

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**Навчально-науковий інститут харчових технологій
Кафедра технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та
косметичних засобів**

«До захисту в ЕК»
Директор інституту
_____ О.В. Кочубей-Литвиненко
(підпис) (ініціали та прізвище)

« ____ » _____ 2021 р.

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ Т.Т. Носенко
(підпис) (ініціали та прізвище)

« ____ » _____ 2021 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВРА**

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія
(код та назва спеціальності)

освітньо-професійної програми Хімічна технологія
на тему: Удосконалення технології виробництва мурашиної
кислоти

Виконав: здобувач 4 курсу, групи 4

_____ Подмокова Катерина Вячеславівна
(прізвище, ім'я, по батькові повністю) (підпис)

Керівник к.х.н., доц. _____ Фесич Ігор Володимирович
(прізвище, ім'я та по батькові повністю) (підпис)

Консультанти Житнецький І. В.
(прізвище та ініціали) (підпис)

_____ (прізвище та ініціали) (підпис)

_____ (прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент _____ Попова І. В.
(прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що в цій кваліфікаційній
роботі немає запозичень із праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Здобувач _____
(підпис)

Київ – 2021 р.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Навчально- науковий інститут харчових технологій

Кафедра технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів

Освітній ступінь бакалавр

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

(код і назва)

Освітньо-професійна програма Хімічна технологія

(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри ТЖХТ

Т.Т.Носенко

“09” квітня 2021 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Подмокова Катерина Вячеславівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Удосконалення технології виробництва мурашиної кислоти

керівник роботи Фесич Ігор Володимирович, к.х.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від “8”квітня 2021 р.№ 231 КС

2. Строк подання здобувачем роботи 01 червня 2021 р.

3. Вихідні дані до роботи передбачити отримання мурашиної кислоти за надходження на виробництво метанолу потужністю 1000 кг/добу

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ; Розділ І. Аналітичний огляд науково-технічної літератури; Розділ ІІ. Технологічна частина; Розділ ІІІ. Техніко-економічне обґрунтування; Розділ ІV. Організація контролю якості продукції; Розділ V. Екологічна частина та охорона праці; Висновки; Список використаної літератури; Додатки.

5. Перелік графічного матеріалу

Лист 1. Принципова технологічна схема, формат аркушу А1

Лист 2. Апаратурно-технологічна схема, формат аркушу А1

Лист 3. Креслення апарату (загальний вигляд), формат аркушу А1

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Технологічна частина	Житнецький І.В. к.т.н., доцент кафедри МАХтаФВ	11.05.2021 р.	01.06.2021 р.

7. Дата видачі завдання 05.05.2020

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ	05.05.2021 р.	
2	Аналітичний огляд науково-технічної літератури	06.05-11.05.2021 р.	
3	Технологічна частина.	12.05-25.05.2021 р.	
4	Техніко-економічне обґрунтування	26.05-27.05.2021 р.	
5	Організація контролю якості продукції	28.05.2021 р.	
6	Екологічна частина та охорона праці	29.05.2021 р.	
7	Висновки	01.06.2021 р.	
8	Список використаної літератури. Реферат	15.05-25.05.2021 р.	
9	Графічна частина проекту. Принципова технологічна схема	12.05-19.05.2020р.	
10	Графічна частина проекту. Апаратурно-технологічна схема	20.05-27.05.2021 р.	
11	Графічна частина проекту. Креслення апарату (загальний вигляд)	28.05-01.06.2021 р.	
12	Передзахист, перевірка на академплагіат, рецензування ДП	03.06.2021р.-10.06.2021р.	

Здобувач

_____ (підпис)

Керівник роботи

_____ (підпис)

Подмокова К. В.

_____ (прізвище та ініціали)

Фесич І. В.

_____ (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

ЗАПИСКА ПОЯНЮВАЛЬНА: 77 С., 8 РИС., 17 ТАБ., 36 ЛІТ. ДЖЕРЕЛА

У даному дипломному проекті розглянуто фізико-хімічні властивості мурашиної кислоти, її застосування і існуючі способи виробництва, на основі яких удосконалено метод виробництва мурашиної кислоти, яка відома в якості консерванту E236.

Наведена характеристика метанолу як сировини для отримання мурашиної кислоти. Проведена розробка процесу одержання мурашиної кислоти шляхом каталітичного окиснення за надходження метанолу 1000 кг/год. На підставі фізико-хімічних та каталітичних закономірностей процесу окиснення прийняті технологічні параметри ведення процесу, які відображені на принципово технологічній схемі.

Розраховані матеріальний та тепловий баланси виробництва, відповідно до яких обране основне технологічне обладнання. Розроблено апаратурно-технологічну схему одержання мурашиної кислоти двофазним газозфазним каталітичним окисненням.

Розглянуто та описано вимоги щодо контролю якості готового продукту відповідно нормативним документам. Проаналізовано стандарти охорони праці та заходи з охорони середовища на виробництві.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: МУРАШИНА КИСЛОТА, ХАРЧОВА ДОБАВКА, КОНСЕРВАНТ E236, ДВОХФАЗНЕ КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ, МЕТАНОЛ, ПРИНЦИПОВА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА, АПАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА, МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС, ПІДБІР ОБЛАДНАННЯ, УДОСКОНАЛЕННЯ.

ABSTRACT

NOTE EXPLANATORY: 77 P., 8 FIG., 17 TAB, 36 LITERATURE

In this diploma project the physical and chemical properties of formic acid, its application and existing production methods are considered, on the basis of which the method of production of formic acid, which is known as a preservative E236, is improved.

The characteristics of methanol as a raw material for the formation of formic acid. The process of obtaining formic acid by catalytic oxidation with methanol intake of 1000 kg/h was developed. Based on the physico-chemical and catalytic laws of the oxidation process, the technological parameters of the process are adopted, which are reflected in the basic technological scheme.

The material and thermal balances of production are calculated, according to which the main technological equipment is selected. An hardware-technological scheme for obtaining formic acid by two-stage gas-phase catalytic oxidation has been developed.

The requirements for quality control of the finished product in accordance with regulatory documents are considered and described. Occupational safety standards and measures for environmental protection at work are analyzed.

KEYWORDS: FORMIC ACID, FOOD ADDITIVE, PRESERVATIVE E236, TWO-PHASE CATALYTIC OXIDATION, METHANOL, TECHNOLOGICAL DIAGRAM, EQUIPMENT DIAGRAM, MATERIAL BALANCE, EQUIPMENT SELECTION, IMPROVEMENT.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ I. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1. Фізико-хімічні властивості мурашиної кислоти.....	9
1.2. Застосування мурашиної кислоти	11
1.3. Способи отримання мурашиної кислоти	16
1.4. Світове споживання мурашиної кислоти.....	21
РОЗДІЛ II. ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	23
2.1. Характеристика вихідної сировини.....	23
2.2. Опис принципової технологічної схеми	25
2.3. Розрахунок матеріального балансу	29
2.4. Розрахунок теплового балансу	37
2.5. Підбір основного технологічного обладнання	40
2.6. Розрахунок контактного апарату окиснення метанолу.....	48
2.7. Опис апаратурно-технологічної схеми	52
РОЗДІЛ III. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ.....	54
РОЗДІЛ IV. ОРГАНІЗАЦІЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ	60
РОЗДІЛ V. ЕКОЛОГІЧНА ЧАСТИНА ТА ОХОРОНА ПРАЦІ	66
5.1. Охорона праці на виробництві	66
5.2. Заходи з охорони навколишнього середовища на виробництві	70
ВИСНОВКИ	73
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	74

					ННІХ.ХТ-4-4.021.161.006.КР.ПЗ		
<i>Змн.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>			
<i>Розроб.</i>		<i>Подмокова К. В.</i>			<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акредитив</i>
<i>Перевір.</i>		<i>Фесич І. В.</i>			6	77	
<i>Н. Контр.</i>		<i>Подобій О. В.</i>			ЗМІСТ		
<i>Затверд.</i>		<i>Носенко Т. Т.</i>			НУХТ Каф. ТЖХТ		

ВСТУП

В наш час попит на використання харчових добавок зростає з кожним роком, тому важливим завданням є покращення технологічних властивостей вже існуючих добавок та удосконалення технологій їх отримання. Адже не тільки пошук і розробка нових добавок, що є доволі тривалим процесом саме по собі, а й необхідність їх перевірки на відповідність санітарно-гігієнічним нормам ускладнює їх впровадження для використання у харчовій промисловості.

Згідно з Законом України “Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини” харчова добавка – будь-яка речовина, яка зазвичай не вважається харчовим продуктом або його складником, але додається до харчового продукту з технологічною метою в процесі виробництва, та яка у результаті стає невід’ємною частиною продукту (термін не включає забруднюючі речовини, пестициди або речовини, додані до харчових продуктів для поліпшення їх поживних властивостей) [1].

Однією з добавок, на яку варто звернути увагу, є мурашина кислота (E236). В харчовій промисловості її використовують як консервант, але вона також застосовується в багатьох інших галузях. Мурашина кислота володіє сильною бактерицидною дією, навіть при низьких концентраціях. Пошук ефективних технологій її виробництва та їх удосконалення є актуальним з точки зору орієнтованості на світовий ринок та перспективи її використання в інших напрямках промисловості.

Актуальність даної роботи полягає у розробленні удосконаленої технології виробництва мурашиної кислоти з доступної сировини та оптимальними технологічними умовами для отримання якісного продукту, який в подальшому може бути використаний в якості консерванту E236.

					ННІХ.ХТ-4-4.021.161.007.КР.ПЗ		
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			
Розроб.		Подмокова К. В.			Літ.	Арк.	Актуалізов
Перевір.		Фесич І. В.				7	77
Н. Контр.		Подобій О. В.			ВСТУП		
Затверд.		Носенко Т. Т.					
					НУХТ Каф. ТЖХТ		

Об'єкт дослідження є технологія виробництва мурашиної кислоти.

Предметом дослідження є мурашина кислота – харчова добавка (E236).

Мета роботи – розробка технології отримання мурашиної кислоти.

Завдання на виконання роботи:

1. Провести аналітичний огляд науково-технічної літератури стосовно мурашиної кислоти та сфери її застосування, розглянути її фізико-хімічні властивості, потребу в ній на ринку харчових добавок і не тільки.

2. Ознайомитись з сучасними та ефективними методами отримання мурашиної кислоти.

3. Описати сировину, що використовуються для отримання мурашиної кислоти.

4. Розробити принципову технологічну схему лінії виробництва E236.

5. Розрахувати матеріальний та тепловий баланс виробництва, на підставі яких провести підбір обладнання та розрахувати і накреслити один з основних апаратів виробництва.

6. Розробити апаратно-технологічну схему виробництва мурашиної кислоти.

7. Провести економічні розрахунки.

8. Описати показники контролю якості та безпечності отриманої продукції.

9. Навести інформацію про охорону праці на виробництві та характеристику екологічної безпеки для об'єкта, що розробляється.

					ВСТУП	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

РОЗДІЛ І. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Фізико-хімічні властивості мурашиної кислоти

Мурашина кислота (метанова кислота) – найпростіша монокарбонова кислота. Її хімічна формула: HCOOH або H-C(=O)-OH . Це безбарвна рідина з різким запахом, яка змішується у всіх співвідношеннях з водою, діетиловим ефіром, етанолом, помірно розчинна у бензолі, толуолі і не розчиняється у алифатичних вуглеводнях. Утворює азеотропну суміш з водою [2].

Мурашина кислота та вода утворюють азеотропну суміш з максимальною температурою кипіння, температура кипіння якої становить $107,6^\circ\text{C}$ при $101,3\text{ кПа}$; Суміш складається з $77,6\text{ мас.}\%$ мурашиної кислоти та $22,4\text{ мас.}\%$ води. Мурашина кислота може утворювати азеотропні суміші з багатьма іншими речовинами [3].

Таблиця 1.1.

Фізичні властивості метанової кислоти (HCOOH)

Молярна маса	64,063 г/моль
Температура плавлення, $T_{\text{пл}}$.	$8,4^\circ\text{C}$
Температура кипіння, $T_{\text{кип}}$.	$100,7^\circ\text{C}$
Густина, ρ	$1,22\text{ г/см}^3$
Тиск пари при 20°C	$4,6\text{ кПа}$

У природі мурашина кислота вперше виявлена в їдких виділеннях мурашок; звідси і пішла назва самої кислоти, а також її солей і ефірів - форміатів (від лат. formica – мураха). Також вона міститься в хвої, кропиві, виділених бджіл, а її складні ефіри – в деяких плодах (наприклад, яблуках).

					ННІХ.ХТ-4-4.021.161.009.КР.ПЗ			
Змн.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата				
Розроб.	Подмокова К. В.				АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Літ.	Арк.	Акрушів
Перевір.	Фесич І. В.						9	77
Н. Контр.	Подобій О. В.					НУХТ Каф. ТЖХТ		
Затверд.	Носенко Т. Т.							

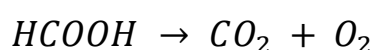
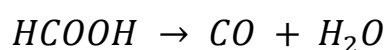
За хімічними властивостями мурашина кислота найбільш реакційноздатна з усіх карбонових кислот. Це пояснюється тим, що її карбоксильна група пов'язана з воднем, а не з вуглеводневим радикалом. Завдяки цьому мурашина кислота володіє властивостями альдегіду, тобто проявляє відновлювальні властивості [4].

Мурашина кислота проявляє багато типових хімічних властивостей аліфатичних карбонових кислот, наприклад, етерифікація та амідкування [5].

Мурашина кислота утворює складні ефіри з первинним, вторинним та третинним спиртами. Первинний і вторинний спирти етерифікуються в чистій мурашиній кислоті в 15 000–20 000 разів швидше, ніж у чистій оцтовій кислоті [6].

Незважаючи на те, що її кислотність становить $pK_a = 3,74$, що є найсильнішим серед незаміщених алкілкарбонових кислот, мурашина кислота стійка при кімнатній температурі. Таким чином, транспортування, обробка та зберігання мурашиної кислоти можливо в типових умовах інфраструктури.

Але при більш високих температурах вона є термічно нестійкою сполукою, яка має два основних альтернативні шляхи розкладання [4]:



Мурашина кислота стає особливо нестійкою у концентраціях близько 100%, і це повинно бути враховано при зберіганні висококонцентрованої мурашиної кислоти [7].

Суміш парів мурашиної кислоти з повітрям є вибухонебезпечною. Границі вибуховості становлять 18 – 51 об.%.

Мурашина кислота легше іонізується, ніж оцтова кислота. Тому мурашина кислота, як очікується, є більш їдкою. Дійсно, мурашина кислота атакує багато звичайних металів та сплавів. Сталь швидко роз'їдається метановою кислотою при будь-яких концентраціях, навіть при температурі

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

навколишнього середовища. Нержавіючі сплави також мають деякі серйозні обмеження. Нержавіюча сталь типу 304 протистоїть лише 1-2% мурашиної кислоти при кипінні. Нержавіюча сталь типу 316 атакується гарячою мурашиною кислотою в проміжних концентраціях. Сплави на основі нікелю можуть з високою швидкістю піддаватися корозії в кислоті за наявності певних домішок, таких як галогеніди в умовах теплообміну. В порівнянні із згаданими сплавами, цирконій є універсальним та стійким до корозії у випадку більшості розчинів мурашиної кислоти [8].

1.2. Застосування мурашиної кислоти

У харчовій промисловості мурашина кислота використовується як консервант – харчова добавка Е 236.

Консерванти – це речовини, які пригнічують розвиток мікроорганізмів і тим самим запобігають мікробіологічному псуванню харчових продуктів. За допомогою консервантів збільшується термін придатності продуктів в кілька разів. Але не можна плутати консерванти з дезінфектантами. Консерванти вбивають мікроби дуже повільно. Вони тільки запобігають розвитку небажаної мікрофлори, але повернути зіпсованому продукту відповідну якість не можуть.

Консерванти можна розділити на два типи. До першого типу відносяться власне консерванти і речовини, які володіють лише консервуючою дією і не мають інших корисних властивостей. Діяння власне консервантів направлена лише на клітини мікроорганізмів (уповільнення ферментативних процесів, синтезу білків, руйнування клітинних мембран та інше), речовини, які мають консервуючі властивості негативно впливають на мікроби, завдяки за рахунок зниження рН середовища, активності води чи концентрації кисню. Відповідно, кожен консервант має свій спектр дії. Іншими словами, кожен консервант проявляє антимікробну активність тільки відносно частини збудників псування харчових продуктів. Тому

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

продуктивним є спільне застосування декількох консервантів різного спектру дій і поєднання їх з фізичними способами консервування (нагріванням, охолодженням, сушінням).

