Більш детально закріплення азоту в структурі вуглецю можна спостерігати на рис.1.3 які були зроблені за допомогою скануючого тунельного мікроскопу (STM) [21].

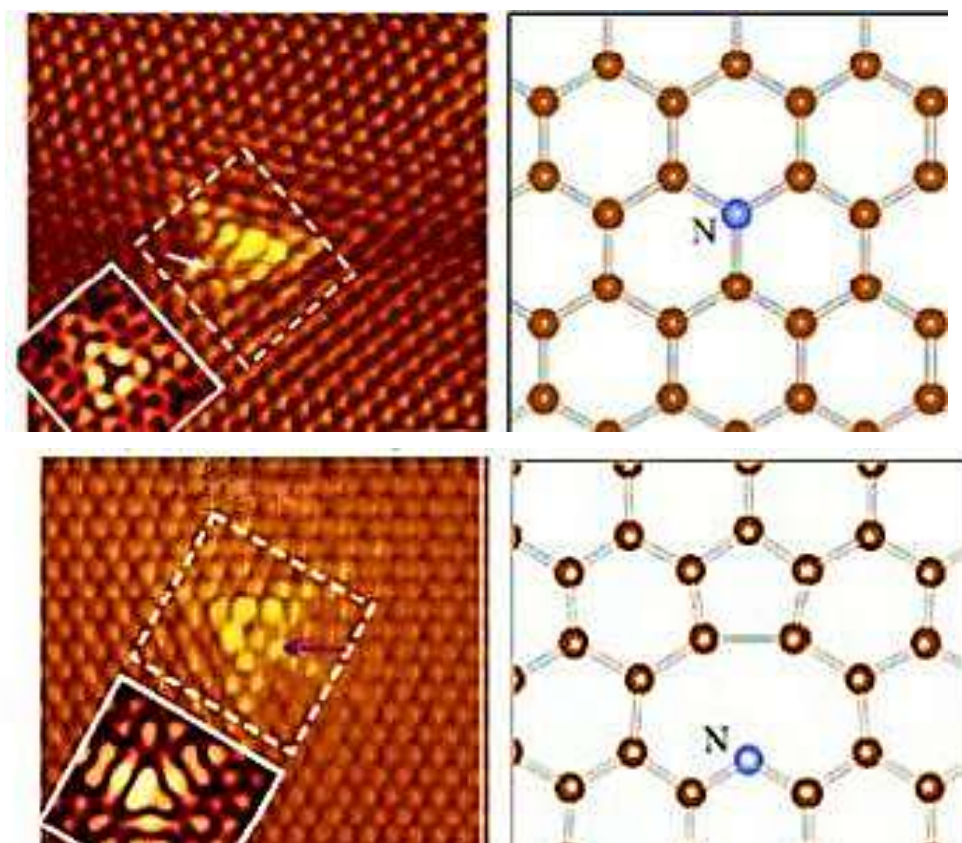


Рис.1.3. Відображення закріплених атомів нітрогену в вуглецевій структурі, які були отримані за допомогою скануючого тунельного мікроскопа

1.3.2. Сфери застосування азотовмісних вуглецевих сорбентів

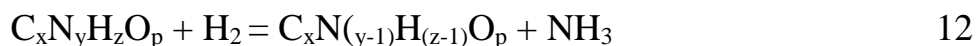
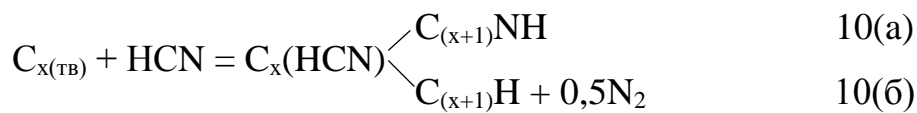
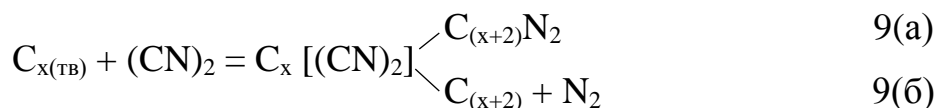
Властивості азотовмісних вуглецевих сорбентів сприяють використанню цих матеріалів як носіїв каталітично-активних речовин препаратів, що використовуються при проведенні гемодіалізу з метою лікування деструктивного панкреатиту і цирозу печінки. Модифіковане азотовмісне вугілля сприяє видаленню з плазми крові продуктів метаболізму, а саме білкових речовин середньої молекулярної маси і молекул білірубіна. Це є дуже важливою властивістю, оскільки підвищений білірубін в організмі людини може викликати різні захворювання такі як жовтяниця, гепатит та анемія крові. Використання таких адсорбентів в медицині можливе звичайно після проведення доклінічних і клінічних випробувань [22]. Азотовмісне вугілля використовують у суперконденсаторах та для видалення важких металів Cr^{VI} , Hg^{II} , Pb^{II} з водних розчинів свинцю, нікелю, міді, хрому [23], для очищення води від нафтопродуктів і фенолів, а також для розділення газів та їх концентрування, зокрема для сорбції вуглекислого газу і уловлювання радіоактивних газоподібних частинок. Також N-вмісне вугілля може сорбувати уран з сульфатних середовищ. Автор [24] відзначає, що під дією радіації кількість азоту в структурі не змінюється, але при взаємодії такого вугілля з 30% розчином лугу вміст в ньому азоту значно зменшується

1.3.3. Термодинамічний аналіз хімічних реакцій взаємодії азоту і аміаку з вугіллям

Активоване вугілля на 90 – 95 % складається з вуглецю, тому можна вважати, що хімічні реакції азоту і аміаку з активованим вугіллям за різних температур мають майже такий самий характер як і взаємодія цих газів з вуглецем.

Відомо, що азот закріплюється на поверхні активованого вугілля при високотемпературній обробці його аміаком [25]. На основі термодинамічного

аналізу цього процесу можна припустити найбільш ймовірний механізм активації вугілля аміаком. Високотемпературна обробка вугілля аміаком супроводжується наступними рівноважними реакціями :



Реакції (1 – 8) розглядаються як проміжні, а (9 – 11) схематично показують процес фіксації азоту на поверхні вугілля. На основі вище наведених реакцій можна зробити припущення, що азот закріплюється в вугіллі за реакціями (9а), (10а) і 11. Активні продукти HCN, (CN)₂ і N_{ат} утворюються як за рахунок прямих реакцій вуглець – аміак з утворенням HCN і (CN)₂, так і за рахунок непрямих, при яких синильна кислота і диціан утворюються в реакції аміака з метаном. Результати розрахунків хімічної рівноваги «вуглець – аміак» передбачають вплив деяких факторів на кількість нітрогену в вугіллі, а також в цілому на процес. Виходячи з цього автор припускає, що в склад газів активації вугілля аміаком входять : азот, аміак, метан, диціан і синильна кислота. Об'ємний % цих газів наведений в табл.1.1.

Склад газів, які утворюються при взаємодії «вуглець – аміак»

Температура °С	Вміст газу в суміші, % _{об}			
	NH ₃	N ₂	H ₂	CH ₄
600	55	12	33	-
700	16	24	60	-
800	9	28	59	4
900	7	37	45	9

Вміст HCN і (CN)₂ в таблиці не вказано, так як їх кількість незначна.

1.3.4. Технології одержання N-вмісного активованого вугілля

В патенті [26] автори отримують азотовмісні вуглецеві сорбенти в наступний спосіб: активоване гранульоване вугілля просочують насиченим водним розчином роданіду амонію, роданіду натрію або калію та сечовиною або тіосечовиною протягом 5 – 6 годин. Просочене вугілля далі піддають термообробці при 310 – 370°С 2,5 – 3 години. Азотовмісних речовин беруть 10 – 20 % від маси вугілля. При нагріванні активованого вугілля відбувається реакція відновлення роданіду тіосечовини або сечовини вуглецем, що знаходиться на поверхні вугілля. В цей час азот закріплюється в вугіллі в вигляді аміногруп, про, що свідчать ІЧ спектри. Використання саме водних розчинів пояснюється тим, що азотовмісні неорганічні речовини спочатку адсорбуються на вугіллі за іонообмінним механізмом, а після термообробки утворюють хімічні зв'язки. Такий перебіг процесів приводить до того, що поверхня вугілля набуває позитивного стандартного електродного потенціалу, який близький до нульового заряду вуглецевої поверхні в системі модифіковане вугілля – водний розчин органічних речовин. Наведений спосіб сприяє значному підвищенню сорбційної ємності вугілля по відношенню до органічних речовин.

Наступний спосіб полягає в амінуванні вугілля. Автори [27] в якості основи використовували промислове вугілля марки БАУ-А ($S_{\text{пит}} = 780 \text{ м}^2/\text{г}$). Активацію вугілля здійснювали окисдуванням в 70 % азотній кислоті з наступною відмивкою до нейтральної реакції і просушуванням при 105°C . Амінування вугілля здійснювали в тоці сухого аміаку при температурі 400°C протягом 2 годин. Для отримання аміннокарбоксихильного вугілля використовують два способи:

- аміновані сорбенти кип'ятять в присутності етилата натрію протягом 4 годин. Гідролізацію ацетат-іонів проводили в соляній кислоті з наступною відмивкою;
- зразок обробляють дихлоретаном при 40°C в середовищі толуолу, далі його витримують в розчині амінооцтової кислоти в присутності карбонату калію ($\text{pH} = 9$). На наступному етапі зразок кип'ятять в спиртовому розчині хлорацетату натрія в присутності етилата натрія з наступним витримуванням в соляній кислоті.

За даними авторів амінокарбоксихильоване вугілля краще взаємодіє з іонами Mn^{2+} і Cd^{2+} при pH менше 5, ніж просте аміноване вугілля. Крім того, обидва типи вугілля можуть утворювати на своїй поверхні комплекси міді, заліза, марганцю і кадмію.

Інший метод отримання азотовмісного активованого вугілля [19] полягає в просичуванні сечовиною і мелаїном вуглецевого матеріалу, який отримували в результаті карбонізації сахарози при 900°C . Просичене вугілля витримають 5 годин при температурі 120°C . Висушений матеріал витримують в атмосфері аргону при 950°C протягом 30 хвилин. Після цього матеріал промивають гарячою водою для видалення продуктів розкладу сечовини і мелаїну. Одержане вугілля містить в своїй структурі переважно піридиновий і четвертинний азот та дещо меншу кількість пірольного. В структурі наявні $0,12$ — $0,21$ ммоль/г основних центрів та $0,02$ — $0,03$ ммоль/г кислотних, міжфазна ємність $0,21 \text{ Ф/м}^2$ для мікропористих зразків.

Відома також технологія модифікації полімерних матеріалів сечовиною. Для спрощення технологічного процесу, а також для кращого закріплення гетероатомів в структурі сечовину виявилось доцільним вводити на стадії карбонізації. Автори [28] карбонізували просичені сечовиною сульфуровані стиролдивінілбензолні сополімери при температурі 800 °С протягом 1,5 годин. При цьому на поверхні вугілля спостерігається наявність четвертинного та піридинового азоту, а також азоту у вигляді N-оксиду. При активації вугілля водяною парою при температурі 800 °С протягом 30 хвилин через "вигорання" в структурі зменшується кількість четвертинного азоту і збільшується піридиновий і пірольний. При окисненні збільшується кількість NO₂ --груп. Отримане вугілля за таким способом у своїй структурі загалом містить до 4 % азоту.

Білоруські науковці в свої роботах для збільшення кількості азоту в структурі як вихідну сировину процесів карбонізації і активації використовували макропористі іонообмінні смоли, основою яких є полістирол-дивінілбензолна матриця. При термічній обробці таких речовин може відбуватися злипання макропор. Для того, щоб цьому запобігти, на початкових етапах сировину просичують силікатами або алюмофосфатами, які виступають як армуючі агенти, а після проведення синтезу ці речовини легко вимиваються з готового продукту – активованого вугілля. Перевагами і відмінністю цього способу є те, що процес карбонізації і активації проходить одночасно в присутності певного каталізатора. За рахунок певних хімічних реакцій відбуваються перетворення в результаті чого азот, який міститься в аніонообмінній смолі, фіксується в графітоподібній структурі замість декількох атомів вуглецю, що видно з таблиці 1.2.

