

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ



КОРНІЄНКО ВОЛОДИМИР ВІКТОРОВИЧ

УДК 663.5.081:661.722

УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЙНОГО ЗНЕВОДНЕННЯ
ЕТАНОЛУ ТА ЙОГО АПАРАТУРНЕ ОФОРМЛЕННЯ

05.18.12 – процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та
фармацевтичних виробництв

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті харчових технологій Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Таран Віталій Михайлович,
Національний університет харчових технологій
Міністерства освіти і науки України, професор кафедри
машин і апаратів харчових та фармацевтичних
виробництв

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Мальований Мирослав Степанович,
Національний університет «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України,
професор, завідувач кафедри екології та збалансованого
природокористування

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Кизюн Григорій Олександрович,
Державна наукова установа «Український науково-
дослідний інститут спирту і біотехнології продовольчих
продуктів» Міністерства аграрної політики та
продовольства України, старший науковий співробітник,
заступник директора з наукової роботи

Захист відбудеться «22» червня 2016 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.058.02 у Національному університеті харчових технологій Міністерства освіти і науки України за адресою:

01601, м. Київ, вул. Володимирська, 68, аудиторія A-311.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету харчових технологій Міністерства освіти і науки України за адресою:

01601, м. Київ, вул. Володимирська, 68.

Автореферат розісланий «20» травня 2016 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
к.т.н, доцент



Л.О. Кривопляс-Володіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Україна входить до десяти країн світу з найбільшим споживанням енергетичних ресурсів. Враховуючи природні фактори та значну залежність України від імпортованих енергоносіїв та зважаючи на визнану в світі перспективність застосування саме альтернативних видів палива, виробництво біологічних видів палива в Україні є актуальним та необхідним на сучасному етапі.

Розвиток ринку паливного біоетанолу позитивно вплине на вирішення в Україні ряду стратегічних економічних завдань, зокрема, зменшення залежності держави від імпорту енергоносіїв, стабілізації роботи спиртових заводів, збереження існуючих та створення нових робочих місць, як у харчовій промисловості, так і в сільському господарстві.

Процес зневоднення етанолу із використанням будь-яких існуючих технологій його виробництва – дуже коштовний. Із збільшенням потреб у зневодненому етанолі зростатимуть і обсяги його виробництва, яке потребуватиме удосконалення процесу зневоднення для здешевлення кінцевого продукту.

Одним із перспективних напрямків у вирішенні завдання по зниженню вартості виробництва паливного етанолу є використання водно-спиртових розчинів різної початкової концентрації та зневоднювачів, які мають високі адсорбційні властивості, піддаються регенерації та утилізації.

Виходячи з цього, актуальним для розвитку харчової промисловості України та її спиртової галузі є проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень з метою удосконалення процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів природними дисперсними мінералами та розробка ефективних установок і обладнання для виробництва паливного етанолу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відповідності з пріоритетним напрямком наукових робіт НУХТ: «Розроблення наукових основ тепломасообмінних та інших процесів харчових, мікробіологічних і фармацевтичних виробництв з метою створення нових високоефективних технологій та обладнання, засобів механізації та автоматизації для харчових та переробних галузей АПК» (схвалено вченою радою НУХТ, протокол № 7 від 25.03.2006) та пов'язана з планом науково-дослідної роботи кафедри машин і апаратів харчових та фармацевтичних виробництв НУХТ «Інтенсифікація технологічного процесу з метою створення високоефективного обладнання харчових, мікробіологічних і фармацевтичних виробництв» (державний реєстраційний номер 0113U003023). Виконана робота відповідає Закону України від 12 жовтня 2010 р. №2623-14 «Про пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки».

Мета і задачі досліджень. Мета роботи – на основі комплексних теоретичних і експериментальних досліджень процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів науково обґрунтувати механізм адсорбції води, дослідити кінетику адсорбційних процесів в системі “газ -

тверде тіло” та розробити апаратурно-технологічні схеми зневоднення водно-спиртових розчинів.

Щоб досягти поставленої мети треба вирішити наступні задачі:

- провести аналіз літературних джерел, що описують методи зневоднення етанолу;
- обґрунтувати підбір концентрації вихідного водно-спиртового розчину та ефективних зневоднювачів серед низки доступних природних адсорбентів українських родовищ;
- дослідити двостадійний метод сорбції води із бражного дистиляту для отримання паливного етанолу;
- встановити адсорбційну спроможність природного морденіту щодо води із водно-спиртових розчинів низьких концентрацій, а саме, бражного дистиляту;
- визначити фізичні константи та кінетичні характеристики масопереносу в системі “водно-спиртова пара – адсорбент”;
- розробити математичну модель процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів з метою визначення його тривалості та проведення процесу в автоматичному режимі;
- удосконалити апаратурно-технологічні схеми виробництва паливного етанолу і визначити їх економічну ефективність.

Об’єкти дослідження – процес адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів.

Предмет дослідження – водно-спиртові розчини, природні дисперсні мінерали, параметри процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів.

Методи дослідження – експериментальні дослідження проводили із застосуванням фізико-хімічних методів, хроматографії та статистичної обробки отриманих результатів, математичне моделювання – із застосуванням законів масопереносу.

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті комплексного теоретичного та експериментального дослідження обґрунтовано вибір природного адсорбента морденіта для зневоднення та очищення водно-спиртових розчинів, а також підібрано їх вихідні концентрації.

Уперше:

- науково обґрунтовано доцільність використання природного адсорбенту – морденіту для зневоднення водно-спиртового розчину з початковою концентрацією 55 % об.;
- встановлено вплив структурних характеристик морденіту на ступінь поглинання води та домішок спирту із водно-спиртових розчинів;
- запропоновано аналітичну залежність зміни ефекту зневоднення водно-спиртових розчинів від початкової концентрації розчину, маси сорбенту та об’єму отриманого зневодненого етанолу;
- встановлено вплив температури на кінетику процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів;

– розроблено математичну модель процесу адсорбції води із водно-спиртових розчинів та алгоритм розрахунку тривалості адсорбційного зневоднення етанольних сумішей морденітом.

Практичне значення одержаних результатів. Результати експериментальних досліджень дозволили удосконалити процес адсорбційного зневоднення етанолу морденітом:

- визначено раціональні параметри процесу адсорбції води із водно-спиртових розчинів морденітом (патент України на корисну модель № 76224);
- запропоновано двостадійне адсорбційне зневоднення водно-спиртових розчинів крізь шар морденіту (патент України на винахід №106112, патенти України на корисну модель № 78102);
- розроблені апаратурно-технологічні схеми зневоднення етанолу, які дозволяють отримувати спирт концентрацією 99,8÷99,9 % об. (патент України на винахід №108370, патенти України на корисну модель № 77814, № 78103,);
- розроблено конструкцію адсорбера для зневоднення водно-спиртових розчинів (патент України на винахід № 106104, патент України на корисну модель № 86094), яка впроваджена у виробництво ТОВ «Яготинський механічний завод» (акт від 30.11.2015);
- рекомендації та результати досліджень, що отримані в дисертаційній роботі, по удосконаленню процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів природними сорбентами, передані на ДП «Наумівський спиртовий завод» (акт від 07.10.2015 р.) і можуть бути використані на інших підприємствах спиртової галузі.
- результати роботи впроваджено у навчальний процес НУХТ (акт від 03.12.2015 р.).

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні аналізу літературних джерел за темою дисертації, підборі методик та проведенні експериментальних досліджень процесів адсорбційного зневоднення етанолу природними сорбентами; узагальненні їх результатів, розробленні та виготовленні експериментальних лабораторних установок, розробленні математичних моделей, підготовці відповідної нормативно-технічної документації, а також, в апробації результатів роботи на українських і міжнародних конференціях.