Консервуючу дію мають речовини – цукор, оцет, етиловий спирт, кухонна сіль, діоксид вуглецю та інші. Їх використовують найчастіше в кількості декількох відсотків або десятків відсотків. Наприклад, цукор проявляє антимікробну дію, якщо концентрація цукру приблизно 60%. Часто потрібна концентрація таких речовин визначається смаковими характеристиками готового продукту. Двоокис сірки, бензойна, сорбінова, мурашина кислоти це речовини, що умовно віднесені до власне консервантів. Вони використовуються в меншій кількості (менше 0,5%) і майже не мають впливу на органолептичні ознаки продукту. Неодмінною умовою ефективного застосування консерванту є його рівномірний розподіл в продукті, найкраще - розчинення. Внесення консерванту визначається технологією виробництва. Кращим вважається момент відразу після термообробки і перед перемішуванням. Вибір консервантів і їх норма залежить від ступеня бактеріальної забрудненості, фізико-хімічних властивостей продукту (рН, активність води), умов зберігання, технології його отримання і бажаного терміну придатності. Також існує максимально допустимий рівень вмісту консервантів в продуктах [9].

Згідно з «Санітарними правилами і нормами по застосуванню харчових добавок» (наказ МОЗ України №222 від 23.07.1996 р. зі змінами та доповненнями) максимально допустимий рівень (МДР) мурашиної кислоти становить для [10]:

- соусів – 200 мг/кг;
- ароматизованих вин – 100 мг/кг;
- сиропів плодово-ягідних, паст фруктових, повидла – 800 мг/кг;
- маринадів – 1800 мг/кг;
- безалкогольних напоїв – 210 мг/кг.

Це прекрасний антисептик і консервант, який перешкоджає розвитку

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

мікрофлори навіть при низьких концентраціях, але навіть в концентрації нижче 10% вона подразнює верхні дихальні шляхи і слизові оболонки очей, викликає хімічні опіки при попаданні на шкіру. Її ГДК становить 1 мг/м³ [11].

Мурашина кислота (Е 236) з усіх жирних кислот має кращі антимікробні властивості і застосовується в консервній промисловості багатьох країн. Її бактерицидна дія більш виражена відносно дріжджів і цвілі. При концентрації мурашиної кислоти 0,2% дріжджі гинуть через 24 год, а при 1% через 30 хв. При даних концентраціях вона не змінює смакових властивостей консервованого продукту. Завдяки своїй летючості легко видаляється при нагріванні. Однак мурашину кислоту можна застосовувати для тих харчових продуктів, в яких не повинен відбуватися процес драглеутворення, оскільки вона сприяє випаданню пектинових речовин в осад.

Відповідно до рекомендацій Об'єднаного комітету експертів ФАО/ВООЗ з харчових добавок ДДД мурашиної кислоти та її солей не повинна перевищувати 0,5 мг на 1 кг маси тіла [12].

Мурашина кислота при попаданні на шкіру викликає опік. Цим пояснюється подразнюючу дію кропиви (в листі якої вона міститься) і укусів мурашок [13].

Однак мурашина кислота швидко переробляється і виводиться з організму, також метанова кислота не викликає звикання. Саме тому вона безпечна при використанні в харчовій промисловості.

Згідно до міжнародної картки хімічної безпеки (International Chemical Safety Cards, ICSC) для мурашиної кислоти (ICSC 0485, квітень 1997) вдихання метанової кислоти може викликати болі в горлі, кашель, віддишу, втрату свідомості. При попаданні на шкіру викликає сильні опіки. Тому виробниче приміщення з мурашиною кислотою має мати хорошу вентиляцію і працювати з нею потрібно лише в захисному одязі та захисній масці поєднаній з захистом для органів дихання.

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

Мурашина кислота широко застосовується не тільки як харчова добавка. В хімічній промисловості вона знайшла використання як відновник при синтезі органічних речовин, а також для отримання шавлевої кислоти [14].

В сільськогосподарській промисловості вона використовується як консервуюча і антибактеріальна речовина при заготівлі корму, яка уповільнює процеси гниття, завдяки чому довше зберігається сировина.

Використання хімічних препаратів збільшує ефективність силосування при використанні рослин з недостатнім вмістом цукру або, навпаки, надмірним. В даному випадку метанова кислота є найбільш вигідним консервантом з економічної точки зору.

Додавання мурашиної кислоти призводить до швидкого зниження рН, що сприяє росту молочнокислих бактерій і пригнічує ріст бактерій, які утворюють небажані сполуки, такі як масляна кислота.

Особливо важливо підтримувати високу вологість (до 80%), яка допомагає збільшенню дії метилової кислоти (залежно від того, що використовують при утворенні силосу).

Крім цього в сільському господарстві дану речовину широко застосовують для виготовлення речовин, які видаляють іржу і вапняний наліт та для боротьби з кліщами [15].

Мурашина кислота використовується для боротьби з кліщем сімейства Varroa. Для обробки бджолиних сімей застосовують кислоту марки А або Б яка має концентрацію 85 – 87 %. При будь-яких операціях з метановою кислотою потрібно бути уважними і дотримуватися необхідних заходів безпеки.

Для результативної боротьби з кліщем Varroa необхідно вірно витримувати концентрацію кислоти, тому що можна завдати непоправної шкоди бджолам.

Метанову кислоту, яку використовують необхідно налити у випарник. Він призначений для цієї роботи і складається з стійкої до кислоти

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

пластмаси. У випарник потрібно налити близько 30–50 мл кислоти і розмістити скраю гнізда, а також його можна підвісити для збільшення ефективності.

Метанову кислоту необхідно залишити мінімум на 3–5 днів, інтервал обробки дорівнює 12 днів. Восени цілком достатньо разове застосування.

Дуже ефективна метанова кислота при використанні у випарниках, що мають форму плитки. Плитку просочують 60%-ною кислотою, а потім поміщають у вулик. Використовувати випарник потрібно у вечірній час, при цьому льотка повинна має бути відкрита.

Плитка Кремер – це ще один ефективний спосіб боротьби з кліщем, який полягає в тому, що метанова кислота у великій кількості наноситься на плитку товщиною у 12 мм. Плитка запаюється в пластиковий пакет, який при помещенні у вулик пробивається в декількох місцях. Кількість отворів залежить від розмірів вулика. Цей спосіб дозволяє якнайдовше продовжити дію кислоти [16].

В текстильній промисловості її використовують під час попередньої обробки шкіри, що зм'якшить її і зробить еластичною та забезпечить рівномірне забарвлення.

Спочатку шкіру залишають в слабкому лужному розчині, що приводить до її пом'якшення. Потім мурашина кислота сприяє їх нікелюванню, без якого неможливо здійснити важливий етап вичинки шкіри. Метанова кислота знижує рівень рН розчину. Вона рівномірно проникає у волокна матеріалу.

У цьому випадку кислота є гарантією того, що хром, який зазвичай використовують для дублення шкіри, не осяде на поверхні, а проникне в шкіру.

Кислота використовується і на етапі фарбування. Вона забезпечує дуже добру фіксацію барвників, а також зберігає необхідний рівень рН.

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

Також мурашину кислоту використовують у процесах сгущення резинового латексу, у виробництві лаків, скла, вінілових пластифікаторів і смол.

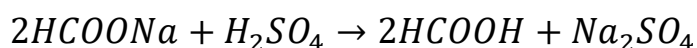
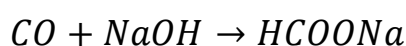
Мурашина кислота виявляє дезинфікуючі властивості. В медицині використовується 1% спиртовий розчин метанової кислоти (мурашиний спирт) для розтирання при ураженнях периферійних нервів, при запаленнях скелетних м'язів та ін. Завдяки антимікробній властивостям її застосовують для виробництва пермурашиної кислоти, яка поширена як антисептик [12].

Мурашина кислота використовується як синтетичний проміжний продукт для різних фармацевтичних та харчових хімічних речовин, включаючи синтетичний інсулін (очищення рекомбінантного інсуліну), кофеїн, аспартам та вітамін В1. Він також широко використовується для регулювання рН під час виробництва різних хімічних речовин. Інші види застосування у харчових продуктах включають дезактивацію сальмонели та використання як консервант (E236, дозволений у США, але не в ЄС, Австралії та Новій Зеландії) та як ароматизатор [15].

1.3. Способи отримання мурашиної кислоти

На сьогоднішній день було розроблено багато різних способів отримання мурашиної кислоти.

Найпоширеніший промисловий метод її отримання - це реакція монооксиду вуглецю з гідроксидом натрію. Здійснюється цей метод в два етапи: монооксид вуглецю під тиском пропускають через нагрітий гідроксид натрію, а потім формиат натрію обробляється сірчаною кислотою і продукт проходить вакуумну перегонку.



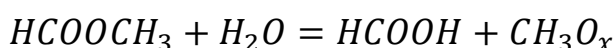
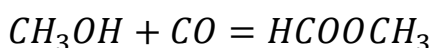
					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		166

Однак цей процес є не вигідним, оскільки очищення водної мурашиної кислоти є проблематичним, адже вона утворює з водою азеотроп і має тенденцію знову дисоціювати при високих температурах [4].

У великих кількостях мурашина кислота утворюється як побічний продукт під час рідкофазного окиснення бутану і легкої бензинової фракції при виробництві оцтової кислоти.

Також мурашину кислоту отримують розкладанням гліцеринових ефірів щавлевої кислоти, нагріваючи безводний трьохатомний спирт зі щавлевою кислотою (HOOC–COOH), в наслідок чого відганяється H₂O і утворюються щавлеві ефіри. При подальшому нагріванні ефіри розкладаються, виділяючи CO₂, в результаті чого утворюються мурашині ефіри, які після розкладання H₂O дають C₃H₈O₃ і HCOOH.

Рідкофазне карбонілювання метанолу до метилформіату присутності основного каталізатора, такого як метоксид натрію або калію (NaOCH₃ або KOCH₃), і подальший гідроліз до мурашиної кислоти практикується промислово вже з початку 1980-х. Метоксид калію більш розчинний у метилформаті, ніж метоксид натрію, і відповідно забезпечує більш високу швидкість реакції.



Цей метод використовується, наприклад, Eastman Chemical Company, BASF, Kemira, Luxi Chemical Group та Feicheng Acid Chemicals. Ряд варіантів процесу запатентовано.

Існує установка для виробництва мурашиної кислоти з форміатів в присутності сечовини, що дозволяє автоматично регулювати швидкість додавання HNO₃ в залежності від температури реакційної маси, від якої утворилася мурашину кислоту відганяють у вакуумі і випарнику, з'єднаному з реактором.

Для реалізації способу отримання мурашиної кислоти на цій установці потрібен форміат металу, який в свою чергу отримують за складною

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

технологією, і, крім того, використовується азотна кислота і тому необхідно вживати заходів щодо додаткової охорони навколишнього середовища.

Відома установка і спосіб отримання мурашиної кислоти (Пат. РФ №212399517 [17]), в якому мурашину кислоту отримують гідролізом метилформіату при 80 – 100 °С в реакторі, заповненому сильнокислим сульфокатіонітом КУ-2. Продукт реакції вводять в колону, яка працює при зниженому тиску (0,2 – 0,5) бар і з куба якої видаляють водний розчин мурашиної кислоти, що піддається далі двоступеневої ректифікації при двох різних тисках: спочатку при підвищеному до (2,5 – 2, 8) бар, потім при зниженому до 0,5 бар.

Однак спільними недоліками всіх перерахованих установок є їх громіздкість і складність технологічних циклів, що ускладнює їх використання і стримує зростання виробництва мурашиної кислоти. Перераховані вище способи характеризуються підвищеною складністю технологічних циклів і низьким (не більше 20%) виходом мурашиної кислоти, що не дає підстави сподіватися на швидкий приріст масштабів виробництва мурашиної кислоти.

Від цих недоліків намагалися позбутися в установці для отримання мурашиної кислоти, вільної від метанолу, двохстадійним каталітичним окисненням метанолу в парогазовій фазі при атмосферному тиску. Установка включає вузол приготування пароповітряної суміші метанолу, вузол каталітичного окиснення метанолу в формальдегід, вузол окиснення формальдегіду в мурашину кислоту, вузол виділення мурашиної кислоти.

Процес отримання мурашиної кислоти складається з двох стадій, кожна з яких має свої складності в апаратурном оформленні. Повітряно-метанольна суміш заданого складу надходить в перший реактор, завантажений оксидним залізо-молібденовим каталізатором. Утвориться реакційна суміш надходить у другий реактор, завантажений оксидним каталізатором. У другому реакторі формальдегід окиснюють в мурашину кислоту. Потім реакційну суміш, яка містить мурашину кислоту, оксиди вуглецю, водяна пара і невелика кількість

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

формальдегіду, подають в конденсатор, де відбувається послідовна конденсація формальдегіду і мурашиної кислоти з водою. Для досягнення практично повної конверсії метанолу в формальдегід першу стадію процесу проводять з використанням трубчастого реактора з адіабатичній приставкою. Другу стадію процесу реалізують при низьких температурах, причому в вузькому температурному інтервалі з великим виходом мурашиної кислоти. У зв'язку з тим, що реакція протікає з великим виділенням тепла, створюються значні труднощі при забезпеченні ізотермічного режиму і також висуваються жорсткі вимоги до знімання тепла. З метою вирішення цієї проблеми процес проводять при відносно низьких концентраціях метанолу і, відповідно, формальдегіду із використанням спеціальних методів знімання тепла, а саме ізотермічності шару каталізатора в трубному просторі забезпечують шляхом знімання теплоти реакції псевдозрідженим шаром дисперсного матеріалу в міжтрубному просторі за допомогою потоку повітря як теплоносія .

Недоліком описаної установки є те, що вона не дозволяє ефективно проводити складний процес отримання мурашиної кислоти в промисловому масштабі, а організація описаного знімання теплоти не дає можливості проводити реакцію у вузькому інтервалі температур, і це призводить до зниження селективності процесу і зменшенню виходу мурашиної кислоти. Також до недоліків можна віднести те, що першу стадію проводять в трубчастому реакторі з адіабатичній приставкою і не використовують рецикл реакційних газів.

Більш допрацьованою методикою отримання мурашиної кислоти з метанолу є установка на основі патенту РФ №2234493 [18].

Установки розроблена на основі цього патенту дозволяє організувати високоефективне виробництво мурашиної кислоти з метилового спирту шляхом окиснення його в формальдегід на оксидному залізо-молібденовому каталізаторі киснем і подальшого окиснення формальдегіду в мурашину кислоту на ванадій-титановому каталізаторі.

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

Поставлена задача вирішується за рахунок установки для отримання мурашиної кислоти двохстадійним газофазним гетерогенним каталітичним окисненням метилового спирту киснем до формальдегіду і останнього до мурашиної кислоти, що включає наступні технологічні блоки: блок приготування і подачі реагентів, блок окиснення метилового спирту до формальдегіду, блок окиснення формальдегіду до мурашиної кислоти, блок виділення мурашиної кислоти.

Застосування залізо-молібденового ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$) каталізатора дозволяє забезпечити ступінь перетворення метанолу 98,5 – 99,5%. А ступінь окиснення формальдегіду близько 95 – 96%. До переваг залізо-молібденового каталізатора можна віднести його малу чутливість до якості метилового спирту і до каталітичних отрут, а також нижчий температурний режим роботи (300 – 400 °С), ніж при застосуванні срібного каталізатору (600 – 700 °С). Термін служби каталізатора в трубчастій частині реактора – 1,5 року. Недоліком залізо-молібденового каталізатора є його продуктивність, яка не перевищує 700 – 800 кг/год на 1 м³ каталізатора [19, 20].

Виходячи з температурного режиму роботи контактного апарату, потрібно обрати теплоносій. Найбільшого промислового застосування отримала дифенільна суміш, що складається з 26,5% дифенілу і 73,5% дифенілового ефіру (цей теплоносій відомий також під назвою даутерм А). Температура кипіння дифенільної суміші при атмосферному тиску дорівнює 258 °С. У рідкому вигляді вона використовується для нагріву до температури не більше 250 °С. У пароподібному стані дифенільна суміш застосовується для нагріву до температур, що не перевищують 380 °С (при короткочасному нагріванні-приблизно до 400 °С). При більш високих температурах відбувається помітне розкладання дифенільної суміші. Вона горюча, але практично вибухобезпечна і майже нетоксичне для людського організму. Основною перевагою дифенільної суміші, як теплоносія, є можливість отримання високих температур без застосування високого тиску [21].

