

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Навчально-науковий інститут харчових технологій
Кафедра біотехнології продуктів бродіння і виноробства

«До захисту в ЕК»

Директор ННІХТ

_____ О.В. Кочубей-Литвиненко
(підпис)

« » лютого 2021 р.

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри БПБВ

_____ А.М. Куц
(підпис)

« » лютого 2021 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА

із спеціальності **181 «Харчові технології»**
(шифр та назва спеціальності)

на тему: **«Дослідження та удосконалення технології дегідратації етилового спирту адсорбцією на молекулярних ситах»**

Виконав: здобувач 2 курсу,
групи ТБ-2-7М

Арушанян Олександра Арменівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

Керівник

Кириленко Роман Григорович
(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Рецензент

(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 біотехнології продуктів бродіння та виноробства

Освітній ступінь – магістр

Спеціальність – 181 «Харчові технології»

Освітня програма – «Технології продуктів бродіння і виноробства»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри
біотехнології продуктів
бродіння і виноробства

_____ А.М. Куц

31 серпня 2020 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ

Арушанян Олександрі Арменівні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: «Дослідження та удосконалення технології дегідратації етилового спирту адсорбцією на молекулярних ситах»

Керівник роботи Кириленко Роман Григорович., к.т.н., доцент

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

затверджені наказом вищого навчального закладу від 26 жовтня 2020 року № 872-КС

2. Строк подання роботи _____ 01 лютого 2021 р.

3. Вихідні дані до роботи _____

1. Матеріали, зібрані під час переддипломної практики _____

2. Методичні рекомендації до виконання магістерських робіт _____

3. Дослідити технологію дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах. _____

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) _____
Титульний аркуш. Завдання на роботу. Анотація. Зміст. Вступ. 1. Сучасні способи дегідратації етилового спирту. 2. Матеріали, методи та методика досліджень. 3. Дослідження технології дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах (експериментальна частина). 4. Соціально-економічна ефективність. 5. Охорона праці. 6. Цивільний захист. Загальні висновки. Список використаної літератури. _____

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) _____

Апаратурно-технологічна схема виробництва біоетанолу – 1 аркуш _____

6. Консультанти розділів магістерської роботи _____

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 31 серпня 2020 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Літературний пошук та підготовка аналітичного огляду за темою дослідження	13.10.20-29.10.20	
2.	Складання планів експериментів, організація робочого місця, підбір і опанування методиками визначення показників якості та статистичної обробки отриманих результатів	30.10.20-4.11.20	
	1-а атестація	5.11.2020	
3.	Розроблення принципової та апаратурно-технологічної схеми дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах (експериментальна частина)	05.11.20-17.12.20	
4.	Підготовка розділу з охорони праці та погодження його з керівником	18.12.20-22.12.20	
	2-а атестація	23.12.20	
5.	Підготовка розділу з цивільного захисту та погодження його з керівником	23.12.20-30.12.20	
6.	Розрахунок соціально-економічної ефективності роботи	14.01.21-24.01.21	
7.	Оформлення пояснювальної записки і презентації роботи	25.01.21-31.01.21	
8.	Подання роботи в комісію по перевірці на антиплагіат	30.01.21-03.02.21	
9.	Попередній розгляд роботи на кафедрі	01.02.21-07.02.21	
10.	Отримання зовнішньої рецензії і підготовка до захисту в ЕК	08.02.21-10.02.21	
	Захист роботи в ЕК	Згідно графіку	

Здобувач

(підпис)

О.А. Арушанян

(прізвище та ініціали)

Керівник

роботи, доцент

(підпис)

Р.Г. Кириленко

(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Арушанян Олександра Арменівна «Дослідження та удосконалення технології дегідратації етилового спирту адсорбцією на молекулярних ситах». Кваліфікаційна робота на здобуття ступеня магістра за спеціальністю 8.05170106 «Технології продуктів бродіння і виноробства». Національний університет харчових технологій, Київ, 2021.

В магістерській роботі описано стан галузі та переваги виробництва біоетанолу на теперішній день в Україні.

Виконано порівняльну характеристику сучасних методів дегідратації етилового спирту для визначення найбільш економічно вигідного. Наведені порівняльні дослідження цеолітів різних марок в процесі зневоднення водно-спиртових сумішей.

Описано методики визначення концентрації етилового спирту для правильного перебігу технологічного процесу.

Наведено дослідження виробництва біоетанолу з описом основних технологічних стадій та параметрів їх режимів.

Обґрунтовано вибір технології зневоднення етилового спирту.

Робота викладена на 101 сторінках друкованого тексту, містить 30 таблиць і 20 рисунків.

Ключові слова: біоетанол, цеоліт, дегідратація, адсорбція, зневоднення, етиловий спирт, молекулярні сита, ректифікація, біопаливо, відновлювальна сировина, альтернативне джерело палива.

АННОТАЦИЯ

Арушанян Александра Арменовна «Исследование и усовершенствование технологии дегидратации этилового спирта адсорбцией на молекулярных ситах». Квалификационная работа на соискание степени магистра по специальности 8.05170106 «Технологии продуктов брожения и виноделия». Национальный университет пищевых технологий, Киев, 2021.

В магистерской работе описано состояние отрасли и преимущества производства биоэтанола в настоящее время в Украине.

Выполнена сравнительная характеристика современных методов дегидратации этилового спирта для определения наиболее экономически выгодного. Приведенные сравнительные исследования цеолитов различных марок в процессе обезвоживания водно-спиртовых смесей.

Описаны методики определения концентрации этилового спирта для правильного протекания технологического процесса.

Приведены исследования производства биоэтанола с описанием основных технологических стадий и параметров их режимов.

Обоснован выбор технологии обезвоживания этилового спирта.

Работа изложена на 101 страницах печатного текста, содержит 30 таблиц и 20 рисунков.

Ключевые слова: биоэтанол, цеолит, дегидратация, адсорбция, обезвоживание, этиловый спирт, молекулярные сита, ректификация, биотопливо, возобновляемое сырье, альтернативный источник топлива.

ANNOTATION

Arushanyan Aleksandra Armenivna «Research and improvement of technology of dehydration of ethyl alcohol by adsorption on molecular sieves». Qualifying thesis for a master's degree in the specialty 8.05170106 "Technology of fermentation products and winemaking". National University of Food Technologies, Kyiv, 2021.

The master's thesis describes the state of the industry and the benefits of bioethanol production in Ukraine today.

A comparative description of modern methods of dehydration of ethyl alcohol to determine the most cost-effective. Comparative studies of zeolites of different brands in the process of dehydration of water-alcohol mixtures are presented.

Methods for determining the concentration of ethyl alcohol for the correct course of the technological process are described.

A study of bioethanol production with a description of the main technological stages and parameters of their modes.

The choice of ethyl alcohol dehydration technology is substantiated.

The work is presented on the 101 pages of printed text, contains 30 tables and 20 figures.

Key words: bioethanol, zeolite, dehydration, adsorption, ethyl alcohol, molecular sieves, rectification, biofuel, renewable raw materials, alternative fuel source.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1 СУЧАСНІ СПОСОБИ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ (аналітичний огляд)	9
1.1 Стан галузі та переваги виробництва біоетанолу.....	9
1.2 Виробництво біоетанолу.....	11
1.3 Методи дегідратації етилового спирту.....	16
1.3.1 Метод азеотропної ректифікації.....	17
1.3.2 Дегідратація методом адсорбції на молекулярних ситах.....	21
1.3.3 Фільтрація на напівпроникних керамічних мембранах.....	23
1.4 Використання цеолітових мембран для дегідратації етанолу.....	29
1.5 Порівняльні дослідження цеолітів різних марок в процесі зневоднення водно-спиртових сумішей.....	33
2 МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	37
2.1 Матеріали досліджень	37
2.2 Методи досліджень.....	37
2.3 Методика досліджень.....	37
2.3.1 Визначення концентрації етилового спирту в бражці.....	37
2.3.2 Визначення концентрації етилового спирту в бражному дистиляті...	40
2.3.3 Визначення концентрації етилового спирту в пробах барди дихромато-йодометричним методом.....	41
2.3.4 Визначення концентрації етилового спирту в лютерній воді дихромато-йодометричним методом.....	43
2.3.5 Визначення концентрації етилового спирту в пробах барди і лютерної води колориметричним методом.....	44
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ АДСОРБЦІЄЮ НА ЦЕОЛІТАХ (експериментальна частина)	47
3.1 Виробництво біоетанолу марки Б.....	47
3.2 Принципова технологічна схема дегідратації етанолу адсорбцією на цеолітах.....	48
3.3 Денатурування та облік біоетанолу.....	49
3.4 Нагрівання, декарбонізація та дистиляція бражки.....	50
3.5 Концентрування спирту.....	53
3.6 Екстракція сивушного масла.....	54
3.7 Дегідратація спирту на молекулярних ситах.....	55
3.8 Денатурація біоетанолу бензином.....	55
3.9 Обладнання промислової установки.....	56

					Дослідження та удосконалення технології дегідратації етилового спирту адсорбцією на молекулярних ситах					
Змн.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата						
Виконав	Арушанян О.А.				ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА		Літ.	Арк.	Аркушів	
Перевірив	Кириленко Р.Г.							6	101	
Зав. каф.	Куц А.М.						НУХТ ННІХТ ТБ 2-7М			
Н. контр.										

3.10 Параметри технологічного режиму роботи установки.....	57
3.11 Опис апаратурно-технологічної схеми.....	59
4 СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ РОБОТИ.....	65
4.1 Продуктові та теплові розрахунки установки виробництва біоетанолу..	65
5 ОХОРОНА ПРАЦІ.....	75
5.1 Пожежо- та вибухонебезпечність процесу брагоректифікації та зневоднення спирту адсорбцією.....	75
5.2 Захист від статичної електрики.....	83
5.3 Випробування на герметичність (щільність) установки.....	83
5.4 Засоби безпеки при прийманні, пуску та експлуатації установки.....	83
5.5 Порядок підготовки та проведення ремонтних та зварювальних робіт...	84
5.6 Засоби індивідуального захисту.....	84
5.7 Загальні положення.....	85
5.8 Перелік інструкцій для робочих, які розробляються на підприємстві....	86
5.9 Заходи щодо охорони довкілля.....	86
6 ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ.....	90
6.1 Порядок організації та здійснення контролю опромінення виробничого персоналу, реєстрація результатів контролю.....	90
6.2 Порядок здійснення радіаційного лабораторного контролю сировини та готової продукції.....	91
ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	94
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	95
ДОДАТКИ.....	99

ВСТУП

На сьогоднішній день, зважаючи на значну залежність України від імпорту нафтопродуктів, вкрай важливо розвивати їх власне виробництво і збільшувати частку заміщення нафтопродуктів біопаливом. Країни Європейського Союзу, США та Бразилія вже давно активно розвивають ринок рідкого біопалива, а саме біоетанолу.

Зараз в Україні є близько 13 виробників біоетанолу. Шість із них працюють досить успішно – Зарубінський та Гайсинський спиртзаводи, приватні заводи «Екоенергія» та «Фазор», а також Узинський і Гнідавський цукрові заводи. За минулий рік вони виробили 80 тис. т біоетанолу, який пішов на виробництво альтернативного палива.

Очікуваний попит на ринку України складе більше 300 тис. т біоетанолу при 5 % добавці в бензин. При збільшенні вмісту біоетанолу до 7 % попит очікується на рівні 450 тис. т разом з альтернативним паливом.

В умовах України найбільш ефективною сировиною для виробництва біоетанолу є меляса та кукурудза.

Серед існуючих способів дегідратації етилового спирту важливо визначитися з найбільш економічно та екологічно вигідним, бо сьогодні ресурсозбереження є важливою умовою вирішення соціальних і виробничих проблем розвитку суспільства.

Об'єкт дослідження – технологія спиртового виробництва.

Предмет дослідження – технологія дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах (молекулярних ситах).

Мета роботи – дослідити технологію дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах для встановлення оптимальних технологічних параметрів.

1 СУЧАСНІ СПОСОБИ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ

(аналітичний огляд)

1.1 Стан галузі та переваги виробництва біоетанолу

Виробництво біоетанолу - високоактанової кисневої добавки до бензинів розпочато в Україні з 1998 р. Даний напрям окреслений Законом України "Про альтернативні види рідкого та газового палива" та Указом Президента "Про невідкладні заходи щодо забезпечення України енергоносіями та їх раціональне використання в Україні", Постановою Кабінету Міністрів України щодо схвалення Програми державної підтримки розвитку нетрадиційних і відновлюваних джерел енергії.

Україна має досить непогані перспективи для виробництва та споживання біологічних видів палива. Біопаливо, особливо в сьогоdnішніх складних економічних умовах, має дуже велике значення у забезпеченні стійкого розвитку вітчизняного аграрного сектора. Вітчизняна індустрія біопалива пропонує нам біогаз, біоетанол і «зелену» електроенергію. Кожен із цих видів біологічного палива більш-менш розвинений. Однак, той величезний потенціал альтернативної енергетики, яким володіє Україна, не використовується повною мірою. Якщо порівнювати з країнами Євросоюзу, то наша країна ще тільки на шляху до повноцінного використання власних ресурсів.

Найближчим часом вітчизняний біопаливний ринок істотно зміниться. У минулому році почав діяти закон про виготовлення біопалива та його використання. Таке паливо має містити біокомпоненти. Крім того, у цьому році відсоток біоетанолу в бензині має відповідати 7%-й нормі.

За відмову додавати біокомпоненти в автомобільне паливо передбачені штрафи. У разі затвердження документу в Україні буде створено гарантований ринок збуту для 350 тис. т етанолу на рік.

Але фактично ринок альтернативного палива використовує етанол у різних видах безакцизних кисневмісних добавок – розчинник, сольвент, ОКСОР (оксигенат органічних рідин) тощо.

Очікуваний попит на ринку України складе більше 300 тис. т біоетанолу при 5% добавці в бензин. При збільшенні вмісту біоетанолу до 7% попит очікується на рівні 450 тис. т разом з альтернативним паливом.

В умовах України найбільш ефективною сировиною для виробництва біоетанолу є меляса та кукурудза.

У світі до 85% етанолу застосовується у технічних цілях, у тому числі 80% у якості біопалива, яке за своїми властивостями практично не поступається бензину. При цьому світовий ринок паливного біоетанолу щорічно зростає майже на 25%.

На даному етапі частка біоетанолу в автомобільному паливі у країнах ЄС та США становить 10%, в Бразилії – 24%, а в Україні – менше 1%. До

2020 року, згідно Директиви ЄС 2009/28/ЄС, норма вмісту біоетанолу в автомобільному пальному не повинна бути нижче 10%. [2]

Переваги використання біоетанолу зневодненого, денатурованого як складника автомобільного палива для транспортних засобів з бензиновими двигунами, яке відповідає вимогам EN 228:

- покращує експлуатаційні властивості двигуна внутрішнього згорання;
- відсутні домішки сірки;
- висока розчинність та сумісність з іншими видами, компонентами та функціональними присадками палива;
- висока економічна доцільність використання паливного етанолу у виробництві високооктанових автомобільних палив;
- гарантована фазова стабільність палива внаслідок найвищого рівня очищення та зневоднення етанолу з використанням молекулярних сит (фактична об'ємна частка води в паливному етанолі становить не більше 0,05 %)
- найефективніший компонент для підвищення октанового числа бензину;
- екологічно чистий компонент, який суттєво знижує викиди токсичних речовин;
- зменшує потребу використання у виробництві моторних палив ароматичних сполук та метилтретинного бутилового етеру.

Позитивна динаміка розвитку світового ринку біопалива визначається рядом причин, а саме:

- попит на біопаливо швидше зростає в тих країнах, в яких його використання стало одним із головних пріоритетів національної енергетичної політики;
- держава є головним ініціатором запуску та розвитку виробництва такого виду;
- держава здійснює строгий контроль стан даної галузі, як з боку пропозиції, так і з боку попиту.

До прикладу, процес державної підтримки розвитку виробництва біопалива на прикладі США та ЄС передбачає такі кроки:

1. Усвідомлення проблеми. Проблема глобальна – стрімке скорочення традиційних енергетичних ресурсів. Проблема поточна – здорожчання енергетичних ресурсів з усіма відповідними обставинами. Проблема екологічна – забруднення від видобутку, переробки та споживання традиційних енергоресурсів.

2. Визначення завдань державної політики у енергетичній сфері. Завдання поточне – зменшення споживання традиційних паливних ресурсів (або ж принаймні не збільшення). Завдання перспективне – перехід на альтернативну енергетику, яка, у силу обставин, у майбутньому перетвориться на традиційну.

3. Визначення можливостей та інструментів подолання проблеми. Можливості держави, як відомо, – фінансові, у вигляді допомоги, пільг, субвенцій відповідним суб'єктам, а також інвестицій у стратегічно важливі проекти; законодавчі; адміністративні та інші.

4. Концепція та її реалізація. Найважливіша частина вирішення проблеми. Чітке бачення переходу від теперішнього незадовільного стану до бажаного майбутнього, що супроводжується використанням наявних ресурсів, активізацією потенційних, розподілом ролей між суб'єктами, на яких покладено відповідальність за здійснення окремих завдань. Саме реалізація концепції дає результат. Без неї неможливо розраховувати на успіх у вирішенні складних питань, адже вона забезпечує системність та комплексність.

1.2 Виробництво біоетанолу

Виробництво біоетанолу потребує сировини, що містить крохмаль (зерно, картопля) або цукровмісну сировину (меляса та рідко цукрові буряки). Крохмальну сировину шляхом ферментативної обробки перетворюють на цукор. Цукор під впливом ферментів дріжджів перетворюється на етиловий спирт (C_2H_5OH) та діоксид вуглецю (CO_2) в результаті чого виходить зріла бражка (надалі бражка). Бражка може бути зернова, картопляна, бурякова, мелясна, а також змішана: мелясно-зерно-картопляна, мелясно-бурякова, буряково-картопляна, мелясно-цукрова і цукрово-зерно-картопляна.

Бражка – багатокомпонентна система, що складається з води (82...90 % мас.), сухих речовин (4...13 % мас.) і містить етиловий спирт із супутніми летючими домішками (5...9 % мас. або 6...14 % об.). У бражці завжди міститься певна кількість діоксиду вуглецю. Його вміст у відібраній безпосередньо з бродильного апарату бражки становить 1...1,5 г / $дм^3$. При подачі бражки в ректифікаційне відділення 35...45% діоксиду вуглецю втрачається.

Сухі речовини бражки представлені незбродженими цукрами, декстринами, клітковиною, амінокислотами та іншими азотистими речовинами, мінеральними солями. Сухі речовини значною мірою знаходяться в розчиненому вигляді, а частково у вигляді суспендованих твердих частинок (шкірка, дріжджові клітини і подібне). Сухі речовини бражки (дріжджова маса, дробина, клітковина, гіпс, фосфорнокислий кальцій, карамелі, меланоїдини) відкладаються на стінках апаратури, порушуючи її роботу.

У зерно-картопляної бражці міститься багато зважених часток, вона більш в'язка, ніж мелясна. Мінеральні солі і кислоти в бражці обумовлюють її кислу реакцію ($\text{pH} = 3,5 \dots 5,6$). Бурякова бражка і бражка, отримана з молодого картоплі, сильно піняться; іноді сильно піниться і мелясна бражка. При надлишку вапна в мелясі і підкисленні розсиропки сірчаною кислотою з бражки може виділятися рясний осад гіпсу.

Перегонка бражки коли спирт має концентрацію менш як 7,5%, небажана, тому що різко знижується продуктивність ректифікаційних установок, збільшується витрата пари, збільшується втрата спирту. Брага містить більше 70 супутніх спирту різних летких речовин (домішок). Вміст їх невеликий, зазвичай не більший 1,0% від кількості етилового спирту, але іноді досягає 1,5%, в основному за рахунок метанолу.

Всі леткі домішки за хімічною природою можна розділити на чотири групи: спирти (крім етилового), альдегіди, кислоти і складні ефіри. Крім того, виділяють групу азотистих речовин (аміак, аміни, амінокислоти), речовини, що містять сірку (сірководень, сірчистий ангідрид, сульфокислоти, меркаптани) і ін. Склад і вміст летких домішок залежить від якості сировини, прийнятих технологічних режимів її переробки. Домішки частково переходять із сировини, води, допоміжних матеріалів, частково утворюються в процесі приготування сусла, але більша частина їх утворюється в процесі бродіння.

Найбільше домішок (0,4...0,6% від кількості етилового спирту) припадає на частку спиртів, що складають основу сивушного масла. Вміст основних його компонентів: ізоамілові спирти 60...90%, ізобутиловий 8...27%, н-пропіловий 3...20% від їх загальної суми. Вони утворюються в процесі бродіння.

З альдегідів в неочищеному спирті найбільше оцтового. В дистилаті мелясної бражки альдегідів міститься близько 0,05% від кількості етилового спирту, що в 10...50 разів перевищує їх вміст в зерно-картопляному дистилаті. Кількість альдегідів зростає при посиленні аерації сусла в процесі дріжджегенерації. Альдегіди, в основному, утворюються в процесі бродіння. Крім оцтового альдегіду можуть бути пропіоновий, масляні, валеріанові і ін.

Складні ефіри в основному представлені оцтово-етиловим (до 350 мг / дм^3), мурашино-етиловим, оцтово-метиловим, ізомасляно-етиловим, оцтово-ізобутиловим, ізовалеріано-пропіловим, оцтово-ізоаміловим та ін. Летких кислот (оцтова, масляна, пропіонова, валеріанова і ін.) зазвичай не більше 0,1% від кількості спирту. З азотистих сполук можуть бути аміак, триметиламін, триетиламін, етаноламін; з сірковмісних – сірководень, сірчистий ангідрид, етилмеркаптан і етілсернистий альдегід. Ці сірчисті сполуки присутні в мелясній бражці і бражці з іншої сировини, якщо вона дефектна.