Проміжні продукти отримання N-вмісних вуглецевих адсорбентів

Температура, °С	Структура проміжних продуктів
110–120	
400–450	
600–650	

Одержані таким чином адсорбенти мають такі структурно-сорбційні характеристики: середній радіус пор 30 – 40 нм., адсорбційна ємність по бензолу 0,87 – 0,90 см³/г, загальний вміст азоту 4 – 4,5 %. Дані адсорбенти можуть бути використані в медицині як гемосорбенти для вилучення гідрофільних і гідрофобних метаболітів і токсинів аніонної і катіонної природи [22].

На основі стирол-дивінілбезольної матриці з функціональною сульфогрупою (смола Amberjet) також отримують модифіковане азотовмісне вугілля використовуючи хітозан. А саме в оцтовий розчин хітозану диспергують смолу в результаті чого збільшується кількість диспергованих частинок і відбувається перетворення золю хітозану на гель. Далі систему охолоджують до мінус 20°С. Сорбенти отримані в такий спосіб мають на своїй поверхні не тільки аміно-, але і сульфогрупи. Автори відзначають можливість використання таких зразків для адсорбції міді. Але аналізуючи дані із цієї роботи можна зробити висновок, що виробництво азотовмісних сорбентів в такий спосіб є досить складним і затратним процесом, крім того після десорбції міді значно погіршуються структурно-сорбційні характеристики адсорбенту питома поверхня зменшується майже в 10 разів, а ємність в 2,5 рази [30].

1.4. Висновки до розділу 1

Аналіз літературних джерел засвідчив, що, поряд зі звичайними вуглецевими сорбентами, все більш широкого вивчення і застосування набувають їх модифіковані видозміни, так звані гетероатомні сорбенти.

Особливої уваги завдяки їх унікальним властивостям заслуговують вуглецеві сорбенти, в структуру яких включені атоми азоту. Тому потребують розвитку та удосконалення способи і технології їх одержання.

РОЗДІЛ 2

ОДЕРЖАННЯ АЗОТОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ В ІСПЕКАНУ ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНИХ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.

2.1. Синтез азотовмісних вуглецевих сорбентів

В Інституті сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України розроблено декілька способів синтезу азотовмісних вуглецевих адсорбентів [1, 2, 3].

Спільним для цих способів є наступне. Як вихідну сировину використовували активат вугілля рослинного біополімеру (шкарлупа кокосового горіха). Першим етапом процесу є видалення з вугілля вологи. Просушування триває 1 – 2 години при температурі 100 – 120°С. Далі готують водний розчин N-вмісних речовин для просичування вугілля. Цими речовинами є формалін, сечовина, уротропін та меламін. Висушене вугілля просичують водним сечовино-меламіно-формальдегідним розчином з доданим до нього уротропіном і піддають його термічній обробці при температурі 150 - 180°С протягом 1 – 2 годин. При цьому в порах вугілля відбувається реакція полімеризації з утворенням сечовиномеламіноформальдегідної смол, яка твердне при цій же температурі, уротропін же виступає як каталізатор. Затвердівши смола має високу адгезію до поверхні та є водо- і термостійкою речовиною. Азотовмісний матеріал далі піддають карбонізації та активації в середовищі водяної пари та газоподібних продуктів термодеструкції азотовмісних полімерів. Процес триває 2 години при температурі 550 - 750°С. На цій стадії відбувається термодеструкція смол з утворенням та виділенням газоподібних продуктів (CO, CO₂, H₂, N₂, NO, NO₂, NH₃, HCN) з одночасним формуванням пористого азотовмісного твердого залишку, який рівномірно розподіляється по поверхні пор вугілля. Під час підвищення температури відбувається активація цього вуглецевого твердого

залишку газоподібними речовинами, що виділяються, і формується пориста структура.

2.2. Особливості сировини для синтезу N-вмісних вуглецевих адсорбентів

Сировиною для синтезу азотовмісних вуглецевих адсорбентів є: вугілля (активат), сечовина, меламін, формальдегід, уротропін. Основою виступає вугілля, воно може бути малоактивоване або активоване, головне з добре розвиненою внутрішньою поверхнею та стійким до механічних навантажень. Краще брати кісточки плодів або шкарлупу кокосового горіха рис.2.1.



Рис.2.1. Активоване вугілля зі шкарлупи кокосового горіха

Крім своїх структурно-сорбційних особливостей, в цих вуглецевих матеріалах можуть лишатися залишки амінокислот, що в свою чергу теж є N-вмісними компонентами.

Формальдегід H_2CO - за звичайних умов це безбарвний газ, що має різкий запах рис.2.2..

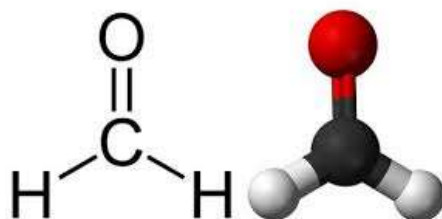
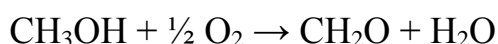
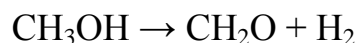


Рис.2.2. Структурна формула формальдегіду

Добре розчиняється у воді та спирті, тому коли готують водний розчин сечовиномеламіноформальдегідної суміші то його додають у воду першим. У промисловості формальдегід використовують для виробництва ізопрену,

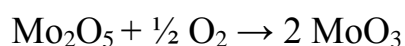
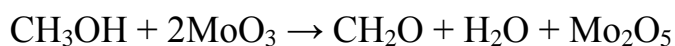
полімерних матеріалів, уротропіну, а в медицині як дезінфікуючий та консервуючий засіб. При роботі з формальдегідом треба бути досить обережним, використовувати протигаз марки А та захисні окуляри. Формальдегід дуже реакційно активний тому його молекули реагують одна з одною утворюючи лінійну або циклічну структуру. Водні розчини цілком стабільні в широкому діапазоні температур і тисків.

Виділяють три основні способи одержання формальдегіду. Перший – окисна конверсія метанолу в присутності міді. Співвідношення повітря : метанол беруть таки, щоб був значний надлишок метанолу у відношенні до кисню щоб запобігти утворенню верхньої межі вибухової концентрації. Формальдегід утворюється в результаті перебігу паралельних реакцій простої і окисної дегідрогенізації метанолу:



Через деякий час замість Cu почали використовувати аргентум, так як він виявився більш ефективнішим.

Другий – одержання формальдегіду на окисних каталізаторах. Каталізаторами процесу найчастіше виступають суміші оксидів феруму (III) і молібдену (IV), атомне співвідношення яких 1,71 до 2,53 відповідно. Каталізатор готують співосадженням нітрату або хлориду феруму (III) і молібдату амонію. В середині утворених октаедрів і тетраедрів розташовані атоми молібдену. Окиснення проходить за окисно-відновним механізмом:

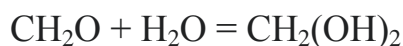


Також є думка, що в окисно-відновному процесі беруть участь іони Fe.

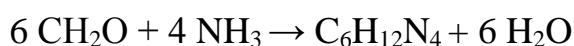
Третій спосіб це окиснення природного газу і парафінів. Якщо подивитися на нього з точки зору сировини то він є більш дешевим. Окиснення природного газу і алканів є дуже схожими процесами, та все ж виділяють і ряд особливостей.

Формальдегід володіє цікавими хімічними властивостями, але розглянемо лише дві з них, які відіграють важливу роль в цій роботі. Взагалі молекула має

б-п-зв'язок (вуглець-оксиген) та є полярною. При взаємодії молекул формальдегіду з протонним полярним розчинником (спирт, вода) утворюються такі собі угруповання (асоціати), які перебувають в рівновазі один з одним. Мономерний формальдегід гідратується, утворюючи $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, який не є стійким:



Реагуючи з NH_3 і його похідними CH_2O утворює уротропін (гексаметилентетрамін)



Реакція проходить при кімнатній температурі як в лужному так і в кислому середовищі реагуючі речовини можуть перебувати в різних станах тобто і в вигляді розчинів і у пароподібному стані. Формальдегід використовують для одержання амідформальдегідних смол, які використовуються для просочення будівельних матеріалів, приготування фарб, лаків, амінопластів та пінопластів.

Карбамід (сечовина) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – білі або жовтуваті кристали, добре розчинні у воді, етиловому спирті та аміаку рис.2.3.

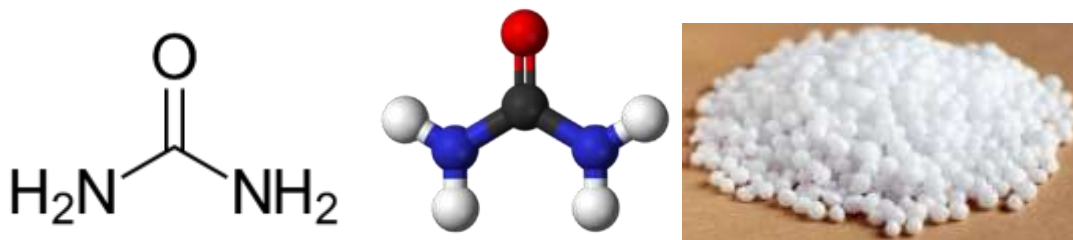
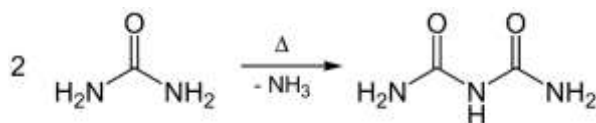


Рис.2.3. Структурна формула сечовини та їх реальний вигляд

Хімічно нейтральна речовина. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ отримують при взаємодії CO_2 і NH_3 у водному розчині при тиску 100 атм. і температурі 130°C .



При нагріванні карбаміду вище температури плавлення, тобто вище 133°C він розпадається на аміак і біурет



При розчиненні сечовини у воді візуально змін ніяких не видно тобто зміна кольору чи поява запаху не відбувається, однак якщо спробувати на смак то

відчувається гіркуватий присмак. У водних розчинах кислот і лугів гідралізується при нагріванні.

Уротропін $C_6H_{12}N_4$ - кристалічна біла речовина без запаху, розчиняється у воді та спирті рис.2.4.

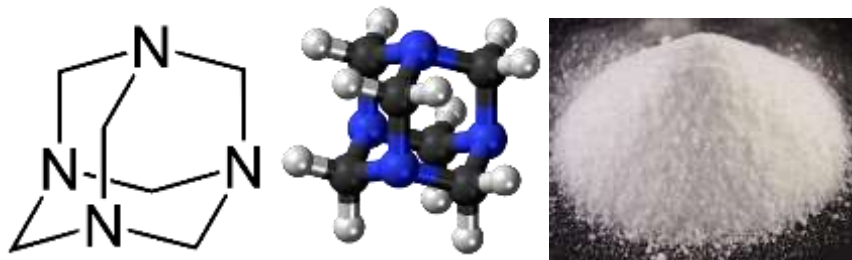


Рис.2.4. Уротропін структурний та реальний вигляд

Практично нерозчинний в ефірі, і слабозчинний в органічних розчинниках. Реагує з слабкими кислотами з утворенням нестійких солей, при взаємодії з сильними кислотами розкладається на формальдегід і амініні солі. Не вступає в реакції з лугами. Взаємодії з перекисом водню, фенолом, ароматичними вуглеводнями, йодом та бромом. Уротропін використовують при виробництві синтетичного каучуку, фенолформальдегідних смол, в аналітичній хімії для приготування буферних розчинів, медицині і фармакології, виступає харчовою добавкою E239 також використовується як інгібітор корозії. В даній роботі уротропін виступає каталізатором, який сприяє затвердінню сечовиномеламіноформальдегідної смоли.

Меламін – кристалічна безбарвна речовина, практично нерозчинна у воді та більшості органічних розчинників, за масою на 66% складається з Нітрогену рис.2.5.