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

Як каталізатор в реакції окиснення метанолу використовують ванадій-титановий каталізатор ($V_2O_5 + TiO_2$). Конверсія формальдегіду 98%, селективність по мурашиній кислоті – 88,8% селективність по продуктам глибокого окиснення – 11,15% (4:1) по метилформіату – 0,05% Вихід мурашиної кислоти становить 87% вихід метилформіату сліди (не більше 0,05%) [20].

1.4. Світове споживання мурашиної кислоти.

Найбільшими споживачами мурашиної кислоти є материковий Китай та Європа. В Європі силос та корм для тварин представляють основні кінцеві ринки збуту, тоді як в Китаї переважає застосування мурашиної кислоти у фармацевтичній та харчовій промисловості.

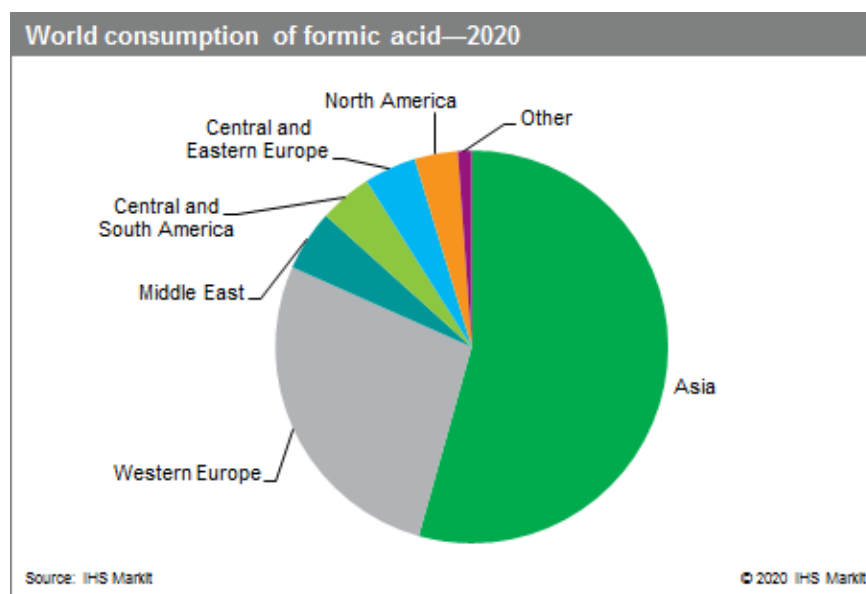


Рис. 1.1. Кругова діаграма світового споживання мурашиної кислоти

В усьому світі з 2009 року найбільше мурашиної кислоти застосовується для консервування силосу та приготування кормових добавок. До 2009 року більшу її частину використовували для обробки шкіри. Поліпшення рівня життя у всьому світі збільшило споживання м'яса, збільшивши попит на мурашина кислоту для зберігання силосу та кормів для сільськогосподарських тварин.

Іншою важливою галуззю застосування мурашиної кислоти є фарбування та оздоблення текстилю. Також метанову кислоту часто використовують для регулювання рН хімічних процесів [23].

Висновки

Проаналізувавши науково-технічну літературу, можна говорити про перспективу виробництва мурашиної кислоти як харчової добавки E236 та консерванту для обробки кормів сільськогосподарських тварин. Як можна побачити з кожним роком попит на мурашину кислоту зростає і необхідно обрати метод синтезу метанової кислоти, що зможе задовольнити її зростаючу потребу у споживанні. Тому після розгляду методів отримання мурашиної кислоти найбільш ефективним виглядає спосіб отримання мурашиної кислоти методом двохстадійного газофазового гетерогенного каталітичного окиснення метилового спирту киснем до формальдегіду і останнього до мурашиної кислоти. Удосконалення технології цього способу полягає у доданні стадії ректифікації виділеної мурашиної кислоти для збільшення її концентрації та очистці несконденсованих газів для їх подальшого повернення в систему рециклу. Цей спосіб дозволяє не тільки отримати високий вихід чистої мурашиної кислоти навіть у промислових масштабах, а й є екологічно безпечним.

					АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		22

РОЗДІЛ II. ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

2.1. Характеристика вихідної сировини

Сировиною в методі отримання мурашиної кислоти гетерогенним каталізом виступає метанол і атмосферне повітря.

Повітря з атмосфери, попередньо очищується від пилу.

Метиловий спирт (метанол, деревне спирт) – найпростіший представник граничних одноатомних спиртів, безбарвна рухлива рідина з характерним запахом, змішується з водою в усіх співвідношеннях, а також зі спиртами, бензолом, ацетоном та іншими органічними розчинниками.

Хімічна формула метанолу: CH_3OH .

Основний сучасний спосіб виробництва метанолу – синтез його з водню і оксиду вуглецю. Сировиною служать природний, коксовий та інші гази, що містять вуглеводні, а також кокс, буре вугілля.

Метанол (метиловий спирт) є одним з базових продуктів в хімічній промисловості і використовується для виробництва різноманітних матеріалів і їх синтезу. Безперервно зростає кількість продуктів сировиною для яких виступає метанол. Виробництво формаліну, карбамідних смол, оцтової кислоти, полівінілового спирту, а так же хімічних засобів захисту рослин, антифризів, денатуруючих добавок.

На сьогоднішній день світове виробництво метанолу наближаються до 40 млн. тонн на рік. Це робить його легкодоступною сировиною. Також до переваг використання метанолу можна віднести його дешевизну.

Суміш парів метанолу та повітря є вибухонебезпечною. Границя вибуховості становить 0,6 – 50 об.%.

					ННІХ.ХТ-4-4.021.161.023.КР.ПЗ		
Змн.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата			
Розроб.		Подмокова К. В.			Літ.	Арк.	Акрушів
Перевір.		Фесич І. В.				23	77
Консульт.		Житнецький І. В.			ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА		
Н. Контр.		Подобій О. В.					
Затверд.		Носенко Т. Т.					

Для окиснення метанолу у формальдегід використовують технічний метиловий спирт марки А, який повинен відповідати вимогам ДСТУ 3057-95 (ГОСТ 2222-95) [24], які наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

Вимоги до фізико-хімічних показників метанолу

Найменування показника	Норми для марки	
	А ОКП 24 2111 0130	Б ОКП 24 2111 0140
Зовнішній вигляд	Безбарвна прозора рідина без нерозчинних домішок	
Густина при 20 °С, г/см ³	0,791 – 0,792	
Змішуваність з водою	Змішується з водою без слідів помутніння і опалесценції	
Межі кипіння, °С	64,0 – 65,5	
99% продукту перегоняється в межах, °С, не більше	0,8	1,0
Масова частка води, %, не більше	0,05	0,08
Масова частка вільних кислот в перерахунку на мурашину, %, не більше	0,0015	
Масова частка альдегідів і кетонів в перерахунку на ацетон, %, не більше	0,003	0,008
Масова частка нелетючого залишку після випаровування, %, не більше	0,001	0,002

Метиловий спирт при невеликому вмісті не впливає на органолептичну оцінку, однак він має високу токсичність. Так, наприклад, метанол токсичніший за етиловий спирт в 80 разів, за пропанол – в 4 рази.

Висока токсичність метанолу (метилового спирту) пояснюється його окисненням в організмі і утворенням досить токсичних продуктів формальдегіду і мурашиної кислоти. Гостре отруєння метанолом настає при прийомі всередину 5 – 10 г, при 30 – 35 г – можлива смерть. Характерною ознакою гострого і хронічного отруєння метанолом є атрофія зорового нерва, що призводить до розладу зору та аж до повної сліпоти. Щоб знизити побічні реакції процесу отримання формальдегіду, метанол перед надходженням у випарник змішується з демінералізованою водою.

2.2. Опис принципової технологічної схеми

Приготування метанолю-повітряної суміші

В контактний реактор для процесу окиснення метанол поступає у вигляді пари, а кисень у складі повітря. Тому першою стадією процесу виступає приготування метанолю-повітряної суміші.

Метиловий спирт розбавлений водою до концентрації 90% подається у випарник. Виходячи з того, що температура кипіння метанолу становить 65°C, процес випарювання проводиться за температури 68 – 80 °C. Паралельно з цим за допомогою нагнітача повітря надходить у випарник, в якому проходить через барботер і змішується з парами метанолу.

Так як суміш парів метанолу і повітря є вибухонебезпечною важливо підтримувати вміст метанолу у повітряній суміші не більше 6 об.%.

Нагрівання

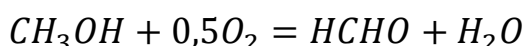
Температура пароповітряної суміші на вході в контактний апарат повинна становити приблизно 120 – 180 °C. Це робиться для того, щоб запобігти конденсації парів спирту. Нагрівання проводиться в теплообміннику за допомогою реакційної суміші з контактного апарату

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
						25
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

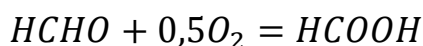
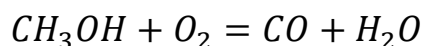
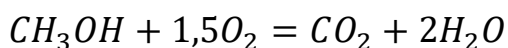
окиснення метанолу. Це також дає змогу зменшити температуру реакційних газів перед їх надходженням на наступну стадію.

Окиснення метанолу

Нагріта пароповітряна суміш надходить в контактний апарат, в трубках якого відбувається окиснення метилового спирту на залізо-молібденовому каталізаторі ($Fe_2O_3 + MoO_3$) при температурі 350 – 380 °С. Теплоносієм виступає Даутерм А. Окиснення метанолу до формальдегіду на залізо-молібденовому каталізаторі можна описати реакцією:



Крім основного процесу в реакторі також протікають побічні реакції:

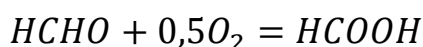


Окиснення формальдегіду

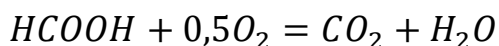
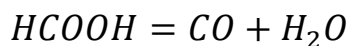
Після контактного апарату окиснення метанолу реакційні гази, що містять формальдегід, направляються в контактні апарати, які заповнені ванадій-титановим каталізатором.

В процесі окиснення беруть участь три контактні апарати. Причиною цього є те, що температурний інтервал окиснення формальдегіду дуже обмежений (95 – 130 °С). Найбільший вихід мурашиної кислоти досягається за рахунок поступового окиснення формальдегіду в мурашину кислоту шляхом збільшення температури в кожному наступному контактному апараті. В першому реакторі температура становить 100 – 105 °С, в другому – 110 – 115 °С, в третьому 120 – 125 °С. Як теплоносії використовують пару.

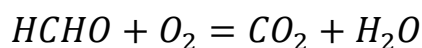
Окиснення формальдегіду до мурашиної кислоти на ванадій-титановому каталізаторі можна описати реакцією:



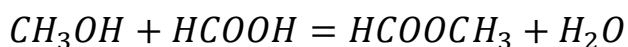
Крім основного процесу в реакторі також протікають побічні реакції:



					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26



При надходженні на ванадій-титановий каталізатор метанолу, що не прореагував, може утворюватися також метилформіат:



Виділення мурашиної кислоти

Метою цієї стадії є виділення мурашиної кислоти з отриманої суміші.

Знаючи, що температура кипіння мурашиної кислоти становить 101 °С, як теплоносій для конденсації беремо охолоджену воду.

В міжтрубну частину конденсатора подається охолоджена вода з температурою не вище 15 °С.

Ректифікація

Для отримання мурашиної кислоти необхідної концентрації, а саме її 85%-ний водний розчин проводиться стадія ректифікації.

Мурашина кислота утворює азеотропну суміш з водою. Процес ректифікації мурашиної кислоти можна розглядати як ректифікацію бінарної суміші мурашина кислота – азеотропна суміш. Легколетким компонентом у цьому випадку є надлишок мурашиної кислоти.

Для збільшення виходу концентрованої мурашиної кислоти ректифікацію потрібно проводити у двох колонах, одна з яких працює при підвищеному тиску ($1,8 \cdot 10^5$ Па), а інша – при пониженому ($0,5 \cdot 10^5$ Па).

Накопичення мурашиної кислоти

На цьому етапі готова мурашина кислота накопичується в збірнику, після чого надходить на склад.

Очищення газової суміші

Після стадії виділення мурашиної кислоти несконденсовані гази надходять на очистку в абсорбер. Метою цієї стадії є їх від залишків мурашиної кислоти. Після чого газовий потік розділяється на вихлопний і оборотний газ. Вихлопний газ утилізується, а оборотний повертається в систему рециклу.

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

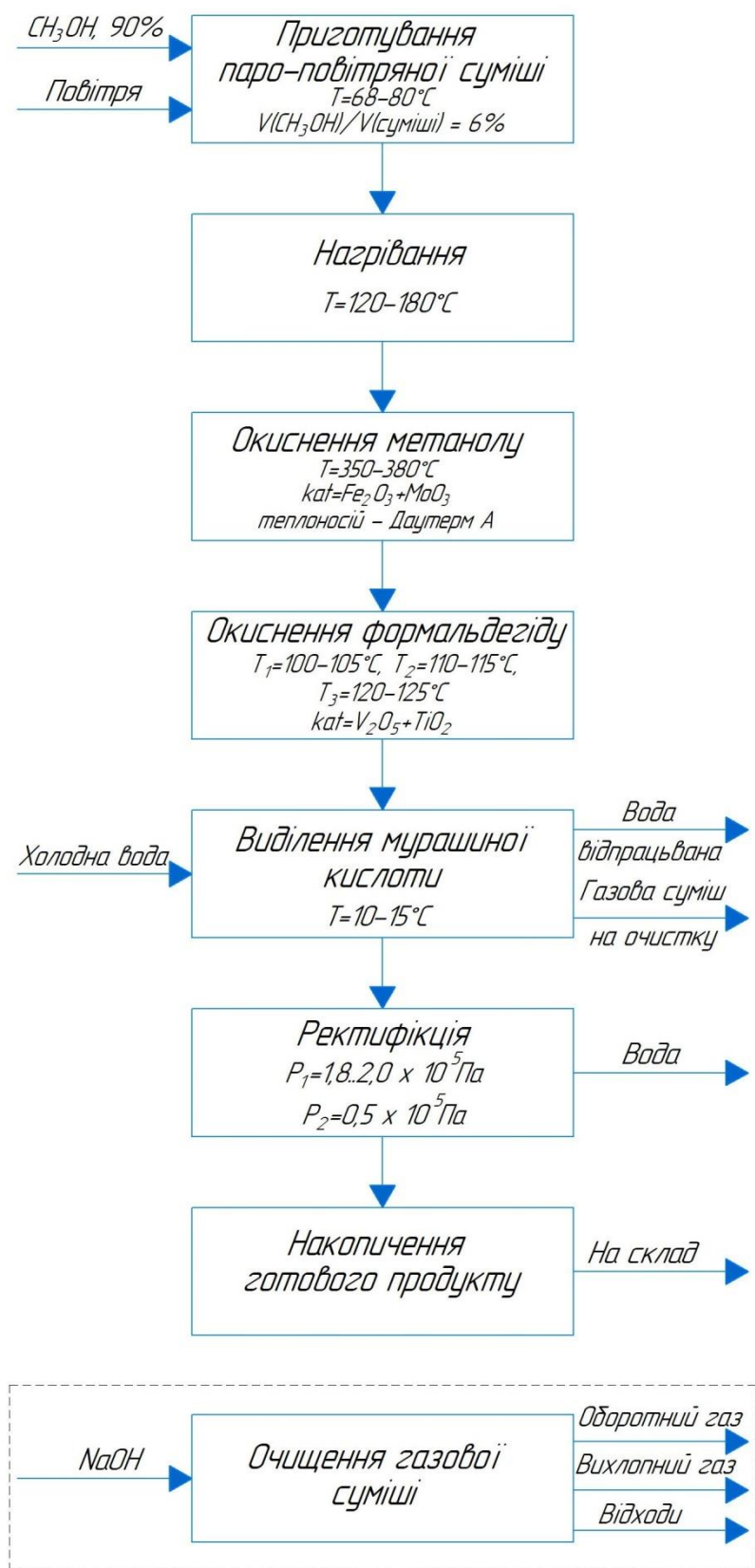


Рис. 2.1. Принципова технологічна схема удосконалення технології отримання мурашиної кислоти E236

2.3. Розрахунок матеріального балансу

Розрахунок матеріального балансу проводиться для надходження 1000 кг/добу метанолу на виробництво.