Зі складних ефірів спирт-сирець найбільше містить оцтово-етилового ефіру – 200...400 мг / дм^3 спирту; на частку інших більш ніж 20 ефірів припадає лише 100...200 мг / дм^3 . Серед цієї численної групи переважають етилові ефіри пропіонової, масляної, ізовалеріанової, капронової кислот, а також ізоамілацетат, ізобутілацетат і ізоамілізовалеріат. Ректифікований спирт.

Виділяють спирт із бражки простою перегонкою і за допомогою перегонки в ректифікаційних бражних колонах. У першому випадку процес здійснюється в апаратах періодичної дії, в іншому – безперервної. В обох випадках з бражки при кипінні виділяється спирт разом з супутніми летючими домішками і виходить бражний дистилят (слабоградусний спирт-сирець), який (в залежності від концентрації спирту в бражці) містить 30...50% спирту, супутні домішки і воду.

Щоб із бражного дистиляту або спирту-сирцю виділився та очистився від супутніх домішок етиловий спирт, необхідна ректифікація – багаторазова перегонка. Процеси перегонки і ректифікація ґрунтуються на відмінності летючості (температури кипіння) речовин, що їх треба розділити. Всі супутні спирту речовини по летючості поділяються на головні (більш леткі, ніж етиловий спирт), хвостові (менш леткі, ніж спирт), проміжні і кінцеві (летючість яких в різних умовах може бути більше або менше летючості етилового спирту).

У процесі виділення і очищення спирту виходять побічні продукти: барда, лютерна вода, головна фракція, сивушні масла і сивушний спирт. З бардою і лютерною водою виводиться нелетка частина бражки; супутні спирту летючі домішки виводяться з головною фракцією, з сивушним маслом і сивушним спиртом. Звільнена від спирту, частини води і супутніх летючих домішок бражка – барда, містить всі сухі речовини бражки і решту води. Якість барди повністю визначається якістю вихідної бражки, тому ніяких певних умов щодо її складу не існує, за винятком того, що там має бути етиловий спирт з максимально допустимим вмістом – не вище 0,015% об. (0,012% мас. або 0,0047% мол.).

У барді залишаються сухі речовини бражки і нелеткі продукти спиртового бродіння: гліцерин, пірвіноградна кислота і ін. Вміст сухих речовин в барді коливається в межах 4...12%. Зернова барда в натуральному вигляді є цінним кормовим продуктом. Її зневоджують і сушать та використовують як добавку до комбікорму. Мелясна барда містить значну кількість мінеральних сполук (28...32% від загальної маси сухих речовин). Нині її згущують і використовують як добриво, мелясна барда може бути пластифікатором у виробництві бетонів, і використовуватися у кормових цілях після часткового знесолення. Вихід барди залежить від вмісту спирту в бражці і дорівнює 8...12 кратному об'єму спирту.

Лютерна вода є залишком після очищення спирту-сирцю. З нею відводяться важколетючі домішки спирту: кислоти, деякі ефіри, альдегіди,

спирти та інші леткі домішки з високою температурою кипіння і, в основному, вода. Лютерна вода має кислу реакцію, агресивна по відношенню до вуглецевих сталей. Лютерну воду використовують для приготування зернових замісів, мелясних розсиропок, промивання сивушного масла. Вихід лютерної води визначається умовами очищення спирту-сирцю. Легколетючі домішки в процесі очищення спирту виділяються з головним фракцією. Головна фракція (ГФ) являє собою суміш етилового спирту та головних домішок.

Спирти в сивушній олії знаходяться приблизно в такому співвідношенні: ізоамілового – 40...75%, ізобутилового – 18...22%, пропілового – 10...15%. Склад і вихід сивушного масла не постійний і змінюється в залежності від виду та якості сировини, раси застосовуваних дріжджів, технологічних умов зброджування і очищення спирту. Вихід його зазвичай становить 0,25...0,4% мас. від виходу спирту. Сивушне масло є цінним продуктом. Його зазвичай піддають розгонці на складові компоненти, які використовуються в органічному синтезі для виготовлення медичних препаратів і запахних речовин, розчинників, екстрагентів, флотореагентів. Сивушний спирт являє собою безбарвну рідину з концентрацією етанолу (по спиртоміру) 75...85% об. з запахом грушевої есенції, обумовленим присутністю в ньому оцтово-ізоамілового ефіру. У його складі міститься води 25...30% об., етанолу 45...60% об., спиртів (C3 ... C5) – 5...20% об. (в основному пропанол і ізобутанол), ефірів 0,3...0,8% об. Невелика кількість летючих азотистих речовин, альдегідів і кислот. Відбирають сивушний спирт при необхідності в кількості 0,5...1,5% від загальної кількості спирту і використовують для технічних цілей, наприклад для приготування денатурованого спирту, або піддають розгонці – беруть сивушне масло і з його компонентів виділяють ректифікований спирт.

Технологія здійснюється у відповідності до наступної нормативно-технічної документації:

- ТР 00032744-1116-2003 «Технологічний регламент перегонки бражки з вуглеводмісної сировини та концентрування спирту на енерго- та ресурсозберігаючих брагоректифікаційних установках»;
- ДСТУ 7166:2010 «Біоетанол. Технічні умови»;
- ТУ У 15.9-30219014-010:2007 «Біоетанол. Технічні умови»;
- ДСТУ 7940:2015 «Масло сивушне. Технічні умови».

Біоетанол для внутрішнього ринку повинен відповідати вимогам, викладеним у чинних нормативних документах ДСТУ 7166:2010 та ТУ У 15.9-30219014-010:2007, затвердженим в установленому порядку.

Вимоги до якості біоетанолу наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Фізико-хімічні показники біоетанолу за ДСТУ 7166:2010 та ТУ У 15.9-30219014-010:2007

№ з.п.	Назва показника	Характеристика і норма			
		ДСТУ 7166:2010		ТУ У 15.9-30219014-010:2007	
		марка А	марка Б	марка А	марка Б
1	2	3	4	5	6
1	Зовнішній вигляд та колір	Прозора безбарвна рідина, або світло-жовтої забарви		Прозора безбарвна рідина, або світло-жовтої забарви	
2	Густина за температури (20 ±0,1) °С, кг/м ³	Від 787 до 792		Не більше 791	
3	Об’ємна частка води, %, не більше	0,2		0,2	
4	Масова концентрація сухого залишку, мг/дм ³ , не більше	100		50	
5	Об’ємна частка спирту етилового (органічних кисневмісних сполук), %, не менше	97,8	98,3	99,3	99,8
6	Об’ємна частка метанолу, %, не більше	1,0		1,0	
7	Об’ємна частка циклогексану, %, не більше	0,5	–	0,05...0,5	–
8	Масова частка кислот у перерахунку на оцтову кислоту, %, не більше	0,007		Не більше, мг/дм ³ 20	
9	Масова концентрація вищих спиртів C ₃ -C ₅ , г/дм ³ , не більше	12,0		12,0	
10	Об’ємна частка бензину (вуглеводнів), %	Від 1,0 до 1,5		1,0	
11	Масова частка сірки, мг/кг, не більше	10,0		10,0	
12	Масова концентрація фосфору, мг/дм ³ , не більше	0,5		0,5	
13	Масова частка міді, мг/кг, не більше	0,1		0,1	
14	Масова концентрація неорганічних хлоридів, мг/дм ³ , не більше	20,0		20,0	
Примітка: У разі постачання продукції на експорт – норму показника 10 обумовлюють у контракті (згідно Закону України № 318-IX). [3]					

За органолептичними та фізико-хімічними показниками масло сивушне відповідає вимогам СОУ 24.1-00032744-001:2004, наведеним в табл. 1.2 і 1.3.

Таблиця 1.2 – Органолептичні показники масла сивушного

№ з/п	Назва показника	Характеристика
1.	Зовнішній вигляд	Прозора рідина без механічних включень, при збовтуванні не мутніє
2.	Колір (забарвлення)	Від світло-жовтого до світло-коричневого

Таблиця 1.3 – Фізико-хімічні показники масла сивушного

Назва показника	Норма
1. Густина за температури 20 °С, не більше, г/см ³	0,837
2. Показник заломлення, n_D^{20} , не менше	1,395
3. Температурна границя перегонки, за тиску 101,325 кПа (760 мм рт.ст.), в момент, коли об'єм відгону від вихідного об'єму сивушного масла становить 50%, не менше °С	120 [4]

1.3 Методи дегідратації етилового спирту

Етиловий спирт, на відміну від метилового, утворює з водою азеотроп.

Неможливість потрапляння води до двигуна внутрішнього згорання призводить до необхідності дегідратації (зневоднення) біоетанолу.

Дегідратація – відщеплення води від молекул хімічних сполук (мінералів), зазвичай, під впливом тепла.

Існують наступні методи дегідратації спирту:

- Метод твердих та рідких водопоглинаючих засобів (негашене вапно, хлористий кальцій, оцтовокислі солі калію, натрію, гліцеринові розчини солей та гіпс);
- Метод азеотропної ректифікації;
- Метод адсорбції на молекулярних ситах;
- Фільтрація на напівпроникних керамічних мембранах.

Останні два з перерахованих способів є найбільш прогресивними і економічними, робота яких заснована на використанні цеолітів.

Цеоліт (від грец. *Seo lit* - киплячі камені) - алюмосилікати, які в своєму складі мають оксиди лужних і лужноземельних металів, відрізняються чіткою регулярною структурою пір, які в природних температурних умовах заповнені молекулами води. Якщо з часу цеолітів видалити воду, то їх можна знову заповнювати водою або іншою рідиною. Оборотно́сть процесу гідратації і дегідратації цеолітів і обумовлює їх використання в процесах висушування, очищення і розділення рідин. Цеоліти вбирають речовини в свої адсорбційні пори. Але не всі речовини можуть проникнути і залишитися там. Це пояснюється тим, що адсорбційні пори пов'язані між собою порами певного розміру. Проникнути через пори можуть тільки ті молекули, критичний діаметр яких менше діаметра пори.

Промислове застосування найкращим чином знайшли синтетичні цеоліти марки NaA, адсорбуючі більшість промислових газів, критичний розмір молекул яких становить менше 0,4 нм (в тому числі і водяна пара).[5]

1.3.1 Метод азеотропної ректифікації

У країнах СНД і на багатьох старих заводах за кордоном дегідратація спирту, абсолютування спирту відбувається з використанням властивостей потрібних нероздільно-киплячих (азеотропних) сумішей. Така суміш утворюється при додаванні до спирту з концентрацією 95...96,5% об. третього компонента, наприклад, бензолу, циклогексану, трихлоретану або інших речовин, що утворюють зі спиртом і водою азеотропні суміші.

У більшості випадків в даний час в якості третього (водовіднімаючого) компонента використовується вуглеводень циклогексан (C_6H_{12}) - прозора, безбарвна легколетка рідина з температурою кипіння 80,8 °С, температурою плавлення 6,6 °С, густиною 0,778 кг / дм³, яка практично не розчиняється у воді та необмежено розчиняється в ефірі, ацетоні, бензолі, спирті.

Пари циклогексану з повітрям утворюють вибухо-небезпечну суміш. Температура спалаху 18 ° С, температура займання 260 °С. Концентраційні межі займання 1,2...10,6% об. Циклогексан токсичний, гранично допустима концентрація (ГДК) парів в повітрі в зоні виробничих приміщень 80 мг/м³, але він менш токсичний ніж бензол, в силу чого витісняє останній в технології абсолютування спирту.

Сутність процесу і обладнання для зневоднення спирту полягає в наступному. В ректифікаційну колону вводиться живлення з концентрацією спирту 95...96,5% об. і додається певна кількість циклогексану.

В процесі ректифікації в колоні утворюється азеотропна суміш, яка поводить себе як легколетний компонент (ЛЛК) і виходить з колони у вигляді верхнього продукту в пароподібному стані. Вниз по колоні стікає зневоднений етиловий спирт, як важколетний компонент (ВЛК); вся вода, що надійшла в колону зі спиртом, виводиться з азеотропною сумішшю.

Пари азеотропної суміші при конденсації створюють гетерогенну (неоднорідну) рідку суміш, яка розшаровується, утворюючи верхній (легкий) шар, що містить 93...94% мас. циклогексану, 6...7% мас. етанолу і незначну кількість води; і нижній (важкий) шар, який містить 69...71% мас. етанолу, 21...23% мас. води і 6...8% мас. циклогексану.

Водно-спиртова суміш, як правило, подається на тарілку зневоднюючої (дегідратаційної) колони. В колону на верхню тарілку подається розрахована кількість циклогексану. При підведенні в колону теплоти суміш етанолу, води і циклогексану розділяється на азеотропну суміш і зневоднений етиловий спирт. Останній виводиться з куба колони, охолоджується в теплообміннику і направляється в збірник абсолютowanego спирту.

Пари азеотропної суміші конденсуються в дефлегматорі зневоднюючої колони і конденсаторі. Конденсат в декантаторі розшаровується. Верхній шар, який в основному містить циклогексан, надходить на зрошення зневоднюючої колони (флегма). Нижній шар з декантатора, пройшовши холодильник, направляється в декантатор другого ступеня, звідки збагачений циклогексаном верхній шар надходить в зневоднюючу колону, а нижній (водно-спиртовий) надходить через підігрівач на тарілку живлення регенераційної колони.

Обладнання для виробництва біоетанолу, його зневоднення азеотропної ректифікацією влаштовано так, що в регенераційній колоні спирт з деякою кількістю циклогексану концентрується і направляється частково на тарілку живлення зневоднюючої колони, а частково на зрошення регенераційної колони. Регенераційна колона оснащена дефлегматором і конденсатором; обігрів її може здійснюватися як відкритим, так і закритим паром, живлення колони підігрівається в теплообміннику. При необхідності з регенераційної колони відбирають сивушних фракцію.

Зневоднююча і регенераційна колони мають 60...70 багатоконтактних тарілок. У зневоднюючій колоні постійно циркулює певна кількість циклогексану, який здійснює функцію переносу води з колони в декантатор.

Регенераційна колона, як за своїм устроєм, так і по режиму роботи, практично не відрізняється від спиртової колони будь-якої ректифікаційної установки. Для живлення подається водно-спиртова рідина з концентрацією спирту 75...80% об. і концентрується до міцності 95...96% об. Робоче флегмове число приймається в межах $R = 4...5$. Витрата пари на регенераційні колону приймається в межах 6...8 кг на декалітр умовного спирту, введенного в установку. Завантаження колони спиртом ведуть по температурі на тарілці живлення.

Зневоднююча колона працює з флегмовим числом $R = 4...5$; питома витрата пари 13...14 кг на декалітр умовного спирту, введенного в колону.

Завантаження колони спиртом ведуть по концентрації зневодненого спирту; при зниженні концентрації зменшують подачу спирту в колону.

Завантаження колони циклогексаном ведуть по температурі на 15...16-ій тарілці рахуючи знизу колони; із зниженням температури зменшують завантаження колони циклогексаном, з підвищенням - збільшують. Також фіксується температура в зоні введення живлення і над верхньою тарілкою. Температура над тарілкою живлення і над верхньою тарілкою в значній мірі залежить від накопичення в колоні супутніх летючих домішок, особливо при отриманні етанолу паливного призначення.

На абсолютування спирту витрачається 18,5...20 кг/декалітр гріючої пари, охолоджуючої води 0,32...0,33 м³ / декалітр і циклогексану 0,01...0,03 кг / декалітр.

При отриманні зневодненого етанолу безпосередньо із бражки установку азеотропної ректифікації пов'язують із сирцевою або брагоректифікаційною установкою в єдину технологічну лінію. Сирцева або брагоректифікаційна установка в даному випадку забезпечує отримання концентрованого спирту, який без охолодження відразу ж вводять в дегідратаційну колону.

При живленні дегідратаційної установки концентрованим спиртом-сирцем або технічним спиртом виходить технічний абсолютований спирт (біоетанол); в його склад переходять практично всі домішки, які містяться в спирті-сирці. Кількість їх навіть може трохи збільшитися. Такий спирт в основному використовується як компонент моторного палива або розчинник.

У порівнянні з сорбційними або мембранними установками витрата пари на виробництво біоетанолу азеотропною ректифікацією значно вище - до 20 кг/декалітр умовного спирту. Крім того, потрібно постійне підживлення установки циклогексаном, який втрачається через спиртовловлювачі та із зневодненим продуктом. З цих причин нові підприємства по виробництву зневодненого спирту обладнуються сорбційними установками.

Зневоднення етанолу відбувається в дегідратаційній колоні (рис. 1.1), в якій утворюється потрібна азеотропна суміш, що містить більшу кількість води, ніж вихідний спирт. Дегідратований-абсолютований спирт відводиться знизу дегідратаційної колони. Дегідратаційна колона має 60 - 65 контактних тарілок, у тому числі 10 - 12 в концентраційній частині.

Пари азеотропної суміші конденсуються у дефлегматорі 4 дегідратаційної колони й конденсаторі 5. Конденсат у декантаторі 3 розшаровується. Верхній шар, що містить в основному циклогексан, повертається у вигляді флегми в дегідратаційну колону. Нижній шар, що містить в основному етанол, воду і 6 - 8 мас. % циклогексану, через підігрівач 6 подається в спиртову колону 2. У спиртовій колоні спирт

концентрується і разом із залишками циклогексану повертається на тарілку живлення колони 1, а вода відводиться з нижньої частини спиртової колони. Спиртова колона також має 60...65 багатоковпачкових тарілок, у тому числі 40...43 – в концентраційній частині.

В установці постійно циркулює певна кількість циклогексану, що виконує функцію переносника води з дегідратаційної колони в декантатор.

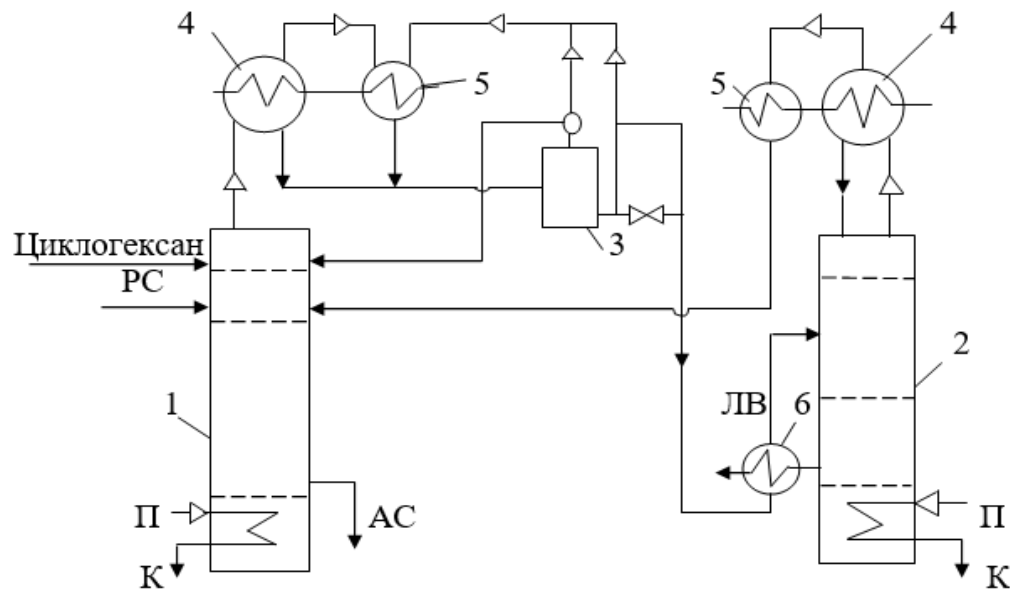


Рис. 1.1 Схема установки для отримання абсолютного спирту (АС):

1 – дегідратаційна колона; 2 – спиртова колона; 3 – декантатор;
4 – дефлегматор; 5 – конденсатор; 6 – підігрівач.

Для отримання 1 дал абсолютного спирту витрачається 18...20 кг гріючої пари, біля $0,25 \text{ м}^3$ холодної води, $0,01...0,03 \text{ кг}$ циклогексану. Втрати циклогексану з несконденсованими газами компенсуються його періодичним додаванням у дегідратаційну колону. Втрати спирту при його абсолютуванні не перевищують 1 % від вихідного спирту.