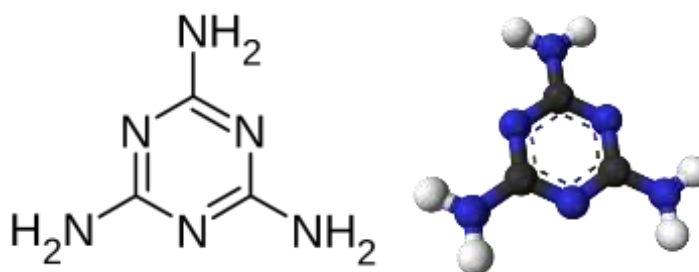
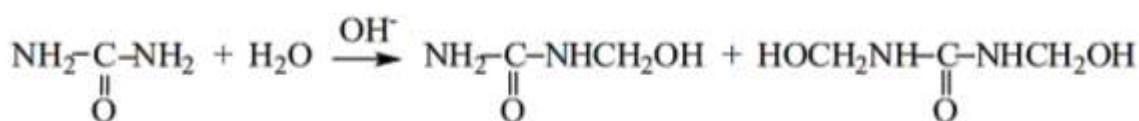


Рис.2.5. Структурна формула меламіну

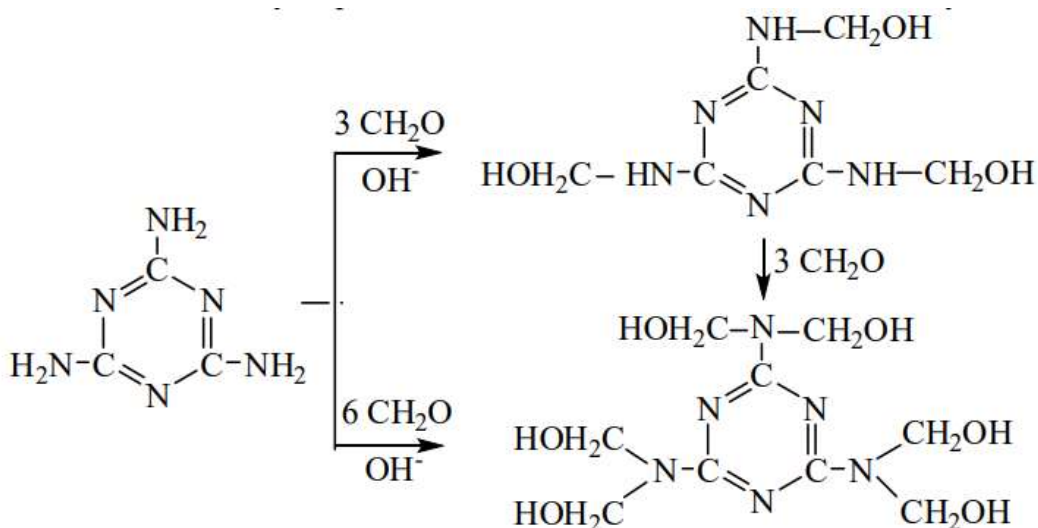
Сировиною для виробництва меламіну виступає $CO(NH_2)_2$. Під час горіння виділяється N_2 . Виступає основою для приготування меламіноформальдегідної

смола. Попит на меламін зростає на 5 – 6 % за рік. Його використовують для виробництва вогнетривких покриттів, виробів на основі деревини, паперу, текстилю, фарб. Щоб збільшити опір вологості паперу його просочують меламіном. Також його використовують в електротехнічній промисловості. Він має високу механічну стійкість, стійкий до взаємодії з побутовими рідинами (розчинники, фарба, кава). Не втрачає свої властивості під дією світла.

Амінні смоли – це смоли, які утворені з Нітроген вмісних реагентів. При поліконденсації сечовини і формальдегіду утворюються продукти різної будови та володіють різними властивостями. В лужному середовищі утворюються сполуки з метиновими групами та ефірними:



Якщо замінити сечовину меламіном то таким чином можна отримати смоли з покращеними термостійкими властивостями. Реакція поліконденсації проходить в лужному середовищі з утворенням розчинних напівпродуктів якими є три- і гексаметинові похідні меламіну



Меламін розчиняється у водному розчині формальдегіду погано [29]. Тому в нашій роботі для синтезу сечовиномеламіноформальдегідної смоли в процесі одержання N-вмісних сорбентів велике значення має температура розчину, послідовність додавання реагентів та їх співвідношення. Спочатку розчиняють формальдегід у теплій воді, додають карбамід, уротропін і останнім додають

меламін при постійному інтенсивному перемішуванні. Температура не повинна перевищувати 60°C інакше суміш заполімеризується ще перед додаванням її до вугілля.

2.3. Методики та результати попередніх досліджень деяких структурно сорбційних та фізико-хімічних властивостей зразків.

Фізико-хімічні та структурно-сорбційні властивості синтезованих в описаний в попередньому підрозділі адсорбентів та порівняння їх з звичайним активованим вугіллям ми досліджували в своїй бакалаврській дипломній роботі. Дані були отримані на приладі Quantachrome Instruments version 3.0 (рис.2.5) шляхом сорбції десорбції азоту.



Рис.2.5. Аналізатор Quantachrome Instruments .

Молекули адсорбату (аргону, азоту) сорбуються на поверхні зразка вугілля з газової фази. При цьому відбувається зміна тиску в комірці і після настання рівноваги проводять визначення об'єму поглинутого газу. Далі тиск знову підвищують і фіксують наступне значення рівноважного тиску і кількість поглинутого газу. На базі отриманих даних після декількох повторних операцій будують ізотерму адсорбції. Вона являє собою залежність кількості адсорбованого газу від тиску. Далі проводять математичну обробку даних,

застосовуючи різні моделі розрахунків, які вбудовані в програмі. Таким чином можна отримати питому поверхню за методом БЕТ, питомих об'єм пор, розподіл пор за радіусами та переважаючий розмір пор [30]. Досліджені зразки адсорбентів мають характеристики наведені в таблиці 2.1

Таблиця 2.1

Структурно-сорбційні характеристики досліджуваних сорбентів

Номер зразка	Особливості синтезу	Питома поверхня MultiPoint BET м ² /г	Питомих внутрішній об'єм, см ³ /г	Питомих внутрішній об'єм мезопор, см ³ /г	Середній радіус пор, нм
1	<i>Азотовмісний агент:</i> меламін, формальдегід <i>Активуюче середовище:</i> водяна пара, газоподібні продукти термодеструкції азотовмісного агента	1918	1,094	0,4117	11,41
2	<i>Азотовмісний агент:</i> меламін, сечовина, формальдегід уротропін <i>Активуюче середовище:</i> водяна пара, газоподібні продукти термодеструкції азотовмісного агента	1987	1,184	0,4254	11,92
3	<i>Азотовмісний агент:</i> меламін, формальдегід <i>Активуюче середовище:</i> газоподібні продукти термодеструкції азотовмісного агента	1530	0,913	0,3327	11,93
4	Кокосове активоване вугілля, виготовлене за стандартною технологією	1490	0,817	0,2954	9,27

З таблиці видно, що площа питомої поверхні всіх N-вмісних вуглецевих адсорбентів більша ніж звичайного активованого вугілля. Серед азотвмісних зразків найбільш якісними виглядають зразки 1 і 2, особливо останній. Це поперше, підтверджує правильність вибору азотовмісних речовин реагентів для

синтезу (меламін, формальдегід, сечовина, уротропін), по-друге, – застосування водяної пари для активації.

Для побудови ізотерм сорбції з водних розчинів, як маркер, було обрано низькомолекулярну речовину, яка належить до катіонних органіфільних барвників – метиленовий синій. Цей барвник може зв'язуватись з сорбентами, які мають від'ємно заряджену поверхню та з гідрофобними пористими сорбентами зокрема вугіллям. Побудова ізотерм сорбції зразками метиленового синього за кімнатної температури включає в себе декілька етапів. Спочатку готуємо вихідний розчин, який потім використовують для приготування серії розчинів, яка складається з восьми однакових пробірок по 10 см³ розчину в кожній і різної концентрації в них барвника (рис. 2.6).



Рис.2.6. Серія розчинів метиленового синього

Для цього в пробірки за допомогою градуйованої піпетки переносимо певні визначені об'єми вихідного розчину та вимірюємо їх оптичну густину в спеціальних кюветах (рис.2.7) на фотоелектроколориметрі КФК-2 (рис.2.8).



Рис.2.7. Фотоелектроколориметричне вимірювання оптичної густини



Рис.2.8. Фотоелектроколориметр КФК-2

З отриманих значень будують калібрувальну криву, яка являє собою графічну залежність оптичної густини D від концентрації C_{MC} . Далі готуємо серії розчинів з різною концентрацією метиленового синього та з однаковою наважкою вугілля, щільно закриваємо пробкою і ставимо на 4 – 6 годинне струшування на приладі Orbital Shaker OS-20 (рис.2.9).



Рис.2.9. Orbital Shaker OS-20

Далі знову вимірюємо оптичну густина і проводимо розрахунок сорбційної ємності (A) за формулою (2.1):

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

де C_0 і C_p – початкова і рівноважна концентрації метиленового синього відповідно, мг/см³;

m – наважка сорбенту, г.

V – об'єм розчину метиленового синього, см³.

На основі отриманих даних було побудовано ізотерми сорбції зразками метиленового синього рис. 2.10.

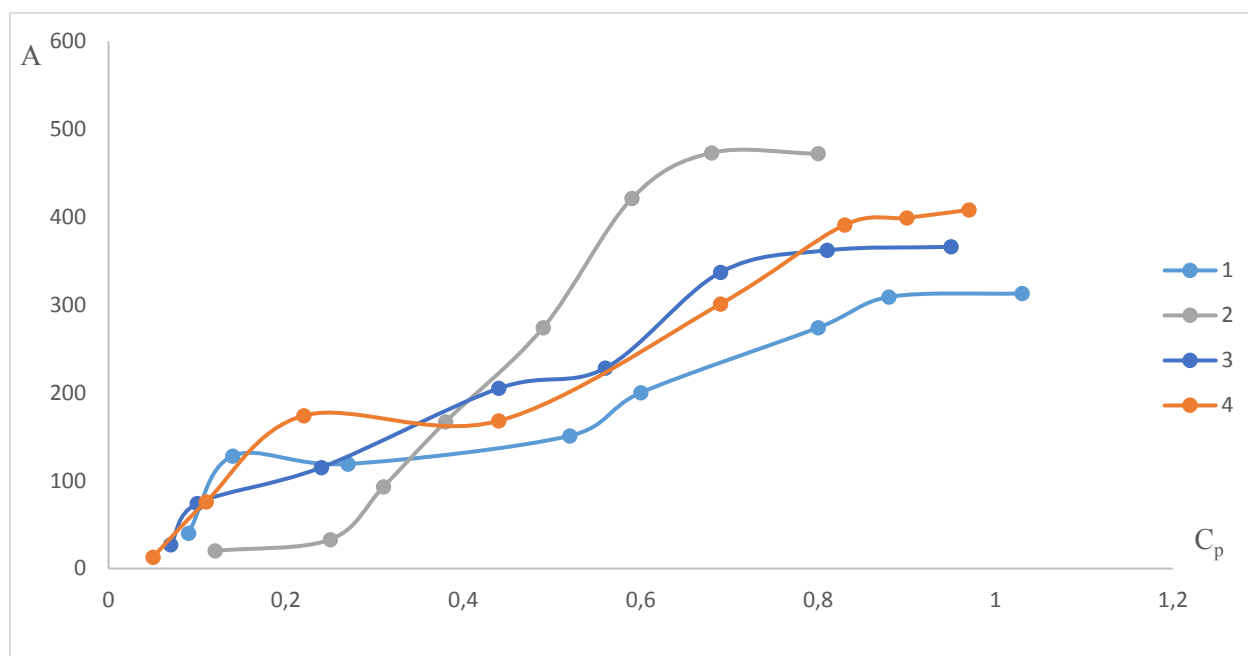


Рис.2.10 Ізотерми сорбції метиленового синього чотирма зразками, характеристики яких подано нижче, де A – сорбційна ємність мг/г, C_p – рівноважна концентрація метиленового синього мг/см³.

1 – азотовмісний агент: меламін, формальдегід, активуюче середовище: водяна пара, газоподібні продукти термодеструкції азотовмісного агента;

2 – азотовмісний агент: меламін, сечовина, формальдегід уротропін, активуюче середовище: водяна пара, газоподібні продукти термодеструкції азотовмісного агента;

3 – азотовмісний агент: меламін, формальдегід, активуюче середовище: газоподібні продукти термодеструкції азотовмісного агента;

4 – кокосове активоване вугілля, виготовлене за стандартною технологією.

Аналізуючи графіки можна сказати, що найвищу сорбційну ємність по метиленовому синьому має зразок азотовмісного активованого вугілля 2. Такий результат може бути пояснений особливостями синтезу даного зразка.

Фізико-хімічні характеристики, а саме вологість і зольність були отримані за наступними методиками. Вологоємність визначалась методом сушіння проб вугілля у повітряному термостаті. Сутність даного методу полягає в висушуванні наважки проби вугілля в сушильній шафі за температури 120°С та обчисленні масової частки вологи за втратою маси проби. Вміст вологи (W) у пробі вугілля обчислюють за формулою:

$$W = \frac{m_1}{m} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

де m_1 – втрата маси при сушінні наважки, г;

m – початкова маса наважки проби сорбенту, г.