Обговорення та узагальнення результатів досліджень і їх публікації проведені із науковим керівником д.т.н., проф. Тараном В.М. та д.т.н., проф. Мельник Л.М.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідались на 76-78, 81-ій наукових конференціях молодих вчених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті» (м. Київ, НУХТ, 2010-2012, 2015); Міжнародній науково-практичній конференції «Новітні технології, обладнання, безпека та якість харчових продуктів: сьогодення та перспективи» (м. Київ, НУХТ, 2010 р.); IV-ій Всеукраїнській конференції «Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання» (м. Тернопіль, 2011); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених і аспірантів «Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв, готельного, ресторанного господарства і

торгівлі» (м. Харків, 2011); VIII-й Міжнародно-технічній конференції «Техника и технология пищевых производств» (м. Могильов, Республіка Беларусь, 2011); IV-й Всеросійській конференції з міжнародною участю студентів, аспірантів і молодих вчених «Пищевые продукты и здоровье человека» (м. Кемерово, Російська Федерація, 2011); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених і студентів «Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі» (м. Харків, 2012).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 23 друковані праці, з яких 2 статті в закордонних виданнях, 3 статті у фахових наукових журналах і збірниках наукових праць, 10 тез доповідей на наукових конференціях, 3 патенти України на винахід, 5 патентів України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Основний зміст дисертаційної викладено на 140 сторінках. Дисертація ілюстрована 41 рисунком та 13 таблицями, містить 7 додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи; сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз існуючих методів виробництва паливного етанолу, наведено їх недоліки. Проаналізовано теоретичні основи процесу адсорбції в системі «газ-тверде тіло, наведено основні закономірності кінетики та динаміки адсорбційних процесів. Обґрунтована доцільність використання природних сорбентів українських родовищ.

Визначено пріоритетні напрямки удосконалення процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів природними сорбентами.

У **другому розділі** наведено об'єкти та методи досліджень, характеристики водно-спиртових розчинів, зневодненого етанолу, природних дисперсних мінералів Закарпатських родовищ.

У процесі досліджень використовували бражний дистилят концентрацією 55% об., водно-спиртові розчини концентрацією 85 % об., 90 % об., 92 % об., 94 % об. та 96 % об.

Питому поверхню морденіта визначали методом теплової десорбції на газовому аналізаторі «Nova – 2200e».

Термоактивацію досліджуваних природних сорбентів проводили в електрошафі СЕШ-1 та муфельній печі СНОЛ 2.3.2.

Підбір ефективних сорбентів для очищення водно-спиртових розчинів при зневодненні та встановлення їх вибіркової адсорбції щодо шкідливих домішок етанолу здійснювали порівнянням вмісту домішок у спиртовому розчині до та після адсорбції методом газової хроматографії на приладі «Цвет - 2000», у якому використано колонку «НР FF AP» (50m/0,32mm mkm).

Криві адсорбції пари води із водно-спиртових розчинів морденітом будували на основі експериментальних даних.

Дослідження адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів проводили на спроектованій і виготовленій автором експериментальній установці, яка представлена на рис. 1.

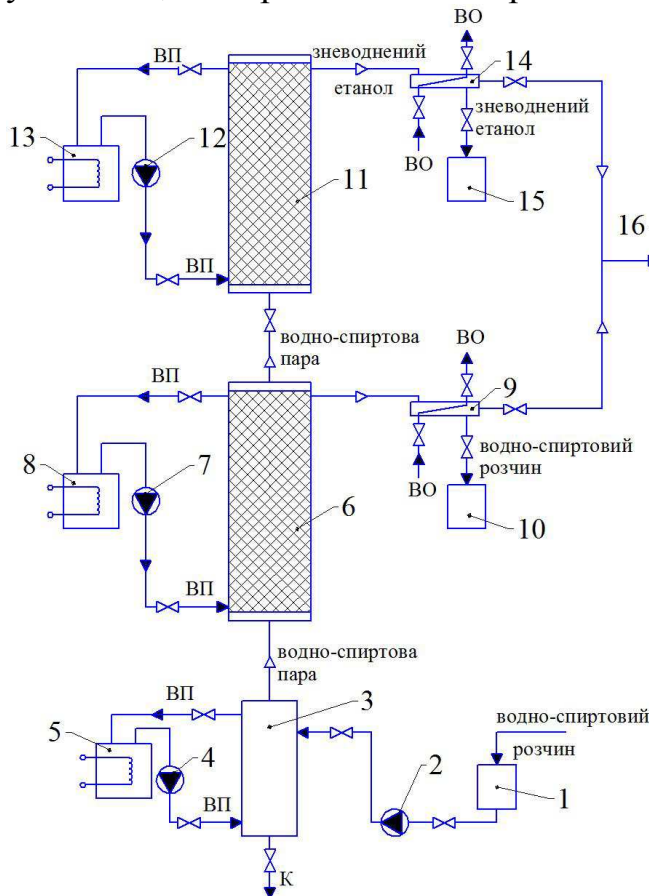


Рис.1. Схема дослідної установки для адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів:

- 1 – ємність водно-спиртового розчину;*
- 2 – насос перильстатичний;*
- 3 – випарник;*
- 4,7,12 – насоси;*
- 5,8,13 – термостати;*
- 6,11–ємності з адсорбентом;*
- 9,14 – холодильники зневодненого етанолу;*
- 10, 15 – ємності зневодненого етанолу;*
- 16 – вакуумметр;*
- 17 – вакуум-насос;*
- ВП – вода підігріта;*
- ВО – вода охолоджена;*
- К – конденсат.*

Термоактивованим морденітом заповнювали адсорбери 6, 11, які попередньо піддавали вакуумуванню для видалення повітря за допомогою вакуум-насоса 17, щоб уникнути каталітичних процесів. Водно-спиртову суміш, концентрацією 55 %об., яка підлягала зневодненню, подавали у випарник 3, де її випаровували і у вигляді водно-спиртової пари подавали в адсорбер 6. Водно-спиртова пара при атмосферному тиску проходила через адсорбер 6, в якому підтримували температуру 86°С. Отриману водно-спиртову пару концентрацією 85 %об. направляли в адсорбер 11 для кінцевого зневоднення, температура в якому була 82°С. Отриману спиртову пару, концентрацією 99,8 %об., конденсували і направляли в герметичний збірник 15 для зберігання.

Розробку математичної моделі проводили на основі дифузійних моделей. Обробку результатів експериментальних досліджень виконували за допомогою методів математичної статистики з використанням пакету прикладних програм MATLAB, MathCAD та Microsoft Excel.

У **третьому розділі** проведено дослідження і обґрунтовано вибір зневоднювачів етанолу серед доступних та дешевих вітчизняних сорбентів, морденіта та клиноптилоліта, в порівнянні з синтетичним закордонним NaX-цеолітом (рис. 2).

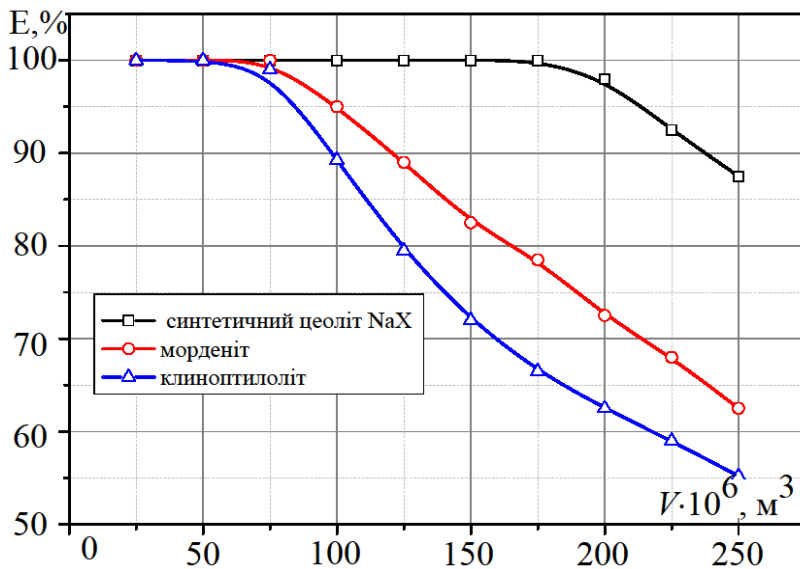


Рис. 2. Ефект зневоднення водно-спиртових розчинів синтетичним та природними сорбентами,, вихідна концентрація етанолу $C_n = 96 \%$ об. Ефект зневоднення розраховували за формулою: $E = 100 \cdot (K_1 - K_2) / K_1$, де K_1 і K_2 - кількість води у водно-спиртовому розчині до і після зневоднення адсорбентом.

Видно, що ефект зневоднення етанолу синтетичним сорбентом вищий у порівнянні з адсорбцією води природними сорбентами, але висока його вартість та відсутність виробництва в Україні надає перевагу у використанні природних сорбентів. Більш ефективним в адсорбційному зневодненні водно-спиртових розчинів є морденіт Закарпаського родовища.