На рисунку 1.2 наведена енергозберігаюча схема установки азеотропної ректифікації французької фірми "INTERIS". Витрата пари при використанні цієї схеми складає 10 кг/дал абсолютного спирту. [6]

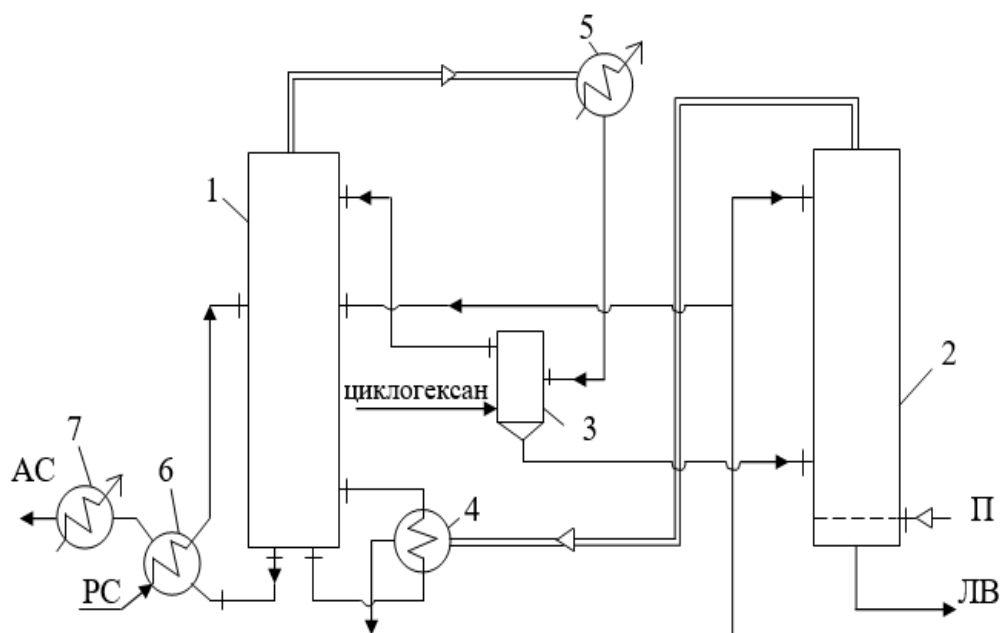


Рис. 1.2 Схема установки азеотропної ректифікації “INTERIS”:
 1 – дегідратаційна колона; 2 – спиртова колона; 3 – декантатор;
 4 – кип’ятильник; 5 – дефлегматор; 6 – підігрівач; 7 – холодильник.

1.3.2 Дегідратація методом адсорбції на молекулярних ситах

Установка зневоднення етанолу, заснована на використанні молекулярних сит, складається з двох адсорберів, які функціонують періодично. Один з адсорберов знаходиться в фазі адсорбції - зневоднення, а інший - в фазі десорбції (регенерації). Як адсорбенти використовуються молекулярні сита (цеоліти) - кульки алюмосилікатів.

На ділянку дегідратації подають водно-спиртову рідину (міцний спирт-сирець) з вмістом етанолу 93...95% об. або водно-спиртовий пар, конденсат якого має таку ж міцність. Обладнання для виробництва біоетанолу встановлюють таким чином, що спирт-сирець надходить на верхню тарілку регенераційної колони, яка працює під підвищеним тиском (зазвичай близько 0,2 МПа). Колона обігрівается закритим паром, з куба відводиться вода.

Сухий насичений водно-спиртовий пар з верхньої частини колони надходить в пароперегрівач, в якому температура пару підвищується до 85... 95 °С. Перегрітий пар надходить у верхню частину адсорбера, заповненого гранулами штучного цеоліту, зазвичай діаметром 2,5...5 мм.

Проходячи через шар гранул, водно-спиртовий пар віддає воду, яка сорбується в порах гранул, а дегідратований пар виходить в нижній частині адсорбера і направляється в конденсатор. З конденсатора колони отримують зневоднений біоетанол, який обліковується і передається в ємність, розраховану на добовий обсяг виробництва, а з неї - на склад.

Після насичення адсорбенту водою, потік перегрітої пари перемикають на другий адсорбер, де процес дегідратації протікає

аналогічним чином. Перший адсорбер в цей час ставиться на регенерацію - відновлення здатності адсорбенту забирати воду.

Цей процес проводять шляхом пропускання через нього знизу вгору частини (приблизно 25 ... 30%) зневодненого пара, що виходить з іншого адсорбера. Зневоднений пар витісняє воду з адсорбенту і разом з її парами виходить з верхньої частини адсорбера, що знаходиться в режимі регенерації. Водноспиртовий пар, який залишає цей адсорбер, направляється в конденсатор. Конденсат (регенерат), що має міцність близько 70% об., подається в регенераційні колону. Вода, що отримана з парів спирту-сирцю, виводиться з кубової частини регенераційної колони.

Якщо в режимі сорбції адсорбер знаходиться під підвищеним тиском, то в режимі регенерації - під вакуумом. Перемикання адсорберів з режиму на режим проводиться кожні 2 ... 15 хвилин системою клапанів, що керуються за заданою програмою, яка становить ноу-хау авторів технології.

Такий процес має назву Pressure Swing Adsorption (PSA). Вода адсорбується на поверхні мікропор молекулярного сита, так званого через здатність «відсівати» молекули певного розміру. Цим ситом є штучний цеоліт - лужний алюмосилікат в натрієвої формі.

Структура цеоліту А-типу: він має пори діаметром близько 0,3 нм. У порах такого розміру затримується молекула води (0,28 нм), але не поміщається молекула етанолу (0,44 нм). Устаткування для виробництва біоетанолу розраховується під конкретну потужність підприємства.

Найбільш відомим виробником штучних цеолітів для цього процесу є швейцарська фірма «Zeochem AG», адсорбент якої ZEOCHEM® Z3-03 розроблений саме для дегідратації етанолу і метанолу, інших полярних газів і рідин. Він може регенеруватися зниженням парціального тиску адсорбтива або підвищенням температури адсорбенту до 200 ... 230 ° С.

На рис. 1.3 наведена схема дегідратації етилового спирту на молекулярних ситах французької фірми «INTERIS».

Спирт концентрацією не менше 92 об.% подається на верхню тарілку ректифікаційної колони, яка працює при надлишковому тиску 0,2 МПа. Водно-спиртова пара, що виходить з колони 1, перегрівається у пароперегрівачі 2 і потрапляє в адсорбер 3. Вода адсорбується молекулярними ситами, а спиртова пара з концентрацією 99,8 % виходить знизу адсорбера 3. Частина пари перегрівається у випаровувачі 7, після чого йде на регенерацію молекулярних сит, які знаходяться в адсорбері 4, друга частина спиртової пари після конденсації у конденсаторі дегідратованого спирту 5 через рекуперативний теплообмінник 6 виводиться з установки.

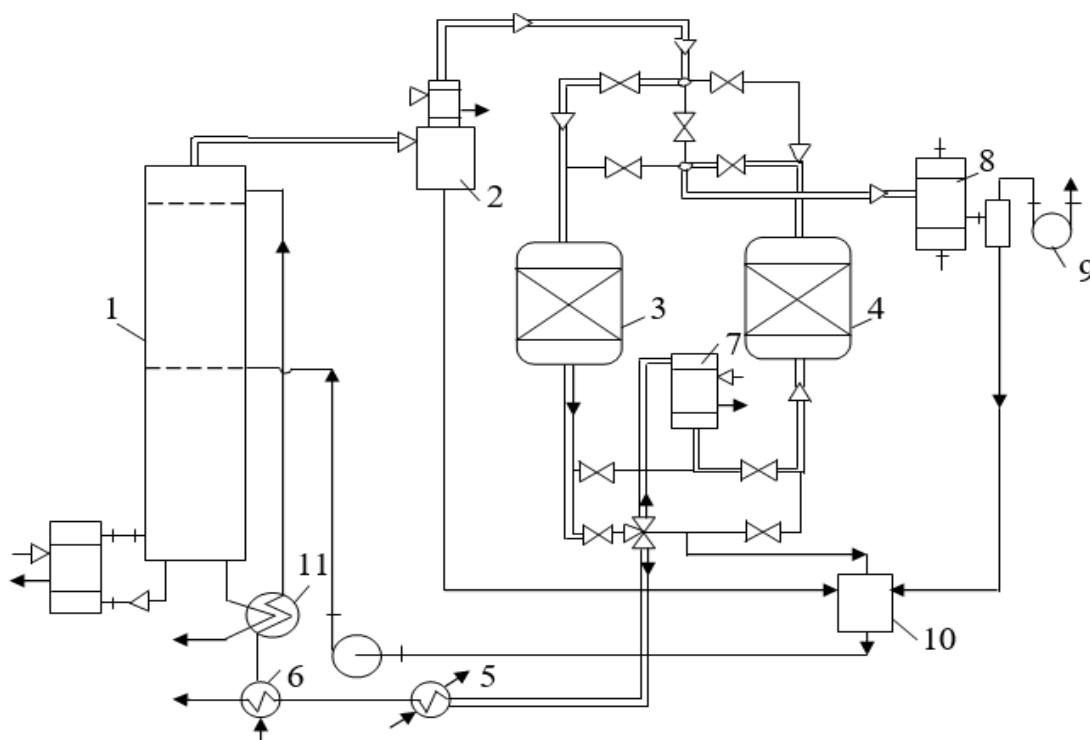


Рис. 1.3. Установка дегідратації етанолу французької фірми “INTERIS”:

1 – ректифікаційна колона; 2 – пароперегрівач; 3, 4 – адсорбери; 5 – конденсатор;

6, 11 – рекуперативний теплообмінник; 7 – випарник; 8 – конденсатор;

9 – вакуум-насос; 10 – збірник десорбційної водно-спиртової суміші.

Коли адсорбер 3 знаходиться в циклі адсорбції, адсорбер 4 знаходиться в циклі десорбції. Цикли адсорбції – десорбції змінюються кожні 3 - 4 хв.

Десорбція здійснюється під вакуумом, який утворює вакуум-насос 9.

Пара, що виходить з адсорбера під час його регенерації, – це суміш води, яка десорбована з молекулярних сит. Ця водно-спиртова пара конденсується в конденсаторі 8 і через збірник 10 повертається в ректифікаційну колону для концентрування. [7]

1.3.3 Фільтрація на напівпроникних керамічних мембранах

Цей метод заснований на різній проникності полімерних або керамічних мембран для парів води і етанолу.

Обладнання для виробництва біоетанолу методом мембранного зневоднення складається із випарника водно-спиртового розчину і паросепаратора, пароперегрівача та ряду фільтрів, кожен з яких представляє собою пакет мембран, кінці яких закріплені в сталевих трубних решітках.

Мембрана являє собою інертну пористу керамічну трубку, на внутрішню поверхню якої нанесений шар штучного цеоліту (типу NaA) з діаметром пор 0,4 нм, через які проникають тільки молекули води. Розташування шару на внутрішній поверхні трубки оберігає його від пошкоджень при монтажі мембран в пакет.

Конструкція цього мембранного фільтра аналогічна конструкції одноходового кожухотрубного теплообмінника. У трубному просторі під тиском (0,6 МПа) рухається водно-спиртовий пар, а міжтрубний простір перебуває під вакуумом. Проходячи послідовно через ряд таких фільтрів, водно-спиртової пар звільняється від парів води аж до необхідної залишкової їх концентрації. Дегідратований спиртової пар і пари води конденсуються в теплообмінниках. Конденсат водяної пари, що містить невелику кількість етанолу (2 ... 5%) повертається на регенерацію.

У порівнянні з процесом PSA мембранна дегідратація має ряд переваг. По-перше, це невелика кількість регенерату - 4 ... 6% до обсягу одержаного біоетанолу (в PSA-процесі близько 25%). По-друге - в декілька раз меншу витрату пари за рахунок меншої його потреби на регенерацію етанолу.

Недолік установок мембранної дегідратації - приблизно вдвічі більша вартість устаткування (в тому числі мембран) в порівнянні з PSA-процесом. Необхідний також холодильний агрегат для отримання води з низькою температурою (5 °C), що використовується для конденсації регенерату, і більш високий потенціал грюючої пари.

Виробництво біоетанолу мембранними установками має ще один суттєвий недолік - підвищені вимоги до чистоти водно-етанольних парів; присутність вищих спиртів, альдегідів та інших супутніх домішок допустимо тільки в обмеженій кількості.

Перші практичні успіхи при розділенні низькомолекулярних сумішей випаровуванням через мембрану були отримані на початку 80-х років ХХ сторіччя в зв'язку з випуском німецькою фірмою GFT (Gesellschaft für Trenntechnik) композиційних мембран з селективним шаром з полівінілового спирту на пористій підкладці з поліакрилонітрату.

Такі мембрани високоселективні, стабільні і забезпечують значні потоки в широкому спектрі розподільчих процесів. Ряд інженерних фірм Західної Європи: Lurgi, Membrane Technology and Separex, Міцуї (Японія), НВО «Полімерсинтез» (м. Володимир РФ) розпочали виробництво промислових установок на базі високоселективних GFT-мембран.

На рис. 1.4 наведена схема установки для виробництва дегідратованого спирту безпосередньо зі спиртової бражки, яка об'єднує процес ректифікації та первапорації. Спочатку етанол концентрується до 80 % у ректифікаційній колоні, а подальше видалення води здійснюється за допомогою мембранно-випарувальної системи.

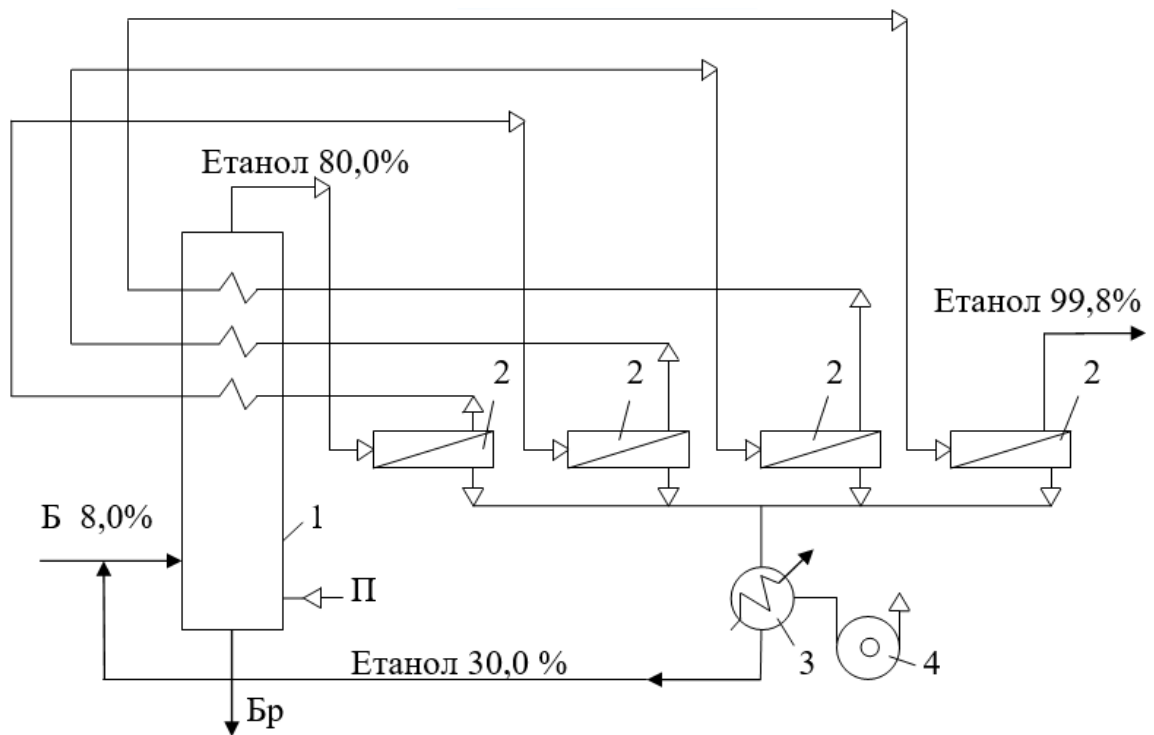


Рис. 1.4 Схема установки для виробництва дегідратованого спирту з бражки при об'єднанні процесу ректифікації та первапорації:

1 – ректифікаційна колона; 2 – мембранний модуль;
3 – конденсатор; 4 – вакуум-насос.

Тепло, що виділяється у дефлегматорі колони 1, використовується для проведення випаровування через мембрану. Пермеат, що містить невелику кількість етанолу, конденсується і повертається до ректифікаційної колони.

На рис. 1.5 наведена аналогічна схема для переробки етанолу-сирцю. Пермеат надходить до ректифікаційної колони, тепло якої утилізується для підігріву суміші при випаровуванні через мембрану.

Втрати етанолу близькі до нуля та немає забруднення навколишнього середовища.

При дегідратації 2000 кг/год 94 % -го етанолу до концентрації 99,85 % з використанням 12 мембранно-випаровувальних модулів загальною площею 600 м², капітальні витрати складають 72 %, а експлуатаційні – 60 % від аналогічних показників при використанні азеотропної ректифікації.

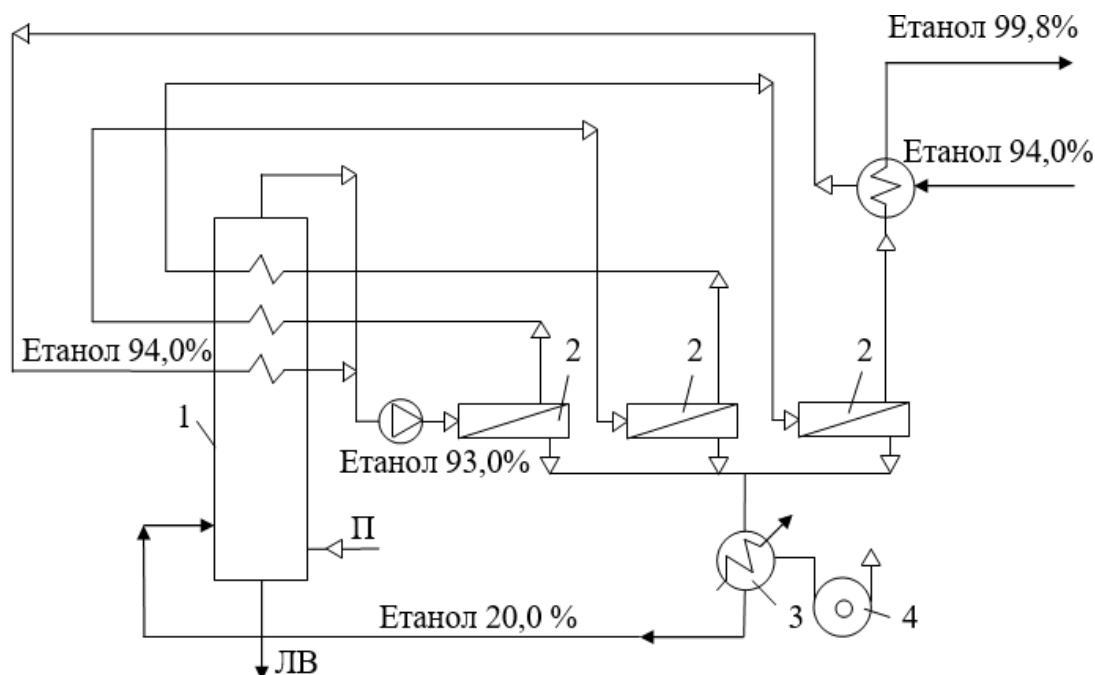


Рис. 1.5. Схема установки дегідратації етанолу-сирцю при об'єднанні процесу ректифікації та первапорації: 1 – ректифікаційна колона; 2 – мембранні модулі; 3 – конденсатор; 4 – вакуум-насос.

Десятикратна порівняно з первапорацією потреба в парі на азеотропну ректифікацію пояснюється високими флегмовими числами та необхідністю випаровування руйнуючої азеотропної добавки – циклогексану. Хоча витрати добавки (циклогексану) складають лише 10 % від загальних витрат на азеотропну ректифікацію, його розсіювання може викликати додаткові витрати в майбутньому на охорону навколишнього середовища.

Крім економічності мембранно-випаровувальним системам притаманні унікальні технічні переваги: безреагентність, при цьому знижується екологічна безпека виробництва; висока ефективність при низькому вмісті води у сумішах; добра керованість, оскільки мембрани працюють тривалий час без регенерації у широких температурних і концентраційних діапазонах; невелика чутливість процесу до змін витрати вихідної суміші, простий контроль за якістю отриманого продукту. При цьому продукт не містить домішок ароматичних сполук; нескладні пуск та зупинка процесу; мембранні модулі не потребують великих виробничих приміщень на відміну від високих ректифікаційних колон, що застосовуються у традиційній технології. До переваг первапорації слід віднести легкість зміни потужності. У випадку необхідності можливо підключити паралельно будь-яку додаткову кількість мембранных секцій.

Первапораційні установки відрізняються типами мембранных модулів. Найбільш розповсюдженими є апарати зі спіральними, плоскокамерними, трубчастими та порожньо-волокнистими мембранными модулями.

Кожен тип мембранного модуля характеризується щільністю розташування в апараті (м^3 мембрани/ м^3 апарата), матеріалом дренажу, розмірами напірного каналу, наявністю і типом турбулізатора.

Установки випаровування через мембрану класифікуються за призначенням, режимом роботи, організацією потоку вихідної суміші.

За організацією потоку суміші, що розділяється розрізняють секційні і несекційні установки. У секційних установках всі апарати компонуються по секціях, у кожній з яких апарати з'єднані паралельно, але самі секції з'єднані послідовно. (рис. 1.6).

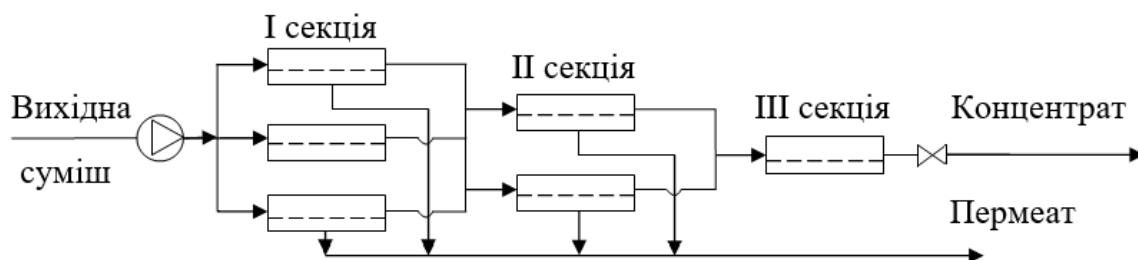


Рис. 1.6 Схема трисекційної мембранної установки

У циркуляційній схемі необхідна швидкість потоку досягається за рахунок циркуляційного насосу, встановленого на обвідній лінії. Умовно така схема ближча до апаратів ідеального змішування (рис. 1.7).