Частку мінеральної складової визначали наступним чином. Наважки вугілля переносились в чистий, попередньо висушений та зважений порцеляновий тигель ставляться у муфельну піч. У муфельній печі зразки витримуємо при температура 800°С 60 хвилин. Після цього зразки виймаються охолоджуються і зважуються. Зольність (Z) проби вугілля обчислюють за формулою:

$$Z = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

де m_1 – маса тигля, г;

m_2 – маса тигля з пробною адсорбента, г;

m_3 – маса тигля після прожарювання, г.

Отримані результати наведені в табл. 2.2

Фізико-хімічні характеристики зразків адсорбентів

Номер зразка	Вміст води, %	Зольність, %
1	1,6	1,27
2	6,1	0,63
3	5,1	1,24
4	1,45	0,90

З таблиці видно, що зразки 2 і 3 містять в собі найбільший відсоток води, а зразки 1 і 3 найбільший відсоток золи. Пояснення такої відмінності результатів фізико-хімічних характеристик потребує постановки додаткових експериментів.

2.3. Висновки до розділу 2

Результати попередніх наших досліджень сорбційних і фізико-хімічних властивостей азотовмісних вуглецевих сорбентів, синтезованих в ІСПЕ НАНУ, поряд з аналізом літературних джерел відносно цієї проблеми, вказують на доцільність розробки промислової установки для випуску матеріалів цієї групи.

Саме тому в наступному розділі наводиться описання технологічно-апаратної схеми одержання азотовмісних вуглецевих сорбентів за способом запатентованим ІСПЕ НАНУ.

РОЗДІЛ 3

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА. РОЗРОБКА ПРОМИСЛОВОЇ УСТАНОВКИ ПО ВИРОБНИЦТВУ АЗОТОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ

3.1. Принципова схема установки

Лабораторні дослідження по одержанню азотовмісних вуглецевих сорбентів визначили структуру відповідної промислової установки, схема якої зображена на рис.3.1.

Отож установка має складатися з завантажувальної ємності для вхідної сировини. Нею може служити бункер 1 для активованого вугілля з конічним днищем, на верхній частині бункера розміщений люк для завантаження вихідного матеріалу, а в нижній частині вихідний патрубок з дозатором. Вихідний патрубок з дозатором призначені для рівномірного дозування вуглецевого матеріалу в вхідний патрубок обертальної трубчастої печі 2. Призначення обертальної трубчастої печі – десорбція парів води і повітря з пор вуглецевого матеріалу. Піч 2 виконує обертальні рухи завдяки встановленому електроприводу (електромеханічної системи з виконавчим механізмом та із заданими параметрами для надання руху) і обігривається гарячим повітрям яке поступає в вхідний патрубок із теплогенератора 3. Конструктивно обертальна трубчата піч складається із циліндричної частини в середині якої розміщені ребра. Піч 2 має передню торцеву кришку, на якій розміщений вхідний патрубок для гарячого повітря та вхідний патрубок для вхідного вуглецевого матеріалу. Задня кришка має вихідний патрубок для вивантаження вуглецевого матеріалу в змішувач 4 та патрубок для виходу відпрацьованого теплоносія. Зовнішня поверхня печі покривається теплоізоляцією. Призначення змішувача 4 забезпечити рівномірне просичення вуглецевого матеріалу водним розчином сечовиномеламіноформальдегідної суміші, яка подається із реакторного блоку 5. Обертальний трубчатий змішувач 4 складається із циліндричної частини в середині якої встановлені ребра. Ребра довжиною в половину циліндра,

розміщені з двох сторін та зміщені відносно одне одного. Вони необхідні для рівномірного перемішування частинок вуглецевого матеріалу з сечовиномеламіноформальдегідною смолою, а зміщені ребра забезпечують руйнування частинок, що злиплися і укрупнилися. На передній кришці встановлений вхідний патрубок для подачі вуглецевого матеріалу, вхідний патрубок для подачі водного розчину N-вмісних речовин з реактора і форсунка для розпилення сечовиномеламіноформальдегідної смоли. На задній кришці встановлені вихідний патрубок для відвантаження вуглецевого композиту і вихідний патрубок для виходу газів. Трубчатий змішувач також має електропривід з регульованих числом обертів.

Реактор 5 призначений для синтезу сечовиномеламіноформальдегідної смоли. Це вертикальна ємність в середині якої встановлена якірна мішалка з приводом, що встановлений на кришці реактора. На кришці також встановлені люки для завантаження реагентів. Реактор оснащений рубашкою з вхідним патрубком для подачі теплоносія в рубашку і вихідного патрубка для його відводу. В нижній частині реактора розташований відвід з дозатором, який на іншому кінці зістикований з трубчатим змішувачем 4.

Патрубок з сировиною із змішувача 4 з'єднаний з патрубком печі 6, який розташований на передній торцевій кришці. Піч 6 подібна до печі 4 з ребрами для перемішування. На задній торцевій кришці розміщений патрубок для подачі газу для обігріву печі, а також вихідний патрубок для виходу вуглецевого композиту і подачі його в вхідний патрубок обертальної трубчатої печі активації 7. Конструктивно обертальна трубчата піч складається з циліндричної частини з ребрами. Піч має передню, кришку на якій встановлений вхідний патрубок для подачі вуглецевого матеріалу і патрубок для відводу суміші газів активації. В задній частині на кришці розміщений патрубок для вуглецевого матеріалу і патрубок для подачі парогазової суміші газів активації, які поступають з парогазового змішувача 11 протитоком.

Парогенератор 9 є типовим апаратом, який має вхідний патрубок для подачі природного газу і вхідний патрубок для подачі атмосферного повітря в

парогенератор від компресора 10. Також в парогенераторі розміщений вхідний патрубок для подачі води і вихідний патрубок для відводу перегрітої пари і подачі його в вхідний патрубок парогазового змішувача 11. Змішувач 11 представляє собою трубку Вентурі, яка має вхідний патрубок для вводу перегрітої пари і вхідний патрубок для подачі газів згорання природного газу. Також є вихідний патрубок для подачі робочого газу активації заданого об'єму і температури в вхідний патрубок печі активації.

Змішувач 12 також виконаний в вигляді трубки Вентурі в якій розміщений вхідний патрубок для подачі відпрацьованих газів активації і вхідний патрубок для подачі повітря із компресора 10 з метою отримання необхідного об'єму газу з температурою 180 – 200°C для обігріву печі 6 в якій відбувається полімеризація і затвердіння смоли. Частина відпрацьованих газів активації направляється на очистку для вилучення шкідливих газових компонентів.

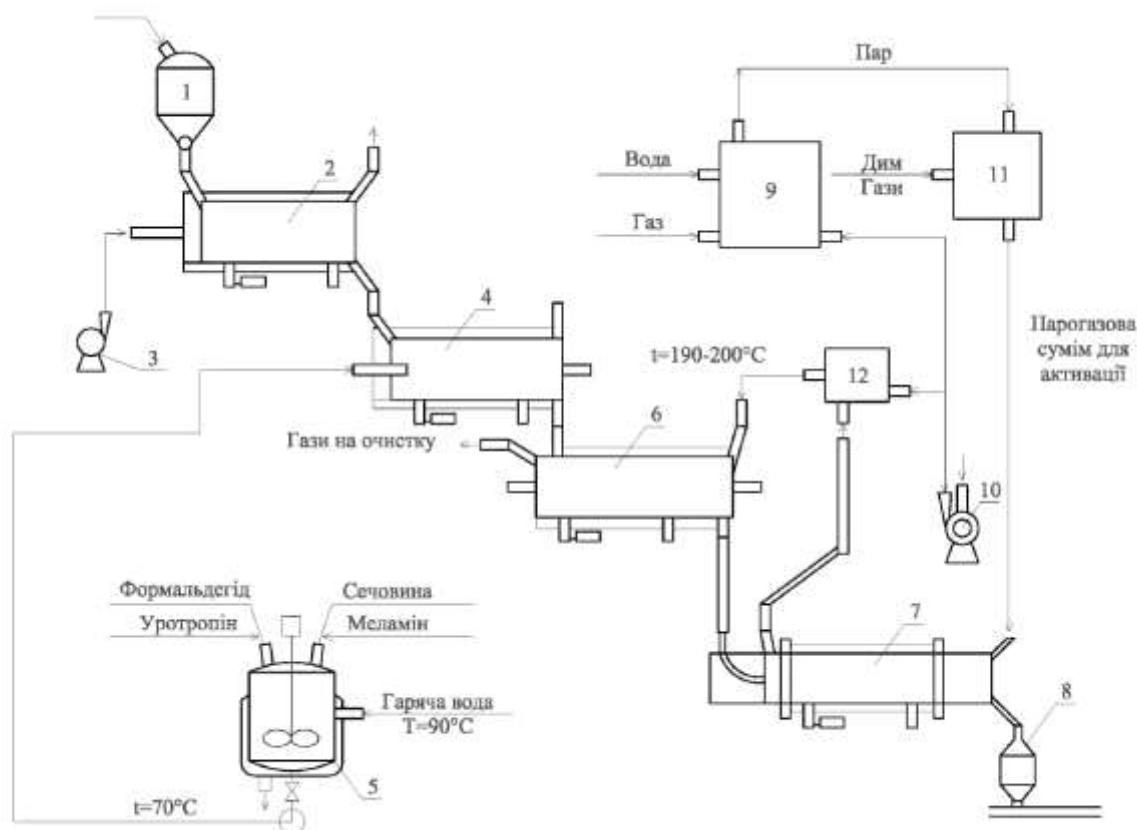


Рис.3.1. Установа для одержання азотовмісного активованого вугілля

1. Бункер для вугілля; 2. Піч для видалення адсорбованих парів води;

3. Теплогенератор; 4. Змішувач; 5. Реактор; 6. Піч поліконденсації та затвердіння; 7. Піч активації; 8. Буферна ємність для азотовмісного активованого вугілля; 9. Парогенератор; 10. Компресор; 11, 12 Газові змішувачі.

Деякі трубчаті печі, зокрема піч активації можуть бути замінені більш продуктивними печами киплячого шару.

3.2. Робота установки

Установка для отримання нового азотовмісного активованого вугілля функціонує наступним чином. Вуглецевий матеріал завантажують в бункер 1 через люк і через вихідний патрубок з дозатором подають його в піч десорбції 2. Цей етап є важливою складовою, оскільки зайва волога, заважає повному закріпленню азотовмісних речовин. У вхідний патрубок від теплогенератора 3 нагнітається гаряче повітря для обігріву печі десорбції. Подача нагрітого повітря з температурою 120 –140° С забезпечує нагрів вуглецевого матеріалу до необхідної температури 115 - 125°С при якій відбувається десорбція парів води і повітря з пор вугілля. Вуглецевий матеріал з печі 2 поступає в змішувач 4 де змішується з сечовиномеламіноформальдегідною сумішшю при температурі 60 –80° С, яка подається через форсунки. Водний розчин сечовиномеламіноформальдегідної суміші готується в реакторі 5 при температурі 60 - 80° С. Сечовина, формальдегід, уротропін (каталізатор затвердіння смоли), вода і меламін при певному масовому співвідношенні і в певній послідовності завантажуються в реактор через люки і перемішуються протягом 10 -30 хвилин. Отриманий розчин подають в змішувач 4. Водний розчин смоли потрапляє на вуглецевий матеріал і заповнює його пори. Швидкість обертів змішувача регулюється електроприводом. Укрупнені (злиплі) частинки вуглецевого матеріалу руйнуються завдяки ребрам, що знаходяться всередині печі.

Просичений вуглецевий композит потрапляє в піч полімеризації та затвердіння 6. Температура в печі зі сторони завантаження матеріалу сягає 110 – 130°C, а зі сторони задньої кришки 160 - 200°C. Отже відбувається протиток між твердою і газовою фазами. Такі температури забезпечують полімеризацію і затвердіння смоли в порах вугілля. В результаті утворюється композиційний водо- та термостійкий матеріал, який має високу адгезію до поверхні вугілля. Температура в печі 6 підтримується потоком суміші газів, які відходять з печі активації і повітрям, яке поступає від компресора 10 в змішувач 12. Температура потоку 180 - 200°C. Повітря від компресора 10 подається в змішувач 12 з метою регулювання температури потоку теплоносія, що подається в піч 6. Отриманий композит з печі полімеризації і затвердіння 6 спрямовується в піч активації 7. Активація відбувається при температурі 650 - 800°C протягом 30 — 90 хвилин, потоком робочого газу активації, який поступає із змішувача 11. Газ активації отриманий шляхом змішування перегрітої пари і продуктів горіння природного газу в парогенераторі 9. Перегріта пара змішується з продуктами горіння природного газу, і таким чином формується об'ємна швидкість потоку і температура газу, які відповідають технологічним параметрам активації азотовмісного вугілля. На стадії активації відбуваються хімічні процеси термічної деструкції сечовиномеламіноформальдегідної смоли з утворенням і виділенням газоподібних продуктів деструкції смоли (CO, CO₂, H₂, N₂, NO, NO₂, NH₃, HCN) з одночасним формуванням пористого азотовмісного твердого залишку, який розподіляється по поверхні пор вугілля.