Молярні маси речовин $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32$ кмоль/кг, $M(\text{повітря}) = 29$ кмоль/кг, $M(\text{O}_2) = 32$ кмоль/кг, $M(\text{N}_2) = 28$ кмоль/кг, $M(\text{HCOOH}) = 46$ кмоль/кг, $M(\text{HCHO}) = 30$ кмоль/кг, $M(\text{CO}_2) = 44$ кмоль/кг, $M(\text{CO}) = 28$ кмоль/кг.

Приготування паро-повітряної суміші

На випаровування надходить 1000 кг/добу розчину метилового спирту з концентрацією 90%. Отже, метанолу в розчині 900 кг. Втрати метанолу під час випаровування становлять 3%.

Розраховуємо кількість повітря необхідного для приготування пароповітряної суміші з вмістом метанолу 6 об. %:

$$V(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{900 \cdot 22,4}{32} = 630 \text{ м}^3$$

$$V(\text{повітря}) = \frac{630 \cdot 94}{6} = 9870 \text{ м}^3$$

$$G(\text{повітря}) = \frac{9870 \cdot 29}{22,4} = 12788 \text{ кг}$$

Розраховуємо склад повітря:

$$G(\text{O}_2) = 0,21 \cdot 12788 = 2685 \text{ кг}$$

$$G(\text{N}_2) = 0,79 \cdot 12788 = 10103 \text{ кг}$$

Розраховані дані представлені в таблиці 2.1.

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

Таблиця 2.2

Матеріальний баланс стадії приготування паро-повітряної суміші

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса,кг	Речовина	Маса,кг
Розчин метанолу в т.ч.		Метанол	873,0
Метанол	900,0		
Вода	100,0		
Повітря в т.ч.		Повітря в т.ч.	
O ₂	2 685,0	O ₂	2 685,0
N ₂	10 103,0	N ₂	10 103,0
		Вода	100,0
		Втрати	27,0
Всього	13 788,0	Всього	13 788,0

Нагрівання

Таблиця 2.3

Матеріальний баланс стадії нагрівання

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса,кг	Речовина	Маса,кг
Метанол	873,0	Метанол	864,0
Повітря в т.ч.		Повітря в т.ч.	
O ₂	2 685,0	O ₂	2 685,0
N ₂	10 103,0	N ₂	10 103,0
		Втрати	9,0
Всього	13 661,0	Всього	13 661,0

Втрати на стадії нагріву складають 1%.

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Окиснення метанолу

Ступінь окиснення метилового спирту до формальдегіду складає 95%, а його конверсія 99%. Побічні продукти утворюються в співвідношенні – $\text{НСООН}:\text{СО}_2:\text{СО} = 0,6 : 1 : 10$. В окисненні 1 кг метанолу бере участь 1,5 м³ повітря.

1. Кількість спирту, окисненого до формальдегіду:

$$G_1(\text{CH}_3\text{OH}) = 864 \cdot 0,95 = 821 \text{ кг}$$

$$n_1(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{821}{32} = 25,7 \text{ кмоль}$$

2. Кількість спирту, що не прореагував:

$$G_2(\text{CH}_3\text{OH}) = 864 \cdot 0,01 = 9 \text{ кг}$$

3. Кількість спирту, що пішла на утворення побічних продуктів

$$G_3(\text{CH}_3\text{OH}) = 864 - 821 - 9 = 342 \text{ кг}$$

4. Кількість отриманого формальдегіду:

$$n_1(\text{CH}_3\text{OH}) = n(\text{НСНО})$$

$$G(\text{НСНО}) = 25,7 \cdot 30 = 771 \text{ кг}$$

5. Розраховуємо кількість повітря, що взяло участь в окисненні:

$$V(\text{повітря}) = 864 \cdot 1,5 = 1\,296 \text{ м}^3$$

6. Розраховуємо кількість кисню, що надійшло з повітря:

$$G(\text{O}_2) = \frac{0,21 \cdot 1\,296 \cdot 32}{22,4} = 389 \text{ кг}$$

7. Розраховуємо кількість побічних продуктів:

$$G(\text{НСООН}) = \frac{34,2 \cdot 0,6}{11,6} = 1,8 \text{ кг}$$

$$G(\text{СО}_2) = \frac{34,2 \cdot 1}{11,6} = 2,9 \text{ кг}$$

$$G(\text{СО}) = \frac{34,2 \cdot 10}{11,6} = 29,3 \text{ кг}$$

8. Кількість утвореної води:

$$G(\text{H}_2\text{O}) = 439 \text{ кг}$$

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		31

Матеріальний баланс стадії окиснення метанолу

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса,кг	Речовина	Маса,кг
Метанол	864,0	Формальдегід	771,0
Повітря в т.ч.		Метанол	9,0
O ₂	2 685,0		
N ₂	10 103,0		
		Побічні продукти в т. ч.	
		CO	29,3
		CO ₂	2,9
		Мурашина кислота	1,8
		Водяна пара	439,0
		Повітря в т.ч.	
		O ₂	2 296,0
		N ₂	10 103,0
Всього	13 652,0	Всього	13 652,0

Окиснення формальдегіду

Ступінь окиснення формальдегіду до мурашиної кислоти складає 88,8%, а його конверсія 98%. Побічні продукти утворюються в співвідношенні – CO:CO₂ = 1 : 4. В суміші, яка надходить на окиснення, на 1,5 м³ повітря доводиться 1 кг формальдегіду.

1. Кількість формальдегіду, окисненого до мурашиної кислоти:

$$G_1(\text{НСНО}) = 771 \cdot 0,888 = 685 \text{ кг}$$

$$n_1(\text{НСНО}) = \frac{685}{30} = 22,83 \text{ кмоль}$$

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		32

2. Кількість формальдегіду, що не прореагував:

$$G_2(\text{HCHO}) = 771 \cdot 0,02 = 15,4 \text{ кг}$$

3. Кількість формальдегіду, що пішла на утворення побічних продуктів

$$G_3(\text{HCHO}) = 771 - 685 - 15,4 = 70,6 \text{ кг}$$

4. Кількість отриманої мурашиної кислоти:

$$G(\text{HCOOH}) = 22,83 \cdot 46 = 1\,050,2 \text{ кг}$$

5. Розраховуємо кількість повітря, що надходить в апарат:

$$V(\text{повітря}) = 771 \cdot 1,5 = 1\,157 \text{ м}^3$$

6. Розраховуємо кількість кисню та азоту, що надійшли з повітря:

$$G(\text{O}_2) = \frac{0,21 \cdot 117 \cdot 32}{22,4} = 347 \text{ кг}$$

7. Розраховуємо кількість побічних продуктів:

Утворених з формальдегіду

$$G(\text{CO}_2) = \frac{70,6 \cdot 1}{5} = 14,1 \text{ кг}$$

$$G(\text{CO}) = \frac{70,6 \cdot 4}{5} = 56,5 \text{ кг}$$

Утворених з метанолу

$$n(\text{HCOOCH}_3) = n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{9}{32} = 0,28 \text{ кмоль}$$

$$G(\text{HCOOCH}_3) = 0,28 \cdot 60 = 17 \text{ кг}$$

8. Розраховуємо кількість утвореної води:

Вода, що утворилась під час основної реакції:

$$G(\text{H}_2\text{O}) = 22,83 \cdot 18 = 410,9 \text{ кг}$$

Вода утворена під час побічних реакцій:

$$G(\text{H}_2\text{O}) = 35,9 \text{ кг}$$

Розраховані дані представлені в таблиці 2.5.

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		33

Матеріальний баланс стадії окиснення формальдегіду

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса,кг	Речовина	Маса,кг
Формальдегід	771,0	Мурашина кислота	1 050,2
Метанол	9,0	Формальдегід	15,4
Водяна пара	439,0	Водяна пара	446,8
Побічні продукти в т. ч.		Побічні продукти в т. ч.	
CO	29,3	CO	56,5
CO ₂	2,9	CO ₂	14,1
Мурашина кислота	1,8		
Повітря в т.ч.		Повітря в т.ч.	
O ₂	2 296,0	O ₂	1 949,0
N ₂	10 103,0	N ₂	10 103,0
		Метилформіат	17,0
Всього	13 652,0	Всього	13 652,0

Виділення мурашиної кислоти

Приймаємо ступінь конденсації 0,9. Розраховані дані представлені у вигляді таблиці 2.6.

Матеріальний баланс стадії виділення мурашиної кислоти

Стаття приходу		Стаття витрат			
Речовина	Маса,кг	Речовина	Маса,кг		
Мурашина кислота	1 050,2	Мурашина кислота	945,2		
Формальдегід	15,4	Вода	402,1		
Водяна пара	446,8	Несконденсовані речовини в т. ч. Формальдегід Метилформіат СО СО ₂ О ₂ N ₂ Мурашина кислота Водяна пара	15,4 17,0 56,5 14,1 1949,0 10 103,0 105,0 44,7		
Метилформіат	17,0				
Побічні продукти в т. ч. СО СО ₂	56,5 14,1				
				Повітря в т.ч. О ₂ N ₂	1 949,0 10 103,0
				Всього	13 652,0
Всього	13 652,0			Всього	13 652,0

Ректифікація

Мурашина кислота з водою утворює азеотропну суміш концентрацією 77,5%.

Після двоетапної ректифікації утворюється 85% розчин мурашиної кислоти.

1. Кількість води у азеотропній суміші:

$$G_2(H_2O) = \frac{945,2}{0,775} - 945,2 = 274,4 \text{ кг}$$

2. Кількість води у розчині мурашиної кислоти:

$$G_2(H_2O) = \frac{945,2}{0,85} - 945,2 = 166,8 \text{ кг}$$

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35

Таблиця 2.7

Матеріальний баланс стадії ректифікації

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса,кг	Речовина	Маса,кг
Азеотропна суміш в т.ч.		Розчин кислоти в т.ч.	
Мурашина кислота	945,2	Мурашина кислота	945,2
Вода	274,4	Вода	166,8
Вода	127,7	Вода	235,3
Всього	1 347,3	Всього	1 347,3

Дані з матеріального балансу всього процесу представлено в зведену таблицю 2.8.

Таблиця 2.8

Матеріальний баланс всього процесу

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса,кг	Речовина	Маса,кг
1	2	3	4
Розчин метанолу в т.ч.	900,0	Розчин мурашиної кислоти в т.ч.	
Метанол	100,0	Мурашина кислота	945,2
Вода		Вода	166,8

1	2	3	4
Повітря в т.ч.		Несконденсовані	
O ₂	2 685,0	речовини в т. ч.	
N ₂	10 103,0	Формальдегід	15,4
		Метилформіат	17,0
		CO	56,5
		CO ₂	14,1
		O ₂	1949,0
		N ₂	10 103,0
		Мурашина кислота	105,0
		Водяна пара	44,7
		Вода	335,3
		Втрати	36,0
Всього	13 788,0	Всього	13 788,0

2.4. Розрахунок теплового балансу

Розрахунок теплового балансу проводиться на основі матеріального балансу.

Окиснення метанолу можна виразити у вигляді реакції:



Знайдемо кількість тепла, що виділяється в результаті реакції:

$$Q_p = 25,7 \cdot 1000 \cdot 156,6 = 4 024 940 \text{ Дж,}$$

Теплоємність речовин, що поступають в реактор при $T = 393 \text{ К}$

$$C(\text{CH}_3\text{OH}) = 51,829 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C(\text{O}_2) = 56,96 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C(\text{N}_2) = 29,55 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Фізичне тепло речовин, що поступають в реактор:

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{864}{32} = 27 \text{ кмоль}$$

$$Q(\text{CH}_3\text{OH}) = 51,829 \cdot 27 \cdot 393 = 549\,957 \text{ кДж}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{389}{32} = 12,2 \text{ кмоль}$$

$$Q(\text{O}_2) = 59,96 \cdot 12,2 \cdot 393 = 287\,484 \text{ кДж}$$

$$G(\text{N}_2) = \frac{0,79 \cdot 1\,296 \cdot 28}{22,4} = 1280 \text{ кг}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{1280}{28} = 45,7 \text{ кмоль}$$

$$Q(\text{N}_2) = 29,55 \cdot 45,7 \cdot 393 = 530\,721 \text{ кДж}$$

Статтями приходу тепла екзотермічної реакції є тепло екзотермічної реакції і фізичне тепло реагентів:

$$Q_{\text{пр.}} = Q_{\text{р.}} + Q(\text{CH}_3\text{OH}) + Q(\text{O}_2) + Q(\text{N}_2)$$

$$Q_{\text{пр.}} = 4\,024\,940 + 549\,957 + 287\,484 + 530\,721 = 5\,393\,102 \text{ кДж}$$

Температура продуктів на виході з реактора становить 603 К.
Теплоємність речовин, що покидають реактор з такою температурою:

$$C(\text{HCHO}) = 48,35 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$C(\text{CH}_3\text{OH}) = 67,43 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$C(\text{HCOOH}) = 70,15 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$C(\text{H}_2\text{O}) = 35,26 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$C(\text{CO}_2) = 18,57 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$C(\text{CO}) = 29,91 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$C(\text{N}_2) = 30,44 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Фізичне тепло продуктів реакції:

$$n(\text{HCHO}) = 25,7 \text{ кмоль}$$

$$Q(\text{HCHO}) = 48,35 \cdot 25,7 \cdot 603 = 749\,285 \text{ кДж}$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{9}{32} = 0,28 \text{ моль}$$

$$Q(\text{CH}_3\text{OH}) = 67,43 \cdot 0,27 \cdot 603 = 11\,370 \text{ кДж}$$

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

$$n(\text{HCOOH}) = \frac{1,8}{46} = 0,04 \text{ моль}$$

$$Q(\text{HCOOH}) = 70,15 \cdot 0,04 \cdot 603 = 1\,692 \text{ кДж}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{439}{18} = 24,4 \text{ кмоль}$$

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = 35,26 \cdot 24,4 \cdot 603 = 518\,787 \text{ кДж}$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{2,9}{44} = 0,07 \text{ кмоль}$$

$$Q(\text{CO}_2) = 18,57 \cdot 0,07 \cdot 603 = 784 \text{ кДж}$$

$$n(\text{CO}) = \frac{29,3}{28} = 1,05 \text{ кмоль}$$

$$Q(\text{CO}) = 29,91 \cdot 1,05 \cdot 603 = 18\,938 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{N}_2) = 30,44 \cdot 45,7 \cdot 603 = 838\,838 \text{ кДж}$$

Сумарне фізичне тепло продуктів реакції:

$$Q_{\text{витрат}} = 749\,285 + 11\,370 + 1\,692 + 518\,787 + 784 + 18\,938 + 838\,838 \\ = 2\,139\,694 \text{ кДж}$$

Втрати тепла в реакторі складають приблизно 5%:

$$Q_{\text{втр}} = 0,05 \cdot 5\,393\,102 = 269\,655 \text{ Дж}$$

Тепло, яке необхідно відводити з реактора:

$$Q_{\text{відв.}} = Q_{\text{прихід}} - Q_{\text{витрат}} - Q_{\text{втр.}} \\ = 5\,393\,102 - 2\,139\,694 - 269\,655 = 2\,983\,753 \text{ Дж}$$

Таблиця 2.9

Тепловий баланс

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Q, кДж	Речовина	Q, кДж
1	2	3	4
Метанол	549 957	Формальдегід	749 285
O ₂	287 484	Метанол	11 370
N ₂	530 721		

Продовження таблиці 2.9

1	2	3	4
Q _{p.}	4 024 940	CO	18 938
		CO ₂	784
		Мурашина кислота	1 692
		Водяна пара	518 787
		N ₂	838 838
		Q _{відв.}	2 983 753
		Q _{втр.}	269 655
Всього	5 393 102	Всього	5 393 102

2.5. Підбір основного технологічного обладнання

Випарник (1200 ВН-2-1,0-0,6 – М1/20Д – 5-1-У-І)

Випарник складається з виносної грючої камери (кожухотрубний теплообмінник) і відстійника.

Для отримання спиртоповітряної суміші випарник повинен містити барботерну трубу для подачі повітря, краплевітбійник для відділення рідкого метанолу.