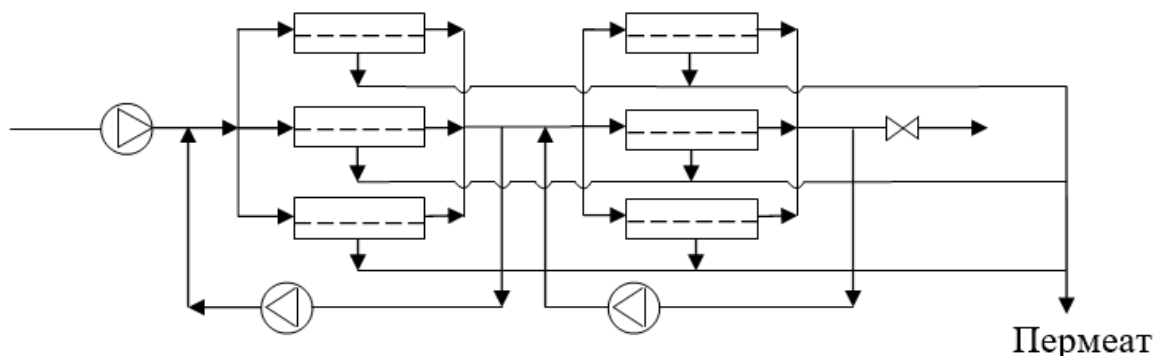


Рис. 1.7 Багатосекційна циркуляційна схема

Піонером у впровадженні технології дегідратації етанолу первапорацією в Україні є компанія ГК «Техінсервіс». На рис. 1.8 наведена апаратурно-технологічна схема установки дегідратації етилового спирту первапорацією, запропонована вищезгаданою компанією.

Технологічний процес первапорації здійснюється наступним чином.

Спирт етиловий-сирець за допомогою насосів подається на станцію зневоднення, проходить через прилад оперативного обліку, який фіксує температуру і об'єм безводного спирту.

Далі вихідний продукт надходить в збірник вихідного продукту 1, який забезпечує запас продукту на 30 хв. роботи. Насосом спирт подається на дегідратацію.

Попередня підготовка сировини перед процесом випаровування здійснюється на двох теплообмінниках: в першому (поз. 4) - вихідний продукт підігрівається до температури 125 °С за рахунок теплоти конденсації основного продукту; в другому теплообміннику (поз. 16) - вихідний продукт догрівається до температури 135 °С за рахунок теплоти конденсату, відведеного з випарного апарату 2 та пароперегрівача 3.

У випаровувачі 2 вихідний продукт під дією гріючої пари переходить у пароподібний стан. Конденсат пари, що утворився в результаті теплообмінного процесу, самопливом відводиться у збірник конденсату 17, звідки мембранним насосом подається на теплообмінник 16 для догрівання вихідного продукту. Спиртова пара, що утворилася в випаровувачі 2 потрапляє в пароперегрівач 3, який працює як термосепаратор і перегріває спиртову пару на 5 °С.

Далі спиртова пара потрапляє на мембранний фільтр 6. Фільтр виключає можливість потрапляння шкідливих домішок і компонентів на мембранні модулі, що може негативно впливати на їх роботу.

Перегріта спиртова пара надходить в мембранні модулі 7, на яких відбувається розділення компонентів парової суміші. За рахунок різниці тисків (на вході в модуль надлишковий тиск складає 5,5 бар; на виході розрідження – 0,95 бар) відбувається розділення суміші на молекулярному рівні. Необхідну різницю тисків створюють за допомогою вакуумного гвинтового агрегату сухого ходу 11 та випарного апарату 2. Спиртова пара, звільнена від молекул води, направляється в теплообмінник 8, де конденсується.

Спиртовий конденсат проходить теплообмінник 4 і охолоджується до температури 23-25 °С за рахунок віддачі тепла вихідному продукту.

Остаточне охолодження основного продукту до температури 20 °С відбувається в холодильнику 19 холодоагентом із системи оборотного контуру холодильної машини 9.

Водяна пара (пермеат) після мембранних модулів з домішками спирту 5-10 об.% потрапляє на конденсатори 8. Конденсат водяної пари з домішками етанолу за допомогою насосу 15 подається в збірник пармеату 12.

Несконденсовані водяні пари з домішками спирту потрапляють на вакуумний агрегат 11. Конденсат самопливом стікає у збірник пармеату 12, звідки подається насосом на бражну колону.

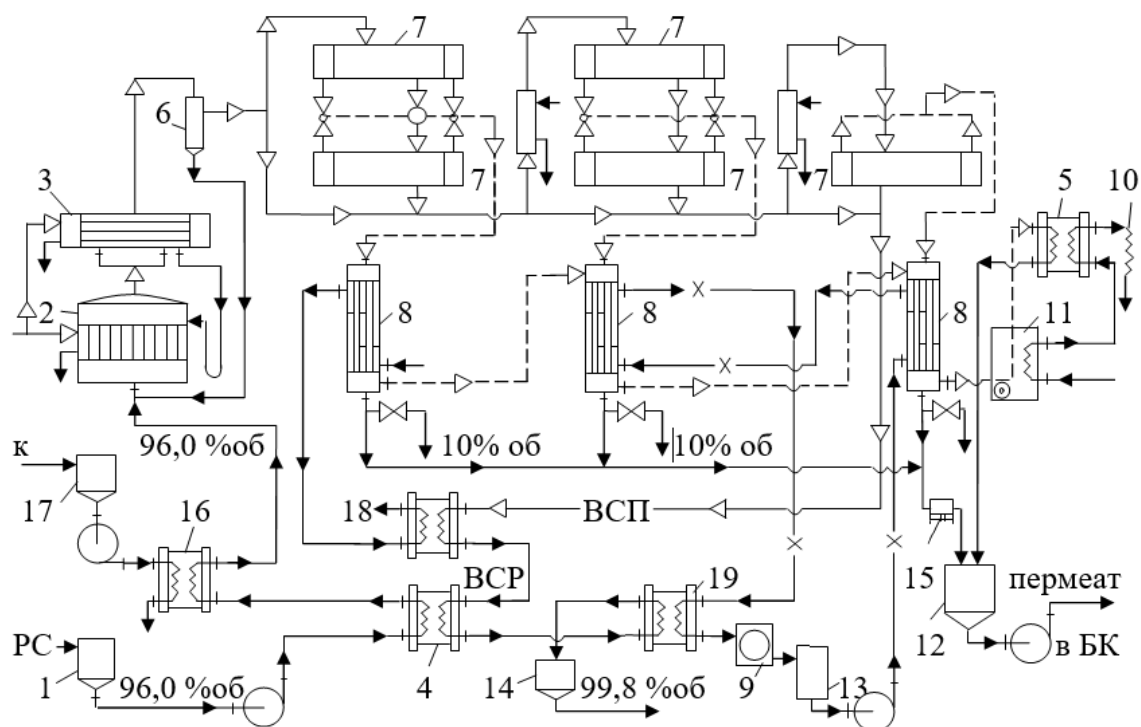


Рис. 1.8 Апаратурно-технологічна схема дегідратації етилового спирту випаровуванням через мембрану (первапорація):

- 1 – збірник ректифікованого спирту; 2 – випарний апарат; 3 – перегрівач;
 4, 16, 18, 19 – теплообмінник пластинчастий; 5 – спиртовловлювач;
 6 – фільтр мембранний; 7 – мембранний модуль; 8 – конденсатор;
 9 – холодильна машина; 10 – рекуперативний радіатор; 11 – насос вакуумний, гвинтовий (вакуум-машина); 12 – збірник пермеату;
 13 – ресівер; 14 – збірник абсолютованого спирту;
 15 – насос мембранний; 17 – збірник конденсату.

Після охолодження до 20 °С готовий продукт проходить через прилад внутрішнього обліку і контролю основного продукту, після чого надходить в оперативний збірник готового продукту 14. В разі невідповідності показників вимогам ТУ продукт повертається у збірник вихідного продукту 1. Якщо показники продукту є такими, що відповідають вимогам, то він насосами відкачується у спиртосховище. [8]

1.4 Використання цеолітових мембран для дегідратації етанолу

Процеси глобалізації та викликані нею підвищені темпи індустріального розвитку, які набувають швидких обертів практично в усіх сферах людської діяльності, спонукають науковців до пошуку альтернативних джерел енергозабезпечення з метою сталого розвитку економіки країн.

Здійснюється пошук нових і вдосконалення існуючих технологій, виведення їх до економічно ефективного рівня та розширення сфер використання. Головними причинами такої уваги є очікуване вичерпання запасів органічних видів палива, різке зростання їх ціни, недосконалість та

низька ефективність технологій їх використання, шкідливий вплив на довкілля, наслідки якого все більше і більше турбують світову спільноту.

В цьому відношенні на перший план виступають відновлювані енергоносії утворені із біомаси, які на сьогоднішній день набувають найбільшого розвитку. Одним із цих напрямків є виробництво біоетанолу. Біоетанол - це етиловий спирт з об'ємною часткою 99,0-99,9% об. На сьогодні його здебільшого використовують, як добавку до палива, яка підвищує октанове число та знижує викиди шкідливих речовин у атмосферу. В умовах виробництва шляхом звичайної ректифікації неможливо отримати етиловий спирт з об'ємною часткою більше 97,2% об., а тому для досягнення необхідної концентрації етанолу необхідно використовувати інші додаткові методи дегідратації.

Серед відомих на сьогодні способів дегідратації етанолу найбільш перспективним та прогресивним є первапораційний спосіб, який характеризується найменшими експлуатаційними витратами. Згідно даних розробника полімерних мембран компанії Varerna і виробника етанолу в Канаді GreenField Ethanol, перехід на мембранний метод дегідратації етилового спирту знижує експлуатаційні витрати на 40% у порівнянні із азеотропною ректифікацією [9].

Таблиця 1.4 – Порівняльна характеристика цеолітових мембран

Тип мембрани	Температура на вході мембран, °C	Вміст води на вході мембран, % вагові	$Q, \text{кг/м}^2 \cdot \text{год}$	α
Діоксид кремнію/акриламід	50	10	0,3	3200
Мембрани GFT Deutsche Carbon GmbH	80	5	0,01	9500
Мембрани Celta AG	30	10	0,052	2430
На основі поліакрілової кислоти (полі-іонний комплекс)	60	5	1,63	3500
Хітозан	60	10	0,1	6000
Поліімід	75	10	0,01	850
Поліімід (асиметричний)	60	10	0,22	280
NaA цеоліт	75	10	2,15	46000

Для розділення спирто-водних сумішей використовуються гідрофільні мембрани полімерного та неорганічного походження. Однак найбільш ефективними по продуктивності Q і коефіцієнту селективності α є неорганічні мембрани із селективним шаром із пористого матеріалу цеоліту NaA.

Їх високі показники обумовлені підвищеною гідрофільною природою матеріалу і специфічним розміром пор цеоліту NaA, що складає в межах 0,4 нм. Це більше розміру молекули води, але не перевищує розміри органічних молекул. Мембранний шар цеоліту в основному наносять на трубчасту поверхню із оксиду алюмінію. До переваг цеолітових мембран також необхідно віднести високу термостабільність, що дозволяє вести процес в паровій фазі.

Авторами проведена експериментальна робота, метою якої є визначення характеристик цеолітових мембран при розділенні суміші етанол-вода. Експериментальним шляхом в лабораторних та промислових умовах визначалися коефіцієнт селективності та продуктивність при застосуванні живлення із різним вмістом води в паровій та рідкій фазах. Саме ці показники визначають ефективність мембран.

Коефіцієнт селективності мембрани, розраховували за формулою 1.1

$$\alpha = (X/(1-X))/(Y/(1-Y)), \quad (1.1)$$

де X – масова частка води в суміші до мембрани, Y – масова частка води в суміші після мембрани.

Продуктивність визначали як масу суміші, яка пройшла через мембрану за одиницю часу за формулою 1.2

$$Q = m / (S \cdot t), \quad (1.2)$$

де S – площа мембрани, m^2 , t – тривалість експерименту, год.

Результати досліджень представлені в табл. 1.5.

Підвищення температури процесу збільшує селективність і продуктивність мембрани. Тобто, найбільш оптимально вести процес у паровій фазі при високих температурах та надлишкових тисках.

При дегідратації сумішей із підвищеним вмістом води селективність та продуктивність мембран збільшується.

В результаті експерименту встановлено пряmolінійну залежність зниження продуктивності мембран від концентрації етанолу у вихідному продукті. Зокрема при дегідратації вихідної суміші із концентрацією води 1% мас. продуктивність мембрани знижується у 10 разів у порівнянні із 10 %-м вмістом води у вихідній суміші, а вже при використанні вихідної суміші із 0,05%-м масовою концентрацією води у вихідній суміші різниця збільшується в 200 разів.

Таблиця 1.5 – Результати досліджень

№ п.п.	Вміст води, в живленні, % вагові	Агрегатний стан живлення	Температура, °C	Q, кг/м ² *год	α
1	10	Рідина	50	0,772	42000
2	10	Рідина	75	2,15	46000
3	10	Рідина	95	3,87	46400
4	10	Пара	120	8,37	47000
5	5	Рідина	50	0,396	4800
6	5	Рідина	75	1,10	5000
7	5	Рідина	95	2,35	5100
8	5	Пара	120	4,30	5600
9	1	Рідина	50	0,079	500
10	1	Рідина	75	0,109	505
11	1	Рідина	95	0,150	512
12	1	Пара	120	0,848	520
13	0,05	Рідина	50	0,004	470
14	0,05	Рідина	70	0,009	475
15	0,05	Рідина	95	0,021	481
16	0,05	Пара	120	0,041	500

Стосовно селективності мембран, спостерігається різке зниження її при зниженні вмісту води від 10 до 5% мас у вихідній суміші. Подальше зниження вмісту води у вихідній суміші стає меншим і втрата селективності не перевищує 3,8%.

Дані досліджень оцінюють ефективність цеолітових мембран із різним вмістом етанолу у вихідній суміші, що дозволяє в подальшому знаходити оптимальні витрати енергоресурсів на процес перегонки, ректифікації з однієї сторони та процес дегідратації методом первапорації з іншої.

Встановлено, що проведення процесу у паровій фазі дозволяє покращити характеристики цеолітових мембран, а саме підвищити проникність в 200-1000% та селективність на 2-9% у порівнянні із живленням у рідкій фазі. Це також дозволяє уникнути проміжної конденсації спирто-водяної суміші при передачі із процесу ректифікації до дегідратації випаровуванням через мембрану.

На даному етапі проводяться проектування установки для виробництва абсолютного спирту із спиртової бражки за допомогою ректифікаційних та мембранних технологій.[10]

1.5 Порівняльні дослідження цеолітів різних марок в процесі зневоднення водно-спиртових сумішей

За останні роки найбільшого розповсюдження набуває енергозберігаюча технологія адсорбційного зневоднення біоетанолу на молекулярних ситах. Значних успіхів в реалізації названого методу досягла французька фірма «INTERIS», яка працює з синтетичними цеолітами SILIPORIT фірми CESA, спеціально розробленими для зневоднення водно-спиртових розчинів. Одна з установок фірми «INTERIS» успішно працює на українському ринку. Слід відзначити, що останнім часом налагоджено багатотоннажне виробництво синтетичних цеолітів в країнах СНД.

У реалізації проектів виробництва біоетанолу з використанням сорбційних технологій зневоднення в Україні застосовують імпортовані сорбенти, що приводить до суттєвого здорожчання цих проектів і, як наслідок, зростання собівартості біоетанолу. Разом з тим Україна багата родовищами природних цеолітів, такими як бентоніт, клиноптилоліт, морденіт, а в Державному науково-дослідному та проектному інституті основної хімії «НІОХІМ» (м. Харків) організовано виробництво синтетичних цеолітів марки NaA і тому одним із напрямків зменшення собівартості біоетанолу, який виробляється методом адсорбції, є застосування для його зневоднення більш дешевих сорбентів.

З метою розробки установки зневоднення біоетанолу методом адсорбції в УкрНДІспиртбіопрод проведено дослідження вітчизняних природних та синтетичних цеолітів, а також цеолітів країн СНД для порівняння з цеолітами SILIPORIT фірми CESA.

На першому етапі проводились дослідження сорбентів у процесі адсорбції води із водно-спиртових розчинів та десорбції води у процесі регенерації, метою яких були вибір вітчизняних сорбентів для зневоднення водно-спиртових розчинів та розроблення енергозберігаючої технології виробництва біоетанолу з відновлюваної сировини з використанням ректифікаційних та адсорбційних процесів. Було проведено дослідження вітчизняних цеолітів перспективних для зневоднення етилового спирту в промислових умовах, визначено технологічні параметри процесів зневоднення та регенерації, визначено оптимальні параметри процесу отримання концентрованих водно-спиртових розчинів з бражки, розроблено принципову технологічну схему установки для зневоднення біоетанолу з використанням ректифікаційних та адсорбційних процесів. Також було проведено дослідження процесу зневоднення водно-спиртових сумішей в рідинній фазі за допомогою природних (бентоніт і клиноптилоліт) та синтетичних (NaA) цеолітів вітчизняного походження у порівнянні із синтетичними цеолітами SILIPORIT виробництва Франції та NaA-У і NaA-шм. Визначено вплив концентрації вихідного розчину на кількість поглиненої води в процесі зневоднення в паровій фазі з використанням цеолітів вітчизняного виробництва та встановлено оптимальні параметри

процесу. Досліджено процес регенерування цеолітів вітчизняного виробництва та встановлено, що сорбційна ємність регенерованих цеолітів зростає з підвищенням температури регенерації та зменшенням тиску, за якого проходить процес.

Порівняльні дослідження зневоднення водно-спиртових сумішей адсорбцією цеолітами різних марок в рідинній фазі та за різної температури адсорбції виконували на експериментальній установці.

Температура процесу суттєво впливає на його інтенсивність тільки на початкових стадіях процесу. Так, наприклад, через 1,25 години після поміщення цеоліту у водно-спиртовий розчин кількість поглиненої цеолітами води за температури 60°C становить 44 г/кг цеоліту і 34 г/кг цеоліту за температури 20°C, що складає 77% від попереднього значення. Водночас, через 4 години від початку зневоднення кількість поглиненої води, відповідно, складали 54 і 50 г/кг цеоліту (93% від попереднього значення). Тобто, зі збільшенням тривалості процесу зневоднення вплив температури на кінцевий результат зменшується, а через 5,5 години – взагалі відсутній. Враховуючи вищесказане, порівняльні дослідження процесу зневоднення водно-спиртових розчинів проводили за температури 30°C, що дало змогу уникнути суттєвих втрат водно-спиртового розчину через випаровування і запобігти збільшенню похибок під час проведення порівняльних досліджень.

У серії порівняльних досліджень із зневоднення водно-спиртових розчинів адсорбцією на різних цеолітах брались рівні кількості цеолітів (200 г) та водно-спиртового розчину (400 дм³) однакової початкової концентрації (96,8% об.). Дослідження різних цеолітів виконувались за однакових умов – тривалості та температури адсорбції. Стабільність температури (30°C) забезпечували термостатом. Зразки цеолітів готували до кожного досліду в однакових умовах, тобто, поміщали в фарфорову чашку та прокалювали (сушили) в муфельній печі за температури 400°C протягом 4 годин. Після цього досліджували зневоднення водно-спиртового розчину.

Інтенсивність зневоднення водно-спиртового розчину різними цеолітами на початкових стадіях процесу суттєво відрізняються. Найвищу інтенсивність адсорбції води за вибраних умов досліду має цеоліт NaA-У виробництва ІСХЗК, для якого вже через 2 години від початку досліду настає повне насичення водою і процес зневоднення припиняється. Цей цеоліт має також одну з найбільших серед досліджених за даних умов цеолітів сорбційну ємність за водою, яка становить 60 г/кг цеоліту.

Дещо меншу інтенсивність показали цеоліти NaA-шм виробництва ЗАО «Нижегородские сорбенты» та NaA виробництва «НІОХІМ», для яких насичення водою досягається через 4 години після початку досліду. Слід відзначити, що цеоліт NaA-шм за даних умов має максимальну серед досліджених цеолітів сорбційну ємність за водою, яка становить 62 г/кг

цеоліта, водночас як ємність цеоліта NaA виробництва «НІОХІМ», складає 58 г/кг.

Цеоліт SILIPORIT виробництва фірми СЕСА (Франція) показав найменшу з досліджених натрієвих цеолітів інтенсивність процесу адсорбції води з водно-спиртових розчинів. Для нього насичення водою продовжувалось 24 години. Максимально досягнута в процесі дослідження сорбційна ємність за водою становила 60 г/кг цеоліту і досягалась після 24 годинного контакту цеоліту з водно-спиртовим розчином. Слід відмітити, що кількість поглиненої цеолітом води через 7 годин становила 56 г/кг, що менше відповідного показника для цеолітів NaA виробництва «НІОХІМ» (58 г/кг), для якого на цей час уже було досягнуто стану рівноваги. Однак в подальшому, через 24 години досліду це співвідношення змінилося на користь цеоліту SILIPORIT, для якого процес адсорбції продовжувався весь цей час.