3.3. Описання основного обладнання

Завантажувальною ємністю для вихідної сировини служить спеціальний бункер, зовнішній вигляд якого зображено на рис.3.2. Бункер являє собою ємність, яка необхідна для тимчасового зберігання і пересипання різного роду сипучих матеріалів. В кожному бункері є завантажувальний отвір, який

розміщується в верхній частині конструкції і висипний отвір з бункерним затвором, який розміщений в нижній її частині.

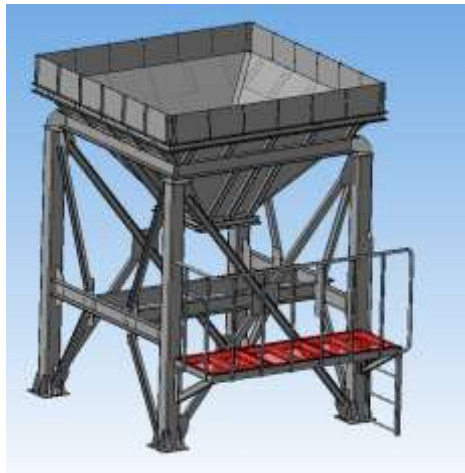


Рис.3.2. Бункер для активованог вугілля

Стінки конструкції можуть бути виготовлені з залізобетону, металу чи пластику. Найбільш розповсюдженими формами бункерів є прямокутник, пірамідальна форма і прямокутно-комбінована. Форма дна, нахил бокових стінок і розмір висипного отвору мають бути такими щоб матеріал в даному випадку вугілля висипався без затримки. Об'єм бункера розраховується відповідно до об'ємів виробництва.

Для нагнітання теплового потоку повітря потрібен теплогенератор. Теплогенератори складаються з: корпусу, вентилятора, теплообмінника з камерою згорання, пальника. В даній технологічній схемі теплогенератор потрібний для подачі тепла в піч, де виділяються адсорбовані пари води [31].

Печі є одним з найважливіших видів промислового устаткування. Вони мають різні конструкції і відповідно різне призначення. Робота печі впливає на собівартість продукту, оскільки вони є одним з основних споживачів енергії, та на його якість. Загалом дана технологічна схема передбачає використання чотирьох печей, а саме:

- піч для видалення адсорбованих парів води;
- піч для поліконденсації та затвердіння смоли;
- піч для процесу активації;

- піч для одержання газової суміші активації.

В загальному піч складається з основного робочого простору, в якому відбувається хімічний, фізичний або фізико-хімічний процес, а також з додаткового устаткування. Додаткове устаткування може включати в себе різного типу форсунки, топки або пальники; клапани, крани та засувки; димовідводи, вентилятори та повітропроводи, а також вимірювальну апаратуру. Високотемпературні зони печі, а саме внутрішні стінки, робоча камера, підлога виконуються з вогнетривкої цегли. Така конструкція необхідна для утворення футерування печі, яке в свою чергу повинно витримувати механічне навантаження і високі температури. Також часто виконують зовнішній шар футерування з ізоляційного матеріалу для забезпечення безпечної роботи з обладнанням, а також щоб запобігти втратам тепла в навколишнє середовище. Згідно до нормативних документів температура зовнішнього шару поверхні футерування не повинна перевищувати 60° С. Через димовідводи з робочої камери видаляються продукти згорання, які можуть направлятися в теплообмінники для передачі тепла, якщо це необхідно для технологічного процесу. За своїми конструктивними особливостями печі класифікуються на:

- роторні (підведення тепла здійснюється через стінку, роторна робоча камера, доступ повітря ззовні не відбувається);
- шахтні (вертикальна робоча камера, в верхній частині якої розміщується люк для завантаження матеріалу, який під дією сили тяжіння поступово опускається);
- поличні (сировина розміщується на полицях, які встановлені всередині конструкції);
- муфельні і тигельні;
- трубчасті (продукт знаходиться в трубах);
- обертові (робоча зона знаходиться під нахилом або розміщена горизонтально, додатково встановлюється електропривід, що включає в себе обертовий механізм);

- печі із зваженими частинками (частинки сировини зважені потоком газу переміщення цих частинок відбувається цим газом);
- печі з киплячим шаром (частинки не переміщається по всьому просторі, але також зважені потоком газу).

Аналізуючи технологічну схема, можемо сказати, що не доцільно використовувати одного виду печі на всіх етапах виготовлення азотовмісного активованого вугілля, тому для ефективної роботи установки використовуємо печі різних конструкцій. Приклад реального зображення сучасної печі для активації вугілля представлено на рис.3.3



Рис. 3.3 Піч процесу активації вугілля

Для установки рис.3.1 необхідно використати змішувачі двох типів, один для вугілля і водного розчину, а інший для газової суміші і повітря. Для зішнування сечовиномеламінноформальдегідного розчину з вугіллям використовуємо змішувач, який містить в середині ребра. Такі змішувачі застосовуються для рівномірного перемішування порошкоподібних продуктів і розчинів. Він складається з основи (циліндричний корпус, який розміщується горизонтально) відводів для подачі і відведення матеріалу, ребер та опорних ніжок. Газовий змішувач має подібну конструкцію, але без обертального шнека..

Сечовиномеламіноформальдегідного розчин готується в реакторі. Взагалі в залежності від класу технологічного процесу вибирають певний вид реактору, так виділяють декілька основних реакторів хімічної промисловості: температурного режиму, безперервних операцій, хімічний реактор, режиму

рухомих реагентів. Приготування водного сечовиноламiноформальдегiдного розчину проводиться в спецiальному реакторi для приготування розчинiв. За своєю конструкцiєю вiн складається з основного цилiндричного корпусу, вiдводiв для подачi вхiдної сировини та води, датчика регулювання температури, якiрної мiшалки (рис.3.4), нагрiвальної сорочки i вiдводу для виходу вихiдної сировини [32].



Рис.3.4 Якiрна мiшалка

В результатi функцiонування описаної установки одержуємо кiнцевi продукти з наступною структурно-сорбцiйною характеристикою:

Назва показника	Дiапазон значень
Питома поверхня, м ² /г	1400 – 2000
Сумарний об'єм пор, см ³ /г	1,25 – 1,52
Радiус пор, нм	12,65 – 13,11
Сумарний об'єм мезопор, см ³ /г	0,37 – 0,42

3.4. Висновки до роздiлу три

На основi лабораторних дослiджень i вiдповiдних патентiв складена технологiчна схема промислового одержання азотовмiсного вуглецевого сорбенту з вiмстом азоту 8 – 27 %.

Пiдiбрано i описане необхiдне технологiчне устаткування.

РОЗДІЛ 4

ОХОРОНА ПРАЦІ

Для забезпечення безпечної роботи, збереження життя та здоров'я працівників в процесі їх трудової діяльності необхідна правильна організація умов праці. Особливо це стосується хімічних виробництв де існує досить значна кількість небезпечних факторів. Від оператора технологічних процесів потрібна хороша швидкість реакції на сигнали, що надходять.

Така людина повинна забезпечувати повний контроль над діями системи, а також самоконтроль, швидко орієнтуватися у виробничій обстановці, а це все, в свою чергу, вимагає підвищеної уваги.

4.1. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників

В процесі роботи на оператора технологічного процесу на хімічному виробництві можуть діяти такі небезпечні та шкідливі фактори:

- Уражаюча дія внаслідок утворення займистих і вибухонебезпечних сумішей
- Підвищена або знижена температура поверхні устаткування
- Підвищена або знижена температура повітря робочої зони
- Недостатня освітленість робочої зони
- Підвищений рівень шуму або вібрацій на робочому місці
- Нервово-психічні та фізичні перенавантаження
- Небезпечне значення напруги в робочому ланцюзі, замкнення якого може здійснюватися через тіло людини

При миттєвій дії фактор стає небезпечним, а при тривалому впливі — шкідливим. Однією із основних цілей охорони праці на підприємстві є оцінка обстановки та характеристик трудового процесу в частині його впливу на здоров'я і життя працівника.

Для досягнення цього завдання державою встановлено низку критеріїв оцінки, які допомагають визначити ступінь небезпечності умов праці на підприємствах, що використовують працю найманих робітників.

4.2. Мікроклімат робочого приміщення

Працездатність та стан здоров'я людини дуже залежать від мікроклімату робочого приміщення. Виділяють оптимальні та допустимі мікрокліматичні умови:

Оптимальні умови – це такі, які при тривалому або систематичному впливі на організм людини забезпечують його нормальний тепловий стан.

Допустимі умови - це такі, які при тривалому та систематичному впливі на організм людини можуть викликати зміну теплового стану організму, що швидко минають.

Мікрокліматичні умови робочого-виробничого середовища можуть залежати від: сезону або періоду року, виду обладнання, клімату, вентиляції, стану та розмірів виробничого приміщення, числа працівників. Норми мікроклімату виробничих приміщень оптимальні та допустимі умови мікроклімату наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Оптимальні та допустимі норми швидкості руху повітря, температури та відносної вологості у робочій зоні виробничого приміщення

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
Холодний	21-23	20-24	60-40	Не більше 75	0,1	не більше 0,1
Теплий	22-24	21-28	60-40	60 - при 27 °С	0,1	0,3-0,1
Умови на робочому місці	21-22		49		0,1	

В результаті потовиділення, теплопровідності через одяг, конвекції в результаті обдування тіла людини повітрям відбувається віддача тепла організмом людини в навколишнє середовище. Тепло від людини може виділятися в навколишнє середовище, якщо його температура нижча за поверхню одягу людини (26 – 30° С). Якщо температури навколишнього середовища вища (30 - 36° С) то тепловіддача припиняється. За підвищення температури (вище 36° С) середовища навпаки людина починає поглинати з нього тепло [33].

Мікроклімат робочої зони для оператора технологічного процесу на майбутньому виробництві є оптимальним, різких перепадів температур не передбачається, людина зможе почуватися комфортно.

4.3. Вентиляція робочого приміщення

Невід'ємною частиною дотримання метрологічних та санітарно-гігієнічних умов є вентиляція, яка представляє собою регульований та організований обмін повітря, який дозволяє видалити з приміщення повітря, яке було забруднено в наслідок промислової діяльності.

Існують наступні способи подачі та видалення повітря у приміщення:

- механічний;
- природний;
- змішаний;

Якщо говорити про приміщення виробничого цеху, то тут використовується змішаний спосіб.

4.4. Зони вибухонебезпеки робочого приміщення

Вибухонебезпечна зона - це простір у приміщенні, в якій є вірогідність появи вибухонебезпечної суміші, на відстані до 5 м по вертикалі та горизонталі від апарата.

Існує шість класів вибухонебезпечних зон:

- В-I – це зони, які знаходяться у приміщеннях, в яких утворюються горючі гази або пари речовин, які легко займаються, що здатні утворити в поєднання з повітрям вибухонебезпечні суміші при нормальному режимі роботи;
- В-Ia - це зони, в яких при нормальному використанні вибухонебезпечні суміші горючих газів або парів легкозаймистих речовин не утворюються в поєднанні з повітрям, а мають місце лише при аваріях або несправних ситуаціях,
- В-Iб – аналогічно з В-Ia, але відмінність в:
 - нижня концентраційна межа займання горючих газів в даних зонах (понад 15%) та різкий запах;
 - виробничі приміщення, які пов'язані з обігом газоподібного водню, в яких передбачена технологією відсутність можливості утворення вибухонебезпечної суміші об'ємом, що перевищує 5 % вільного об'єму приміщення, мають вибухонебезпечну зону лише у верхній частині приміщення;
- В-Iг - простір біля зовнішніх установок, які містять горючі гази або ЛЗР наземних чи підземних резервуарів з ЛЗР або горючими газами тощо;
- В-II - зони в приміщеннях, в середині яких виділяються горючий пил та волокна, що переходять у завислий стан, та можуть утворити з повітрям вибухонебезпечні суміші при нормальному режимі роботи;
- В-IIa - зони, в яких небезпечні стани класу В-II мають місце тільки при аваріях і несправностях.