Механізм адсорбції води із парової фази водно-спиртового розчину морденітом можна пояснити тим, що його поглинальна спроможність орієнтована до полярних молекул адсорбата. Морденіт не сорбує молекули, критичний діаметр яких перевищує 0,42 нм. Критичний діаметр полярних молекул води дорівнює 0,27 нм і ці молекули вільно проникають крізь вікна і залишаються у порожнинах морденіту. Коли критичний діаметр молекули близький до діаметра вікна, процес адсорбції відбувається з великою енергією активації і молекула повинна мати достатній запас кінетичної енергії для того, щоб подолати енергетичний бар'єр біля вікна і проникнути в нього. Кінетична енергія молекул води підвищується із збільшенням температури. Одночасно підвищення температури приводить до посилення термічної пульсації решітки морденіта, що полегшує проникнення молекул води в адсорбційні порожнини та прискорює адсорбцію. У діапазоні досліджуваних температур в морденіті відбувається зміна місцями катіонів по вершинах скелетної структури адсорбенту, тобто катіони відповідної валентності мігрують і знаходять нове місце розташування. При цьому часом вивільняються валентності, що стають активними центрами, які відразу намагаються стати електронейтральними шляхом приєднання іонів протилежного знаку, наприклад, молекул води.

Адсорбційна спроможність морденіту, у значній мірі, залежить від його поруватої структури і загального об'єму пор. Встановлено, що морденіт має найбільшу кількість пор радіусом від 1,7...2,0 нм – мікропори, а також в меншій кількості мезо- та макропори. Визначені радіуси і об'єми пор морденіта сприяють обґрунтуванню вибірковості адсорбції щодо води і домішок спирту.

Досліджено вплив фракційності адсорбенту на його спроможність поглинати воду із спиртових сумішей (рис.3). Встановлено, що ефективність зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом фракції в проміжку 0,5÷2,0

мм вища, ніж при використанні дисперсних часток фракції $>2,0$ мм, що пояснюється збільшенням відносного вкладу зовнішньої поверхні в адсорбційну спроможність морденіта. Адсорбційна спроможність поглинача буде зростати при подальшому зменшенні розмірів дисперсних часток <1 мм. Проте, при цьому суттєво погіршується фільтраційна здатність дисперсії. Тому, для ефективного зневоднення водно-спиртових сумішей доцільно використовувати природний дисперсний мінерал морденіт фракції $1,0 \div 2,0$ мм.

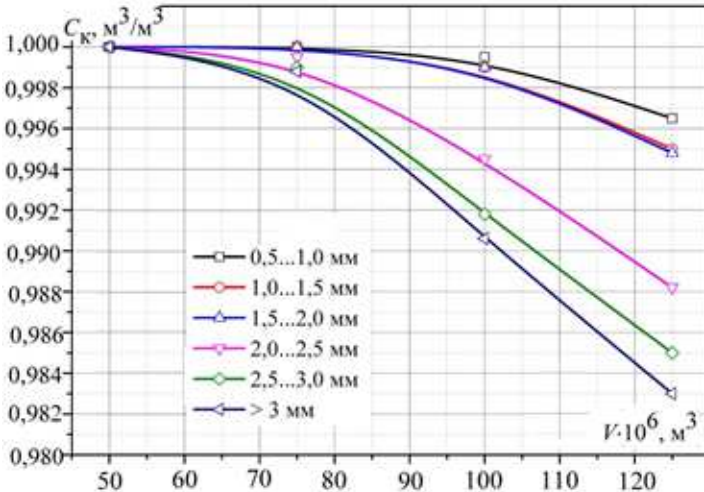


Рис. 3. Кінцева концентрація ($C_k, \text{м}^3/\text{м}^3$) водно-спиртових розчинів, зневоднених на морденіті (маса 0,08 кг) різної фракційності (початкова концентрація $C_p = 0,96 \text{ м}^3/\text{м}^3$)

Для встановлення раціональних параметрів процесу адсорбційного зневоднення етанольних сумішей морденітом було розроблено математичну модель зміни ефекту зневоднення водно-спиртових розчинів в залежності від маси сорбенту (G , г), початкової концентрації (C_p , % об.) і об'єму отриманого зневодненого етанолу (V , см^3):

$$E \cdot 10^3 = 0,217 + 10C_p(1 + 0,84C_p) + 9,1G(1 + 0,42G) + 85V(1 - 0,03V), \quad (1)$$

де C_p – початкова концентрація розчину, % об.; G – маса сорбенту, г; V – об'єм зневодненого етанолу, см^3 .

Отримане рівняння є адекватним, середня відносна похибка - 3,7 %.

Рівняння (1) використано для оптимізації процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом за допомогою узагальненого критерію оптимізації, що дозволяє єдиним кількісним показником узагальнити обрані локальні критерії оптимальності: $f_1(x)$ – початкова концентрація розчину, % об.; $f_2(x)$ – маса сорбенту, г; $f_3(x)$ – об'єм зневодненого розчину, см^3 :

$$F = \prod_{i=1}^n f_i'(x)^{\lambda_i} \rightarrow \max, \quad (2)$$

де $f_i'(x)^{\lambda_i}$ – локальні критерії оптимальності в безрозмірнісній формі; λ_i – вагові коефіцієнти, $i = 1 \dots 5$.

Перетворення локальних критеріїв оптимізації з натуральної в безрозмірнісну форму здійснено методом Харінгтона через визначення проміжних параметрів за допомогою функції бажаності. Використовуючи програму пошуку максимального значення функції і її параметрів за значеннями індексів, було обчислено максимальне значення цільової функції та параметрів процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів. Графік ліній рівня залежностей узагальненого критерію оптимізації від

параметрів оптимізації (початкова концентрація, маса сорбенту при постійному об'ємі) наведено на рис. 4.

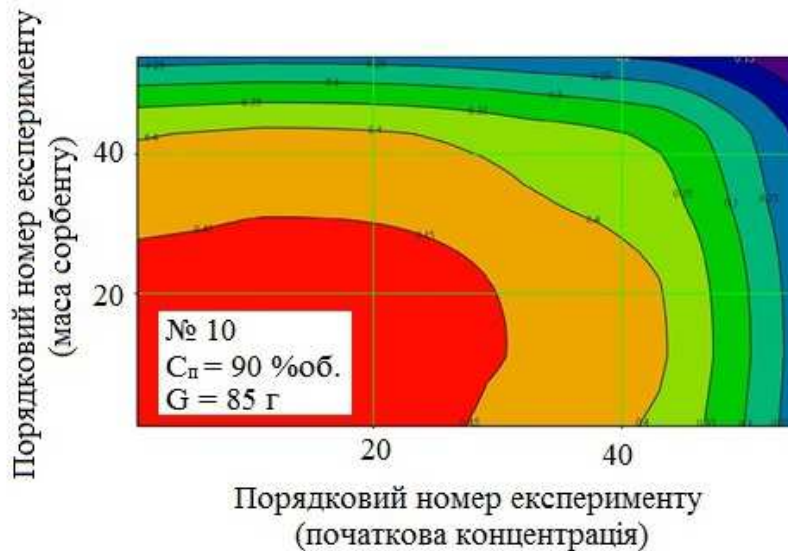


Рис. 4. Лінії рівня цільової функції Харінгтона від поточного значення початкової концентрації розчину (C_p) та маси сорбенту (G) у безрозмірній формі

Визначено раціональні параметри адсорбційного зневоднення етанольних сумішей морденітом: початкова концентрація водно-спиртового розчину $C_p = 90\%$ і маса сорбуючого шару $G = 85$ г.

Досліджено вплив температури на процес зневоднення водно-спиртових розчинів (рис.5).

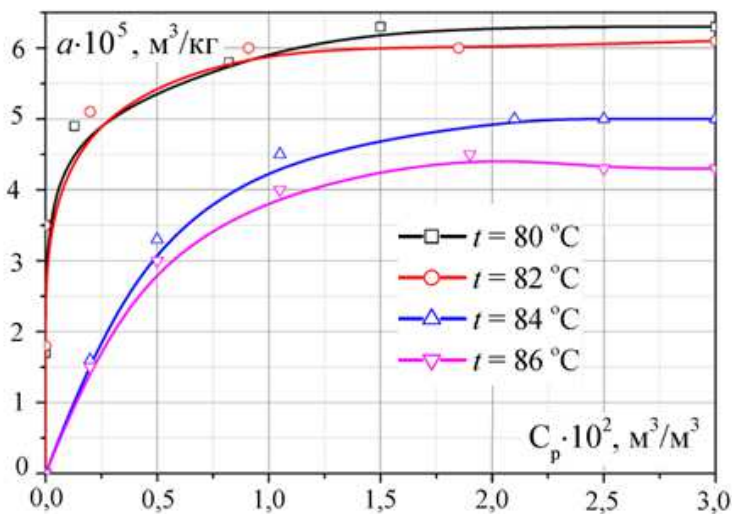


Рис. 5. Залежність величини адсорбції від концентрації адсорбтиву при різних температурах процесу зневоднення при початковій концентрації спирту $C_p = 0,90 \text{ м}^3/\text{м}^3$

Встановлено, що раціональна температура пари водно-спиртових розчинів, при якій максимально поглинається вода морденітом, знаходиться в діапазоні $80\ldots 82\text{ }^\circ\text{C}$. При температурі процесу адсорбційного зневоднення нижче $80\text{ }^\circ\text{C}$ можлива конденсація водно-спиртової пари на поверхні морденіту.