Найнижчу інтенсивність адсорбції та сорбційну ємність за водою показали природні цеоліти бентоніт та клиноптилоліт. Причому, якщо для бентоніту з розміром часток від 1 до 2 мм інтенсивність процесу протягом 4 годин досліду була близька до показників для цеоліту SILIPORIT, а кількість адсорбованої води становила відповідно, 48 і 50 г/кг цеоліту, то для клиноптилоліту, з розмірами часток від 1 до 3 мм, за цей самий відрізок часу досліду, кількість адсорбованої води склала 44 г/кг цеоліту, а для бентоніту, з розмірами часток від 1,4 до 4 мм – 40 г/кг цеоліту. В подальшому, через 24 години, кількість адсорбованої води для всіх природних цеолітів була практично однаковою і становила 50 – 52 г/кг, тоді як для синтетичного цеоліту SILIPORIT вона зросла більш суттєво і становила 60 г/кг цеоліту.

Результати досліджень показали, що цеоліт NaA виробництва «НІОХІМ» забезпечує найвищу з досліджених синтетичних цеолітів ступінь концентрування за водою, яка становить 6,1, водночас як для цеолітів SILIPORIT вона була суттєво меншою – 5,4, а цеоліти NaA-У та NaA-шм – 4,0 та 4,6 відповідно.

Таким чином результати досліджень процесу зневоднення водно-спиртових сумішей різними цеолітами в рідкій фазі показали, що:

- найвищу інтенсивність адсорбції води за температури 30°C і атмосферного тиску показав синтетичний цеоліт NaA-У виробництва Ішимбайського СХЗК, для якого стан фазової рівноваги досягався через 2 години від початку досліду, а сорбційна ємність за водою становила 60 г/кг цеоліту;
- близьку до попереднього сорбенту інтенсивність адсорбції води показали цеоліти NaA-шм виробництва ЗАО «Нижегородские сорбенты» та NaA виробництва «НІОХІМ», для яких насичення водою досягалось за 4 години, причому цеоліт NaA-шм показав максимальну серед досліджених цеолітів сорбційну ємність за водою – 62 г/кг цеоліту, а для цеоліту NaA цей показник складав 58 г/кг;

- цеоліт SILIPORIT виробництва фірми СЕСА показав досить низьку інтенсивність процесу адсорбції води, яка була найменшою серед досліджених цеолітів, а кількість адсорбованої за 24 години досліду води становила 60 г/кг цеоліту;
- досліджені природні цеоліти показали найнижчу інтенсивність перебігу процесу зневоднення та найменшу сорбційну ємність, яка становила 50–52 г/кг цеоліту, причому інтенсивність процесу була тим меншою, чим більшими були частки досліджених цеолітів;
- цеоліт NaA виробництва «НІОХІМ» показав найвищу, з досліджених за даних умов синтетичних цеолітів, ступінь концентрування за водою, яка становила 6,1. [11]

2 МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали досліджень

Об'єкт дослідження – технологія спиртового виробництва.

Предмет дослідження – технологія дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах (молекулярних ситах).

Мета роботи – дослідити технологію дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах для встановлення оптимальних технологічних параметрів.

2.2 Методи досліджень

Реалізація поставленої мети потребує вирішення таких завдань:

- обґрунтувати наукові основи технології дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах, визначити оптимальні умови для проведення процесу дегідратації;
- розробити апаратурно-технологічну схему дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах;
- визначити основні етапи технологічного процесу дегідратації етилового спирту адсорбцією на цеолітах та розробити принципову технологічну схему;

2.3 Методика досліджень

2.3.1 Визначення концентрації етилового спирту в бражці

Відбір проб

Відбір проб проводять в скляний посуд, який закривають пробками. Проби бражки відбирають з бродильного апарату, що підключено на згонку.

Апаратура, матеріали, реактиви

Колба Гр - 500 за ГОСТ 25336

Ареометр виконання Б за ГОСТ 18481

Краплеуловлювач

Холодильник Лібіха

Колба мірна 1-250-1 за ГОСТ 1770

Гріючі прилади.

Проведення аналізу

Складають прилад за схемою, як показано на рис. 2.1.

250 см³ бражки наливають в перегонну колбу 2 місткістю 500 см³, додають 100 см³ дистильованої води. Безпосередньо перед перегонкою вміст колби нейтралізують розчином гідроокису натрію з молярною концентрацією 0,1

моль/дм³. Таким чином усувають вплив летких кислот та ефірів на результати визначення концентрації спирту в бражці.

З метою зменшення піни під час кипіння суміші в колбу додають скляні капіляри. Потім колбу закривають гумовою пробкою з крапле уловлювачем 3 і з'єднують з холодильником Лібіха 4. Під алааж холодильника встановлюють приймальну колбу 5 місткістю 250 см³, в яку вміщують 5 см³ дистильованої води, щоб розчинити перші краплі погону. Перевіряють щільність зборки приладу, після чого вмикають обігрів.

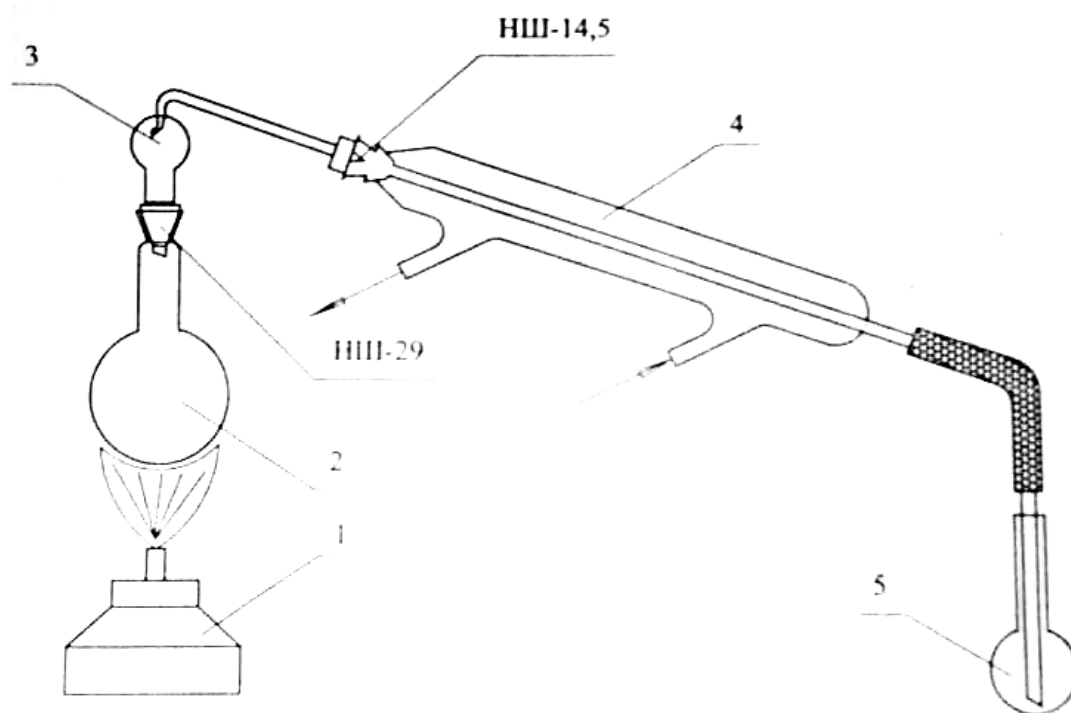


Рис. 2.1 Установка для визначення концентрації спирту етилового в бражці.

1 – гріючий прилад, 2 – перегонна колба, 3 – краплеуловлювач,
4 – холодильник Лібіха, 5 – приймальна колба.

Під час перегонки інтенсивність обігріву регулюють таким чином, щоб кипіння було рівномірним, без спінювання вмісту перегінної колби.

Дистилат збирають в приймальну мірну колбу. Коли об'єм дистилату буде близький до 250 см³, перегонку припиняють. Приймальну колбу вміщують в баню термостата та витримують 30 хвилин при 20 °С. За цієї температури дистилат доводять кількома краплями дистильованої води до мітки і в ньому визначають концентрацію етилового спирту пікнометром або скляним спиртоміром. При визначенні концентрації етилового спирту користуються табл. 2.1.

Приклад 1. Визначити концентрацію етилового спирту в розчині, якщо за температури + 18 °С показання скляного спиртоміра 7,41 % об.

За таблицею 2.1 знаходять, що показанню спиртоміра 7,5 % за температури 18 °С відповідає концентрація спирту 7,81 % об., а показанню спиртоміра

7,0 % за тієї ж температури – концентрація спирту – 7,29 % об. Шукану концентрацію спирту знаходять з пропорції:

$$\frac{7,81 - \tilde{O}}{7,81 - 7,29} = \frac{7,5 - 7,41}{7,5 - 7,0}, \text{ звідки } X = 7,716 \% \text{ об.}$$

Приклад 2. Визначити концентрацію етилового спирту в розчині, якщо за температури + 17,64 °С показання скляного спиртоміра 8,75 % об.

Складають допоміжну таблицю за наведеною нижче формою, де А – концентрація етилового спирту в розчині, що відповідає показу спиртоміра 9,0% за температури 17,64 °С; В – те ж, але відповідає показу спиртоміра 8,5% за тієї ж температури; Х – шукана концентрація спирту в процентах об’ємних.

Таблиця 2.1 – Визначення концентрації етилового спирту

Температура, °С	Показання скляного спиртоміра, %								
	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
	Концентрація спирту при 20 °С, % об’ємних								
+30	4,24	4,70	5,16	5,63	6,09	6,55	7,01	7,48	7,93
29	4,44	4,91	5,37	5,84	6,30	6,78	7,24	7,71	8,17
28	4,64	5,11	5,58	6,04	6,51	6,99	7,46	7,93	8,39
27	4,84	5,31	5,78	6,24	6,72	7,20	7,67	8,14	8,61
26	5,01	5,49	5,97	6,44	6,92	7,40	7,88	8,35	8,82
25	5,20	5,67	6,16	6,64	7,12	7,60	8,08	8,55	9,02
24	5,37	5,85	6,34	6,83	7,31	7,79	8,28	8,75	9,23
23	5,54	6,03	6,52	7,01	7,50	7,99	8,47	8,95	9,43
22	5,71	6,20	6,69	7,18	7,68	8,16	8,66	9,14	9,63
21	5,86	6,35	6,85	7,34	7,84	8,33	8,83	9,32	9,82
20	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50	10,00
19	6,14	6,65	7,15	7,66	8,16	8,67	9,18	9,68	10,18
18	6,29	6,79	7,29	7,81	8,32	8,83	9,35	9,85	10,35
17	6,42	6,92	7,44	7,96	8,47	8,99	9,50	10,01	10,52
16	6,54	7,05	7,57	8,08	8,61	9,13	9,65	10,15	10,67
15	6,65	7,19	7,68	8,20	8,73	9,26	9,78	10,29	10,81

Таблиця 2.2 – Допоміжна таблиця

Температура, °С	Показання скляного спиртоміра, %		
	9,0	8,75	8,5
	Концентрація спирту при 20 °С, % об’ємних		
18	9,35	-	8,83
17,64	A	X	B
17	9,50	-	8,99

Щоб знайти А, В та Х, користуючись допоміжною таблицею, складають такі пропорції:

$$\frac{\tilde{A} - \tilde{O}}{\tilde{A} - \hat{A}} = \frac{9,0 - 8,75}{9,0 - 8,5}; \quad \frac{9,50 - \hat{A}}{9,50 - 9,35} = \frac{17 - 17,64}{17 - 18};$$

$$\text{звідки } A = 9,404; \frac{8,99 - \hat{A}}{8,99 - 8,83} = \frac{17 - 17,64}{17 - 18}; \quad \text{звідки } B = 8,888$$

Підставивши знайдені значення А і В у першу пропорцію одержують Х = 9,14 % об.

2.3.2 Визначення концентрації етилового спирту в бражному дистиляті

Відбір проб. Відбір проб бражного дистиляту проводять (через пробний холодильник) в скляний посуд, який закривають пробками.

Проведення визначення. Концентрацію етилового спирту у вказаних продуктах визначають скляним спиртоміром із застосуванням термометру з ціною поділки 0,1 °С. Користуючись табл. 2.3, визначають концентрацію етилового спирту в досліджуваному розчині бражного дистиляту.

Приклад: Визначити об'ємну концентрацію спирту в розчині, якщо за температури + 25 °С показання скляного спиртоміра 44,83 %.

За таблицею 2.3 знаходять, що показанню спиртоміра 45,0 % за температури +25 °С відповідає об'ємна концентрація спирту – 43,05 % об., а показанню спиртоміра 44,0 % за тієї ж температури – об'ємна концентрація спирту, що дорівнює 42,04 % об. Шукану концентрацію спирту Х знаходять з пропорції:

$$\frac{43,05 - \hat{X}}{43,05 - 42,04} = \frac{45,0 - 44,83}{45,0 - 44,0}; \quad \text{звідки } X = 42,9 \text{ \% об.}$$

Таблиця 2.3 – Визначення концентрації етилового спирту

Темпе- ратура, °С	Показання скляного спиртоміра, %									
	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
	Концентрація спирту при 20 °С, % об'ємних									
+30	30,94	31,95	32,96	33,98	34,99	36,00	37,00	38,01	39,04	40,07
29	31,34	32,35	33,36	34,38	35,38	36,39	37,40	38,41	39,43	40,46
28	31,75	32,75	33,77	34,78	35,78	36,79	37,80	38,81	39,83	40,86
27	32,16	33,16	34,17	35,18	36,19	37,19	38,20	39,21	40,23	41,25
26	32,56	33,57	34,57	35,58	36,59	37,59	38,60	39,60	40,62	41,64
25	32,97	33,97	34,98	35,98	36,99	38,00	39,00	40,01	41,02	42,04
24	33,37	34,37	35,38	36,39	37,40	38,40	39,40	40,40	41,42	42,44
23	33,77	34,78	35,78	36,80	37,80	38,80	39,80	40,80	41,82	42,83
22	34,18	35,18	36,19	37,20	38,20	39,20	40,20	41,20	42,21	43,22
21	34,59	35,59	36,59	37,60	38,60	39,60	40,60	41,60	42,60	43,61
20	35,00	36,00	37,00	38,00	39,00	40,00	41,00	42,00	43,00	44,00
19	35,42	36,41	37,41	38,41	39,40	40,40	41,39	42,39	43,39	44,39
18	35,83	36,82	37,82	38,81	39,80	40,80	41,79	42,78	43,78	44,78
17	36,24	37,22	38,22	39,22	40,20	41,20	42,19	43,18	44,18	45,18
16	36,64	37,62	38,62	39,62	40,60	41,60	42,59	43,58	44,57	45,58
15	37,04	38,03	39,02	40,02	41,01	42,01	42,99	43,98	44,97	45,97

Продовження табл. 2.3

Темпе- ратура, °С	Показання скляного спиртоміра, %									
	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Концентрація спирту при 20 °С, % об'ємних									
+30	41,11	42,12	43,14	44,16	45,18	46,20	47,22	48,25	49,27	50,30
29	41,49	42,51	43,53	44,54	45,56	46,58	47,60	48,62	49,64	50,67
28	41,88	42,90	43,92	44,93	45,94	46,96	47,98	49,00	50,02	51,04
27	42,27	43,29	44,30	45,31	46,32	47,33	48,35	49,37	50,39	51,41
26	42,66	43,67	44,68	45,69	46,70	47,71	48,72	49,74	50,76	51,78
25	43,05	44,06	45,06	46,07	47,08	48,09	49,10	50,12	51,14	52,15
24	43,44	44,45	45,45	46,45	47,46	48,47	49,49	50,50	51,52	52,52
23	43,84	44,84	45,84	46,84	47,85	48,85	49,87	50,87	51,89	52,89
22	44,23	45,23	46,23	47,23	48,23	49,24	50,24	51,25	52,26	53,26
21	44,61	45,61	46,61	47,61	48,62	49,62	50,62	51,62	52,63	53,63
20	45,00	46,00	47,00	48,00	49,00	50,00	51,00	52,00	53,00	54,00
19	45,39	46,39	47,39	48,39	49,38	50,38	51,37	52,38	53,37	54,37
18	45,78	46,79	47,78	48,78	49,76	50,76	51,75	52,75	53,74	54,73
17	46,18	47,18	48,17	49,16	50,14	51,13	52,12	53,12	54,11	55,10
16	46,57	47,56	48,56	49,54	50,52	51,51	52,49	53,49	54,47	55,46
15	46,96	47,95	48,94	49,92	50,90	51,88	52,87	53,86	54,84	55,82

2.3.3 Визначення концентрації етилового спирту в пробах барди дихромато-йодометричним методом

Відбір проб

Проби відбирають з куба бражної колони в кількості 100 см³ і охолоджують.

Апаратура, матеріали, реактиви

Колба Кн 2 - 100 - 18 ТХС за ГОСТ 25336

Холодильник Лібіха за ГОСТ 25336

Циліндр 2 - 50 за ГОСТ 1770

Бюретка 1-2-50-0,1 за ГОСТ 29251

Піпетки 1-2-2-10 за ГОСТ 29227

Хімічний стакан за ГОСТ 25336

Насадка з натронним вапном

Гріючі прилади

Калій дихромохромоокисний за ГОСТ 4220, розчин $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,1$ моль/дм³

Калій дихромохромоокисний за ГОСТ 4220, розчин $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 1,0$ моль/дм³

Натрію тіосульфат за ТУ6-09-01-313, розчин $C(1/6 Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1$ моль/дм³

Кислота сірчана х.ч. за ГОСТ 4204, концентрована

Кислота сірчана за ГОСТ 4204, розчин з масовою часткою H_2SO_4 10 %.

Калій йодистий, розчин з масовою часткою KI 10 %.

Крохмаль за ГОСТ 10163, розчин з масовою часткою крохмалю 1 %.

Проведення випробування

Метод базується на титрометричному визначенні спирту розчином тіосульфату натрію після окислення спирту до оцтової кислоти дихроматом калію в кислому середовищі. Відібрану пробу барди фільтрують.

10 см³ фільтрату і 10 см³ дистильованої води вміщують в перегонну конічну колбу 4 (рис. 2.2). В приймальну пробірку 1 додають 2 см³ розчину двохромовоокислого калію та 2 см³ сірчаної кислоти.

Після зборки установки (рис. 2.2) вмикають гріючий прилад і повільно нагрівають рідину, що переганяють. Відгонку проводять з інтенсивністю, за якої неможливе перекидання піни в холодильник і приймальну колбу.

Спирто-водяна пара конденсується в холодильнику 2 і збирається в приймальній колбі з окислювачем 1. Перегонку продовжують доти, поки не випарується 2/3 рідини, тобто близько 15 см³.

Після закінчення перегонки розбирають установку. 10 см³ дистильованої води промивають холодильник над приймальною колбою, додаючи до неї промивну воду. Потім в приймальну колбу додають 10 см³ розчину йодистого калію. Йод, що виділяється, відтитровують розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю.

Концентрацію спирту в барді визначають за кількістю витраченого окислювача за рівнянням 2.1

$$\tilde{N}_{\text{ні}} = \frac{(10 \cdot U_1 - K \cdot U_2) \cdot 1,15 \cdot 100}{0,79 \cdot 10 \cdot 1000 \cdot 1,023}, \quad (2.1)$$

де $C_{\text{сп}}$ – концентрація спирту в барді, % об.; U_1 – кількість см³ розчину двохромовоокислого калію концентрацією $C(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1,0$ моль/дм³, см³; 10 (в чисельнику) – коефіцієнт перевodu розчину двохромовоокислого калію $C(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1,0$ моль/дм³ в розчин $C(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1$ моль/дм³; U_2 – кількість розчину тіосульфату натрію $C(1/6 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ моль/дм³, витраченого на титрування, см³; K – поправочний коефіцієнт (титр) тіосульфату натрію; 1,023 – відносна густина барди; 10 (в знаменнику) – об'єм фільтрату барди, см³; 1,15 – еквівалент по спирту 1 см³ розчину двохромовоокислого калію $C(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1$ моль/дм³, мг; 1000 – коефіцієнт перевodu мг в г; 0,79 – відносна густина спирту.

Після спрощення рівняння для розрахунків має вигляд:

$$\tilde{N}_{\text{ні}} = \frac{0,01124}{0,79} (10 \cdot U_1 - K \cdot U_2) = 0,0142 \cdot (10 \cdot U_1 - K \cdot U_2)$$

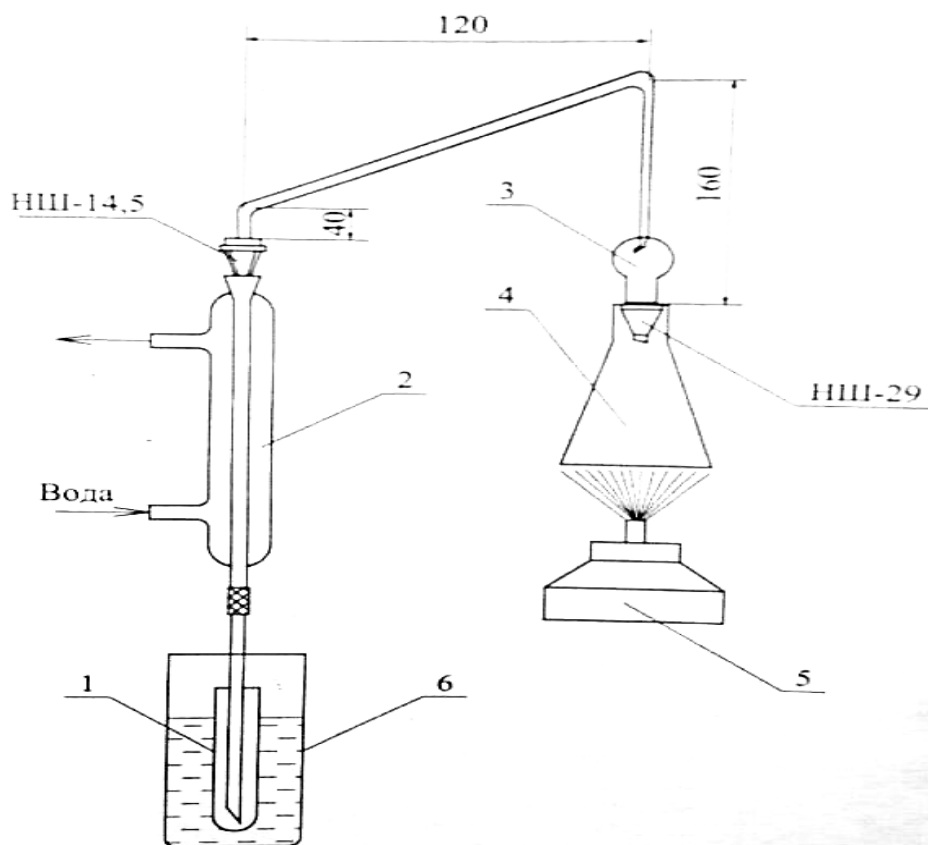


Рис. 2.2 Установка для визначення концентрації спирту в барді
1 – приймальна пробірка, 2 – холодильник Лібіха, 3 – крапле-уловлювач, 4 – конічна колба, 5 – гріючий прилад, 6 – хімічний стакан.