4.5. Шум у виробничих приміщеннях

Використання більшої кількості технологічного обладнання та приладів пов'язана з виникненням шумів.

Шум – це коливання часток оточуючого середовища, що сприймається організмом людини, як небажані сигнали. (ДСТУ 2325-93 Шум. Терміни та визначення).

Звук – коливальний рух часток пружного середовища, що поширюється хвилеподібно.

Звукове поле – це зона пристрою, і середині якої поширюються звукові хвилі. У кожній точці звукового поля швидкість руху та тиск змінюється у часі.

Звуковий тиск p (Па) – різниця між миттєвим значенням повного тиску та середнім тиском, що спостерігається у стабільному середовищі. Його відносять до одного з основних параметрів шуму.

Інтенсивність звуку J (Вт/см³) – середнє значення потоку енергії у будь-якій точці середовища за одиницю часу, віднесений до одиниці поверхні, яка є нормованою відносно напрямку поширення хвилі.

Поріг чутливості – мінімальне значення звукової енергії, що сприймає вухо людини, як звук. Поріг чутливості при частоті 1000 Гц рівний $1 \cdot 10^{12}$ Вт/м², а звуковий тиск, який відповідає даній величині, становить $2 \cdot 10^{-2}$ Па.

Максимальне значення звукової енергії, що викликає відчуття болю називається больовий поріг, якому відповідає інтенсивність звуку $1 \cdot 10^2$ Вт/м² та звукового тиску $2 \cdot 10^2$ Па.

Вухо людини може реагувати на відносну зміну параметра шуму, на абсолютну – ні. Тому зазвичай виміру піддається не абсолютні значення звукового тиску, а їх логарифмічні рівні (L , дБ), взяті за пороговим значенням інтенсивності звуку (J_0) або пороговим звуковим тиском (p_0).

4.6. Природне та штучне освітлення

Природне освітлення це освітлення приміщень природними джерелами світла, наприклад такими як сонце. Приміщення в яких постійно працюють люди повинні мати природне освітлення, його розділяють на бокове, верхнє та комбіноване (поєднання двох попередніх).

На ступінь освітленості приміщення природного освітлення впливають такі чинники: світловий клімат; розмір та розташування світлових отворів;

рівень чистоти скляної поверхні в світлових отворах; фарба на стінах та стелі приміщення; на скільки глибоке приміщення; наявність предметів в приміщенні, що закривають вікно як в середині, так і ззовні.

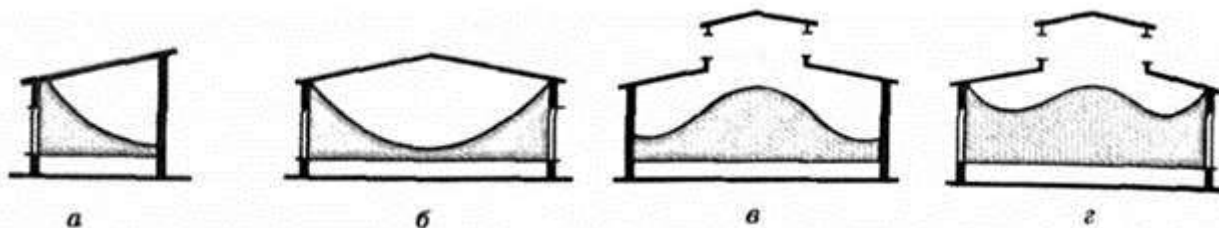


Рис. 4.1 Криві розподілу освітленості в приміщеннях при різних видах природного освітлення: а - односторонньому боковому; б - двосторонньому боковому; в - верхньому; г - комбінованому

Дослідження показали, що відсутність достатньої кількості природного світла погано відображається на психіці людини, в тому числі падає продуктивність та якість роботи, що може призвести до небезпечних наслідків.

Якість оцінки природного освітлення визначається такою величиною, як КПО (коефіцієнт природного освітлення):

$$\text{КПО} = (E_{\text{внутр}} / E_{\text{зовн}}) \cdot 100\%,$$

де: $E_{\text{внутр}}$ — освітленість, в певній точці приміщення утворена природним чином; $E_{\text{зовн}}$ — зовнішня горизонтальна освітленість, створена повністю відкритим склепінням.

Штучне освітлення_ - це штучне створення освітленості приміщень, при недостатній кількості природного світла, а також слугує для освілення приміщень в темний період доби.

Види штучного освітлення:

- за призначенням: робоче, охоронне, аварійне, чергове;
- за способом подачі: загальне, місцеве, комбіноване;

Освітленість робочих поверхонь виробничих приміщень регламентується ДВН В.2.5-28-2006 та визначається характеристикою зорової роботи табл. 4.2.-4.5.

Таблиця 4.2.

Норми штучного та природного освітлення приміщень (витяг з будівельних норм).

Характеристика зорової роботи	Найменший розмір об'єкта розпізнавання, мм	Розряд зорової роботи	Штучне освітлення		Природне освітлення		Суміщене освітлення			
			Освітленість, лк		КПО, %					
			При комбінованому освітленні	При загальному освітленні	При веохньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні	При веохньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні		
Високої точності	0,3-0,5	III	2000-400	500-200	5	2	3	1,2		
Середньої точності	0,5-1,0	IV	750-300	300-150	4	1,5	2,4	0,9		
Малої точності	1-5	V	300-200	200-100	3	1	1,8	0,6		
Загальне спостереження за ходом пиробничого процесу	-	VIII	-	75* - 30	1*	0,3*	0,7*	0,2*		

*- мінімальне значення параметрів, які змінюються протягом робочого процесу

Таблиця 4.3.

Рекомендовані значення відносної площі світлових прорізів а для виробничих приміщень

Розряд зорової роботи	Види робіт за ступенем точності	α , %
II	Роботи дуже високої точності	16-20
III	Роботи високої точності	14-16
IV	Роботи середньої точності	12-14
V	Роботи малої точності	10-12
VI	Грубі роботи	8-10

Нормовані значення КПО при боковому природному освітленні виробничих приміщень

Характеристика зорової роботи	Розряд зорової роботи	КПО при природному боковому освітленні (КПО) _{норм} , %
Найвищої точності	I	3,5
Дуже високої точності	II	2,5
Високої точності	III	2,0
Середньої точності	IV	1,5
Малої точності	V	1
Груба (дуже малої точності)	VI	1
Робота з матеріалами та виробами, що світяться, в гарячих цехах	VII	1
Загальне спостереження за ходом виробничого процесу		
Постійне	VIII	1
Періодичне при постійному перебуванні людей в приміщенні		0,3
Періодичне при періодичному перебуванні людей в приміщенні		0,2
Загальне спостереження за інженерними комунікаціями		0,1

Таблиця 4.5.

Значення коефіцієнту світлового клімату (при боковому освітленні)

Орієнтація світлових прорізів по сторонам горизонту	Коефіцієнт світлового клімату, m_N	
	Пояс світлового клімату	
	IV	V
Північ	0,9	0,8
Північний схід. Північний захід.	0,9	0,8
Схід. Захід	0,9	0,8
Південний схід. Південний захід	0,85	0,8
Південь	0,85	0,75

Для штучного освітлення встановленні наступні вимоги:

- освітлення має відповідати гігієнічним та технологічним нормам, іншими словами повинне бути достатнім;
- бути максимально наближеним до природного спектру освітлення;
- не створювати зайвої яскравості;
- не впливати на хіміко-фізичні властивості повітря;

- не бути джерелом зайвого шуму, теплового випромінювання, пожежної небезпеки;
- мати доступ для огляду, чистки та ремонту;

4.7. Приклад розрахунку природного освітлення

Припустимо, що приміщення площею 70 м^2 має 3 вікна, кожне розміром $2 \times 1,5$ та виходять на південний захід. Освітлення бокове одностороннє. Географічно приміщення розташовано в Києві. Встановимо якого розряду зорову роботу допустимо виконувати у даному виробничому приміщенні та визначимо нормоване значення коефіцієнту природного освітлення.

1. Необхідно визначити сумарну площу вікон:

$$S_{\text{вікон}} = 3 \cdot 2 \cdot 1,5 = 9 \text{ м}^2;$$

2. Площа підлоги приміщення: $S_{\text{підл}} = 70 \text{ м}^2$;
3. Визначаємо відносну площу світлових прорізів α :

$$\alpha = \frac{S_{\text{вікон}}}{S_{\text{підл}}} \cdot 100 = \frac{9}{70} \cdot 100 = 13\%;$$

Відповідно до табл.5.3 приміщення підходить для виконання робіт середньої точності, IV розряд зорової роботи.

4. Відповідно до табл. 5.4 для виробничого приміщення IV розряду зорової роботи нормативне значення коефіцієнта природнього освітлення становить:

$$\text{КПО}_{\text{норм}} = 1,5\%;$$

5. Для м. Київ, IV пояс світлового клімату та при орієнтації вікон на південний захід відповідно табл. 5.5 бачимо, що коефіцієнт світлового клімату $m_N = 0,9$;

6. Нормоване значення КПО_N дорівнює:

$$(\text{КПО})_N = (\text{КПО})_{\text{норм}} \cdot m_N = 1,5 \cdot 0,9 = 1,35\%$$

4.8. Висновки до розділу

На основі теоретичних даних можна сказати, що робота оператора технологічного процесу належить до робіт середньої точності враховуючи розмір деталей. На основі цих даних та заданих параметрів робочого приміщення було проведено розрахунок. В приміщенні з обраними параметрами можна проводити роботу середньої точності.

Для покращення умов праці при роботі із реактивами та обладнанням, оператор повинен мати захисний одяг, уникати вдихання парів шкідливих речовин при їх появі. Також на виробництві необхідно регулярно перевіряти технічний стан обладнання, при недостатній освітленості робочої зони використовувати штучне освітлення, а також контролювати наявність та термін придатності засобів пожежогасіння.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Особливий вплив на навколишнє середовище здійснює хімічна промисловість. Підприємства хімічної галузі є джерелом забруднення середовища небезпечними речовинами першого та другого класів небезпеки. Найбільшу загрозу чинить забруднення незамінних природних ресурсів таких як вода, повітря, ґрунт промисловими відходами. Найпоширенішими викидами є оксиди вуглецю, сірки, азоту, а при виробництві нафтохімії та хімії речовин в складі яких міститься ртуть, хром, ванадій. Тому при будові хімічних виробництва, а також для покращення вже існуючих, слід чітко визначити вплив речовин, які беруть участь в процесах виробництва на навколишнє середовище.

5.1. Характеристика сировини для одержання азотовмісного активованого вугілля.

Формальдегід – безбарвний газ з різким запахом. Основні властивості: молекулярна формула CH_2O , молярна маса – 30,03 г/моль, густина – 0,8153 г/см³ (при $T = -20^\circ\text{C}$), температура плавлення – (-92°C), температура кипіння – ($-19,2^\circ\text{C}$), температура спалаху – 68°C . Добре розчинний у воді та спирті. Може утворюватися в природних умовах при фотохімічному окисненні метану або метанолу без каталізаторів та при атмосферному тиску.

Формальдегід застосовують при виробництві полімерних матеріалів в основному для отримання пластмас і смол. В медицині для отримання уротропіну, анальгіну, пірамідону, а також як дезінфікуючий та консервуючий засіб для анатомічних препаратів. Більш відомим є такий продукт як формалін, він містить 35 – 37 % формальдегіду, що розчинений 6 – 11 % метанолу.

Пари формальдегіду викликають дегенеративні процеси, сенсабілізують шкіру, також вони чинять негативний вплив на центральну нервову систему. Однак існує думка, що все ж немає прямої дії формальдегіду на організм людини,

а такий результат викликаний наявністю в технічному формаліні домішок метилового спирту, а також розпадом формальдегіду в організмі людини на метанол і мурашину кислоту, який і вражає сітківку ока і таламус. Вільний формальдегід пригнічує синтез нуклеїнових кислот, які є дуже важливими для живих організмів, так як вони виконують роль передачі і експресії генетичної інформації (ДНК і РНК), порушують обмін вітаміну С та має мутагенні властивості.