Із підвищенням температури процесу вище $82\text{ }^\circ\text{C}$ збільшується число молекул, що мають швидкості, які значно перевищують характерні для даної температури процесу зневоднення, в зв'язку з чим збільшується ймовірність для адсорбованої молекули покинути поверхню сорбента, що призводить до зниження величини адсорбції.

Для встановлення тривалості адсорбційного зневоднення необхідно визначити фізичні константи та кінетичні характеристики масопереносу в системі “водно-спиртова пара – адсорбент”. Розраховано коефіцієнти масовіддачі та зовнішньої дифузії в залежності від температури процесу зневоднення.

Для розрахунку коефіцієнта масопередачі використали залежність:

$$k_a = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{\text{зовн}}} + \frac{1}{\beta_{\text{вн}}}}, \quad (3)$$

де k_a – коефіцієнт масопередачі, м/с; $\beta_{\text{зовн}}$ – коефіцієнт масовіддачі при зовнішній дифузії, м/с; $\beta_{\text{вн}}$ – коефіцієнт масовіддачі при внутрішній дифузії, в порах адсорбента, м/с.

Дифузійний опір всередині пор і каналів адсорбенту значно менший порівняно з дифузійним опором стадії зовнішньої дифузії, тому в розрахунках було прийнято $k_a \approx \beta_{\text{зовн}}$.

Для розрахунку коефіцієнта масовіддачі при зовнішній дифузії використовували рівняння:

$$\beta_{\text{зовн}} = \frac{Nu \cdot D_p}{d_e}, \quad (4)$$

де Nu - критерій Нусельта, який визначали із рівняння:

$$Nu = 0,395 Re^{0,64} Pr_d^{0,33}, \quad (5)$$

де Re - модифікований критерій Рейнольдса, $Re = \frac{w d_e \rho}{\mu} = \frac{w d_e}{\nu}$,

w - швидкість газового потоку, віднесена до вільного перерізу апарата, м/с, $w = 0,2$ м/с; d_e - еквівалентний діаметр зерен сорбенту, м; $d_e = 4\varepsilon/\sigma$, $d_e = 0,8 \cdot 10^{-3}$ м; ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості, м²/с; $\nu = \rho/\mu$, ρ – густина газового потоку; кг/м³, $\rho = 0,8153$ кг/м³; μ – коефіцієнт динамічної в'язкості, Па·с, $\mu = 11,3 \cdot 10^{-6}$ Па·с; $Re=30,04$.

Pr_d - дифузійний критерій Прандтля, $Pr_d = \nu/D_p$.

D_p - коефіцієнт дифузії компонента, що поглинається при робочих умовах процесу, м²/с, який знаходили з рівняння для кожної з температур процесу:

$$D_p = D_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,5}, \quad (6)$$

де D_0 - коефіцієнт дифузії компонента, що поглинається при нормальних умовах, м²/с; P_0, P - тиск при нормальних та робочих умовах, відповідно; T_0, T – температура при нормальних і робочих умовах, відповідно, К.

Величину коефіцієнта масовіддачі стадії зовнішньої дифузії визначали за допомогою залежності (7), яку отримали в результаті математичних перетворень у виразах (4-6):

$$\beta_{\text{зовн}} = \frac{0,395 \cdot w^{0,64}}{\nu^{0,31} \cdot d_e^{1,36}} \cdot \left(\frac{D_0 \cdot P_0}{P} \right)^{0,67} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,005} \quad (7)$$

Отримано коефіцієнти зовнішньої дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$: $7,99 \cdot 10^{-5}$ – при зневодненні водно-спиртових розчинів при температурі 80°C ; $8,30 \cdot 10^{-5}$ – при 82°C ; $8,60 \cdot 10^{-5}$ – при 84°C ; $8,92 \cdot 10^{-5}$ – при 86°C .

Розраховано коефіцієнти масовіддачі $\beta_{\text{зовн}}$ при зовнішній дифузії (кінетичний коефіцієнт адсорбції), м/с : $\beta_{\text{зовн}} = 0,19$ (при $t=80^\circ\text{C}$); $\beta_{\text{зовн}} = 0,20$ (при $t=82^\circ\text{C}$); $\beta_{\text{зовн}} = 0,21$ (при $t=84^\circ\text{C}$); $\beta_{\text{зовн}} = 0,22$ (при $t=86^\circ\text{C}$).

Було зроблено припущення, що зневоднення водно-спиртових розчинів на морденіті можна проводити в дві стадії, починаючи з концентрацій 55-60 % об., що відповідає концентрації бражного дистиляту (1 стадія), а потім доводити отриманий розчин до концентрації $99,8 \div 99,99$ % об. (2 стадія), отримані дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Усереднені кінцеві концентрації водно-спиртових розчинів

№ п/п	Концентрація початкового водно- спиртового, % об., $V_{\text{п}} = 150 \text{ см}^3$	Концентрація водно- спиртового розчину після 1-ої стадії адсорбції, %об., $V_{\text{к}} = 75 \text{ см}^3$	Концентрація водно- спиртового розчину після 2-ої стадії адсорбції, %об., $V_{\text{к}} = 50 \text{ см}^3$
1	52	81,5	98,8
2	55	85,0	99,8
3	57	86,8	99,98
4	60	89,9	100
5	62	91,9	100

Встановлено, що бражний дистилят початкової концентрації $55 \div 60$ %об. при двостадійному зневодненні забезпечує отримання етанолу концентрацією $99,8 \div 99,99$ %об., що зменшує витрати пари на виробництво паливного етанолу на $25 \div 30$ % в порівнянні з традиційним методом зневоднення.

Встановлено, що за рахунок вищої температури кипіння бражного дистиляту, в порівнянні з 90 %об. етанолом, адсорбційне зневоднення морденітом на першій стадії проводили при температурі 86°C для запобігання конденсації водно-спиртової пари на поверхні сорбенту, другу стадію адсорбційного зневоднення з початкових концентрацій водно-спиртових розчинів $85 \div 90$ %об. – при 82°C .

Результати досліджень показали, що при двостадійному зневодненні бражного дистиляту паралельно з сорбцією води морденіт поглинає групи домішок спирту, що може бути використано при отриманні технічного етанолу (табл. 2).

На першій стадії зневоднення видаляється невелика кількість домішок, бо відбувається концентрування водно-спиртового розчину. Після другої стадії морденіт ефективніше поглинає домішки, зменшуючи вміст альдегідів на 60 %, кислот – на 45 %, вищих спиртів – на 30 %, метанолу – на 40 %. Кількість естерів збільшується, що говорить про ймовірність проходження каталітичних процесів під час зневоднення.

Таблиця 2.

**Концентрація основних груп домішок спирту у вихідному бразьному
дистиляті та після двох стадій адсорбційного зневоднення морденітом**

№	Найменування основних груп домішок	Початкова концентрація етанолу та його домішок	Концентрація етанолу і його домішок після двох стадій зневоднення	
			1-ої	2-ої
1	Етанол, % об.	55	85	99,8
2	Альдегіди, мг/л	33,120	32,414	12,462
3	Естери, мг/л	334,216	517,824	682,21
4	Кислоти, мг/л	110,52	97,301	60,33
5	Вищі спирти, мг/л	23452,703	23230,332	16152,117
6	Метанол, % об.	0,032	0,0297	0,0184

Можна припустити, що концентрація початкових водно-спиртових розчинів може бути вищою, ніж 55 %об., що дозволяє підвищити ступінь поглинання домішок морденітом за рахунок меншого вмісту води в розчині.

У четвертому розділі розроблено математичну модель, за допомогою якої можна розрахувати тривалість процесу адсорбційного зневоднення.