Технічна характеристика випарника

1200 ВН-2-1,0-0,6 – М1/20Д – 5-1-У-І

Діаметр кожуха, мм.....	1200
Розрахунковий тиск (в трубном просторі), МПа.....	1,2
Розрахунковий тиск (в міжтрубном просторі), МПа.....	0,8
Довжина випарника, мм.....	5000
Довжина труб, мм.....	3000
Поверхня теплообміну, м ²	262,35

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Кожухотрубний теплообмінник

Теплообмінні апарати серії ТКА застосовуються на установках нафтопереробних, нафтогазових, хімічних підприємств для передачі теплоти (теплообміну) до нагрівається середовищі від теплоносія. За конструктивними особливостями є кожухотрубні теплообмінниками з нерухомими трубними решітками з температурним компенсатором на кожусі і без компенсатора.

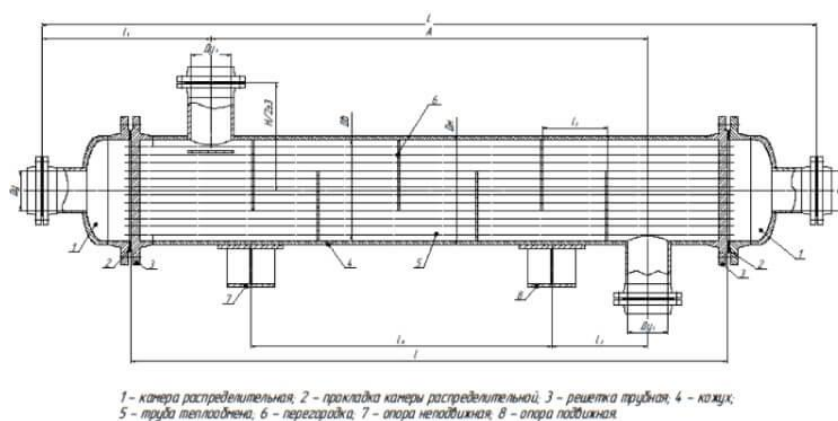


Рис. 2.2. Конструкція кожухотрубного теплообмінника

Дані апарати складаються з пучків труб, які укріплені в трубних решітках, кожуха, кришок, камер, опор і патрубків. Трубний і міжтрубний простір установки роз'єднані, крім того вони можуть бути розділені на кілька ходів додатковими перегородками. Кожух теплообмінного апарату фактично є сталевим зварним трубою великого діаметру. Трубки теплообміну виготовляються з прямих сталевих безшовних труб внутрішнім діаметром від 20 до 57 мм. Для того, щоб підвищити ефективність теплообміну, необхідно збільшити швидкість руху теплоносія, що вирішується установкою перегородок в міжтрубному просторі.

Принцип роботи теплообмінника полягає в русі двох потоків різних середовищ, розділеними стінками трубок, між якими відбувається теплообмін через різницю їх температур.

Контактний апарат для окиснення метанолу

Для окиснення метанолу використовують трубчатий контактний реактор. Для каталітичних реакцій часто застосовують трубчаті хімічні реактори з теплообміном в реакційній зоні через стінки трубок і для здійснення високотемпературних процесів газифікації. Конструктивно трубчаті реактори нічим не відрізняються від аналогічних теплообмінників.

Контактні реактори, зазвичай, виконуються на замовлення.

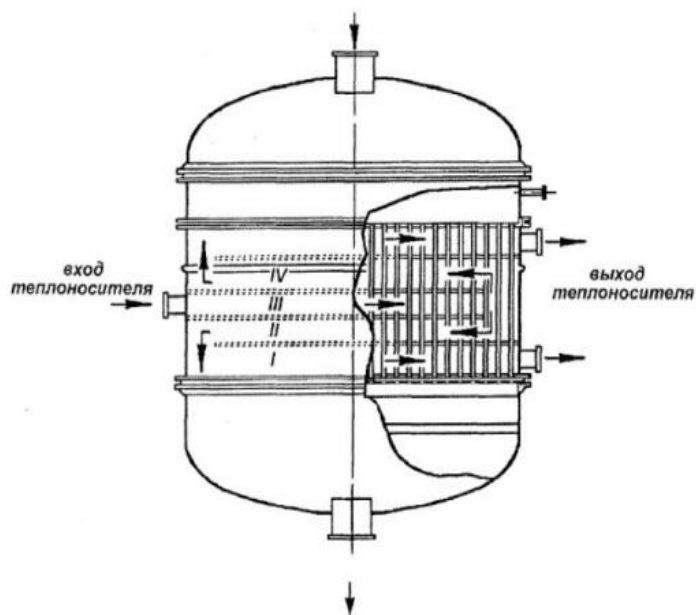


Рис. 2.3. Трубчатий контактний реактор

Стабільність процесу в трубчастому реакторі визначається в основному величиною внутрішнього діаметра трубки (ВДТ). При збільшенні ВДТ конструкція реактора стає простіше і можливе збільшення його потужності, але при цьому погіршується стабільність апарату, що виражається, наприклад, в збільшенні параметричної чутливості і величини динамічного закидання. Вирішальними факторами при виборі максимального ВДТ для екзотермічних процесів є параметрична чутливість, динамічні характеристики, допустиме гідравлічний опір шару каталізатора, вибірковість процесу і точність стабілізації вхідних параметрів, які визначаються з аналізу стаціонарних і нестаціонарних процесів в трубках різного діаметра. Максимальні значення ВДТ для процесів окиснення метанолу в формальдегід – 25 мм.

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

Контактні апарати окиснення формальдегіду

У трубчастих контактних апаратах теплообмін відбувається безперервно і одночасно з каталітичною реакцією. Апарати з каталізатором в трубах використовуються і для ендотермічних, і для екзотермічних реакцій. У першому випадку в міжтрубний простір апарату подаються гарячі топкові гази, які омивають труби з каталізатором.

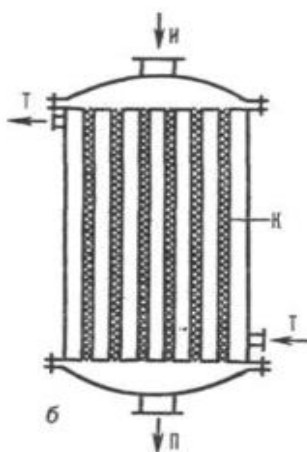


Рис. 2.4. Контактний апарат трубчатого типу.

Конденсатор (марка КНВ)

В якості теплоносія виступає вода або будь-яка інша неагресивна, невибухо- і пожежонебезпечна рідина з температурою кипіння не вище +60 °С. Усередині конденсатор КК і КН має пучок труб, по яких циркулює теплоносій. Конденсований пар циркулює по міжтрубному просторі.

Технічна характеристика конденсатора (КНВ)

Діаметр кожуха, мм.....	800
Розрахунковий тиск (в трубном просторі), МПа.....	1,2
Розрахунковий тиск (в міжтрубном просторі), МПа.....	0,8
Довжина конденсатора, мм.....	6000
Довжина труб, мм.....	4000

Ректифікаційні колони

Ректифікація – тепломасообмінний процес, який здійснюється в протиточних колонних апаратах з контактними елементами (насадка, тарілки). В процесі ректифікації відбувається безперервний обмін між рідкою і паровою фазами. Щоб інтенсифікувати процес тепломасообміну застосовують контактні елементи, що збільшують поверхню взаємодії фаз. У разі застосування тарілок, пар у вигляді безлічі бульбашок, що утворюють розвинену поверхню контакту, проходить через шар рідини на тарілці.

У хімічній і нафтопереробній промисловості застосовують тарілчасті колони різних розмірів: від невеликих діаметром 300..400 мм до великотоннажних високопродуктивних установок з колонами діаметром 5..12 м. Висота колони залежить від числа тарілок і відстані між ними. Зазвичай відстані між тарілками беруть 250..300 мм. З міркувань конструктивного порядку і можливості ремонту та очищення тарілок в колонах великого діаметра відстань між ними збільшують до 500..600 мм.

Тарілчаста ректифікаційна колона складається з окремих, пов'язаних між собою елементів тарілок колони, дефлегматора і куба випарника з нагрівником.

Так як азеотропна суміш мурашина кислота – вода при 760 мм рт. ст. містить 77,5% мурашиної кислоти, зміцнення мурашиної кислоти ректифікацією на одноколонному апараті може бути доцільним лише в разі зміцнення висококонцентрованою мурашиної кислоти. Інакше вихід концентрованої кислоти буде занадто низьким. Тому для отримання висококонцентрованої мурашиної кислоти користуються двома колонними апаратами, з яких один працює при атмосферному тиску, а другий – при тиску 50 мм рт. ст [25].

Порожнистий форсунковий скрубєр

Порожністі форсункові скрубєри представляють собою колони круглого або прямокутного перерізу, в яких здійснюється контакт між газами і краплями рідини, що розпилюється форсунками. Залежно від напрямку руху

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	<i>Арк.</i>
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		44

газів і рідини порожнисті скрубери діляться на протиточні, прямоточні і з поперечним підведенням рідини [26].

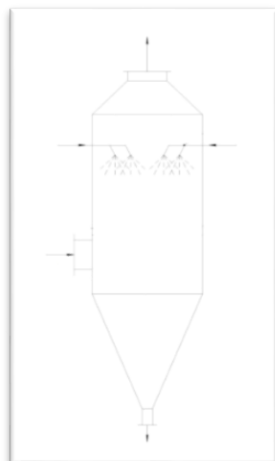


Рис. 2.5. Порожнистий форсунковий протиточний скрубер
Витрата рідини на 1000 м³ газу становитиме від 3 до 10 м³.

Технічні характеристики скрубера порожнистого форсунового протиточного (ПФП)

Довжина, мм.....	2380
Ширина, мм.....	1580
Висота, мм.....	3100
Вага, мм.....	1000
Продуктивність, м ³ /год.....	3500 – 7000

Допоміжне обладнання: напірний бак, насоси, вентилятори.

Напірний бак (HVP1500) виготовлений з високоякісних полімерних матеріалів стійких до корозії і дії хімічних реагентів. Сфери застосування: системи водопідготовки, котельні, підприємства харчові, хімічні, фармацевтичні та ін..

- об'єм корпусу – 1,5 м³;
- габаритні розміри (D × H) – 1010×2332 мм;
- номінальний тиск – 10,0 МПа.

Вентилятор радіальний вибухозахищений-жаростійкий (ВРЖ-12-26 №12,5). Він призначений для використання у вибухонебезпечних зонах, для видалення газоподібних горючих і негорючих середовищ. При переміщенні

газова суміш не повинна містити тверді домішки і пил в кількості більше 0,1 г/м³, а також липкі речовини і волокнисті матеріали. Деякі його характеристики

- потужність двигуна – 1,1 кВт;
- частота обертання двигуна – 3000 об/хв;
- продуктивність – 500 – 1000 м³/год.

Пневматичний мембранний насос (BOXER 7) має корпус з поліпропілену. Його можна використовувати в важких промислових умовах, у вибухонебезпечних зонах, для перекачування рідин різного ступеня в'язкості. Вони стабільно працюють навіть при наявності в складі робочої речовини нерозчинних твердих речовин. Продуктивність обладнання регулюється користувачем в діапазоні від 0 до 100% без втрати тиску. Даний насос працює від компресора.

Мембранні (діафрагмові) насоси відносяться до поршневих насосів простої дії і застосовуються для перекачування суспензій і хімічно агресивних рідин. Циліндр і плунжер насоса відділені від рідини, що перекачується еластичною перегородкою – мембраною з м'якої гуми або спеціальної сталі, внаслідок чого плунжер не контактує з рідиною, що перекачується і не піддається впливу хімічно активних середовищ або ерозії. При русі плунжера вгору діафрагма під дією різниці тисків по обидві її сторони прогинається вправо і рідина всмоктується в насос через кульовий клапан. При русі плунжера вниз діафрагма прогинається вліво і рідина через нагнітальний клапан витісняється в напірний трубопровід. Всі частини насоса, що стикаються з рідиною, що перекачується – корпус, клапанні коробки, кульові клапани, виготовляють з кислотостійких матеріалів або захищають кислотостійким покриттям [27].

Випускається вакуумний мембранний насос багатьма великими марками промислового обладнання. Деякі його технічні характеристики:

- продуктивність – 9 л/хв;
- напір – 80 м;

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

– тиск подачі повітря – 0,8 МПа.

Таблиця 2.10

Технологічне обладнання процесу виробництва

№	Найменування обладнання	Тип, марка	Потужність та габаритні розміри	К-сть
1	2	3	4	5
1	Випарник	1200 ВН-2-1,0-0,6-М1/20Д -5-1-У-І	Діаметр – 1200 мм Довжина – 5000 мм	1
2	Теплообмінник кожухотрубний	ТКА	-	1
3	Контактний апарат для окиснення метанолу	–	Потужність за метанолом – 500 кг/роду	1
4	Контактний апарат для окиснення формальдегіду	–	Потужність за формальдегідом – 100 кг/роду	3
5	Конденсатор	КНВ	Діаметр – 800 мм Довжина – 6000 мм	1
6	Ректифікаційна колона	–	Потужність 50 л/год Колона І: 20 тарілок Колона ІІ: 10 тарілок	2
7	Порожнистий форсунковий скруббер	ПФП	Потужність – 3500 м ³ /год Довжина – 2380 мм Ширина – 1580 мм Висота – 3100 мм	1

1	2	3	4	5
8	Напірний бак	HVP1500	Об'єм корпусу – 1,5 м ³ Довжина – 1010 мм Висота – 2332 мм	1
9	Вентилятор радіальний	ВРЖ-12-26 №12,5	Потужність – 500..1000 м ³ /Год Частота обертання двигуна – 3000 об/хв	5
10	Мембранний насос	BOXER 7	Потужність – 9 л/хв	2

2.6. Розрахунок контактного апарату окиснення метанолу

Розрахунок основних розмірів контактної апарату окиснення метанолу потужністю 500 кг/год ведеться за методикою [28]:

1. Об'єм каталізатора, що знаходиться в реакторі:

$$V_k = \frac{V_c}{\omega} \rightarrow \omega = \frac{V_c}{V_k} \quad (2.1)$$

де V_c – об'ємна витрата сировини;

ω - об'ємна швидкість подачі сировини.

Загальний об'єм завантаженого каталізатора становить $V_k = 1,0 \text{ м}^3$.

Об'єм ППС, яка надходить в реактор:

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 22,4 \quad (2.2)$$

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 13,5 \cdot 22,4 = 302,4 \text{ м}^3$$

$$V_c = V_{\text{CH}_3\text{OH}} + V_{\text{нов.}} \quad (2.3)$$

$$V_c = 302,4 + 648 = 950,4 \text{ м}^3$$

$$\omega = \frac{950,4}{1,0} = 950,4 \text{ год}^{-1}$$

2. Загальна кількість трубок в реакторі:

$$N = \frac{V_k}{0,785 \cdot l \cdot d^2} \quad (2.4)$$

де l – довжина трубки, 1,1 м;

d – внутрішній діаметр трубки, 0,023 м.

$$N = \frac{1,0}{0,785 \cdot 1,1 \cdot 0,023^2} = 2\,189 \text{ шт}$$

3. Кількість трубок розташованих по діаметру реактора:

$$n = \sqrt{\frac{4 \cdot N - 1}{3}} \quad (2.5)$$

$$n = \sqrt{\frac{4 \cdot 2\,189 - 1}{3}} = 54 \text{ шт}$$

4. Діаметр реактора

$$D = (n + 1) \cdot b \quad (2.6)$$

де b – відстань між центрами трубок, 0,032 м.

$$D = (54 + 1) \cdot 0,032 = 1,8 \text{ м}$$

5. Площа поверхні теплообміну реакційних трубок для відводу теплоти:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}} \quad (2.7)$$

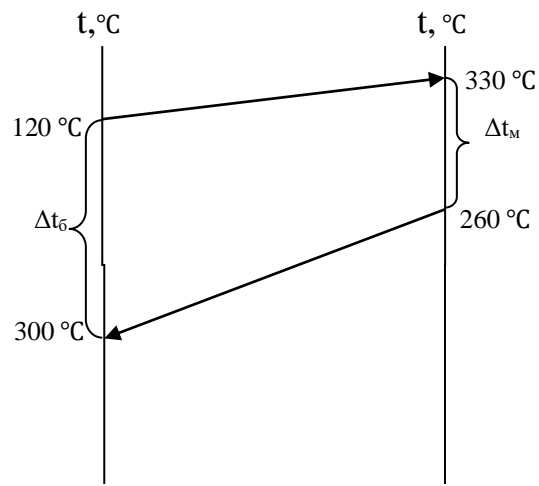
де Q – теплове навантаження, кДж;

K – коефіцієнт теплопередачі, 100 Вт/м² · К;

Δt_{cp} – середня різниця температур теплоносіїв.

$$t_{1п.} = 120 \text{ }^\circ\text{C}, t_{1к.} = 330 \text{ }^\circ\text{C}, t_{2п.} = 260 \text{ }^\circ\text{C}, t_{2к.} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$$

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		49



$$\Delta t_{\delta} = 300 - 120 = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_M = 330 - 260 = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\frac{\Delta t_{\delta}}{\Delta t_M} = \frac{180}{70} = 2,57$$

Оскільки $\Delta t_{\delta}/\Delta t_M = 4,2 > 2$, то середню різницю розраховують за формулою:

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{\Delta t_{\delta} - \Delta t_M}{\ln \frac{\Delta t_{\delta}}{\Delta t_M}} = \frac{180 - 70}{\ln 2,57} = 116,5 \text{ }^{\circ}\text{C} = 389,5 \text{ K}$$

$$F_{\text{необ}} = \frac{1\,491\,876\,500}{3600 \cdot 100 \cdot 389,5} = 10,6 \text{ м}^3$$

$$F_{\text{розр}} = N \cdot \pi \cdot d \cdot l \quad (2.8)$$

$$F_{\text{розр}} = 2\,189 \cdot 3,14 \cdot 0,023 \cdot 1,1 = 173,9 \text{ м}^2$$

Розраховані розміри та вихідні дані для контактного апарату окиснення метанолу:

- довжина трубки, $l = 1,1 \text{ м}$;
- внутрішній діаметр трубки, $d = 0,023 \text{ м}$;
- загальна кількість трубок в реакторі, $N = 2\,189 \text{ шт}$;
- кількість трубок розташованих по діаметру реактора, $n = 54 \text{ шт}$;
- відстань між центрами трубок, $b = 0,032 \text{ м}$;
- діаметр реактора, $D = 2,0 \text{ м}$;
- площа поверхні теплообміну, $F = 173,9 \text{ м}^2$.