2.3.4 Визначення концентрації етилового спирту в лютерній воді дихромато-йодометричним методом

Відбір проб

Проби лютерної води відбирають з куба ректифікаційної колони або крана, встановленого після насоса для відкачки лютерної води, в кількості 100см³ і охолоджують.

Апаратура, матеріали, реактиви.

Колба конічна Кн 2 - 100 - 18 ТХС за ГОСТ 25336

Бюретка 1-2-50-0,1 за ГОСТ 29251

Піпетки 1-2-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 за ГОСТ 29227

Калій двохромовокислий за ГОСТ 4220, розчин $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 1,0$ моль/дм³

Натрію тіосульфат за ТУ6-09-01-313, розчин $C(1/6 Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1$ моль/дм³

Кислота сірчана х.ч. за ГОСТ 4204, концентрована

Калій йодистий х.ч. за ГОСТ 4232, розчин з масовою часткою КІ 10 %.

Крохмаль за ГОСТ 10163, розчин з масовою часткою крохмалю 1 %.

Вода дистильована за ГОСТ 6709.

Проведення випробування.

Метод базується на титрометричному визначенні спирту розчином тіосульфату натрію після окислення спирту до оцтової кислоти дихроматом калію в кислому середовищі.

В конічну колбу беруть 5 см³ лютерної води, додають 2 см³ розчину двохромовокислого калію і обережно по стінці приливають 5 см³ сірчаної кислоти. Вміст колби ретельно перемішують і охолоджують.

Після цього в колбу додають 10 см³ розчину йодистого калію, колбу закривають пробкою. Через 5 хв йод, що виділився, відтитровують розчином тіосульфату натрію. В кінці титрування додають 2-3 см³ розчину крохмалю і титрують до появи світло-зеленого забарвлення.

Концентрацію спирту в лютерній воді визначається кількістю витраченого окислювача і розраховується за рівнянням 2.2

$$\tilde{N}_{\text{нн}} = \frac{(10 \cdot U_1 - K \cdot U_2) \cdot 1,15 \cdot 100}{0,79 \cdot 5 \cdot 1000 \cdot 1,0}, \quad (2.2)$$

де $C_{\text{сп}}$ – концентрація етилового спирту в лютерній воді, % об.; U_1 – кількість розчину двохромовокислого калію $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 1,0$ моль/дм³, см³; 10 – коефіцієнт переводу розчину двохромовокислого калію $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 1,0$ моль/дм³ в розчин $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,1$ моль/дм³; U_2 – кількість розчину тіосульфату натрію $C(1/6 Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1$ моль/дм³, витраченого на титрування, см³; K – поправочний коефіцієнт (титр) тіосульфату натрію; 1,15 – еквівалент по спирту 1 см³ розчину двохромовокислого калію $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,1$ моль/дм³, мг; 1,0 – відносна густина лютерної води; 5 – об'єм лютерної води, взятої на визначення, см³; 1000 – коефіцієнт переводу мг в г; 0,79 – відносна густина спирту.

Після спрощення рівняння для розрахунку має вигляд:

$$\tilde{N}_{\text{нн}} = 0,0291 \cdot (10 \cdot U_1 - K \cdot U_2), \quad \% \text{ об.}$$

2.3.5 Визначення концентрації етилового спирту в пробах барди і лютерної води колориметричним методом

Метод базується на тому, що при взаємодії з дихроматом калію в кислому середовищі спирт окислюється в оцтову кислоту, а дихромат калію відновлюється в сіль трьохвалентного хрому, який забарвлює розчин в зелений колір.

Апаратура, матеріали, реактиви.

Пробірки місткістю 20 см³ із безбарвного скла з плоским дном однакового діаметру

Піпетки 1-2-2-1, 1-2-2-2 за ГОСТ 29227

Еталони для визначення концентрації спирту

Кислота сірчана за ГОСТ 4204, концентрована

Кислота сірчана за ГОСТ 4204, 1:2 (один об'єм сірчаної кислоти концентрованої в двох об'ємах води)

Калій двохромовокислий за ГОСТ 4220, насичений розчин

Калію-хрому(III)-сульфату (хромово-калієвий галун) за ГОСТ 4162, розчин з масовою часткою хромово-калієвого галуна 10 %

Стандартні спиртові розчини з вмістом спирту 0,1; 0,2; 0,3; та 0,4 % об.

Вода дистильована за ГОСТ 6709.

Проведення визначення.

В пробірку наливають 2 см³ конденсату бардяної пари або лютерної води і додають 1 см³ сірчаної кислоти і 0,6 см³ розчину дихромату калію. Вміст пробірки швидко і ретельно перемішують, уникаючи дотиків його з пробкою та руками працюючого. Одержане забарвлення порівнюють із забарвленням еталонних розчинів. За збігом забарвлення визначають вміст спирту. Якщо забарвлення розчину в пробірці з бардяним конденсатом займає проміжне положення між забарвленням двох сусідніх еталонних розчинів, то результат визначення виражають як середнє значення їх концентрацій. Якщо забарвлення дослідного розчину інтенсивніше забарвлення найвищого еталонного розчину, то дослідний розчин розбавляють в декілька разів дистильованою водою і враховуючи розведення визначають вміст спирту.

Приготування еталонних розчинів.

Кількість кожного розчину, який витрачається на приготування наближених еталонів, вказано в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Кількість розчину, який витрачається на приготування наближених еталонів

Концентрація спирту в еталонному розчині, %об	Об'єм, см ³		
	сірчаної кислоти (1:2)	насиченого дихромату калію	калію-хрому (III)- сульфату
0,1	45	8	3
0,2	40	7	9
0,3	30	5	12
0,4	35	5	18

Приготовлені у вказаному співвідношенні розчини порівнюють за забарвленням зі стандартними спиртовими розчинами (вміст спирту, % об.: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4).

Типові розчини спирту готують, користуючись даними табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Приготування типових розчинів

Складові розчину	Кількість розчину (см ³) для типового розчину з концентрацією спирту, % об.			
	0,1	0,2	0,3	0,4
Дистильована вода	90	80	70	60
1%-ний розчин спирту	10	20	30	40

В пробірки наливають по 2 см³ стандартного типового розчину, приливають 1 см³ сірчаної кислоти і 0,6 см³ розчину дихромату калію. Вміст пробірок швидко і ретельно перемішують, не допускаючи дотику з пробкою і руками працюючого. Одержане забарвлення порівнюють із забарвленням еталонів. У випадку незбігу забарвлення додають того чи іншого розчину (дихромату калію або калію-хромового (III)-сульфату) до повного збігу забарвлення з типовими розчинами спирту з додаванням вказаних реактивів.

Одержані еталонні розчини розливають по 3,6 см³ в сухі чисті пробірки, запалюють і на етикетці вказують величину концентрації спирту. [12, 13]

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ АДСОРБЦІЄЮ НА ЦЕОЛІТАХ

(експериментальна частина)

3.1 Виробництво біоетанолу марки Б

Біоетанол за ДСТУ 7166:2010 або ТУ У15.9-30219014-010:2007 виготовляється методом адсорбції із спиртових погонів, забруднених супутніми домішками етилового спирту при брагоконцентрування бражки. Технологічний процес на установці з виробництва біоетанолу методом адсорбції відбувається диференційовано по стадіях, які здійснюються послідовно в окремих апаратах:

- стадія дистиляції бражки з одержанням бражного дистиляту і відведенням барди;
- стадія концентрування водно-спиртової суміші, концентрування і виведення вищих спиртів сивушної фракції – сивушного масла;

В якості живлення у концентраційну колону направляється: бражний дистилят, флегма (конденсат концентрованої водно-спиртової пари) з ребойлера дистиляційної колони, водно-спиртова суміш із збірника рециклу, підсивушна вода з декантера сивушного масла, а відводиться з концентраційної колони лютерна вода і погон сивушної фракції;

- стадія зневоднення (дегідратації) концентрованої водно-спиртової пари за допомогою цеолітів з отриманням біоетанолу. Процес виконується у двох адсорберах, які працюють почергово;
- стадія регенерації цеолітів в адсорберах здійснюється перегрітою спиртовою парою для наступного циклу дегідратації. Утворений конденсат спирто-водної пари (рецикл) направляється через рекуператор тепла на концентраційну колону;
- стадія денатурування біоетанолу денатуруючими добавками здійснюється згідно ДСТУ 7166:2010 або ТУ У15.9-30219014-010:2007 (Закон України № 318-ІХ «Про державне регулювання виробництва та обігу спирту етилового, коньячного і плодового, алкогольних напоїв, тютюнових виробів та пального»);
- стадія обліку готової продукції приладами електронного обліку.

На складі готової продукції дозволяється зберігати виключно біоетанол денатурований бензином (або іншими денатурантами за умовами контракту). [3]

3.2 Принципова технологічна схема дегідратації етанолу адсорбцією на цеолітах

На рис. 3.1 наведена принципова технологічна схема виробництва біоетанолу марки Б із суміші зернової та мелясної бражки.

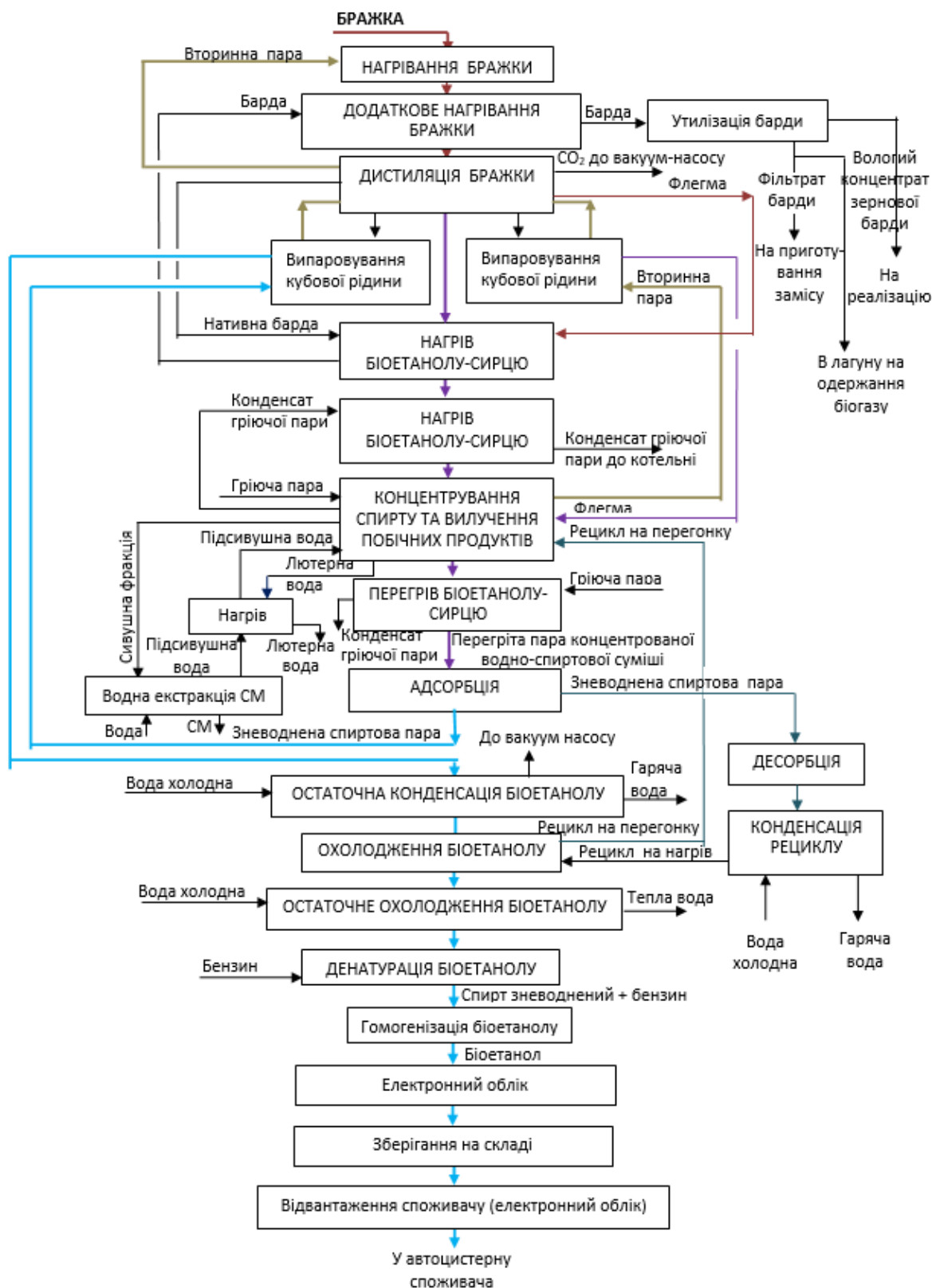


Рис. 3.1 Принципова технологічна схема виробництва біоетанолу адсорбцією на цеолітах

3.3 Денатурування та облік біоетанолу

Оперативний облік біоетанолу, який виробляється на установці, здійснюється масовим витратоміром (електронний облік), які встановлено на комунікації, що направляється в склад. Облік та відпуск готової продукції (після денатурування бензином) здійснюється через масовий витратомір, сертифікований в Україні. Відхилення повинні складати не більше $\pm 0,2 \%$ по безводному алкоголю.

Вміст бензину (ДСТУ 4063:2001 Бензин. Технічні умови) в готовому продукті складає від 1 до 10,0 об. % (за умовами контракту, згідно Закону України № 318-IX «Про державне регулювання виробництва та обігу спирту етилового, коньячного і плодового, алкогольних напоїв, тютюнових виробів та пального»).

Контроль кількості відвантаженої продукції можна проводити на автомобільних вагах.

Документальне оформлення виробництва біоетанолу, його облік та відпуск споживачам здійснюються веденням спеціальних журналів.

При заповненні місткостей необхідно враховувати об'ємне розширення продукту при зміні температури навколишнього середовища і заповнювати цистерну на повне використання її місткості, але не більше, ніж на 98 % за об'ємом.

При реалізації біоетанолу за межі України внесення денатурантів — відбувається за умовами контракту, згідно Закону України № 318-IX та ДСТУ 7166:2010.

Відома залежність для визначення істинного значення об'ємної частки етанолу в біоетанолі денатурованому, яка враховує різницю між густиною денатуруючої добавки й густиною зразка денатурованого біоетанолу.

Істинну об'ємну частку етанолу в біоетанолі денатурованому, C_{BE} , об. %, визначають за емпіричною формулою 3.1

$$C_{BE} = C_{BD}^{20} - X_d + [X_d \cdot (\rho_d^{20} - \rho_{BD}^{20}) / (0,0205 \cdot C_{BD}^{20} - 1,461)], \quad (3.1)$$

де: C_{BD}^{20} — видима об'ємна частка спирту, визначена скляним ареометром для біоетанолу денатурованого за температури 20 °C, об. %; X_d — об'ємна частка денатуруючої добавки, %; ρ_d^{20} , ρ_{BD}^{20} — густина за температури 20 °C, відповідно, денатуруючої добавки та біоетанолу денатурованого, кг/дм³.

Біоетанол містить як денатураційну добавку — бензин. За наведеною формулою визначення істинного значення об'ємної частки етанолу виконують для сумарного вмісту вуглеводнів.

Наприклад: Біоетанол містить 1,0 об. % бензину. Видима міцність біоетанолу денатурованого приведена до температури 20 °C складає 99,8 %.

Густина цього біоетанолу за температури 20 °С складає $\rho_{\text{БД}}^{20} = 0,789 \text{ кг/дм}^3$, густина бензину – $0,751 \text{ кг/дм}^3$.

Визначаємо істинну об'ємну частку спирту в біоетанолі від впливу денатуруючої добавки $C_{\text{БЕ}}$, об., %:

$$C_{\text{БЕ}} = 99,8 - 1 + [1 \cdot (0,751 - 0,789) / (0,0205 \cdot 99,8 - 1,461)] = 98,865$$

В даному випадку за істинну об'ємну частку етанолу приймаємо $C_{\text{БЕ}} = 98,87$ об., %.

Кількість умовного етанолу, який беруть для визначення виходу по умовному етанолу з одиниці сировини, складається із суми безводного етанолу в біоетанолі денатурованому, сивушному маслі та нормативних витрат етанолу на установці даного типу.

Середні нормативні втрати зневодненого етанолу, при виробництві з бражки із застосуванням зневоднення методом адсорбції на молекулярних ситах (цеолітах) в осінньо-зимовий період року становлять 1,72 % від безводного спирту у вироблених спиртовмісних продуктах. [3]

3.4 Нагрівання, декарбонізація та дистиляція бражки

Підігрів бражки перед введенням її в дистиляційну колону (ДК) здійснюється в підігрівачі бражки ДК із використанням принципу протитечі за рахунок теплоти конденсації спиртової пари, яка виходить з дистиляційної колони і в рекуператорі.

З метою використання теплоти барди та зменшення витрат пари на нагрів бражки після основного підігрівача бражки змонтовано рекуперативний спіральний теплообмінник.

Декарбонізація бражки одночасно із видаленням газів, що не конденсуються здійснюється шляхом створення розрідження в міжтрубному просторі теплообмінної апаратури ДК за допомогою вакуум-насосу. Діоксид вуглецю разом із газами, що не конденсуються скидаються в атмосферу після абсорбції спиртовмісних парів у колоні промивки.

Завдання процесу дистиляції полягає в тому, щоб вилучити із бражки весь етиловий спирт з супутніми домішками, які утворились на попередніх стадіях технологічного процесу.

Вміст спирту в бражці залежить від вихідної сировини та технології її переробки. Зазвичай він коливається в межах 12,0...12,5 об. %.

При необхідності, для запобігання піноутворенню, над тарілкою живлення дистиляційної колони подається піногасник.

Технологічні параметри дистиляційної колони визначаються залежно від температури бражки, яка вводиться до колони та температури над верхньою тарілкою колони. Температура бражки суттєво впливає на технологічні параметри роботи дистиляційної колони. В табл. 3.1 наведені

технологічні параметри роботи дистиляційної колони залежно від температури бражки та коефіцієнту надлишку пари β .

При зменшенні температури бражки зменшується кількість тепла, яке відводиться з дистиляційної колони з парою летких сполук, відповідно зменшується теплове навантаження на водяну секцію підігрівача бражки, витрати охолоджуючої води та електроенергії на її подачу.

Дистиляційна колона налічує 24 контактних пристрої.

Таблиця 3.1 – Технологічні параметри роботи дистиляційної колони залежно від температури бражки та коефіцієнту надлишку пари, при $X_{бр.} = 10,0$ ваг.% в розрахунку на 100 кг бражки

№	Показник	Розмір- ність	Коефіцієнт надлишку пари, β														
			$\beta = 1,05$					$\beta = 1,15$					$\beta = 1,25$				
			Температура бражки, °C					Температура бражки, °C					Температура бражки, °C				
			50	60	70	80	90	50	60	70	80	90	50	60	70	80	90
1	Концентрація спирту на тарілці живлення	% ваг.	13,0	11,5	10,5	9,5	8,1	13,0	11,5	10,5	9,5	8,1	13,0	11,5	10,5	9,5	8,1
2	Рівноважна концентрація спирту в парі над верхньою тарілкою	% ваг.	57,4	54,9	52,9	51,0	47,7	57,4	54,9	52,9	51,0	47,7	57,4	54,9	52,9	51,0	47,7
3	Кількість пари, що виходить з колони	кг	14,6	15,3	15,9	16,5	17,6	16,0	16,7	17,4	18,0	19,3	17,4	18,2	18,9	19,6	21,0
4	Вміст спирту у парі	% ваг.	54,7	52,4	50,3	48,6	45,4	50,0	47,9	46,0	44,4	41,5	45,9	43,9	42,3	40,8	38,2
5	Тепловміст парів	кДж/ кг	1839	1877	1914	1943	2002	1919	1968	1986	2025	2060	1987	2014	2044	2070	2114
6	Витрата грюючої пари	кг	21,62	20,64	19,56	18,57	18,24	23,30	22,50	21,50	20,50	20,20	25,10	24,16	23,30	22,40	22,20
7	Кількість тепла, яке відводиться з парою	кДж $\times 10^3$	26,9	28,7	30,4	32,0	35,2	30,7	32,9	34,6	36,5	39,8	34,6	36,7	38,6	40,6	44,4

Для установки недогрів бражки до температури кипіння на 0,5 °С може бути допустимим. Показником надлишкового тиску гріючої пари в верхній частині дистиляційної колони є температура над 8 тарілкою, яка повинна бути в межах 78,8 °С ± 0,2 при концентрації спирту в бражці 10,05 % ваг. (12,5 % об.) та температурі бражки 72,4 °С.