На основі моделі ідеального перемішування розроблена математична модель для визначення тривалості процесу адсорбційного зневоднення:

$$\begin{cases} \frac{dC}{d\tau} = -\beta(C - C_p) = \beta(C_p - C); \\ C(t_0) = C_0, \end{cases} \quad (8)$$

де β – коефіцієнт масопередачі, 1/с; C_p, C, C_0 – відповідно рівноважна, поточна та початкова концентрація цільового компонента, % об.

Після математичних перетворень було отримано аналітичну залежність для визначення тривалості процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів:

$$t = t_0 + \frac{1}{\beta} \ln \frac{C_p - C_0}{C_p - C(t)}. \quad (9)$$

Якщо $t_0 = 0$, а $C(t) = C_{пр}$, то вираз (9) буде мати вид:

$$t_{пр} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{C_p - C_0}{C_p - C_{пр}}, \quad (10)$$

де $C_{пр}$ – проскокова концентрація, максимальна концентрація води у водно-спиртовому розчині, що допускається процесом, %об.

Встановлено, що математична модель (8) дає можливість наближено визначати тривалість процесу (час проскоку), так як не враховує просторову координату, а саме висоту шару сорбенту. Тому для проведення процесів в автоматичному режимі було розроблено математичну модель, за допомогою якої можна розрахувати час захисної дії шару сорбенту, тобто час, протягом якого шар сорбенту певної висоти здатний із газової суміші вилучати адсорбтив (воду) і при цьому його концентрація на виході із шару не перевищувала б заданої величини.

Було висунуто припущення, що через нерухомий шар сорбенту довжиною L , знизу вгору продувають суміш газу носія (водно-спиртова пара) з адсорбтивом (вода). Концентрацію адсорбтиву на вході в шар сорбенту позначимо C_0 , питома швидкість газу, яка віднесена до одиниці перерізу адсорбера позначається w , ці значення на вході експерименту підтримуються постійними.

Концентрація адсорбата в адсорбенті до початку експерименту дорівнює нулю. В нерухомому шарі сорбенту можна виділити три характерні зони: зону працюючого шару, в якій концентрація адсорбтиву зменшується від C_0 до $C = 0$; зону вже відпрацьованого шару, в якому концентрація адсорбтиву дорівнює C_0 ; і зону, яка ще не приймає участь в процесі (ще не працюючий шар). В момент, коли розподіл концентрацій речовини, що поглинається, досягає кінця шару сорбенту, концентрація адсорбтиву на виході із шару сорбенту починає збільшуватися від $C = 0$ до C_0 .

На основі викладеного було розроблено математичну модель адсорбційного зневоднення водно-спиртових сумішей морденітом, яка побудована на основі моделі ідеального витіснення, із врахуванням законів збереження енергії та кінетики процесу адсорбції:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = -w \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} - g(C, x, \tau); & 0 \leq x \leq L; t_0 \leq \tau \leq T; \\ C(x, t_0) = C_0(x); & 0 \leq x \leq L; \\ C(0, \tau) = C_{\text{вх}}(\tau); & t_0 \leq \tau \leq T, \end{cases} \quad (11)$$

де $g(C, x, \tau) = \beta_0 + \beta_1(C(x, \tau) - C_p) + \beta_2(C(x, \tau) - C_p)^2 + \beta_3(C(x, \tau) - C_p)^3$
Початкова умова:

$$C(x, t_0) = C_0(x); 0 \leq x \leq L, \quad (12)$$

$C_0(x)$ – розподіл концентрації (профіль) поглинального компонента в адсорбері в початковий момент часу по висоті шару сорбенту, % об.

Крайова умова задається при $x = 0$ (вхід адсорбера) у вигляді:

$$C(0, \tau) = C_{\text{вх}}(\tau); t_0 \leq \tau \leq T, \quad (13)$$

$C_{\text{вх}}(\tau)$ – концентрація компонента у вхідному потоці, % об.

ε – порізність шару сорбенту, $\varepsilon \approx 0,375$; w – лінійна швидкість водно-спиртової пари, м/с; β – кінетичний коефіцієнт, 1/с; C_p – рівноважна концентрація поглинаючого компонента, % об.; $C(x, \tau)$ – концентрація поглинаючого компонента (води) в газовій суміші в момент часу τ , % об.; L – висота сорбуючого шару, м; τ – поточний час, с; t_0 – початковий час, с; T – кінцевий момент спостереження досліду, с.

Математична модель (11) адекватно описує процес зневоднення етанолу, відносна похибка становить: $\delta \approx 2\%$ (рис.6). На рис. 7 зображено графічний розв'язок даної математичної моделі, показана залежність концентрації спирту на виході з адсорбера від тривалості проведення процесу τ , год. адсорбційного зневоднення та висоти шару сорбенту x , м.

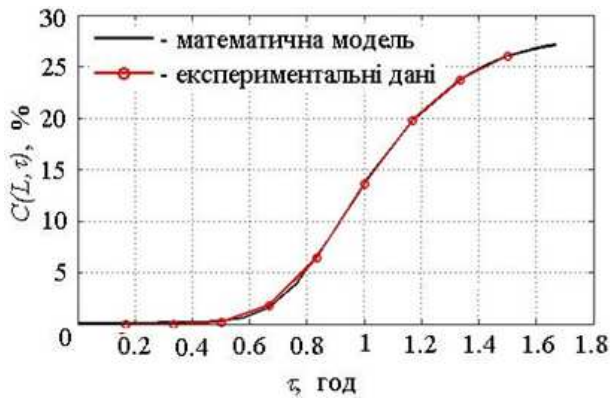


Рис. 6. Зміна концентрації адсорбтиву (води) у водно-спиртовій суміші на виході з адсорбера

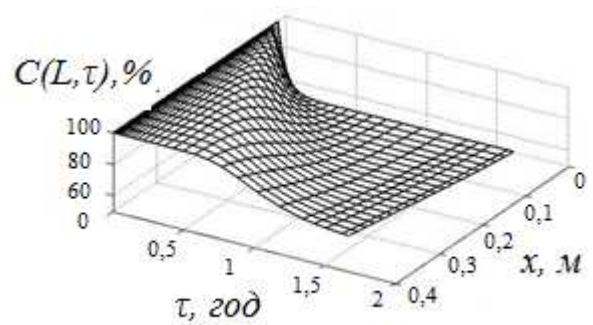


Рис. 7. Залежність концентрації спирту на виході з адсорбера від тривалості проведення процесу τ , год адсорбційного зневоднення та висоти шару сорбенту x , м

За допомогою розробленої програми в середовищі MatLab було обчислено час захисної дії сорбенту для початкової концентрації бражного дистилляту $C = 55$ % об., який складає $\tau_{\text{пр.}} = 0,72$ год.

У п'ятому розділі наведено апаратурне оформлення процесу адсорбційного зневоднення бражного дистилляту морденітом.

Розроблено конструкцію адсорбера для зневоднення етанолу, яка відрізняється від аналогів, наявністю рухомої обмежувальної решітки та розпушувача сорбенту (рис. 8).

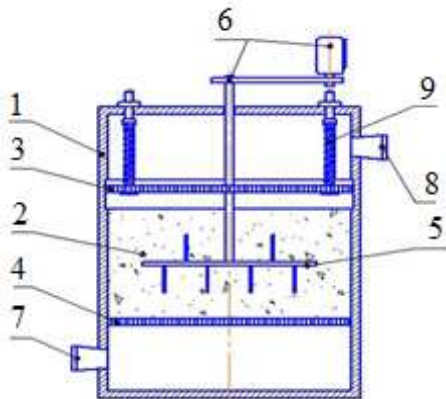


Рис. 8. Схема адсорбера для зневоднення етанолу:

- 1 – корпус,
- 2 – сорбуючий шар,
- 3, 4 – обмежувальні решітки,
- 5 – розпушувач сорбенту,
- 6 –привід розпушувача,
- 7,8 – патрубки,
- 9 – притиски

Адсорбер для зневоднення етанолу працює наступним чином. Водно-спиртова пара на зневоднення подається через вхідний патрубок 7 і, проходячи через сорбуючий шар 2, засипаний між двома обмежувальними решітками, звільняється від води. Отриманий зневоднений етанол залишає адсорбер через вихідний патрубок 8. Для відновлення адсорбційних властивостей сорбуючого шару адсорбер піддається регенерації.