Контактний апарат для окиснення метанолу зображено на рис. 2.6.

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
						50
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

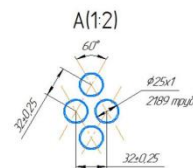
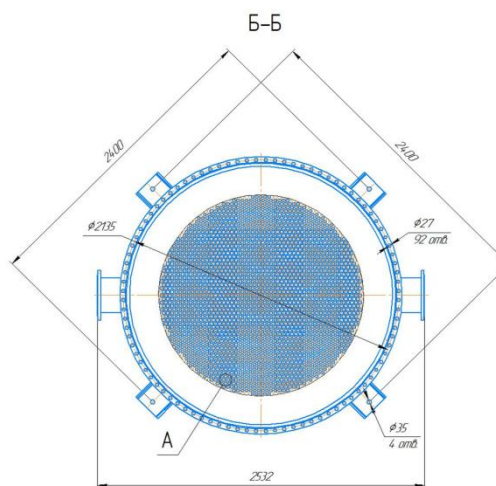
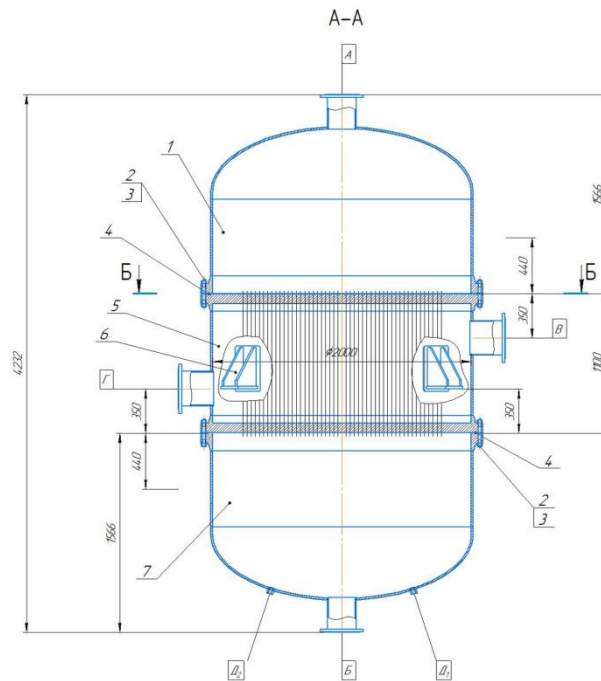


Рис. 2.6. Контактний апарат для окиснення метанолу

А, Б – патрубки для входу і виходу метанола-повітряної суміші відповідно;
В, Г – патрубки для входу і виходу Даутерм А відповідно; Д₁, Д₂ – з'єднання з
атмосферою.

1 – камера верхня; 2 – шпилька; 3 – гайка; 4 – прокладка; 5 – корпус; 6 –
опора-лапа; 7 – камера нижня.

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		51

2.7. Опис апаратурно-технологічної схеми

Метиловий спирт подається в напірний бак 1, з якого відцентровим насосом 2 подається у випарник 3, де нагрівається паром до температури 80°C. У випарник також подається стиснуте атмосферне повітря, яке утворює з парами метилового спирту пароповітряну суміш. Після чого суміш направляється в теплообмінник 4, де за рахунок тепла реакційних газів з контактного апарату 7 нагрівається до температури 120 – 180 °С.

За допомогою вентилятора 6 нагріта пароповітряна суміш подається до контактного апарату 7, трубки якого заповнені залізо-молібденовим каталізатором, де піддається каталітичному окисненню при температурі 350-380 °С. Реакційні гази окиснення метанолу проходять трубну частину теплообмінника 4 і за допомогою вентилятора 5 направляються в контактні апарати 8, 10, 12, трубки яких заповнені титано-ванадієвим каталізатором. Рух між апаратами здійснюється завдяки вентиляторам 9, 11. Продукт реакції (мурашина кислота) та контактні за допомогою вентилятора 13 направляється в теплообмінник-конденсатор 14, в міжтрубну частина конденсатора подається холодна вода з температурою не вище 15 °С. Сконденсована мурашина кислота за допомогою насоса подається в ректифікаційну колону 16, де при надлишковому тиску $1,8 \cdot 10^5$ Па в якості дистилляту виділяється вода, а кубовий продукт надходить до ректифікаційної колони 17, яка працює за тиску $0,5 \cdot 10^5$ Па. Кубовий продукт цієї колони – азеотропна суміш – повертається на зневоднення до колони 16. З верхньої ж частини колони 17 виводиться концентрована мурашина кислота, яка попадає в збірник 18, з якого потім надходить до сховища.

Газовий потік після конденсатора 14 направляється на очистку в абсорбер 19. після якої розділяється на оборотний і вихлопний газ. Вихлопний газ відправляється на утилізацію, а оборотний повертається в систему рециклу.

					ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		52

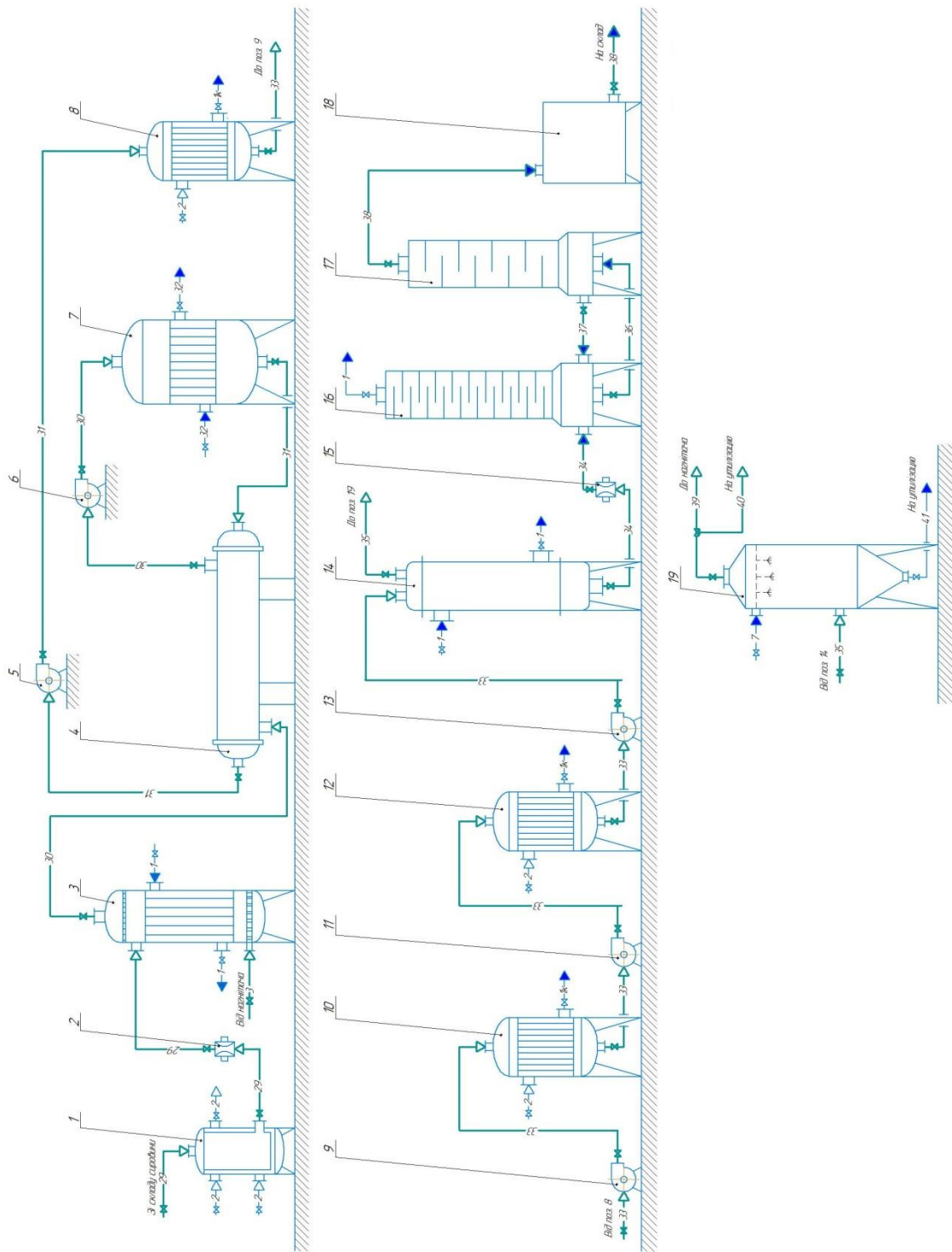


Рис. 2.7. Апаратурно-технологічна схема удосконалення технології отримання мурашиної кислоти E236

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

РОЗДІЛ III. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ

За допомогою розрахунку калькуляції собівартості виробництва визначається доцільність виробництва мурашиної кислоти.

Таблиця 3.1.

Потреба в сировині та матеріалах для виробництва мурашиної кислоти

Сировина та матеріали	Одиниця виміру	Норми витрат, кг	Ціна одиниці сировини, грн/кг	Сума, грн
Метиловий спирт	кг	900	50,00	45000,00
Вода	кг	100	0,0023	0,23
Всього	—	—	—	45000,23

Отже, витрати на 1000 кг сировини (розчин метилового спирту) для виготовлення мурашинї кислоти становлять 45000,23 грн.

Транспортно-заготівельні витрати на сировину становлять 5 %:

$$45000,23 \cdot 0,05 = 2250,01 \text{ грн}$$

Отже, загальні витрати дорівнюють:

$$45000,23 + 2250,01 = 47250,24 \text{ грн}$$

Енерговитрати на виробництво мурашиної кислоти з розчину метилового спирту масою 1000 кг дорівнюють 1800 кВт. Згідно з постановою Кабінету Міністрів України ціна за електроенергію в 2021 році складає 1,68 грн. (з ПДВ) за 1 кВт/год. незалежно від об'єму споживання.

					ННІХ.ХТ-4-4.021.161.054.КР.ПЗ			
Змн.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата				
Розроб.		Подмокова К. В.			ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ	Літ.	Арк.	Акрушів
Перевір.		Фесич І. В.					54	77
						НУХТ Каф. ТЖХТ		
Н. Контр.		Подобій О. В.						
Затверд.		Носенко Т. Т.						

Виходячи з цього, вартість витрат за витрачену електроенергію при виробництві мурашиної кислоти становить:

$$1800 \cdot 1,68 = 3024 \text{ грн}$$

Фактичний обсяг виробництва розраховується за формулою 3.1:

$$P_{\text{факт}} = P_{\text{доб}} \cdot K_{\text{вик}} \quad (3.1)$$

де $K_{\text{вик}}$ – коефіцієнт використання потужності (нормативне значення 0,8).

Фактичний добовий обсяг виробництва мурашиної кислоти складе:

$$P_{\text{факт}} = 1100 \cdot 0,8 = 880 \text{ кг}$$

Річний обсяг виробництва розраховується за формулою 3.2:

$$O = P_{\text{факт}} \cdot K_{\text{р.д.}} \quad (3.2)$$

$$O = 880 \cdot 250 = 220000 \text{ кг}$$

Розрахунок основної заробітної плати працівників.

Відомо, що за одну добу випускають 1100 кг готового продукту – мурашиної кислоти. Тривалість зміни на виробництві становить 12 год, з урахуванням звичайних і святкових вихідних кількість робочих днів – 250. Враховуючи, що виробництво працює цілодобово, робітники працюють в 2 зміни: I зміна – 8⁰⁰ – 20⁰⁰, II зміна – 20⁰⁰ – 8⁰⁰.

За роботу у нічні зміни (з 22⁰⁰ – 6⁰⁰) визначено доплату в розмірі 25% від годинної тарифної ставки за кожну годину роботи.

Тарифні ставки для працівників різного розряду розраховують множенням ставки працівника I-го розряду на відповідний тарифний коефіцієнт. Згідно закону про державний бюджет на 2021 рік, мінімальна зарплата становить 6000 грн. Тарифний коефіцієнт для працівників II розряду складає – 1,09, для III – 1,18, для IV – 1,27, для VIII – 1,64.

Заробітна плата для працівника I-го розряду, враховуючи мінімальну заробітну плату, буде становити:

$$6000/160 = 37,5 \text{ грн/год}$$

					ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		55

Заробітна плата за погодинною системою оплати праці для робітника II-го розряду I зміни складе:

$$37,5 \cdot 1,09 = 40,88 \text{ грн/год}$$

Заробітна плата за погодинною системою оплати праці для робітника III-го розряду I зміни складе:

$$37,5 \cdot 1,18 = 44,25 \text{ грн/год}$$

Заробітна плата за погодинною системою оплати праці для робітника IV-го розряду I зміни складе:

$$37,5 \cdot 1,27 = 47,63 \text{ грн/год}$$

Заробітна плата за погодинною системою оплати праці для робітника VIII-го розряду складе:

$$37,5 \cdot 1,64 = 61,5 \text{ грн/год}$$

Заробітна плата працівника I-го розряду II зміни, враховуючи доплату за нічну зміну складе:

$$37,5 \cdot 1,25 = 46,88 \text{ грн/год}$$

Заробітна плата працівника II-го розряду II зміни, враховуючи доплату за нічну зміну складе:

$$40,88 \cdot 1,25 = 51,1 \text{ грн/год}$$

Заробітна плата працівника III-го розряду II зміни, враховуючи доплату за нічну зміну складе:

$$44,25 \cdot 1,25 = 53,3 \text{ грн/год}$$

Заробітна плата працівника IV-го розряду II зміни, враховуючи доплату за нічну зміну складе:

$$47,63 \cdot 1,25 = 59,54 \text{ грн/год}$$

Основна заробітна плата працівників, які працюють за погодинною системою оплати праці наведена в таблиці 3.2.

					ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		56

Основна заробітна плата працівників, що працюють за погодинною системою оплати праці

Назва посади	К-сть	Розряд працівника	Заробітна плата за год, грн/год	Заробітна плата одного працівника, грн/зміну	Заробітня плата працівників зміни, грн/зміна
Інженер-технолог	1	VIII	61,50	700,00	700,00
Апаратник					
І зміна	7		47,63	571,56	4000,92
II зміна	7	IV	59,54	666,84	4667,88
Оператор лінії					
І зміна	2	II	40,88	490,56	981,12
II зміна	2		51,10	572,32	1144,64
Підсобний робітник					
І зміна	3	I	37,50	450,00	1350,00
І зміна	3		46,88	525,04	1575,12
Всього	25				14419,68

Отже, основна заробітна плата робітників за рік складає 14419,68 грн.