При отруєнні людини формаліном спостерігається подразнення слизових оболонок очей і дихальних шляхів, наростає загальна слабкість, головний біль, пітливість. При внутрішньому потраплянні в організм людини 100 -200 мл 5 % розчину формаліну може виникати шлункова кровотеча. При необережній роботі з технічним формальдегідом спостерігаються випадки отруєння: погіршення зору, головні болі пришвидшене серцебиття, підвищується чутливість. Може викликати біль в кінцях пальців. Легка подразнююча дія на слизові оболонки спостерігається у робітників в робочому приміщенні яких концентрація формальдегіду перебуває в межах 0,001 – 0,0095 мг/л. Нажаль формальдегід повністю і швидко всмоктується в організм людини.

При отруєнні під час вдихання потрібно вийти на свіже повітря. Потім організувати інгаляцію водяною парою з додаванням декількох крапель нашатирного спирту (в результаті чого утворюється уротропін). За показаннями: серцеві ліки, стимулятори дихання, інгаляцію кисню, заспокійливі засоби. При подразненні слизових оболонок дихальних шляхів провести лужні або олійні інгаляції. При потраплянні в очі промити водою або фізіологічним розчином, в разі попадання на шкіру потрібно уражене місце промити водою, а краще 5 % розчином нашатирного спирту. Якщо отруєння відбулося через ротову порожнину потрібно негайно промити шлунок 3% розчином карбонату або ацетату натрію. Після цього внутрішньо необхідно прийняти 15% розчин ацетату амонію, сирі яйця, молоко, білкову воду.

При роботі з формальдегідом потрібно обов'язково надягати захисний одяг. І мінімізувати контакт людини з цією речовиною. Для індивідуального

захисту слід застосовувати фільтрувальний промисловий протигаз марки А, герметичні захисні окуляри. В умовах дуже високих концентрацій – ізолюючі шлангові або інші протигази. При роботі з фенолформальдегідними смолами для захисту шкіри рекомендують застосовувати рукавички та застосовувати мазь. [34].

Меламін – безбарвні кристали, без запаху, практично не розчинні в холодній воді та в більшості органічних розчинників. Молярна маса 126,12 г/моль, густина 1574 кг/м³, температура плавлення 350° С. Розчинність 3,1 г/л (при температурі 20° С). Сировиною для виробництва меламіну є сечовина. Меламін є основою для отримання полімерних матеріалів, вогнетривких покриттів, виробів на основі деревини. Меламін є продуктом метаболізму пестициду циромазіну.

Сам по собі меламін не є отруйним в поєднанні з іншими компонентами викликає захворювання. Посуд який виготовляють з меламіну при нагріванні виділяє формальдегід, негативна дія формальдегіду описана вище. Симптомами отруєння є блювання після вживання, надмірне вживання води, млявість.

Меламін за ступенем дії на організм людини відноситься до високонебезпечних речовин 2-го класу небезпеки за ГОСТ 12.1.007. Гранично допустима масова концентрація меламіну в повітрі робочої зони складає 0,5 мг/м³. При пожежі речовину варто тушити розпиленою водою, піною, парою, вуглекислим газом, димовими газами з об'ємною дозою кисню не більше 12 %. Виробничі приміщення повинні бути оснащені вентиляцією [35].

Карбамід – кристали білого кольору, добре розчинні у воді. Молярна маса 60,06 г/моль, густина 1,323 г/см³, температура плавлення 132,5-134,5. Температура самозаймання 715° С. Його використовують як висококонцентроване азотне добриво в сільському господарстві і як добавка до корму для деяких тварин. На основі сечовини отримують дешеві пластмаси (карбамідний пластик). Застосовують для очищення промислових вихлопів підприємств, теплових електростанцій, котелень. В викидних фільтрах автомобілів використовують склад під назвою AdBlue.

Сечовина помірно небезпечна речовина, за ступенем дії на організм людини належить до речовин 3-го класу небезпеки згідно до ГОСТ 12.1.007. В організм людини може проникнути через органи дихання шлунково-кишковий тракт, не спричиняє гострої токсичної дії. Тривале вдихання пилу сечовини в концентраціях, що перевищують гранично допустимі норми призводить до розвитку хронічного запалення слизової оболонки трахеї і бронхів, змін функції печінки і нирок. У разі потрапляння на шкіру може викликати подразнення.

Засобами пожежогасіння є розпилена вода. Виробничі приміщення, у яких проводять роботи з сечовиною, має бути забезпечено освітленням згідно з ДБН В.2.5-28 та обладнано загальнообмінною припливно-витяжною вентиляцією відповідно до вимог СНиП 2.04.05, повітря яких перед викидом в атмосферу потрібно очищати, щоб забезпечити стан повітря робочої зони згідно з ГОСТ 12.1.005. Виробничі приміщення повинні бути оснащені водопровідною системою і каналізацією згідно із СНиП 2.04.03, та мати підведення питної води, технічної води і аптечкою з медикаментами [36].

Уротропін (гексаметилентетрамін) – біла кристалічна речовина добре розчинна у воді та спирті. Молярна маса – 140,19 г/моль, густина 1,33 г/см³, температура кипіння 280° С, розчинність 85,3 г/100мл, легкозаймистий, температура самозаймання 410°С. В харчовій промисловості відомий як добавка E239, використовується при консервації ікри та виробництві сирів. В людському організмі розкладається до формальдегіду. Також його використовують як інгібітор корозії при соляно-кислотних обробленнях, стабілізатор емульсій.

Технічний уротропін – малотоксична речовина, належить до 3 класу небезпеки. При потраплянні на шкіру викликає подразнення, яке припиняється після закінчення роботи з цією речовиною. Гранично допустима концентрація пилу уротропіну в повітрі робочої зони 9 мг/м³. Роботу з технічним уротропіном слід проводити в приміщеннях, які обладнанні приточною вентиляцією. Людина, яка працює з уротропіном повинна бути одягнена в спецодяг та мати на руках захисні рукавички. На руки додатково можна нанести захисну мазь. При

потраплянні уротропіну на відкриту ділянку шкіри, уражене місце слід промити великою кількістю води [37].

5.2. Вплив хімічних виробництв на стан навколишнього середовища. Застосування азотовмісних адсорбентів для зменшення негативного впливу на середовище.

Підприємства хімічної промисловості є джерелами менш великотоннажних, але значно більше різноманітних і токсичних стоків і викидів в біосферу. До них в першу чергу слід віднести органічні розчинники, аміни, альдегіди, хлор і його похідні, оксиди азоту, ціановодорол, фториди, сірчисті сполуки (діоксид сірки, сірководень, сірковуглець), металоорганічні сполуки, сполуки фосфору, ртуть. Вміст шкідливих речовин у повітряному басейні підвищується через розміщення технологічного устаткування на відкритих майданчиках, порушення його герметичності, великої кількості зовнішніх технологічних комунікацій. У цілому, протягом року в Україні утворилося 450,7 млн т відходів, що на 0,7 % більше порівняно з попереднім, у т.ч. від економічної діяльності підприємств та організацій, які отримали дозволи на утворення відходів, – 442,7 млн т (на 0,1 % більше), у домогосподарствах – 8,0 млн т (на 53,9 % більше). Із загального обсягу утворених відходів 449,3 млн т становили відходи IV класу небезпеки, 1,0 млн т – III класу небезпеки, 357,3 тис. т – II класу небезпеки, 3,2 тис. т – I класу небезпеки. Протягом року в атмосферу надійшло 6,8 млн т забруднюючих речовин від стаціонарних і пересувних джерел забруднення. У сумарній кількості забруднюючих речовин викиди метану та оксиду азоту, які належать до парникових газів, становили відповідно 894,9 та 14,6 тис. т. Крім цих речовин стаціонарними і пересувними джерелами було викинуто 232,0 млн т діоксиду вуглецю, який також впливає на зміну клімату. Близько 64 % небезпечних речовин, що потрапили в повітря, припало на стаціонарні джерела забруднення промислових підприємств. Протягом року у водойми скинуто 1,5 млрд м³ забруднених стоків. При цьому частка забруднених зворотних вод у загальному водовідведенні становила 19 %. У водойми

потрапило 81% (1,2 млрд м³) недостатньо очищених на очисних спорудах зворотних вод. Решта (0,3 млрд м³) – надійшла у водойми без будь-якого очищення [38].

При сірчаноокислотному виробництві, який часто є проміжним етапом виробництва мінеральних добрив, відбувається викид великих обсягів SO_x та інших сполук сірки. Заводи азотних добрив викидають на добу 2-5 т оксидів азоту, азотної і азотистої кислот; їх концентрація в повітрі на відстані 0,5 км від підприємств досягає 1,3 г/м. Постачальниками хлору в атмосферу є підприємства фармацевтичної індустрії, а фтор та його сполуки надходять в атмосферу у викидах заводів з виробництва фосфорних добрив. Температура багатьох викидів від заводів хімічної промисловості практично не відрізняється від температури навколишнього середовища, в результаті чого відбувається скупчення токсичних речовин поблизу джерел викидів. Різноманітними токсикантами насичені стічні води хімічних підприємств. У той же час в результаті певних змін в технології можна використовувати не менше 90% в оборотному водопостачанні і багаторазово зменшити обсяг шкідливих речовин в стічних водах. Безстічні системи виробництва вже використовують на фосфорних заводах, де очистка стоків малоефективна і не може забезпечити захист вод від забруднення. Організація безстічних виробничих схем нерозривно пов'язана з витяганням та утилізацією більшості розчинених в них компонентів, які можуть бути використані в господарстві. На підприємствах хімічної індустрії із стічних вод витягують тисячі тон шкідливих речовин, одночасно запобігаючи забрудненню річок і водойм токсичними сполуками. На жаль, поки утилізується лише мала частина відходів великих промислових комбінатів. На відвальних майданчиках лежать мільйони тон фосфогіпсу, сульфату заліза, піритних недогарка; така ж картина спостерігається на багатьох хімічних виробництвах світу. Запилювання цих відвалів, розмивання їх дощами призводять до забруднення атмосфери, поверхневих і підземних вод і ґрунтового покриву прилеглих територій.

Одна з найбільш проблематичних сторін хімічних виробництв полягає в поширенні в природі раніше не існуючих сполук. Серед них особливо шкідливими вважаються синтетичні поверхневоактивні речовини - СПАР (іноді їх називають детергентами). Вони потрапляють у навколишнє середовище при виробництві та використанні в побуті різних медичних антисептиків. Вступаючи з промисловими та побутовими стоками у водойми, СПАР погано затримуються очисними спорудами, сприяють появленню у воді рясної піни, надають їй отруйні властивості і запах, викликають загибель і переродження водних організмів, підсилюють токсичну дію інших забруднювачів. Ліквідація впливу поданих речовин можлива лише при проведенні глибоких наукових дослідів щодо нейтралізації впливу СПАР та розробки елементів, які б сприяли їх скорішому розпаду на менш небезпечні речовини [39].

Сильно сприяють збільшенню парникового ефекту такі хімічні речовини як хлорфторовуглеводні, оксиди сірки та азоту та різноманітні технологічні гази, що повсюдно є результатом роботи хімічних підприємств, у тому числі фармацевтики та мінеральних добрив. Проте сьогодні проводиться активна нейтралізація дії поданих речовин, прикладом якої є німецька фірма BASF, яка займається, окрім всього, виробництвом мінеральних добрив. Фірма BASF виробляє каталізatori для окислення газів, що відходять від різних, в тому числі і хімічних виробництв. Застосування цих каталізаторів призвело до зменшення небажаних викидів в атмосферу. Останнім часом фірма розробила нові каталізatori для видалення діоксидів, які з успіхом застосовуються не тільки в хімічній промисловості, а й при переробці відходів на сміттєспалювальних заводах в багатьох містах світу [40].

У хімічному виробництві використання основних принципів каталізу дуже ефективно, так як дозволяє підвищити селективність процесу при одночасному зменшенні енергетичних витрат. У сьогоднішній хімічній промисловості каталізatori грають ключову роль в близько 80% різних процесів. Загалом проблема глобального потепління сьогодні активно вирішується багатьма хімічними підприємствами світу, бо, таким чином, компанії-виробники мають

можливість збільшити свої об'єми виробництва при незмінному чи навіть менш негативному впливі на екологію атмосфери.