В режимі сорбції сорбуючий шар надмірно ущільнюється та спікається, тим самим зменшує переріз прохідних каналів, що призводить до збільшення опору, зниження адсорбційної здатності сорбенту та скорочення терміну його використання. Розроблена конструкція адсорбера дозволяє підвищити ефективність адсорбційного процесу за рахунок систематичного розпушування шару сорбенту, що дає змогу збільшити термін використання сорбенту до

повної його заміни. Запропонований адсорбер за переданою технічною документацією прийнятий до виробництва у ТОВ “Яготинський механічний завод”.

На рис. 9 представлено удосконалену апаратурно-технологічну схему для виробництва паливного етанолу, за якою дозрілу бражку з бродильного відділення спочатку подають у підігрівач бражки 2, де нагрівають до температури $60\div 70^{\circ}\text{C}$ паром зневодненого етанолу. Далі бражку догрівають до температури $80\div 85^{\circ}\text{C}$ в підігрівнику 3 теплою барди, яку відводять з кубової частини бражної колони 1. Підігріту бражку направляють для дегазації в сепаратор 4 бражки і далі на перегонку в бражну колону 1. Нагрівання бражної колони здійснюють котельною паром через кип'ятильник 5.

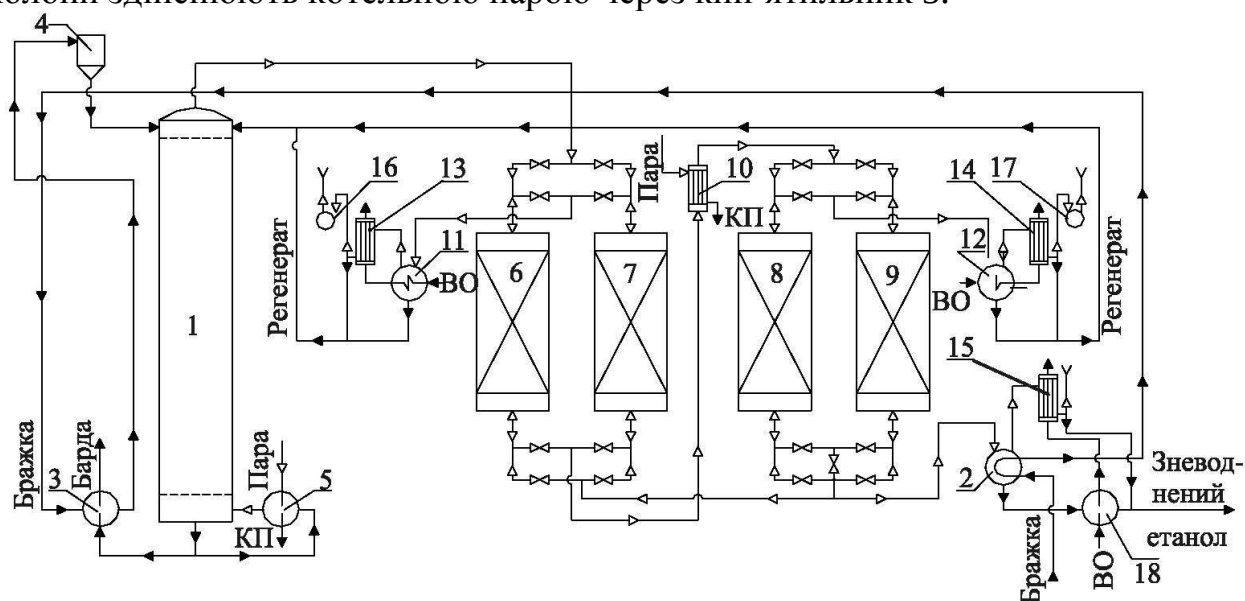


Рис.9. Апаратурно-технологічна схема установки для виробництва паливного етанолу: 1 – колона бражна; 2,3 - підігрівачі бражки; 4 - сепаратор бражки; 5 - кип'ятильник; 6,7 – адсорбери першої стадії адсорбції; 8,9 – адсорбери другої стадії адсорбції; 10 – пароперегрівач; 11,12 – конденсатори; 13,14,15 - спиртовловлювачі; 16,17 - вакуум-насоси; 18 - холодильник зневодненого етанолу; ВО – вода охолоджена; КП – конденсат пари.

Водно-спиртову пару бражного дистиляту з вмістом спирту $55\div 60\%$ об. з верхньої частини бражної колони 1 направляють у верхню частину адсорбера 6 першої стадії адсорбції, який заповнений природним адсорбентом – морденітом. Проходячи через шар морденіту, водно-спиртова пара зневоднюється до об'ємного вмісту спирту $85\div 90\%$ об. Далі водно-спиртова пара з нижньої частини адсорбера 6 першої стадії адсорбції через пароперегрівач 10 надходить у верхню частину адсорбера 8 другої стадії адсорбції. Даний адсорбер також заповнений морденітом. Зневоднений етанол після другої стадії адсорбції відбирається з нижньої частини адсорбера 8 і направляється у підігрівач 2 бражки, де віддає свою теплоту зрілій бражці з бражного відділення. Потім зконденсований зневоднений етанол охолоджують в холодильнику 18 і направляють на зберігання.

Адсорбери 6, 7 першої та 8, 9 другої стадій адсорбції, відповідно, працюють в режимі сорбції-десорбції. Для створення вакууму в адсорберах під час регенерації використовують вакуум-насоси 16 та 17. У спиртовловлювачах 13, 14, 15 остаточно конденсуються залишки спиртової пари.

Удосконалену апаратурно-технологічну схему для виробництва паливного етанолу, доповнену епюратором-сепаратором CO₂, можна використовувати для отримання спирту етилового технічного категорії В, так як попередня епюрація бражки дає змогу не тільки звільнити бражку від вуглекислого газу, а й частково відділити від метилового, пропілового, ізобутилового, ізоамілового спиртів, оцтового альдегіду та оцтовоетилового, мурашиноетилового, оцтометилового, ізомасляноетилового естерів. В іншому установка для виробництва паливного етанолу не потребує переоснащення для випуску спирту етилового технічного категорії В. Завдяки використанню постадійного процесу адсорбції на морденіті досягається очищення бражного дистиляту від домішок спирту.

Розраховано, що для спиртового підприємства виробничою потужністю 2000 дал спирту на добу, річні витрати адсорбенту складають 45,276 т природного морденіту.

Розрахунковий економічний ефект від впровадження запропонованої схеми установки для виробництва паливного етанолу складає 2,14 грн. на дал. спирту. Термін окупності інвестицій становить 1 рік 3 місяці.

ВИСНОВКИ

Аналіз наукової літератури та результатів власних досліджень процесів адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом дозволили зробити наступні узагальнення та висновки:

1. Удосконалено процес адсорбційного зневоднення етанолу морденітом та обґрунтовано механізм сорбції води в системі “газ – тверде тіло”.

2. Науково обґрунтовано підбір вихідних концентрацій водно-спиртових розчинів: 55÷60 %об. (бражний дистилят) – на першій стадії та 85÷90 %об. – на другій стадії зневоднення. Підібрано серед досліджуваних природних і синтетичних адсорбентів ефективний зневоднювач водно-спиртових розчинів – цеоліт Закарпатського родовища – морденіт.

3. Встановлені раціональні параметри адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом (фракційність адсорбента 1-2 мм, температура в першому адсорбері 86 °С, в другому – 82 °С для отримання зневодненого етанолу).

4. Встановлена адсорбційна спроможність морденіта щодо води із бражного дистилята після першої стадії та із спиртових розчинів концентрацією 85÷90 %об. – після другої стадії зневоднення. Доведено, що в процесі двохстадійного зневоднення морденіт поглинає паралельно з водою 60 % альдегідів, 45 % кислот, 30 % вищих спиртів, 40 % метанолу.

5. Визначено фізичні константи та кінетичні характеристики масопереносу в системі “водно-спиртова пара – морденіт”: коефіцієнти зовнішньої дифузії в залежності від температури, м²/с: $D_{80} = 7,99 \cdot 10^{-5}$; $D_{82} =$

$8,30 \cdot 10^{-5}$; $D_{84} = 8,60 \cdot 10^{-5}$; $D_{86} = 8,92 \cdot 10^{-5}$; коефіцієнти масовіддачі при зовнішній дифузії, м/с: $\beta_{\text{зовн}} = 0,19$ (при $t=80^\circ\text{C}$); $\beta_{\text{зовн}} = 0,20$ (при $t=82^\circ\text{C}$); $\beta_{\text{зовн}} = 0,21$ (при $t=84^\circ\text{C}$); $\beta_{\text{зовн}} = 0,22$ (при $t=86^\circ\text{C}$).