На підприємстві передбачена додаткова заробітна плата, в якості винагороди за працю понад установлені норми за трудові успіхи та за

					ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ	Арк.
						57
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		

особливі індивідуальні умови праці. Вона складає 30 % від основної заробітної плати.

Обов'язковий платіж ЄСВ – Єдиний соціальний внесок приймаємо як 22% від основної заробітної плати.

Додаткова заробітна плата та сума ЄСВ наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3.

Додаткова заробітна плата та відрахування до ЄСВ

Показник	Відсоток, %	Сума, грн/зміну
Додаткова заробітна плата	30 %	4325,90
Відрахування до ЄСВ	22 %	3172,33

Витрати на додаткову заробітну плату становлять 4325,90 грн/зміну, а сума відрахувань до ЄСВ - 3172,33 грн/зміну.

На обслуговування та утримування виробничого обладнання витрати складають 200 % від основної заробітної плати:

$$14419,68 \cdot 2 = 28839 \text{ грн/зміну}$$

Витрати, що пов'язані з підготовкою та освоєнням виробництва продукції складають 10 % від основної заробітної плати (ОЗП):

$$14419,68 \cdot 0,1 = 1441,97 \text{ грн/зміну}$$

Загальновиробничі витрати будуть становити 250 % від ОЗП:

$$14419,68 \cdot 2,5 = 36049,20 \text{ грн/зміну}$$

Виробнича собівартість буде становити:

$$47250,24 + 3024 + 14419,68 + 4325,9 + 3172,33 + 28839 + 1441,97 + 36049,20 = 138522,32 \text{ грн/зміну}$$

Сума адміністративних витрат складає 2,0 % від виробничої собівартості:

$$138522,32 \cdot 0,02 = 2770,45 \text{ грн/зміну}$$

					ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		58

Витрати на збут складають 3,0 % від виробничої собівартості:

$$138522,32 \cdot 0,03 = 4155,67 \text{ грн/зміну}$$

Всі інші операційні витрати складають 1% від виробничої собівартості:

$$138522,32 \cdot 0,03 = 1385,22 \text{ грн/зміну}$$

Отже, повні витрати складають:

$$138522,32 + 2770,45 + 4155,67 + 1385,22 = 146833,66 \text{ грн/зміну}$$

Повні витрати на виробництво за рік будуть становити:

$$146833,66 \cdot 250 = 36708415 \text{ грн}$$

Рентабельність виробництва становить 10%, отже прибуток буде складати:

$$36708415 \cdot 0,1 = 3670841,5 \text{ грн}$$

Загальна сума, без урахування ПДВ дорівнює:

$$36708415 + 3670841,5 = 40379256,5 \text{ грн}$$

ПДВ складає 20%:

$$40379256,5 \cdot 0,2 = 8075851,3 \text{ грн}$$

Загальна сума, з урахуванням ПДВ буде складати:

$$40379256,5 + 8075851,3 = 48455107,8 \text{ грн}$$

Розрахуємо вартість 1 кг товарної мурашиної кислоти:

$$48455107,8 / (1100 \cdot 250) = 176,2 \text{ грн}$$

Отримана ціна відповідає середнім цінам на ринку, що дозволяє зробити висновок про доцільність обраного способу виробництва мурашиної кислоти.

					ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		59

РОЗДІЛ IV. ОРГАНІЗАЦІЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ

Контроль якості продукції – це визначення відповідності продукції вимогам нормативно-технічної документації та/або зразкам-еталонам; нагляд перебігу виробничого процесу і підтримання стабільності; захист та перевірка постачань підприємства від недоброякісних матеріалів, енергоносіїв та ін.; виявлення на ранніх етапах бракованої/пошкодженої продукції; запобігання випуску недоброякісного продукту.

Технічний контроль фіксує матеріалізацію показників якості та є елементом системи управління якістю на підприємстві. Він, в якості складової частини виробничого процесу, об'єднує взаємопов'язані контрольні технологічні операції в комплекс. Вони нормуються і проектуються під час розробки технологічного процесу та вносяться до технологічної карти.

Технічний контроль є перевіркою відповідності продукції або процесу, виробничих умов та чинників, від яких залежить якість продукції, установленим техніко-технологічним вимогам до якості продукції на всіх стадіях її виготовлення.

Метою технічного контролю якості на виробництві є забезпечення випуску високоякісної продукції згідно з технічними умовами і чинними стандартами [29].

Контроль якості отриманої харчової добавки E236 здійснюється згідно до вимог стандарту ГОСТ 1706-78 [30].

Вимоги до організації технічного контролю якості: уникнення браку; об'єктивність і точність; економічність; участь працюючих в контрольних заходах.

					ННІХ.ХТ-4-4.021.161.060.КР.ПЗ			
<i>Змн.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	ОРГАНІЗАЦІЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акрушів</i>
<i>Розроб.</i>	<i>Подмокова К. В.</i>						60	77
<i>Перевір.</i>	<i>Фесич І. В.</i>							
<i>Н. Контр.</i>	<i>Подобій О. В.</i>							
<i>Затверд.</i>	<i>Носенко Т. Т.</i>							
						НУХТ Каф. ТЖХТ		

При відправці мурашиної кислоти в залізничних цистернах кожену цистерну приймають за партію.

За фізико-хімічними показниками мурашина кислота повинна відповідати нормам і вимогам, показаним у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Фізико-хімічні показники мурашиної кислоти

Найменування показника	Значення	Метод контролю
Зовнішній вигляд	Прозора безбарвна рідина	Згідно з ГОСТ 1706-78
Масова частка мурашиної кислоти, %, не менше	85	Згідно з ГОСТ 1706-78
Розчинність в дистильованій воді	Повна, розчин прозорий	Згідно з ГОСТ 6709
Масова частка заліза, %, не більше	0,0005	Згідно з ГОСТ 10555
Масова частка сульфатів, %, не більше	0,005	Згідно з ГОСТ 10671.5
Перманганатне число, см ³ розчину з масовою часткою 0,1% на 100 см ³ продукту, не більше	5	Згідно з ГОСТ 1706-78
Масова частка нелеткого залишку, %, не більше	0,005	Згідно з ГОСТ 1706-78
Масова частка оцтової кислоти, %, не більше	0,5	Згідно з ГОСТ 1706-78
Масова частка миш'яку, %, не більше	0,0005	Згідно з ГОСТ 10485
Масова частка важких металів, %, не більше	0,0005	Згідно з ГОСТ 17319

Відбір проб здійснюється наступним чином. Проби з бочок, каністр і бутлів відбирають скляною трубкою (з гумовою грушею) діаметром 20 – 30 мм з витягнутим кінцем, яка забезпечує відбір проб по всій висоті аналізованого продукту.

Для перевірки якості мурашиної кислоти, що транспортується в бочках, каністрах або бутлях на відповідність вимогам цього стандарту, проби відбирають на 10% одиниць продукції, але не менше ніж від трьох, якщо в партії менше 30 одиниць продукції; в цистернах - від кожної цистерни.

Точкові проби з'єднують разом, загальну пробу ретельно перемішують і відбирають середню пробу в обсязі не менше 1 дм³, яку поміщають в чисту суху скляну банку з притертою пробкою. На банку наклеюють етикетку з зазначенням: найменування продукту, номера партії, дати і місця відбору проби. Перед кожним аналізом середню пробу ретельно перемішують.

При отриманні незадовільних результатів аналізу хоча б по одному показнику проводять повторний аналіз проби, знову відібраної від цистерни або від подвоєною вибірки тієї ж партії. Результати повторного аналізу поширюються на всю партію.

Масові частки заліза, сульфатів і нелеткого залишку визначаються один раз на місяць.

До методів аналізу показників якості мурашиної кислоти згідно ГОСТ 1706-78 відносять [30]:

1. *Визначення органолептичних властивостей.* Зовнішній вигляд визначають візуально в циліндрі або пробірці з безбарвного скла діаметром 20 мм при спостереженні через прохідне світло на фоні молочного скла.

2. *Визначення масової частки мурашиної кислоти.* Близько 2 г препарату зважують в стаканчику, що містить 10 – 15 см³ води (результат зважування записують з точністю до четвертого десяткового знака), і кількісно переносять в мірну колбу, в яку попередньо налито 50 – 100 см³ води. Обсяг розчину доводять водою до мітки і ретельно перемішують.

					ОРГАНІЗАЦІЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		62

Масову частку мурашиної кислоти (X) у відсотках обчислюють за формулою:

$$X = \frac{V \cdot 0,004603 \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot m} - 0,76 \cdot X_y$$

де V – об'єм розчину гідроксиду натрію з концентрацією (NaOH) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.), який витрачено на титрування, см³; m – маса наважки препарату, г; 0,004603 – концентрація мурашиної кислоти, що відповідає 1 см³ розчину гідроксиду натрію з концентрацією 0,1 моль/дм³, г/см³; 0,76 – коефіцієнт перерахунку оцтової кислоти на мурашину кислоту; X_y – масова частка оцтової кислоти.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустимі розбіжності між якими не повинні перевищувати 0,25%.

3. *Визначення розчинності в дистильованій воді.* 10 см³ препарату змішують з 30 см³ дистильованої води в пробірці або циліндрі з безбарвного скла діаметром 20 мм і після 1 год порівнюють з рівним об'ємом дистильованої води. Розчин повинен бути прозорим.

4. *Визначення масової частки заліза.* Визначення проводять сульфосаліциловим методом. При цьому 10 г (8,3 см³) препарату поміщають в фарфорову чашку і випарюють на киплячій водяній бані насухо. Залишок розчиняють в 10 см³ дистильованої води і переносять у мірну колбу місткістю 50 см³. Чашку споліскують 10 см³ води і зливають в ту ж мірну колбу. До вмісту колби додають 1 см³ розчину соляної кислоти, 2 см³ розчину сульфосаліцилової кислоти, перемішують і додають 5 см³ розчину аміаку. Обсяг розчину доводять до мітки, знову перемішують і через 10 хв фотометрирують.

5. *Визначення масової частки сульфатів.* Його проводять візуально-нефелометричним методом з 46,0 см³ аналізованого розчину. При цьому 2 г (1,6 см³) препарату поміщають в фарфорову чашку, додають 1 см³ розчину з масовою часткою вуглекислого натрію 1% і випарюють насухо на водяній

					ОРГАНІЗАЦІЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		63

бані. Залишок розчиняють в 10 см³ води, що містять 1 см³ розчину соляної кислоти. Розчин кількісно переносять в мірний циліндр місткістю 50 см³, доводять об'єм розчину водою до 35 см³, додають 3 см³ розчину хлористого барію і ретельно перемішують.

Препарат вважають відповідним вимогам цього стандарту, якщо спостерігається на темному тлі через 20 хв опалесценція аналізованого розчину не буде інтенсивніше опалесценції розчину, приготованого одночасно з аналізованих і містить в такому ж об'ємі 0,1 мг SO₄, 1 см³ 1% -го розчину вуглекислого натрію, 1 см³ розчину соляної кислоти і 3 см³ розчину хлористого барію.

6. *Визначення перманганатного числа.* 25 см³ препарату поміщають в конічну колбу, що містить 50 см³ розчину сірчаної кислоти, і ретельно перемішують. Колбу занурюють у водяну баню з температурою (20±0,2) °С і вміст колби титрують з мікробюретки розчином перманганату калію до появи червоно-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв.

Перманганатне число (X_1) в кубічних сантиметрах марганцевокислого калію з масовою часткою 0,1% на 100 см³ препарату розраховують за формулою:

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot 100}{V}$$

де V_1 – обсяг розчину марганцевокислого калію, витрачений на титрування, см³; V – обсяг препарату, см³.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустимі розбіжності між якими не повинні перевищувати 0,5 см³.

7. *Визначення масової частки нелеткого залишку.* 100 г (близько 83 см³) препарату поміщають в кварцову або фарфорову чашку, висушену до постійної маси і зважену (результати зважування записують з точністю до четвертого десяткового знака), випарюють насухо на водяній бані і зважують

					ОРГАНІЗАЦІЯ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		64

з тією ж похибкою. Залишок сушать в сушильній шафі при 100 – 105 °С до постійної маси.

Масову частку нелеткого залишку (X_2) у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m}$$

де m – маса наважки препарату, г; m_1 – маса чашки, г; m_2 – маса чашки з висушеним залишком, г

За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустимі розбіжності між якими не повинні перевищувати 0,001%.

8. *Визначення масової частки миш'яку.* Масову частку миш'яку визначають методом із застосуванням бромортутного паперу в сірчаноокислому середовищі з наступним доповненням: для аналізу беруть 2 см³ мурашиної кислоти.

9. *Визначення масової частки важких металів.* Визначення проводять тіоацетамідним методом. При цьому підготовку до аналізу проводять наступним чином: 19 см³ (20 г) аналізованої кислоти, відміряні з точністю не більше 0,1 см³, поміщають в кварцову або фарфорову чашку і випарюють на водяній бані насухо. До залишку додають 10 см³ води і розчин кількісно переносять в циліндр або пробірку з безбарвного скла. Обсяг розчину доводять водою до 20 см³.

РОЗДІЛ V. ЕКОЛОГІЧНА ЧАСТИНА ТА ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1. Охорона праці на виробництві

Згідно зі статтею 1 Закону України «Про охорону праці» було поняття «охорона праці» визначено як система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів і засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі праці.

Головна мета охорони праці це створення безпечних умов праці та експлуатації обладнання на кожному робочому місці, зменшення або нейтралізація дії небезпечних виробничих факторів на організм людини, що призводить до зниження виробничого травматизму та виникнення професійних захворювань.

Можна сказати, що найважливішим завданням охорони праці є гарантування умов праці, що б прибрати можливість дії різного роду небезпечних виробничих факторів на працюючих.

Безпечність виробничих процесів здобувається комплексом організаційних та проектних рішень. Таких як регулювання робочих операцій, технологічного процесу, порядку обслуговування та перевірки обладнання тощо. Забезпечується безпечність виробничих процесів за допомогою організаційних заходів, зокрема інструктажів, навчання працівників, та технічним засобам безпеки.

Технічні засоби захисту мають забезпечувати безпеку працівників від початку роботи і до її завершення. Вони не повинні припинити свою дію раніше за небезпечний або шкідливий виробничий фактор.

					ННІХ.ХТ-4-4.021.161.066.КР.ПЗ			
<i>Змн.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розроб.</i>		Подмокова К. В.			ЕКОЛОГІЧНА ЧАСТИНА ТА ОХОРОНА ПРАЦІ	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акрушів</i>
<i>Перевір.</i>		Фесич І. В.					66	77
<i>Н. Контр.</i>		Подбій О. В.			НУХТ Каф. ТЖХТ			
<i>Затверд.</i>		Носенко Т. Т.						

Безпечність виробничого обладнання здобувається: правильним вибором їх принципу дії, конструктивних схем, матеріалів, робочих процесів, максимальним використанням засобів механізації, автоматизації, дистанційного керування; врахуванням вимог до технічної документації з монтажу, експлуатації, ремонту, транспортуванню і зберіганню.

Основними вимогами до виробничого обладнання є безпечність для здоров'я працюючих, експлуатаційна надійність і зручність в роботі з ними. При проектуванні устаткування обов'язково повинні бути враховані ергономічні вимоги, такі як розташування механізмів керування та зусилля для приведення їх в дію.

При конструюванні обладнання рухомі частини та комунікації (трубопроводи, кабелі тощо) потрібно помістити у корпусі машини. Це робиться для того, щоб уникнути можливості доступу до них працівників. Обладнання повинно відповідати вимогам електробезпеки і забезпечувати захист працюючих від ураження електричним струмом.

У конструкції обладнання мають бути вбудовані відсмоктувачі, що необхідно для видалення безпосередньо з місця їх виникнення пожежо- та вибухонебезпечних сумішей, агресивних хімічних речовин, пилу тощо. Для уникнення шуму і вібрації або зниження їх до зазначених у вимогах рівнів, необхідно використовувати звукопоглинаючі матеріали.

Механізми керування технологічним устаткуванням повинні володіти безпечною та зручною формою і поверхнею, встановлюватися у безпечних для працівників місцях, мати інформацію про призначення та правила експлуатації [31].