Зниження температури бражки може бути викликано також забрудненням міжтрубного простору підігрівача бражки дистиляційної колони за рахунок виносу бражки або утворення шару полімерних сполук на зовнішніх поверхнях теплообмінних труб. Для очищення міжтрубного простору необхідна хімічна мийка або мийка з використанням синтетичних миючих засобів.

Зменшення надлишкового тиску над верхньою тарілкою дистиляційної колони свідчить про перевитрату гріючої пари, що може бути викликано зниженням ККД тарілок за рахунок незадовільного механічного стану або їх забруднення.

При зниженні ККД тарілок дистиляційної колони з 0,5 до 0,3 для виключення втрат спирту з бардою питома витрата гріючої пари збільшується на 10...11 кг/дал.

Обігрів дистиляційної колони здійснюється за допомогою рекуперативних теплообмінників — ребойлерів №1 ДК та №2 ДК з використанням теплоти конденсації пари концентраційної колони та біоетанолу після адсорберів.

3.5 Концентрування спирту

Концентрування етилового спирту та супутніх летких сполук здійснюється в концентраційній колоні.

Концентрація етилового спирту в парах залежить від концентрації живлення, витрати пари на процес та відношення кількості дистиляту, який повертається в колону і відбирається з неї, тобто флегмового числа — R.

Нормальним режимом роботи концентраційної частини концентраційної колони вважається такий режим, при якому концентрація етилового спирту в живленні дорівнює концентрації сумішей у флегмі, яка поступає на тарілку живлення. При такому режимі колона має 34 тарілки для заданих умов розділення суміші.

Важливим фактором в експлуатації концентраційної колони є оптимальний вибір флегмового числа. Флегмове число залежить не тільки від співвідношення флегми до дистиляту, а і від кількості тарілок в колоні.

Оптимальна витрата пари на процес концентрування визначається за тепловим балансом.

Концентрація живлення концентраційної колони повинна бути 93 об.%. не менше.

Крім концентрування етилового спирту завданням концентраційної колони є концентрування і вилучення вищих спиртів, які відводяться у вигляді сивушної фракції в рідкій фазі з 8...13 тарілок, яка відводиться на декантер сивушного масла.

Розрахунок кількісного відбору сивушної фракції визначається із матеріального балансу.

3.6 Екстракція сивушного масла

Сивушне масло — побічний продукт при виробництві біоетанолу, це суміш (у мас. %): 45...65 — амілолу, 15...25 — ізобутанолу, 0,5...2 — н-бутанолу, 2...15 — н-пропанолу, 3...15 — етанолу. Крім того, в товарному сивушному маслі міститься 8...15 ваг. % води й 0,5...4,0 ваг. % інших органічних сполук (кислот, альдегідів, амінів та ін.). Сивушне масло виділяють з сивушної фракції (водною екстракцією), при цьому одержують дві рідкі розшаровані фази: сивушне масло (рафінат) і екстракт (підсивушний шар), що складається з екстрагента (води) з вилученим з вихідної суміші спиртом.

Сивушне масло (ДСТУ 7940:2015) за зовнішнім виглядом — прозора рідина, що при збовтуванні не мутніє; колір від світло-жовтого до червоно-бурого; запах, властивий сивушному маслу без сторонніх запахів; відносна густина $> 0,837$, показник заломлення $> 1,395$; має витримувати пробу на чистоту з сірчаною кислотою. У період від початку перегонки до досягнення температури 120°C має переганятися не більше 50 % від об'єму сивушного масла. [4]

Відбір сивушної фракції з концентраційної колон складає 0,2...0,4 % від сумішей летких органічних сполук, введених в колону. Важливі фактори в процесі екстракції — температура, рН середовища, сольовий склад промивної води. При підвищенні температури прискорюється процес розшарування, але знижується якість сивушного масла (воно утримує більше води та етилового спирту).

У воді для промивки сивушного масла не повинні міститися солі магнію і кальцію, що утворюють з деякими кислотами мила, та мінеральні масла через те, що вони збільшують стійкість емульсії і перешкоджають розшаруванню сивушного масла й промивної води. Деемульгація відбувається ефективніше у слабокислому середовищі (рН 5...5,5), тому для промивки рекомендується застосовувати лютерну воду, охолоджену до температури 20...35 $^{\circ}\text{C}$.

Робота декантера сивушного масла значною мірою залежить від складу вихідної сивушної фракції. При стабільному завантаженні колон зона максимальної концентрації сивушного масла у них практично стала, порівняно сталий і склад фракції. Якщо колона не насичена сивушним маслом, то сивушну фракцію не варто відбирати до того часу, поки з цієї зони не почне виходити гетерогенна суміш видимою концентрацією 25...35 об. %.

3.7 Дегідратація спирту на молекулярних ситах

З концентраційної колони водно-спиртова пара поступає на пароперегрівач і поступає на дегідратацію в один із адсорберів. Вода адсорбується молекулярними ситами, а спиртова пара з концентрацією етанолу 99,8...99,9 % об. виходить знизу адсорбера. Частина цієї пари використовується для регенерації (десорбції води) молекулярних сит, іншого адсорбера. Основна частина спиртової пари після конденсації у ребойлері дистиляційної колони та конденсаторі етанолу поступає в збірники біоетанолу 1 та біоетанолу 2 відповідно. Після насичення молекулярних сит водою в першому адсорбері перегріта спиртова пара з пароперегрівача подається в другий адсорбер, а в першому адсорбері відбувається десорбція води частиною дегідратованої пари, яка виходить знизу із нижньої частини іншого адсорбера. Процеси адсорбції — десорбції чергуються з інтервалом 5...7 хвилин. Десорбція здійснюється під розрідженням, що утворюється вакуум-насосом.

3.8 Денатурація біоетанолу бензином

Денатурація етанолу зневодненого проводиться у відповідності з ТР 30219014-003:2004 (зі змінами № 1) — не менше 1,0 % бензину до загального об'єму виробленого продукту.

Біоетанол зі збірника насосом послідовно подається через рекуператор тепла (де підвищується температура рецику) та два пластинчасті холодильники у гомогенізатор для денатурування. Після охолодження етанол зневоднений поступає на денатурування до гомогенізатора. Бензин зі збірника денатуруючих добавок дозатором подається в потік етанолу зневодненого, який поступає на гомогенізацію. Після гомогенізації біоетанол поступає для обліку до електронного масового витратоміра і далі на склад готової продукції.

Дозуючий пристрій бензину — дозатор денатуруючих добавок підлягає опломбуванню.

За показниками рівня рідини в збірнику денатуруючих добавок та дозатора денатуруючих добавок розраховують фактичну кількість денатуруючої добавки у виробленій партії біоетанолу. Випробування біоетанолу виконують, відібравши середньодобову пробу з резервуарів зберігання. Після отримання задовільного результату на відповідність якості біоетанолу вимогам нормативно-технічної документації продукт направляють споживачу.

Передачу біоетанолу на переробку здійснюють згідно „Інструкції з приймання, зберігання, відпуску, транспортування та обліку спирту етилового", затвердженої наказом Мінагрополітики України №264 від 13.04.2009 р., зареєстрованій в Мінюсті України 02.07.2009 р. за №591/16607. Облік виробництва біоетанолу (готової продукції) здійснюють заповнюючи відповідні форми журналів контролю виробництва згідно «Інструкції з

приймання, зберігання, відпуску, транспортування та обліку спирту етилового", затвердженої наказом Мінагрополітики України №264 від 13.04.2009 р., зареєстрованій в Мінюсті України 02.07.2009 р. за №591/16607 та Інструкцією з обліку біоетанолу засобами електронного обліку при його виробництві, прийманні і відпуску в умовах заводу. Пакування біоетанолу здійснюють згідно з ДСТУ 4221, ГОСТ 26319 та ТУ У 15.9-30219014-010:2007 у цистерни залізничні згідно з ДСТУ 3445 та цистерни автомобільні згідно з ГОСТ 9218.

3.9 Обладнання промислової установки

Обладнання промислової установки, яке контактує зі спиртовими парами, виготовлено із корозійностійкої сталі AISI304.

Трубопроводи та арматура на продуктові комунікації виготовляють із сплавів чи корозійностійкої сталі, а на водяні та парові комунікації – із вуглецевої сталі.

Монтаж апаратури і обладнання установки повинні бути виконані у відповідності з технологічною схемою.

При розміщенні обладнання установки в плані і за висотою необхідно враховувати вимоги техніки безпеки, зручність його обслуговування, спостереження і регулювання технологічного режиму, огляду, чистки та ремонту обладнання і трубопроводів.

При монтажі трубопроводів установки необхідно керуватись наступними правилами:

- відповідність діаметрів комунікацій;
- додержання необхідних нахилів, не допускати П-подібних ділянок і прогинів на горизонтальних ділянках трубопроводів;
- паропроводи повинні мати нахили, що забезпечують стік конденсатів;
- ділянки паропроводів, які підводять котельну пару до колон повинні мати П-подібну ділянку висотою 1,2...1,5 м, по відношенню до вводу пари в колону.

Особливу увагу слід приділяти монтажу колон і адсорберів. Необхідно, щоб колони і адсорбери встановлювались точно вертикально, а також ретельно монтувати царги колон. При з'єднанні, царги повинні встановлюватись одна на одну, без зазору між ними. При з'єднанні царг необхідно уважно слідкувати за правильною установкою з додержанням правильності встановлення зливного стакану в приймальну зону.

3.10 Параметри технологічного режиму роботи установки

Норми параметрів технологічного режиму виробництва біоетанолу методом адсорбції наведені в табл. 3.2 та 3.3.

Таблиця 3.2 – Норми параметрів технологічного режиму виробництва біоетанолу

№ з.п.	Найменування параметра	Розмірність	Величина параметру	Примітка
1	2	3	4	5
Дистиляційна колона				
1	Продуктивність по бражці	м ³ /год	30	FIC 510
2	Тиск в кубі колони	бар	від – 0,49 до – 0,53	Pi 516
3	Температура в кубі колони	°C	79...81	Ti 516
4	Тиск над верхньою тарілкою колони	бар	від – 0,64 до – 0,65	Pi 514
6	Температура бражки на вході у підігрівач	°C	29...31	Ti 513
7	Температура на виході з підігрівача бражки	°C	47	Ti 514
Концентраційна колона				
8	Тиск в кубі колони	бар	0,9...1,0	Pi 527
9	Температура в кубі колони	°C	119...120	Ti 521
10	Тиск над верхньою тарілкою колони	бар	0,85...0,86	Pic 520
11	Температура на тарілці живлення	°C	100	Ti 522
Рекуператори				
12	Рекуператор барда-дистилят Температура дистиляту: на виході	°C	72,3...75	Ti517
	Температура барди: на виході		75,7...77	Ti 512
13	Рекуператор барда-бражка	°C		
	Температура бражки: на вході		65,8	Ti 514
	на виході		72,4	Ti 519
	Температура барди: на вході		75,7...77	Ti 512

1	2	3	4	5
14	Рекуператор лютерна вода-підсивушна вода	°C		
	Температура лютерної води: на вході		119...120	Ti 521
	на виході		89	Ti 525
	Температура підсивушної води: на виході		115	Ti 524
15	Рекуператор конденсат гріючої пари-дистилат	°C		
	Температура конденсату гріючої пари на вході		119	Ti521
	на виході		98	Ti 526
	Температура дистилату на вході		72,3...75	Ti 517
	на виході		109	Ti 515
16	Рекуператор рецикл-біоетанол	°C		
	Температура рециклу на вході		48	Ti835
	на виході		73	Ti 530
	Температура біоетанолу на виході		63	Ti 831
17	Продуктивність по біоетанолу	дал/добу	10 000	

Таблиця 3.3 – Норми параметрів технологічного режиму виробництва біоетанолу

№ з.п.	Найменування параметра, розмірність	Величина параметру
1	2	3
18	Температура пари після пароперегрівача, °C	120...135
19	Об'ємна частка спирту, %	
	- живлення	93...96,5
	- пари після колони	93...96
	- рециклу	78...85
Параметри адсорбера		
20	Тиск пари, кПа	
	- перед адсорбером	180...185
	- після адсорбера	160...165
1	2	3

21	Розрідження, кПа	
	- в системі	13...20
	- в конденсаторах рециклу	20...25
22	Температура, °С	
	- верху адсорбера	115...135
	- низу адсорбера	115...135
	- на виході із адсорберів	110...125
23	Температура води після конденсаторів, °С	
	- рециклу	10...30
	- біоетанолу	20...40

3.11 Опис апаратурно-технологічної схеми

Бражка з бродильного відділення насосом подається у відділення біоетанолу на теплообмінну апаратуру (Дод. Б). Нагрів бражки здійснюється наступним чином: у підігрівачі бражки 5 водно-спиртовими парами дистиляційної колони 7 та у рекуперативному спіральному теплообміннику (бражка/барда) 14 за рахунок тепла барди. Бражка підігрівається до температури 59 °С і подається на 24 тарілку живлення дистиляційної колони 7 (діаметром 1800 мм). Застосування рекуперативного спірального теплообмінника (бражка-барда) 14 обумовлено утилізацією тепла барди.

Підігрів дистиляційної колони 7 здійснюється за рахунок вторинної пари, яка поступає з ребойлерів ДК 9 і 10. Ребойлери ДК 9 та 10 є рекуператорами тепла: 10 – спиртової пари концентраційної колони 29, а 9 – рекуператором тепла конденсації етанолу зневодненого. Кубова рідина ДК 7 прокачується циркуляційними насосами 19 зі швидкістю не менше 2 м/сек в трубному просторі ребойлерів ДК 9 і 10, що унеможливило утворення відкладень на їх поверхнях теплообміну. Вторинна пара, що утворилась в ребойлерах ДК 9 та 10 рухається знизу вгору по колоні 7 і з бражки, що стікає протитечію, виварює леткі компоненти. Бражка, звільнена від етанолу і летких компонентів у вигляді барди виводиться з нижньої частини дистиляційної колони 7 і направляється на подальшу утилізацію.

Виділений із бражки етанол разом з леткими домішками у вигляді водно-спиртової пари поступає у міжтрубний простір підігрівача бражки ДК 5, дефлегматора ДК 4 та конденсатора ДК 3, де відбувається її конденсація. Сконденсована в теплообмінній апаратурі ДК водно-спиртова пара утворює бражний дистилят міцністю 45...60 об. %. Несконденсовані в конденсаторі ДК 3 гази поступають через вакуум-насос дистиляції 2 в промивочну колонку 1, частково конденсуються, а решта скидаються в атмосферу.

Дистиляційна колона 7 працює під розрідженням. Розрідження над верхньою тарілкою складає: — 0,65 кПа. Розрідження забезпечується за допомогою вакуум-насосу дистиляції 2.

Бражний дистилят із збірника бражного дистиляту 6 за допомогою насоса бражного дистиляту 16 подається на нагрівання в рекуперативний

спіральний теплообмінник 15 (насосом барди 17 протипливом подається барда з дистиляційної колони 7). Остаточне нагрівання бражного дистиляту відбувається у рекуперативному підігрівачі бражного дистиляту 21. Нагрівання дистиляту здійснюється за рахунок рекуперації теплоти барди (в першому випадку) та за рахунок теплоти конденсату гріючої пари (в другому випадку). Таким чином нагрітий до температури 106 °С бражний дистилят поступає на 8, 10, 12 тарілки живлення концентраційної колони 29.

Частина водно-спиртової пари концентраційної колони (КК) 29, яка використовується на обігрів дистиляційної колони 7, конденсується в рекуперативному ребойлері 10 та збирається в збірнику флегми КК 13 і далі насосом флегми КК 20 у вигляді флегми повертається на верхню тарілку концентраційної колони 29.

В установці передбачено вилучення із циклу концентрування сивушного масла (СМ), що відбувається наступним чином: погон сивушного масла у рідкому стані відбирається з 8, 9, 10, 11, 12 та 13 тарілок концентраційної колони 29 і направляється на декантер сивушного масла 22.

Водна екстракція сивушного масла включає декілька стадій – розведення і змішування сивушного конденсату та конденсатору після промивочної колонки 1 з лютерною водою концентраційної колони 29, розшарування отриманої суміші, промивка сивушного масла водою і його відбір. Для водної екстракції сивушного масла використовується частка лютерної води, яка охолоджується до температури 25...30 °С у підігрівачі сивушної води 27 та підігрівачі рецирку №2 37.

Розведення і змішування сивушного масла з лютерною водою відбувається у декантері сивушного масла 22 у співвідношенні, щоб міцність промивної води із декантера сивушного масла не перевищувала 10...12 об. %. В іншому випадку виділення сивушного масла із суміші відбувається не повністю і певна частка сивушного масла залишається у промивній воді. Витрати лютерної води на розведення сивушного погону залежить від хімічного складу сивушної суміші і встановлюється по результатам випробування сивушного масла.

З декантера СМ сивушне масло поступає в збірник СМ 24 та перекачується насосом СМ 25 на складське зберігання.

Підсивушна вода (міцністю не більше 12 об.%) насосом підсивушної води 26 подається на підігрів в рекуперативний підігрівач підсивушної води (лютерна вода / підсивушна вода) 27 і направляється в концентраційну колону 29 в зону нижче відбору сивушної фракції, а саме на 8 тарілку концентраційної колони.

Для обігріву концентраційну колону 29 оснащено кип'ятильником КК 32. Обігрів здійснюється за рахунок теплоти конденсації гріючої котельної пари. Конденсат гріючої пари з кип'ятильника КК 32 відводиться в збірник парового конденсату 33, звідки насосом конденсату 34 подається в рекуперативний підігрівач бражного дистиляту 21 і потім в деаератор парового котла. Лютерна вода відбирається з кубової частини концентраційної

колони 29 і подається насосом лютеру 28 через підігрівач підсивушної води 27 та підігрівач № 2 рециклу 37. Частка лютерної води відбирається після підігрівача № 2 рециклу 37 і подається у холодильник лютера 23 і використовується для промивки сивушного масла в декантері сивушного масла 22.

Концентраційна колона працює під тиском (в кубі 190...195 кПа, над верхньою тарілкою 180...185 кПа). Водно-спиртова пара із концентраційної колони 29 направляється в пароперегрівач 31. У пароперегрівачі 31 відбувається перегрів спиртових парів до температури 120 °С. При запуску адсорберів 35 у краплевловлювачі утворюється залишковий конденсат спиртових парів, що відводяться у збірник рециклу 36. Водно-спиртова суміш накопичується у краплевловлювачі та періодично відводиться у збірник рециклу 36.

Перегріта водно-спиртова пара з пароперегрівача 31 концентрацією ≈ 92 об.% почергово подається на адсорбери 35. Підвищений тиск (180...185 кПа) в адсорберах створюється, регулюванням витрати перегрітої в пароперегрівачі 31 спиртової пари клапаном.

Процес адсорбції на молекулярних ситах відбувається наступним чином: наприклад, якщо працює в стадії адсорбції перший адсорбер 35, а в стадії десорбції другий адсорбер 35, то рух продуктів організують наступним чином. Відкриваються клапани адсорбера 35.

Перегріта спирто-водна пара проходить через молекулярні сита в першому адсорбері 35, які адсорбують воду і на виході з адсорбера отримують зневоднену спиртову пару, яка направляється на ребойлер № 2 ДК 9 та конденсатор етанолу 8. Зневоднений етанол з конденсатора етанолу 8 збирається в збірнику № 2 біоетанолу 11.

В той же час інший адсорбер 35 працює в режимі десорбції. Вакуум-насосом на зневоднення 56, який з'єднано з промивочною колонкою 1 з вакуум-насосом дистиляції 2, через конденсатор рециклу 55, дефлегматор рециклу 54 в адсорбері 35 створюється розрідження. При різкому зниженні тиску і, відповідно, температури в адсорбері 35, адсорбована волога виділяється у вигляді пари, яка конденсується послідовно в дефлегматорі рециклу 54, конденсаторі рециклу 55, та поступає в збірник рециклу 36. Для додаткового підігріву цеоліту в нижню частину адсорбера 35 через клапан подають частину пари зневодненого етанолу з адсорбера 35. При цьому відбувається десорбція води з молекулярних сит і створюються умови для зневоднення наступної порції водно-спиртової пари.

Для врівноваження тисків в адсорберах закривається клапан, (відключається адсорбер від вакууму) і через інший клапан, подається у другий адсорбер 35 зневоднена спиртова пара із першого адсорбера 35.

Після досягнення в другому адсорбері 35 значення тиску близького до тиску в першому адсорбері 35, закривається подача спиртової пари. Протягом декількох секунд урівноважується тиск в адсорберах.

Після урівноваження тиску в адсорберах на стадію адсорбції ставлять адсорбер 35 і десорбцію адсорбер 35. При цьому в адсорбері 35 відбуваються аналогічні процеси і, по закінченні процесу десорбції проводять переключення на процес адсорбції.

Пара біоетанолу після зневоднення у адсорберах 35 використовується на обігрів дистиляційної колони 7 конденсується в рекуперативному теплообміннику – ребойлері ДК 9 та збирається в збірнику № 1 біоетанолу 12. Зневоднений етанол зі збірника № 2 біоетанолу 11 насосом біоетанолу 18, через рекуперативний підігрівач рециклу 38 та холодильники біоетанолу 40 та 41 направляється на денатурування.

У випадку відпрацювання технологічного режиму, зневоднений етанол з меншою концентрацією, ніж 99,8 об. %, як некондиційний продукт зі збірника № 2 біоетанолу 11 насосом біоетанолу 18 направляється на повторну переробку до колони концентраційної 29, або до колони дистиляційної 7, якщо міцність нижче 50,0 % безводного спирту.