6. Розроблено математичні моделі процесу адсорбції для розрахунку ефекту та тривалості зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом.

7. Розроблена програма розрахунку математичної моделі дозволила встановити час захисної дії шару сорбенту для початкової концентрації бражного дистиляту $C_n = 55\%$ об., який дорівнює 0,72 год.

8. Розроблена конструкція адсорбера для зневоднення бражного дистиляту.

9. Удосконалено апаратурно-технологічні схеми двохстадійного зневоднення бражного дистиляту для отримання паливного етанолу та технічного спирту категорії В.

10. Результати досліджень, отриманих в дисертаційній роботі, щодо удосконалення процесу адсорбційного зневоднення етанолу на природних сорбентах передані на ДП “Наумівський спиртовий завод” та в ТОВ “Яготинський машинобудівний завод”. Розрахунковий економічний ефект від впровадження установки для виробництва паливного етанолу складає 2,14 грн. на дал. спирту. Термін окупності інвестицій складає 1 рік 3 місяці.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях:

1. Таран В.М. Обезвоживание этанола природным минералом морденитом/ Таран В.М., Мельник Л.М., Корниенко В.В. // Сборник научных трудов “Пищевая наука, техника и технологии – 2011”. – 2011. – Т. 1. – С. 324-328. (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації*)

2. Корнієнко В.В. Зневоднення етилового спирту морденітом / Корнієнко В.В., Мельник Л.М., Таран В.М. // Харчова промисловість. –2012. – С. 135-138. (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка матеріалів до друку*)

3. Корнієнко В.В. Постадійне зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом / Корнієнко В.В., Мельник Л.М., Таран В.М.// Наукові праці НУХТ. – 2014. – №54. – С. 216-221. (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації*)

4. Корниенко В.В. Аппаратурное оформление процесса обезвоживания бражного дистилята морденитом для получения топливного этанола. / Корниенко В.В., Мельник Л.Н., Таран В.М.// Научно-технический журнал “Техника и технология пищевых производств”. – 2014. – №4(35). – С. 87-91. (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка матеріалів до друку*)

5. Корнієнко В.В. Розроблення ефективного обладнання для зневоднення бражного дистиляту / Корнієнко В.В., Мельник Л.М., Таран В.М. // Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету.

Серія: Технічні науки. – 2015. – Вип.1(89), Т. 2. – С. 69-73. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації)*

Патенти України на винахід:

6. Патент 106112 Україна МПК C07C/13 (2006.01). Спосіб зневоднення етанолу/ Корнієнко В.В., Мельник Л.М., Таран В.М.; заявник та патентовласник Національний університет харчових технологій. № а 2012 09885; заявл. 15.08.2012; опубл. 25.07.2014, Бюл. № 14. *(Особистий внесок здобувача: патентний пошук, проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації)*

7. Патент 106164 Україна МПК C07C 31/08 (2006.01). Адсорбер для зневоднення етанолу / Корнієнко В.В., Мельник Л.М., Таран В.М.; заявник та патентовласник Національний університет харчових технологій. № а 2013 08404; заявл. 04.07.2013; опубл. 25.07.2014, Бюл. № 14. *(Особистий внесок здобувача: патентний пошук, проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації)*

8. Патент 108370 Україна МПК C07C 7/13 (2006.01). Установа для виробництва зневодненого етанолу / Корнієнко В.В., Мельник Л.М., Таран В.М.; заявник та патентовласник Національний університет харчових технологій. № а 2012 09886; заявл. 15.08.2012; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 8. *(Особистий внесок здобувача: патентний пошук, проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації)*

Патенти України на корисну модель:

9. Патент 76224 UA, МПК C07C 31/08 (2006.01). Спосіб зневоднення етанолу/ В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран; заявник Національний університет харчових технологій. – № u 2012 07593; заявл. 20.06.2012; опубл. 25.12.2012, Бюл. № 24, 2012. *(Особистий внесок здобувача: патентний пошук, проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації)*

10. Патент 78102 UA, МПК C07C 7/13 (2006.01). Спосіб зневоднення етанолу/ В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран; заявник Національний університет харчових технологій. – № u 2012 09887; заявл. 15.08.2012; опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5, 2013. *(Особистий внесок здобувача: патентний пошук, проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації)*

11. Патент 77814 UA, МПК C07C 7/13 (2006.01). Установа для виробництва спирту етилового технічного та паливного етанолу/ В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран; заявник Національний університет харчових технологій. – № u 2012 10544; заявл. 06.09.2012; опубл. 25.02.2013, Бюл. № 4, 2013. *(Особистий внесок здобувача: патентний пошук, проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації)*

12. Патент 78103 UA, МПК C07C 7/13 (2006.01). Установа для виробництва зневодненого етанолу / В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М.

Таран; заявник Національний університет харчових технологій. – № у 2012 09888; заявл. 15.08.2012; опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5, 2013. (*Особистий внесок здобувача: патентний пошук, проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації*)

13. Патент 86094 UA, МПК C07C 7/13 (2006.01). Адсорбер для зневоднення етанолу / В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран; заявник Національний університет харчових технологій. – № у 2013 08423; заявл. 04.07.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23, 2013. (*Особистий внесок здобувача: патентний пошук, проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації*)

Матеріали та тези конференцій:

14. Корнієнко В.В. Аналіз процесів та обладнання в лінії виробництва паливного етанолу/ В.В. Корнієнко, В.М. Таран// Матеріали міжнародної науково-практичної конференції “Новітні технології, обладнання, безпека та якість харчових продуктів: сьогодення та перспективи”, 27-28 вересня 2010 р. – К.:НУХТ, 2010 р. – С . 70. (*Особистий внесок здобувача: аналіз наукових публікацій, підготовка матеріалів до публікації*)

15. Корнієнко В.В. Аналіз процесів та обладнання в лінії виробництва паливного біоетанолу методом адсорбції на молекулярних ситах/ В.В. Корнієнко, В.М. Таран// 76-а Наукова конференція молодих вчених, аспірантів і студентів, 12-13 квітня 2010 р. – К.:НУХТ, 2010 р. – С.110. (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації*)

16. Корнієнко В.В. Зневоднення етилового спирту цеолітами/ В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран// 77-а Наукова конференція молодих вчених, аспірантів і студентів, 11-12 квітня 2011 р. – К.:НУХТ, 2011 р.–С. 5-6. (*Особистий внесок здобувача: аналіз наукових публікацій, підготовка матеріалів до публікації*)

17. Корнієнко В.В. Обґрунтування активності води в залежності від складу водно- спиртових розчинів/ В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран// Матеріали IV Всеукраїнської конференції “Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання”, 19-20 квітня 2011р. – Тернопіль, 2011. – Т. 1. – С. 18. (*Особистий внесок здобувача: аналіз наукових публікацій, підготовка матеріалів до публікації*)

18. Корнієнко В.В. Вплив фракційності морденіту на ефективність зневоднення водно-спиртових розчинів/ В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран// Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених і аспірантів “Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв, готельного, ресторанного господарства і торгівлі”, 23 березня 2011р. – Харків, 2011. – С. 320. (*Особистий внесок здобувача: аналіз наукових публікацій, підготовка матеріалів до публікації*)

19. Корниенко В.В. Влияние температуры на эффективность обезвоживания водно-спиртовых растворов/ В.В. Корниенко, Л.Н. Мельник, В.М. Таран// VIII Международная научно-техническая конференция “Техника и технология пищевых производств”, 27-28 апреля 2011г. – Могилев, 2011. –

Ч. 2.– С. 60. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації)*

20. Корниенко В.В. Исследование процесса адсорбции воды из водно-спиртовых растворов морденитом/ В.В. Корниенко, Л.Н. Мельник, В.М. Таран// Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием студентов, аспирантов и молодых ученых “Пищевые продукты и здоровье человека” – Кемерово, 2011. – С. 239-240. *(Особистий внесок здобувача: аналіз наукових публікацій, підготовка матеріалів до публікації)*

21. Корнієнко В.В. Вплив початкової концентрації етанолу на зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом/ В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран// Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених і студентів “Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі”, 25 квітня 2012 р. – Харків, 2012.– Ч. 2. – С. 45. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка отриманих даних, підготовка матеріалів до публікації)*

22. Корнієнко В.В. Адсорбційне очищення бражного дистиляту морденітом/ В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран // 78 Міжнародна наукова конференція молодих учених, аспірантів і студентів “Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”, 2-3 квітня 2012 р. – К.: НУХТ, 2012 р. – Ч. 2. – С. 7-8. *(Особистий внесок здобувача: аналіз наукових публікацій, підготовка матеріалів до публікації)*

23. Корнієнко В.В. Адсорбер для зневоднення етанолу/ В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран В.М.// 81-а Наукова конференція молодих вчених, аспірантів і студентів, 23-24 квітня 2015 р. – К.: НУХТ, 2015 р. – С. 14. *(Особистий внесок здобувача: аналіз наукових публікацій, підготовка матеріалів до публікації)*

АНОТАЦІЯ

Корнієнко В.В. Удосконалення процесу адсорбційного зневоднення етанолу та його апаратурне оформлення. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.12 – процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв. – Національний університет харчових технологій, Київ, 2016.