Професійні отруєння і захворювання можуть з'являтися при **вмісті шкідливих речовин у повітрі** вище фіксованої концентрації. Граничнодопустимими концентраціями (ГДК) шкідливих речовин у повітрі робочої зони є такі концентрації, які при щоденній роботі протягом 8 годин і більше, але не більше 41 години на тиждень, протягом набуття робочого

					ЕКОЛОГІЧНА ЧАСТИНА ТА ОХОРОНА	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		67

стажу не можуть викликати у працюючих захворювань чи відхилень у стані здоров'я, що виявляється за допомогою сучасних методів дослідження.

ГДК мурашиної кислоти становить 1 мг/м³. Рівень забруднення повітря робочих приміщень шкідливими речовинами контролюється газоаналізаторами.

Основним засобом регуляції мікроклімату робочих приміщень є **вентиляція**, завдяки якій створюються необхідні санітарно-гігієнічні й метеорологічні умови. Вентиляція – це організований і контрольований повітрообмін, метою якого слугують:

- вилучення з повітря газів, пилу, що можуть спричинити отруєння, вибух або пожежу;
- поліпшення метеорологічних умов у робочому середовищі – температури, вологості, швидкості руху повітря.

Є два види вентиляції, такі як природна та штучна.

Штучна (механічна) вентиляція здійснюється завдяки тиску повітря, створюваному вентилятором, що приводиться в обертання електродвигуном [32].

Основні заходи з охорони праці для уникнення уражень під час роботи з мурашиною кислотою наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.1

**Основні профілактичні заходи під час роботи з мурашиною
кислотою**

Місце ураження	Симптоми	Профілактичні заходи
1	2	3
Вдихання	Болі в горлі, кашель, відчуття печіння, важке дихання, втрата свідомості.	Застосовувати вентиляцію, місцеву витяжку та засоби для захисту органів дихання.

1	2	3
Шкіра	Біль, пухирі, серйозні опіки шкіри.	Захисний одяг та рукавички.
Очі	Біль, почервоніння, сильні опіки, погіршення зору.	Використовувати маску для обличчя або засоби захисту очей в комбінації із засобами захисту органів дихання.
Проковтування	Біль в горлі, відчуття печіння, біль у животі, черевні судоми, блювота, діарея.	Не вживати їжу, напої та не курити під час роботи у виробничих приміщеннях.

Пожежна безпека — це стан об'єкта, за якого вилучається можливість пожежі. У разі виникнення пожежі вживаються необхідні заходи щодо усунення негативного впливу небезпечних факторів пожежі на людей, споруди і матеріальні цінності.

Протипожежний режим — це комплекс встановлених норм і правил поведінки людей, виконання робіт і експлуатації об'єкта, спрямованих на забезпечення пожежної безпеки.

Пожежна безпека на об'єктах народного господарства забезпечується організаційними, технічними заходами і протипожежним захистом.

До технічних заходів належать:

- дотримання пожежних норм, вимог та правил при влаштуванні будівель, споруд, складів;
- підтримання у справному стані систем опалення, вентиляції, обладнання;

- улаштування автоматичної пожежної сигналізації, систем автоматичного гасіння пожеж та пожежного водопостачання;
- заборона використання обладнання, пристроїв, приміщень та інструментів, що не відповідають вимогам протипожежної безпеки;
- правильна організація праці на робочих місцях з використанням пожежонебезпечних інструментів, приладів, технологічних установок [31].

При температурі, що перевищує 69 °С можуть утворюватися вибухонебезпечні суміші парів мурашиної кислоти з повітрям. Для гасіння пожежі викликані парами мурашиної кислоти необхідно використовувати розпорошену воду, порошок, спиртостійку піну, двоокис вуглецю; охолоджувати бочки і т.д. розпорошуючи воду.

5.2. Заходи з охорони навколишнього середовища на виробництві

Охорона навколишнього середовища оглядається як певні види охорони соціально-економічного і природного середовища, що містять собі всі їх форми, що знаходяться навколо людини. До них відносяться комплекс міжнародних, державних, регіональних і локальних (місцевих) адміністративно-господарських, технологічних, політичних, юридичних і суспільних заходів, спрямованих на забезпечення соціально-економічного, культурно-історичного, фізичного, хімічного і біологічного комфорту, які необхідні для збереження здоров'я людини [33].

Природоохоронною є будь-яка діяльність, спрямована на збереження якості навколишнього середовища на рівні, що забезпечує стійкість біосфери. Існує два напрямки природоохоронної діяльності підприємств. Перший — очищення шкідливих викидів. Однак цей шлях недостатньо ефективний, оскільки з його допомогою не можливо повністю прибрати шкідливий вплив від попадання небезпечних речовин в біосферу. Варто зазначити, що зменшення рівня забруднення однієї частини навколишнього середовища призводить до збільшення забруднення другого компоненту. Прикладом

					ЕКОЛОГІЧНА ЧАСТИНА ТА ОХОРОНА	Арк.
						70
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

може бути установка фільтрів для очищення вихідних газів, що дозволяє скоротити рівень забруднення повітря, але викликає більше забруднення води. Вловлені з газів та стічних вод речовини отруюють значні площі землі.

Застосування очисних споруд може різко скоротити рівень забрудненості навколишнього середовища, проте це не вирішить цю проблему повністю, тому що під час роботи таких установок також будуть виникати відходи, можливо і в меншій кількості, але з більшою концентрацією шкідливих речовин. Разом з цим функціонування більшості очисних споруд потребує вагомих енергетичних витрат, що також є небезпечним для довкілля.

Крім цього, забруднювачі, на знезараження яких витрачаються значні кошти, є речовинами, в які вже вкладено працю і котрі, за незначним винятком, можна було б використати.

Для досягнення високих еколого-економічних результатів необхідно процес очищення шкідливих викидів сумістити з процесом утилізації вловлених речовин, що зробить можливим об'єднання першого напрямку з другим — усунення причин забруднення.

Виконання роботи з цього напрямку потребує створення маловідходних, а в майбутньому і безвідходних технологій виробництва, котрі дозволяли б комплексно використовувати вихідну сировину та утилізувати максимальну кількість шкідливих для біосфери речовин. Проте не для кожного виробництва існують можливі техніко-економічні рішення з приводу різкого скорочення обсягу відходів та їх утилізації. Через це в реальних умовах працюють за двома вказаними напрямками.

Підприємство не повинно: наднормативно впливати на природне та оточуюче людину середовище; перешкоджати власній роботі та функціонуванню розташованих поряд підприємств, порушуючи через оточуюче їх природне середовище хід технологічних процесів; завдавати шкоди здоров'ю населення [34].

Після очищення оборотних газів від залишків мурашиної кислоти, утворені відходи відправляються на утилізацію.

Форміати натрію, мурашина кислота та їх контейнери підлягають утилізації в якості небезпечних відходів. Видалення вмісту контейнера відбувається відповідно до регіональних/міжнародних правил. Зливати її в каналізацію заборонено.

Контейнери після утилізації відходів можуть бути використані повторно або відправлені на переробку.

Всі відходи виробництва повинні мати кодові номери/маркування та бути розділені на категорії, які можуть бути оброблені окремо місцевими або національними спорудами з управління відходами.

Мурашина кислота розкладається біотичним способом, а форміат натрію виснаженням кисню зі швидкістю розкладання 7% протягом 5 днів.

Варто зазначити, що мурашина кислота з концентрацією $\geq 85\%$ є небезпечною для водних організмів. Значення її гострої токсичної дії на деякі види водних організмів зазначені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2.

Гостра токсичність мурашиної кислоти на водні організми

Вид водного організму	Значення, мг/л	Час взаємодії, год
Риба	130	96
Водні безхребетні	365	48
Водорості	1240	72

ВИСНОВКИ

1. Після проведеного аналітичного огляду науково-технічної літератури можна впевнено говорити про те, що завдяки своїм властивостям мурашина кислота знаходить застосування в багатьох галузях промисловості і з кожним роком доля її споживання тільки зростає.

2. Для виготовлення мурашиної кислоти як харчової і кормової добавки було обрано та удосконалено спосіб отримання гетерогенним каталітичним окисненням метанолу до формальдегіду і подальшого окиснення формальдегіду до мурашиної кислоти.

3. Сировиною для отримання мурашиної кислоти виступає метанол, завдяки своїй дешевизні та великому обсягу виробництва.

4. Розроблено принципово-технологічну схему виробництва мурашиної кислоти.

5. Розраховано матеріальний та тепловий баланс виробництва мурашиної кислоти за надходження метанолу 1000 кг/год, з якого вихід 85%-го розчину мурашиної кислоти становить 1112 кг/добу. Проведено підбір основного та допоміжного обладнання. Наведено конструктивний розрахунок контактного апарату для окиснення метанолу.

6. Розроблено апаратурно-технологічну схему виробництва мурашиної кислоти.

7. Розраховано ряд техніко-економічних показників виробництва. Ціна за 1 кг мурашиної кислоти складає 176,20 грн, що відповідає цінам на ринку.

8. Описано показники якості та безпечності отриманої продукції.

9. Наведено інформацію про охорону праці на виробництві та характеристику екологічної безпеки для мурашиної кислоти.

					ННІХ.ХТ-4-4.021.161.073.КР.ПЗ			
<i>Змн.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розроб.</i>		Подмокова К. В.			ВИСНОВКИ	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акрушів</i>
<i>Перевір.</i>		Фесич І. В.					73	77
						НУХТ Каф. ТЖХТ		
<i>Н. Контр.</i>		Подобій О. В.						
<i>Затверд.</i>		Носенко Т. Т.						

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини : [закон України: від 23 грудня 1997 р. № 771/97-ВР] // Відомості Верховної Ради України. — 1998. — № 19. — С. 298.
2. Wittcoff, H. A. Industrial organic chemicals, 3rd Edition / H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin. — Hoboken, 2012. — P. 848.
3. Horsley, L. H. Azeotropic data III / L. H. Horsley // Advances in Chemistry Series. — American Chemical Society, 1973. — V.116. — P. 66–69.
4. Хомченко, Г. П. Химия для поступающих в вузы: Учебное пособие / Г. П. Хоменко. — Москва: Высшая школа, 1985. — 367 с.
5. Drury, D. J. Formic Acid / D. J. Drury // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. — 2013.
6. Kailan, A. Monatshefte fuer Chemie / A. Kailan, N. H. Friedmann. — Feb 1933. — Volume 262. — P. 284–316.
7. Yasaka, Y. Kinetic and Equilibrium Study on Formic Acid Decomposition in Relation to the Water-Gas-Shift Reaction / Y. Yasaka, K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi and other // Journal of Physical Chemistry A — 2006. — V.110. — P. 11082 – 11090.
8. Yau, T. L. Corrosion of Zirconium and its Alloys / T. L. Yau, V. E. Annamalai // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering — 2010. — Volume 3. — P. 2094 – 2134.
9. Сафранова, Л. А. Пищевые добавки: Энциклопедия/ Л. А. Сафранова // 2-е изд. испр. и доп. — СПб: ГИОРД, 2004. — 808 с.
10. Про затвердження Санітарних правил і норм по застосуванню харчових добавок: [наказ МОЗ України: від 16.12.1996 р. №715/1740.] // Міністерство юстиції України. — 1996 р.

					ННІХ.ХТ-4-4.021.161.074.КР.ПЗ			
Змн.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата				
Розроб.		Подмокова К. В.			СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Літ.	Арк.	Акрушів
Перевір.		Фесич І. В.					74	77
Н. Контр.		Подобій О. В.				НУХТ Каф. ТЖХТ		
Затверд.		Носенко Т. Т.						

11. Черных, В.П. Органическая химия / В. П. Черных, Б.С. Зименковский, И. С. Гриценко – Харьков: 2007. – 776 с.
12. Харчові добавки [Електронний ресурс] [Текст]: короткий конспект лекцій для студ. напр. підгот. 6.030510 "Товарознавство і торговельне підприємництво" / уклад.: В. В. Євлаш, І. М. Гурікова — Х.:ХДУХТ, 2013. – 73 с.
13. Жиряков, В. Г. Органична хімія/ В. Г. Жиряков. – Москва: Химия, 1979. – 429 с.
14. Raeven, C. E. John Ray: Naturalist: His Life and Works / C. E. Raeven. – Cambridge University Press, 1986. – P. 755 – 770.
15. Huhtanen, P. Evaluation of the factors affecting silage intake of dairy cows: a revision of the relative silage dry-matter intake index / P. Huhtanen, M. Rinne, I. Nousiainen. – Cambridge University Press, 2007. – P. 536
16. Amrine, J. Formic acid fumigator for controlling varroa mites in honey bee hives/ J, Amrine, R. Noel. – International Journal of Acarology, Jun 2006. – V.32, №1. – P. 115 – 124.
17. Пат. РФ №2123995. Способ получения муравьиной кислоты.
18. Пат РФ №2234493. Установка для получения муравьиной кислоты.
19. Справочник нефтехимика в двух томах. Том 2 / Под ред. С. К. Огородникова. – Л.: Химия, 1978. – 592 с.
20. Мухленов, И. П. Основы химической технологи: Учебник для студентов вузов / И. П. Мухленов, Горштейн А. Е., Тумаркина Е. С., Тамбовцева В. Д. // Под ред. Мухленова И. П. – 3е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1983. – 335 с.
21. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологи. Учебник для вузов 7е изд. – М.: Госхимиздат, 1961. – 831 с.
22. Nietala, J. Formic Acid / J. Nietala, A. Vuori, P. Johnsson, I/ Pollari, W. Reutemann, H. Kieczka. – Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2016.

					СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		75

23. Chemical Economics Handbook [Електроний ресурс]: Formic Acid. – Jul 2020. – Режим доступу: <https://ihsmarkit.com/products/formic-acid-chemical-economics-handbook.html>

24. ГОСТ 2222-95 Метанол технический. Технические условия. Дата введения 2001-01-01.

25. Рудаков, Г. А. Химия и технология камфоры, 2 изд. / Г. А. Рудаков. – Москва: 1976. – 208 с.

26. Островский, Г. М. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Часть II. / Г. М. Островский, Р. Ш. Абиев, В. М. Александров та ін. – СПб: НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.

27. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов / А. Г. Касаткин. – 10-е изд., стереотипное, доработанное. Перепечатано с изд. 1973 г. — М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.

28. Рудин, М. Г. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов / Рудин М. Г., Смирнов Г. Ф. – Л.: Химия, 1984. – 257 с.

29. Клименко, Л. П. Метрологія, стандартизація та управління якістю / Л. П. Клименко, Л. В. Пізінцалі, Н. І. Александровська, В. Д. Євдокимов – Миколаїв: Вид-во ЧДУ ім. Петра Могили, 2011. – 244 с.

30. ГОСТ 1706-78 Кислота муравьиная техническая. Технические условия (с Изменениями № 1, 2). Дата введения 1974-07-01.

31. Винокурова, Л. Е. Основы охорони праці: Підручн. для проф.-техн. навч. Закладів / Л. Е. Винокурова, М. В. Васильчук, М. В. Гаман.— 2-ге вид., допов., перероб. — К. : Вікторія, 2001. - 192 с.

32. Запорожець. О. І. Основы охорони праці. Підручник / О. І. Запорожець, О. С. Протоєрейський, Г. М. Франчук, І. М. Боровик. – К.: Центр учбової літератури, 2009. – 264 с.

					СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		76

33. Самойленко, Н. М. Організація та управління в природоохоронній діяльності: навч. посіб. / Н. М. Самойленко, Д. В. Райко, В. І. Аверченко. – Харків: НТУ «ХП», Видавництво «Лідер», 2018. – 174 с.

34. Джигирей, В. С. Основи екології та, охорона навколишнього природного середовища (Екологія та охорона природи) / В. С. Джигирей, В. М. Сторожук, Р. А. Яцюк. – Львів: Афіша, 2000 – 272 с.

35. Методичні рекомендації до виконання випускної кваліфікаційної роботи на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр» спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» освітньо-професійної програми «Хімічна технологія» денної та заочної форм навчання / уклад.: О.Г. Макаренко, О.В. Подобій, Т.М. Бойчук та ін. – К.: НУХТ, 2020. – 66 с.

36. Методичні рекомендації до складання матеріального та енергетичного балансу в хімічній технології для студентів напряму підготовки 6.051301 "Хімічна технологія" денної форми навчання [Електронний ресурс] / уклад. О.Г. Макаренко, І.В. Житнецький – Ж. К.: НУХТ, 2015. – 21 с.

					СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		77