Звичайно перед будівництвом та запуском будь-якого виробництва потрібно проводити ряд перевірок, щодо відповідності системи різним параметрам. Однією з таких перевірок є екологічна експертиза. Під екологічною експертизою розуміється оцінка впливу на середовище життя (вода, повітря, ґрунт), природні ресурси і здоров'я людини комплексу господарських нововведень (підприємства, спорудження, технології, винаходу, стандарти, речовини, вироби, матеріали, перетворення природи і т.д.) у масштабах обраної території, у тому числі регіону і держави. Інакше кажучи, екологічна експертиза - це попередня перевірка відповідності проектів вимогам екологічного захисту суспільства і навколишнього середовища. Результатом проведення екологічної експертизи є висновок, який визначає відповідність майбутньої чи поточної діяльності вимогам екологічного законодавства. Висновок може бути як позитивним, так і негативним. У випадку останнього, є можливість надати документи для повторної експертизи з обов'язковим доопрацюванням та виправленням попередніх недоліків. Експлуатація об'єктів чи видів діяльності, що становлять підвищену екологічну небезпеку, заборонена без позитивного висновку державної екологічної експертизи. За порушення цієї норми передбачається адміністративна відповідальність.

Азотовмісні вуглецеві матеріали володіють рядом унікальних властивостей. Вони дозволяють цим речовинам виконувати функції носіїв каталітично-активних речовин, препаратів при проведенні гемодіалізу, використовувати їх у суперконденсаторах і як адсорбенти для видалення токсичних важких металів, таких як Cr^{VI} , Hg^{II} , Pa^{II} та інших, з водних розчинів.

Проблема видалення важких металів із стічних є дуже актуальною. При поганій очистці стічні води надходять у природні водойми, де ці ж метали накопичуються у воді і донних відкладеннях, тим самим стаючи джерелом вторинного забруднення. Заміна простого активного вугілля на модифіковане азотовмісне вугілля в фільтрах очистки природних вод від нафтопродуктів і

фенолів значно підвищує їх ефективність. Найефективніше такі сорбенти можуть бути використані для розділення газів та їх концентрування, наприклад, сорбція CO₂. Пробні дослідження ефективності цих зразків для сорбції CO₂ вже були проведені в ІСПЕ НАНУ. І показали досить хороші результати. Навряд чи хтось стане заперечувати той факт, що атмосферне повітря є життєво важливою складовою існування людства, а отже, мабуть, найважливішим напрямком боротьби за збереження природного середовища.

Також цей продукт можна використовувати для уловлювання радіоактивних газоподібних речовин, для тонкого хімічного очищення розчинів хімічних речовин, у виробництві конденсаторів, а також в медицині як ентеросорбент і гемосорбент.

5.3. Висновки до розділу

Захист навколишнього середовища — одна з актуальних проблем світової громадськості, оскільки від її рішення залежить здоров'я не тільки сучасного населення, а й майбутніх поколінь. В Україні це також стає одним із найважливіших державних завдань. Згідно зі ст. 50 Конституції України «кожен має право на безпечне для життя і здоров'я довкілля та на відшкодування завданої порушенням цього права шкоди. Кожному гарантується право вільного доступу до інформації про стан довкілля, про якість харчових продуктів і предметів побуту, а також право на її поширення. Така інформація ніким не може бути засекречена».

В даній роботі використовуються речовини різного класу небезпеки для виготовлення сечовиномеламіноформальдегідної суміші. Однак в технології отримання азотовмісного активованого вугілля встановлене спеціальне обладнання, яке мінімізує контакт людини з цими речовинами. Побічні продукти планується відправляти на очистку та повторно використовувати. Крім того кінцевий продукт можна використовувати для сорбції різних шкідливих речовин, зокрема, парникових газів та для вилучення радіоактивних ізотопів.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних джерел свідчить, що гетероатомні сорбенти мають унікальні, відмінні від чисто вуглецевих сорбентів властивості. Зокрема це стосується азотовмісних зразків. Тому їх доцільно синтезувати, досліджувати і в промислових масштабах.

2. Визначено оптимальний спосіб приготування азотовмісних вуглецевих сорбентів який був реалізований в ІСПЕ НАНУ. Він полягає у просоченні активату шкарлупи кокосового горіху водним розчином формалін-сечовина-уротропін з доданим до нього меламіном і активації в середовищі водяної пари та газоподібних продуктах термодеструкції азотовмісного агента.

3. Вивчені деякі структурно-сорбційні і фізико-хімічні властивості синтезованих азотовмісних сорбентів.

4. На основі літературних даних, досліджень, проведених в ІСПЕ НАНУ і результатів власних експериментів запропоновано промислову апаратно-технологічну схему для випуску азотовмісних вуглецевих сорбентів.

5. Деякі результати дипломної роботи були апробовані на XVIII Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених і студентів «Політ . Сучасні проблеми науки». Інші дані ввійшли до наукової статті поданої до друку в збірнику наукових праць Інституту хімії поверхні ім. А.А. Чуйка «Поверхня» і заявки на одержання патенту України.

СПИСОК БІБЛОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Спосіб отримання азотовмісного активованого вугілля: пат. 133275 Україна : МПК В01J 20/20, В01J 20/30, С01В 21/08. № u 2018 11216 ; заявл. 12.04.2018 ; опубл. 25.03.2019, Бюл. № 6.
2. Спосіб отримання азотовмісного активованого вугілля: пат. 133276 Україна : МПК В01J 20/20, В01J 20/30, С01В 21/08. № u 2018 03954 ; заявл. 12.04.2018 ; опубл. 25.03.2019, Бюл. № 6.
3. Спосіб отримання азотовмісного активованого вугілля: пат. 132599 Україна : МПК В01J 20/20, В01J 20/30, С01В 21/08. № u 2018 03954 ; заявл. 12.04.2018 ; опубл. 11.03.2019, Бюл. № 5.
4. Сопрук О. А. Одержання і властивості азотовмісного активованого вугілля : 6.051301 «Хіміч / Сопрук О. А. – Київ, 2019. – 43 с.
5. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение. / Х. Кинле, Э. Бауэр. – Л: Химия, 1984. – 216 с
6. Henning G. R. , Elektrochemie 66 (1962) 629 – 635
7. Klei H. E., Sahaglan I., Sundstrom D. W., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 14, 4 (1975) 470 – 473.
8. Катионообменные свойства древесного окисленного угля / И. К.Гиндулин, С. В. Еранкин, Ю. Л. Юрьев, В. Т. Суриков. // Лесной журнал. – 2009. – №3. – С. 108–111.
9. Фарберова Е. А. Разработка модифицированного углеродного сорбента для обеззараживания воды / Е. А. Фарберова, А. В. Виноградова, Е. С. Шергина. // Пермский государственный технический университет
10. Синтез і властивості метал-вуглецевих нанокompозитів Ni/C, Co/C та Cu/C з підвищеним вмістом металу / [В. М. Богатирьов, Н. В. Борисенко, М. В. Галабурда та ін.]. // Поверхность. – 2017. – №9. – С. 136–144.
11. Дмитриева З.Т., Былина И.В. Адсорбционно-фильтрационная очистка воды от нефтепродуктов. // Химия и технология воды. – 1999.– Т. 21, №4.– С. 419 – 426.
12. Структурно-сорбционные свойства активного угля, модифицированного оксидами железа / [О. В. Забнева, С. К. Смолин, Н. А. Клименко та ін.]. //

- Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев. – 2012.
13. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под ред. В.В.Стрелко. -Киев: Наук. думка, 2008.
 14. Получение ионообменных веществ из веществ, содержащих углерод : С01В31/16 / Домрачева В. А. – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение, 2702
 15. Котельникова Т. А. Сорбционные свойства активированного угля, модифицированного микрочастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии / Т. А. Котельникова, Б. В. Кузнецов, А. А. Морева. // Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва. – 2011. – С. 295–303
 16. Самонин В. В. Модифицирование активных углей фуллеренами и их исследование в процессах кондиционирования водопроводной воды в режиме сорбция - регенерация / В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, А. Н. Ким. // Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет) 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д.26. – 2010.
 17. Чуднова Т.А. Модифицирование поверхности активированного угля полиэтиленгликолем / Т.А. Чуднова Э.Ф. Вайнштейн // Конструкции из композиционных материалов – 2009. - № 4. – С. 55-63.
 18. Получение и пористая структура синтетических азотсодержащих углей на основе стиролдивинилбензольного сополимера / С.В.Журавский, М.Т.Картель, К.Ласло, Ю.А.Тарасенко // Поверхность. — 2009. — Вип. 1(16). — Бібліогр.: 15 назв. — рос.
 19. Щербань Н.Д., Філоненко С.М., Синтез, властивості та застосування функціоналізованих вуглецевих наноструктур. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2017, т.15, №1, с 113-131
 20. Будаева А. Д. Структура азотсодержащего активированного угля / А. Д. Будаева, Е. В. Золтое. // ВЕСТНИК ВСГУТУ. – 2013. – №6. – С. 43–47/

21. M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, T. Morishita, Nitrogen-doped carbon materials, Carbon (2018), doi: 10.1016/j.carbon.2018.02024
22. Шабловский В.О., Тучковская А.В. и др. Получение и изучение сорбционно – структурных характеристик активных углей сферической грануляции, предназначенных для использования в процессах гемокарбоперфузии. Труды БГУ, том 5, часть 1, Фармакология и фармация, Минск, 2010, с 278 – 283
23. Сипкина Е.И. Сорбционные материалы для извлечения платины (IV) из хлористых растворов. Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология, 2015, №5 (15), с. 7 – 15/
24. Лоскутов А. И. Получение и исследование свойств азотсодержащих активных углей : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 073 "физическая химия" / Лоскутов А. И. – Ленинград, 1968
25. Способ получения модифицированного активного угля: пат. 2089496 РФ: С01В31/08. № 95108026/25; заявл. 10.05.1995 ; опубл. 10.09.1997.
26. Шаров А. В. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства поверхности различных типов аминированных углей / А. В. Шаров, Р. Р. Бикмухаметова, В. О. Филистеев. // ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет». – 2015.
27. Получение и пористая структура синтетических азотсодержащих углей на основе стиролдивинилбензольного сополимера / С.В.Журавский, М.Т.Картель, К.Ласло, Ю.А.Тарасенко // Поверхность. — 2009. — Вип. 1(16). — Бібліогр.: 15 назв. — рос.
28. Иканина Е. В. Композиционные сорбенты для извлечения тяжелых металлов итоги последних лет / Е. В. Иканина, В. Ф. Марков, М. И. Каляева. // Кафедра физической и коллоидной химии. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина. – 2016.
29. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Синтез та методи дослідження полімерів» для студентів IV курсу

- напряму 6.051301 «Хімічна технологія». Частина II «Поліконденсаційні полімери» / Укл. М.В. Бугрим, М.Я. Кузьменко. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2013. – 28 с.
30. Анализаторы удельной поверхности Quantachrome [Електронний ресурс] // Москва. – 2016. – Режим доступу до ресурсу: <https://all-pribors.ru/docs/66091-16.pdf>.
31. Пічне обладнання у хімічних та нафтопереробних процесах: навч. посіб. / А.Р. Степанюк. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017 – 172 с.
32. Бегунов, Р.С. Химические реакторы в промышленности: методические указания / Р.С. Бегунов, А. Н. Валяева; Ярослав. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. – Ярославль : ЯрГУ, 2011. – 56 с.
33. Халмурадов Б. Д. Цивільна безпека: Навчальний посібник / Б. Д. Халмурадов, В.О. Михайлюк. – Київ: Центр учбової літератури., 2008.– 158 с.
34. Розанов В. Н. Формальдегид // Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. Н. С. Зефирова. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — Т. 5: С. 115–116. — 783 с.
35. ГОСТ 7579-92. Меламин. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, 4) / [А. И. Финкельштейн, В. И. Заграничный, М. В. Лебедева та ін.]. // Министерством химической промышленности. – 1992.
36. ДСТУ 7312:2013 Сечовина (Карбамід) Технічні умови / [І. Ільєнко, І. Лазько, Т. Пахіна та ін.]. // Мінекономрозвитку України Київ. – 2013.
37. Фармацевтична хімія: Підручник/ Ред. П. О. Безуглий. — Вінниця: Нова Книга, 2008. — 560 с.
38. Колєнов М. О. Сучасний стан охорони довкілля в Україні та результативність державної екологічної політики [Електронний ресурс] / М. О. Колєнов – Режим доступу до ресурсу: <http://www.kbuapa.kharkov.ua/ebook/apdu/2019-2/doc/2/03.pdf>.

- 39.Гладких Д. Є. Роль хімічної промисловості у вирішенні глобальних проблем сучасності / Д. Є. Гладких, К. К. Мнацаканян. // Світове господарство і міжнародні економічні відносини. – 2012. – С. 64–69.
- 40.Экологические проблемы химической промышленности и их решение : опыт BASF [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/xr/eco.html>. (07.05.2012). – Экологические проблемы химической промышленности и их решение: опыт BASF.