Дисертаційна робота присвячена удосконаленню процесу адсорбційного зневоднення етанолу природними сорбентами.

Автором отримані кінетичні характеристики процесу сорбції в системі “газ – тверде тіло”, які використані для розрахунку тривалості процесу сорбції води із водно-спиртових розчинів до повного насичення шару адсорбента.

Запропоновані раціональні параметри зневоднення бражного дистиляту морденітом для отримання спирту концентрацією $99,8 \div 99,99$ %об.

Розроблено математичну модель для визначення часу захисної дії шару морденіту, аналітичну залежність визначення ефекту зневоднення від маси сорбенту, початкової концентрації, об’єму отриманого зневодненого етанолу та програми розрахунку процесу сорбції.

Встановлено спроможність морденіта адсорбувати із бражного дистилята не тільки воду, а і основні групи домішок спирту, що дає можливість отримувати технічний спирт категорії В паралельно із паливним етанолом.

Розроблено конструкцію адсорбера для зневоднення, апаратурно-технологічні схеми двостадійного зневоднення бражного дистиляту для отримання паливного етанолу та технічного спирту категорії В.

Технічна документація по двостадійному зневодненню бражного дистиляту морденітом передана на ДП “Наумівський спиртовий завод” та в ТОВ “Яготинський машинобудівний завод”.

Економічний ефект від впровадження установки для виробництва паливного етанолу складає 2,14 грн. на дал. спирту. Термін окупності інвестицій складає 1 рік 3 місяці

Ключові слова: природні дисперсні мінерали, адсорбційне зневоднення, морденіт, етанол, водно-спиртові розчини, бражний дистилят, фізичні константи, кінетичні характеристики, математичне моделювання, оптимізація.

АННОТАЦИЯ

Корниенко В.В. Усовершенствование процесса адсорбционного обезвоживания этанола и его аппаратное оформление. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.12 – процессы и оборудование пищевых, микробиологических и фармацевтических производств. – Национальный университет пищевых технологий, Киев, 2016.

Диссертация посвящена усовершенствованию процесса адсорбционного обезвоживания этанола природными сорбентами.

Автором получены кинетические характеристики процесса сорбции в системе "газ – твердое тело", которые использованы для расчета продолжительности процесса сорбции воды из водно-спиртовых растворов до полного насыщения слоя адсорбента. Коэффициенты внешней диффузии в зависимости от температуры, $\text{м}^2/\text{с}$: $D_{80} = 7,99 \cdot 10^{-5}$; $D_{82} = 8,30 \cdot 10^{-5}$; $D_{84} = 8,60 \cdot 10^{-5}$; $D_{86} = 8,92 \cdot 10^{-5}$; коэффициенты массоотдачи при внешней диффузии, м/с : $\beta_{\text{вн}} = 0,19$ (при $t=80^\circ\text{C}$); $\beta_{\text{вн}} = 0,20$ (при $t=82^\circ\text{C}$); $\beta_{\text{вн}} = 0,21$ (при $t=84^\circ\text{C}$); $\beta_{\text{вн}} = 0,22$ (при $t=86^\circ\text{C}$).

Механизм адсорбции воды из паров водно-спиртового раствора морденитом объясняется тем, что его поглощающая способность ориентирована на полярные молекулы адсорбата. Морденит не сорбирует молекулы, критический диаметр которых превышает 0,42 нм. Критический диаметр полярных молекул воды равен 0,27 нм и эти молекулы свободно проникают сквозь окна и остаются в полостях морденита.

Установлено, что морденит имеет наибольшее количество пор радиусом от $1,7 \div 2,0$ нм - микропоры, а также в меньшем количестве мезо и макропоры. Определены радиусы и объемы пор морденита способствуют обоснованию избирательности адсорбции по воде и примесей спирта.

Предложенные рациональные параметры обезвоживания бражного дистилята морденитом для получения спирта концентрацией $99,8 \div 99,99\%$

об.: фракционность адсорбента 1÷2 мм, температура в первом адсорбере – 86 °С, во втором – 82 °С для получения обезвоженного этанола.

Оптимизирован процесс адсорбционного обезвоживания водно-спиртовых растворов с помощью обобщенного критерия оптимизации. Преобразование локальных критериев оптимизации из натуральной в безразмерную форму проводили методом Харрингтона с помощью функции желаемого. Используя программу поиска максимального значения функции и ее параметров по значению индексов, было вычислено максимальное значение целевой функции и параметров процесса адсорбционного обезвоживания спиртовых растворов: масса сорбента 85 г, начальная концентрация раствора 90 %об.

Разработана математическая модель для определения времени защитного действия слоя морденита, аналитическая зависимость определения эффекта обезвоживания от массы сорбента, начальной концентрации, объема полученного обезвоженного этанола. Разработана программа расчета математической модели позволила установить время защитного действия слоя сорбента для начальной концентрации бражного дистиллята $C_n = 55\%$ об., которое равно 0,72 ч.

Установлено способность морденита адсорбировать с бражного дистиллята не только воду, а и основные группы примесей спирта (60% альдегидов, 45% кислот, 30% высших спиртов, 40% метанола), что дает возможность получать технический спирт категории В параллельно с топливным этанолом.

Разработана конструкция адсорбера для обезвоживания, аппаратурно-технологические схемы двухстадийного обезвоживания бражного дистиллята для получения топливного этанола и технического спирта категории В.

Техническая документация по двухстадийному обезвоживанию бражного дистиллята морденитом передана на ГП "Наумовский спиртовый завод" и в ООО "Яготинский машиностроительный завод".

Экономический эффект от внедрения установки для производства топливного этанола составляет 2,14 грн. на дал. спирта. Срок окупаемости инвестиций составляет 1 год 3 месяца.

Ключевые слова: природные дисперсные минералы, адсорбционное обезвоживание, морденит, этанол, водно-спиртовые растворы, бражной дистиллят, физические константы, кинетические характеристики, математическое моделирование, оптимизация.

ABSTRACT

Kornienko V.V. Improving the process of adsorption dehydration of ethanol and its hardware design. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of technical sciences on a speciality 05.18.12 – Processes and equipment of food, microbiological and pharmaceutical productions. – National university of food technologies, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to the improvement of the process of adsorption of ethanol dehydration of natural sorbents. The author obtained kinetic characteristics of

sorption process in "gas – solid" that are used to calculate the duration of the sorption of water from the water-alcohol solution until complete saturation of the adsorbent bed. Proposed rational parameters dehydration distillate of fermentation mixture by mordenite distillate for alcohol concentration $99,8 \div 99,99\%$ vol.

The mathematical model for determining the time layer of protective action nite, analytical dependence determining the effects of dehydration on the mass of sorbent, initial concentration, volume, resulting dehydrated ethanol, program calculation process of sorption.

Established capacity to adsorb nite with distillate of fermentation mixture not only water but also major groups of contaminants alcohol, which makes it possible to obtain industrial alcohol categories B in parallel with fuel ethanol.

The design adsorber for dehydration, hardware and technological schemes of two-stage dehydration distillate of fermentation mixture for distillate fuel ethanol and industrial alcohol category B.

Technical documentation for two-stage dehydration distillate of fermentation mixture by mordenite transferred to the SI "Naumovskiy distillery" and Ltd. "Yagotynsky Machine Works."

The economic effect of the introduction of installations for the production of fuel ethanol is 2.14 UAH for deciliter of alcohol. Payback period is 1 year 3 months.

Keywords: natural mineral dispersion, adsorption dehydration, mordenite, ethanol, water-alcohol solutions, the distillate of fermentation mixture, physical constants, kinetic characteristics, mathematical modeling, optimization.