Рецикл зі збірника рециклу 36 насосом рециклу 39 через рекуперативний підігрівач рециклу 38 та рекуперативний підігрівач № 2 рециклу (підсивушна вода/рецикл) 37 подається на 16...18 тарілки колони концентраційної 29.

Для охолодження дефлегматора ДК 4, дефлегматора рециклу 54, конденсатора ДК 3, конденсатора етанолу 8, конденсатора рециклу 55 та у холодильники біоетанолу 40, 41 подається холодна вода із колекторів.

Денатурування біоетанолу проводять наступним чином: охолоджений зневоднений етанол зі збірника біоетанолу 42 насосом біоетанолу 43 подається до гомогенізатора 44. Денатуруюча добавка бензин зі збірника бензину 47 насосом бензину 50 подається до збірника-мірника бензину 48, звідки самопливом через скляний ротаметр поступає до гомогенізатора 44 в потік зневодненого біоетанолу. Після гомогенізатора біоетанол через оглядовий ліхтар 45 поступає на масовий витратомір 46 для здійснення обліку готового продукту.

Розрахунок кількості бензину проводять на вироблену добову партію біоетанолу.

Біоетанол денатурований бензином зберігається на складі.

Таблиця 3.4 – Специфікація технологічного обладнання відділення дистиляції, концентрування, дегідратації та денатурування біоетанолу

№ з/п	Назва обладнання	Технічна характеристика	Кількість
1	2	3	4
1	Промивочна колонка	Ø 500 мм, Н = 4350 мм, 10 тарілок ковпачкових	1
2	Вакуум-насос дистиляції	Q = 350 м³/год, Н = 150 m.bar.abs, ВБВ	1
3	Конденсатор ДК	Ø 750 мм, Н=3000 мм	1
4	Дефлегматор ДК	Ø 1250 мм, L=6850 мм	1
5	Підігрівач бражки ДК	Ø 950 мм, L=6600 мм	1
6	Збірник бражного дистилята	Ø 1100 мм, Н = 2000 мм, V = 1,9 м³	1
7	Колона дистиляційна	Ø 1800мм, Н=24000 мм	1
8	Конденсатор етанолу	Ø 500 мм, Н = 4200 мм	1
9	Ребойлер ДК 2	Ø 650 мм, L=6950 мм	1
10	Ребойлер ДК 1	Ø 1300 мм, L=6950 мм	1
11	Збірник біоетанолу 2	Ø 600 мм, Н = 1 200 мм, V = 0,34м³	1
12	Збірник біоетанолу 1	Ø 600 мм, Н = 1200 мм, V = 0,34 м³	1
13	Збірник флегми КК	Ø 600 мм, Н = 1200 мм, V = 0,34 м³	1
14	Спіральний теплообмінник (барда/бражка)	F = 50 м²	1
15	Спіральний теплообмінник (барда/бражний дистилят)	F = 20 м²	1
16	Насос бражного дистилята	Q = 15 м³/год, Н =40 м.вод.ст, ВБВ	1
17	Насос барди	Q = 32 м³/год, Н =40 м.вод.ст, ВБВ	1
18	Насос біоетанолу	Q = 6 м³/год, Н = 50 м.вод.ст, ВБВ	1
19	Циркуляційний насос	Поставка Interis	2
20	Насос флегми колони КК	Q = 25 м³/год, Н =35 м.вод.ст, ВБВ	1
21	Підігрівач бражного дистиляту		1
22	Декантер сивушного масла	Ø 800 мм, Н = 2000 мм	1
23	Холодильник лютера на промивку СМ	F = 11 м²	1
24	Збірник сивушного масла	Ø 600 мм, Н = 1200 мм, V=0,34 м³	1

Продовження табл. 3.4

1	2	3	4
25	Насос сивушного масла	$Q = 1 \text{ м}^3/\text{год}$, $H = 30 \text{ м.вод.ст}$, ВБВ	1
26	Насос підсивушної води	$Q = 2 \text{ м}^3/\text{год}$, $H = 20 \text{ м.вод.ст}$, ВБВ	1
27	Підігрівач підсивушної води		1
28	Насос лютерної води	$Q = 10 \text{ м}^3/\text{год}$, $H = 20 \text{ м.вод.ст}$, ВБВ	1
29	Колона концентраційна	$\varnothing 1400 \text{ мм}$, $H = 23000 \text{ мм}$	1
30	Краплеуловлювач	$\varnothing 400 \text{ мм}$, $H = 500 \text{ мм}$, $V = 0,065 \text{ м}^3$	1
31	Пароперегрівач	$\varnothing 850 \text{ мм}$, $H = 5250 \text{ мм}$	1
32	Кипятильник КК	$\varnothing 1700 \text{ мм}$, $H = 4500 \text{ мм}$	1
33	Збірник парового конденсату	$\varnothing 600 \text{ мм}$, $H = 1200 \text{ мм}$, $V = 0,34 \text{ м}^3$	1
34	Насос конденсата гріючої пари	$Q = 10 \text{ м}^3/\text{год}$, $H = 30 \text{ м.вод.ст}$, ВБВ	1
35	Адсорбер	$H = 5,6 \text{ м}$, $\varnothing 2000 \text{ мм}$	2
36	Збірник рециклу	$\varnothing 1200 \text{ мм}$, $H = 2500 \text{ мм}$, $V = 2,9 \text{ м}^3$	1
37	Підігрівач рециклу 2		1
38	Підігрівач рециклу 1		1
39	Насос рециклу	$Q = 3 \text{ м}^3/\text{год}$, $H = 40 \text{ м.вод.ст}$, ВБВ	1
40	Холодильник біоетанолу (БОВ)	$F = 30 \text{ м}^2$	1
41	Холодильник біоетанолу (артезіанська вода)	$F = 44 \text{ м}^2$	1
42	Збірник етанолу зневодненого	$\varnothing 3600 \text{ мм}$, $H = 4000 \text{ мм}$, $V = 9,0 \text{ м}^3$	1
43	Насос етанолу зневодненого	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{год}$, $H = 40 \text{ м.вод.ст}$, ВБВ	1
44	Гомогенізатор		1
45	Оглядовий ліхтар		1
46	Масовий витратомір		1
47	Збірник бензину	$\varnothing 600 \text{ мм}$, $H = 1200 \text{ мм}$, $V = 0,34 \text{ м}^3$	1
48	Збірник-мірник бензину	$\varnothing 800 \text{ мм}$, $H = 1600 \text{ мм}$, $V = 0,45 \text{ м}^3$	1
49	Ротамер скляний		1
50	Насос бензину	$Q = 10 \text{ м}^3/\text{год}$, $H = 30 \text{ м.вод.ст}$, ВБВ	1
51	Дефлегматор рециклу	$\varnothing 850 \text{ мм}$, $H = 6500 \text{ мм}$	1
52	Конденсатор рециклу	$\varnothing 700 \text{ мм}$, $H = 4200 \text{ мм}$	1
53	Вакуум-насос на зневоднення	$Q = 150 \text{ м}^3/\text{год}$, $H = 150 \text{ m.bar.abs}$, ВБВ	1

4 СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ РОБОТИ

Порівняно з азеотропною ректифікацією, технологія дегідратації етилового спирту адсорбцією на молекулярних ситах є більш ресурсо- та енергозберігаючою.

Для отримання 1 дал абсолютованого спирту при азеотропній ректифікації витрачається 18 - 20 кг гріючої пари, біля 0,25 м³ холодної води, 0,01- 0,03 кг водопоглинаючої речовини.

Як дегідратуючу речовину у промисловості в основному використовують циклогексан. Витрати циклогексану складають 10 % від загальних витрат на азеотропну ректифікацію, але його розсіювання може викликати додаткові витрати в майбутньому на охорону навколишнього середовища.

Потреба в парі на азеотропну ректифікацію є десятикратною порівняно з первапорацією (випаровування через мембрану), що пояснюється високими флегмовими числами та необхідністю випаровування руйнуючої азеотропної добавки – циклогексану.

Витрата пари при дегідратації етилового спирту адсорбцією на молекулярних ситах складає 18 кг/дал абсолютованого спирту.

Значно знижує собівартість дегідратованого етилового спирту не тільки невисокі енерговитрати, а і те, що до нього не висувається жорстких вимог щодо вмісту органічних домішок, а визначальним показником є вміст води.

Крім економічності, установці для дегідратації етилового спирту адсорбцією на молекулярних ситах притаманні унікальні технічні переваги: нескладні пуск та зупинка процесу; висока ефективність при низькому вмісті води у розділяємих сумішах; добра керованість технологічного процесу виробництва ВКД; невелика чутливість процесу до змін витрати вихідної суміші, простий контроль за якістю отриманого продукту.

Налагодження виробництва біоетанолу дозволить збільшити завантаженість спиртових заводів і покращити їх конкурентоспроможність як на внутрішньому, так і на зовнішньому ринках та підвищить енергонезалежність України. [23]

4.1 Продуктові та теплові розрахунки установки виробництва біоетанолу

Вихідні дані до розрахунку наведені у табл. 4.1

Таблиця 4.1 – Вихідні дані

№ з.п.	Назва показників, розмірність	Величина показників, прийнята для розрахунку
1	Вміст спирту в бражці, % ваг. (% об.)	10,05(12,5)
2	Вміст спирту в парах дистиляційної колони, % ваг. (% об.)	42 (50)
3	Вміст спирту в парах із концентраційної колони, % ваг. (% об.)	90 (93,3)
4	Вміст води в біоетанолі, % ваг. (% об.)	0,3 (0,2)
5	Вміст спирту в рециклі, % ваг. (% об.)	75 (82)
6	Вміст спирту в сивушній фракції, % ваг. (% об.)	29 (35)
7	Флегмове число концентраційної колони	4
8	Витрата води на вакуум-насос, кг/дал	1

Розрахунок проводимо на 100 дал умовного спирту.

Таблиця 4.2 – Матеріальний баланс дистиляційної колони

№ з.п.	Назва та позначення продукту	Формули для розрахунку кількості продукту	Кількість, кг		
			Всього	у тому числі	
				спирт	вода
1	2	3	4	5	6
Надходження					
1	Бражка, Б	$B = \frac{\rho_{cn} \cdot 100}{X_b} = \frac{7,893 \cdot 100}{0,1005}$	7853,73	789,3	7064,43
2	Водно-спиртова пара із адсорбера та концентраційної колони, П _б	П _б	П _б	—	П _б
Всього:			7853,73 + П _б	789,3	7064,43 + П _б
Витрата					
1	Пара бражного дистиляту, G _б	$G_b = \frac{\rho_{cn} \cdot 100}{y_{брд}} = \frac{7,893 \cdot 100}{0,42}$	1879,29	789,3	1089,99
2	Барда, Б _р	$B_p = B + П_b - G_b = 7853,73 + П_b - 1879,29$	5974,44 + П _б	—	5974,44 + П _б
Всього:			7853,73 + П _б	789,3	7064,43 + П _б

Таблиця 4.3 – Тепловий баланс дистиляційної колони

№ з.п.	Назва та позначення теплоносія	Формула для розрахунку кількості тепла	Кількість тепла, МДж
1	2	3	4
Надходження			
1	Бражка Q_6	$Q_6 = B \cdot C_6 \cdot t_6 = 7853,73 \cdot 4,3 \cdot 72,4$	2445
2	Пара із котельної, Q_{Π}	$Q_{\Pi} = P_6 \cdot i'' \cdot 0,95 = P_6 \cdot 2676 \cdot 0,95$	$2,542 \cdot P_6$
Всього:			$2445 + 2,542 \cdot P_6$
Витрата			
1	Пара бражного дистиляту, Q_G	$Q_G = G_6 \cdot i_G'' = 1879,29 \cdot 2202$	4138,2
2	Барда, $Q_{бр}$	$Q_{бр} = B_p \cdot C_6 \cdot t_{бр} = (5974,44 + P_6) \cdot 4,3 \cdot 81$	$2080,9 + 0,348 P_6$
Всього:			$6219,1 + 0,348 P_6$

де $\rho_{сп}$ – густина спирту етилового, кг/дал; $x_6, y_{6,д.}$ – масова частка спирту в бражці та бражному дистиляті; C_6 – питома теплоємність бражки, барди, кДж/кг·град; $t_6, t_{бр}$ – температура бражки, барди, °С; i'' – ентальпія пари, кДж/кг.

Витрата водно-спиртової пари із адсорбера та концентраційної колони на дистиляційну колону:

$$P_6 = \frac{6219,1 - 2445}{2,542 - 0,348} = \frac{3774,1}{2,194} = 1720 \text{ кг}$$

Теплове навантаження на підігрівач бражки:

$$Q_{\text{під}} = B \cdot C_6 \cdot (t_k - t_n) = 7853,73 \cdot 4,3 \cdot (65,8 - 30) = 2222,13 \text{ МДж.}$$

Теплове навантаження на конденсатори бражної колони:

$$Q_{\text{конд}} = Q_G - Q_{\text{під}} = 4138,2 - 2222,13 = 1916,07 \text{ МДж.}$$

Витрата води на конденсатори бражної колони:

$$B_6 = \frac{Q_{\text{конд}}}{C_B (t_K - t_H)} = \frac{1916,07}{4,19 \cdot (35 - 28)} = 65,3 \text{ м}^3$$

Таблиця 4.4 – Матеріальний баланс концентраційної колони

№ з.п.	Назва та позначення продукту	Формули для розрахунку кількості продукту	Кількість, кг		
			Всього	у тому числі	
				спирт	вода
1	2	3	4	5	6
Надходження					
1	Спирт-сирець, C_c	Із таблиці 4.5	877	789,3	87,7
2	Рецикл із адсорберів, C_p	$C_p = \frac{87,7}{(1-0,75)} \cdot 1,5$	526,2	394,6	131,6
3	Вода після вакуум-насосу, B_v	Із таблиці 4.5	100	—	100
4	Підсивушна вода, B_c	$B_c = \frac{7,893 \cdot 100 \cdot 0,047}{0,05}$	742	37,1	704,9
5	Пара котельна, $P_{рег}$	$P_{рег}$	$P_{рег}$	—	$P_{рег}$
Всього:			2245,2+ $P_{рег}$	1221	1024,2+ $P_{рег}$
Витрата					
1	Пара на пароперегрівач, G_p	$G_p = \frac{789,3 + 394,6}{0,9}$	1315,4	1183,9	131,5
2	Пара сивушної фракції, C_ϕ	$C_\phi = \frac{789,3 \cdot 100 \cdot 0,05}{0,29}$	136,1	37,1	99
3	Лютерна вода, $L_{рег}$	$L_{рег} = C_c + C_p + B_v + B_c - C_l - C_\phi$ $= 877 + 526,2 + 100 + 742 - 1315,4 - 136,1$	793,7	—	793,7
4	Конденсат гріючої пари, $K_{рег}$	$K_{рег} = P_{рег}$	$P_{рег}$	—	$P_{рег}$
Всього:			2245,2+ $P_{рег}$	1221	1024,2+ $P_{рег}$

Таблиця 4.5 – Тепловий баланс концентраційної колони

№ з.п.	Назва та позначення теплоносія	Формула для розрахунку кількості тепла	Кількість тепла, МДж
1	2	3	4
Надходження			
1	Спирт-сирець, Q_{Cc}	$Q_{Cc} = C_c \cdot C_c \cdot t_c = 877 \cdot 3,0 \cdot 105$	276,3
2	Рецикл із адсорберів, Q_{Cr}	$Q_{Cr} = C_r \cdot C_r \cdot t_r = 526,2 \cdot 3,4 \cdot 76$	135,97
3	Вода після вакуум-насосу, Q_{Bv}	$Q_{Bv} = B_v \cdot C_v \cdot t_v = 100 \cdot 4,19 \cdot 31,5$	13,2
4	Підсивушна вода, Q_{Bc}	$Q_{Bc} = B_c \cdot C_{Bc} \cdot t_{Bc} = 742 \cdot 4,3 \cdot 110$	350,97
5	Пара котельна, Q_{Π}	$Q_{\Pi} = \Pi_{\text{рег}} \cdot i_{\Pi}'' \cdot 0,95 = \Pi_{\text{рег}} \cdot 2747 \cdot 0,95$	$2,61 \cdot \Pi_{\text{рег}}$
Всього:			$776,44 + 2,61 \Pi_{\text{рег}}$
Витрата			
1	Пара на пароперегрівач, Q_G	$Q_G = G_{\Pi} \cdot i_G'' = 1315,4 \cdot 1320$	1736,3
2	Пара сивушної фракції, $Q_{C\phi}$	$Q_{C\phi} = C_{\phi} \cdot i_{C\phi}'' = 136,1 \cdot 2309$	314,3
3	Лютерна вода, Q_L	$Q_L = L \cdot C_L \cdot t_L = 793,7 \cdot 4,19 \cdot 119$	395,7
4	Конденсат гріючої пари, Q_k	$Q_k = \Pi_{\text{рег}} \cdot i_{\Pi}' = \Pi_{\text{рег}} \cdot 560$	$0,56 \cdot \Pi_{\text{рег}}$
Всього:			$2446,3 + 0,56 \Pi_{\text{рег}}$

Витрата гострої пари на концентраційну колону:

$$\Pi_{\text{рег}} = \frac{2446,3 - 776,44}{2,61 - 0,56} = \frac{1669,86}{2,05} = 814,6 \text{ кг}$$

Теплове навантаження на кип'ятильник концентраційної колони:

$$Q_{\text{кип}} = \Pi_{\text{рег}} \cdot (2,61 - 0,56) = 814,6 \cdot (2,61 - 0,56) = 1669,9 \text{ МДж.}$$

Витрата котельної пари на пароперегрівач спиртової пари:

$$P_{пер} = \frac{1315,4 \cdot 2,7 \cdot (142 - 94)}{2610 - 560} = 83,16 \text{ кДж}$$

Теплове навантаження на пароперегрівач спиртової пари:

$$Q_{пер} = 83,16 \cdot (2610 - 560) = 170,58 \text{ МДж.}$$

Адсорбери працюють в циклічному режимі за наступними параметрами:

Таблиця 4.6 – Параметри роботи адсорберів

Назва етапу	Тривалість, сек
Постановка під вакуум	80
Десорбція	210
Постановка під тиск	90
Всього:	380

Після адсорбера отримуємо зневодненого продукту:

$$D_{адс} = \frac{1315,4 \cdot 0,9}{0,997} = 1187,4 \text{ кг,}$$

який ділимо на наступні потоки:

— готовий продукт (біоетанол)

$$B_{іоетанол} = \frac{7,893 \cdot 100}{0,997} = 791,7 \text{ кг}$$

— обезводнений продукт на десорбцію (31 %)

$$D_{дес.} = 1187,4 \cdot 0,31 = 368,1 \text{ кг}$$

— обезводнений продукт для постановки адсорбера під тиск

$$D_{тиск} = 1187,4 - 791,7 - 368,1 = 27,6 \text{ кг.}$$

Вода, яка затримується молекулярними ситами в адсорбері:

$$B_{адс} = 1315,4 - 1187,4 = 128 \text{ кг.}$$

Зі стадії десорбції на конденсатори надходить рецикл в кількості:

$$P_{ец} = 368,1 + 27,6 + 128 = 523,7 \text{ кг.}$$

Теплове навантаження на конденсатори рециклу:

$$Q_{рец} = P_{ец} (i''_{рец} - i'_{рец}) = 523,7 (1439 - 179) = 659,8 \text{ МДж.}$$

Витрата води на конденсатори рециклу:

$$B_{рец} = \frac{Q_{рец}}{C_e (t_K - t_H)} = \frac{659800}{4,19 \cdot (31,5 - 28)} = 44884 \text{ кг}$$

Витрата тепла на підігрів рециклу:

$$Q_{\text{рец}} = (P_{\text{ец}} + B_{\text{в}} + B_{\text{с}}) \cdot C \cdot (t_{\text{к}} - t_{\text{н}}) = (523,7 + 100 + 742) \cdot 4,2 \cdot (76 - 39,6) = 208,8 \text{ МДж}$$

Теплове навантаження на конденсатор біоетанолу:

$$Q_{\text{Б}} = B \cdot (i'' - i') - Q_{\text{рец}} = 791,7 \cdot (1129 - 210) - 208800 = 518,8 \text{ МДж}$$

Витрата води на конденсатор біоетанолу:

$$B_{\text{в}} = \frac{Q_{\text{Б}}}{C_{\text{в}} (t_{\text{к}} - t_{\text{н}})} = \frac{518800}{4,19 \cdot (64 - 30)} = 3642 \text{ кг}$$

Витрата артезіанської води на холодильник біоетанолу:

$$B_{\text{хол}} = \frac{B \cdot (i' - C_{\text{в}} \cdot t)}{C_{\text{в}} (t_{\text{к}} - t_{\text{н}})} = \frac{791,7 \cdot (210 - 2,7 \cdot 20)}{4,19 \cdot (35 - 15)} = 1474 \text{ кг}$$

Виходячи з параметрів роботи адсорберів, тимчасові максимальні витрати продуктів значно більші від розрахованих середніх. Так, витрата обезводненого продукту під час постановки адсорбера під тиск складає:

$$D'_{\text{тиск}} = D_{\text{тиск}} \cdot \frac{380}{90} = 27,6 \cdot \frac{380}{90} = 116,5 \text{ кг}$$

Максимальна загрузка конденсатора рецику при постановці під вакуум:

$$D'_{\text{рец}} = (D_{\text{тиск}} + B_{\text{адс}}) \cdot \frac{380}{80} = (27,6 + 128) \cdot \frac{380}{80} = 656,98 \text{ кг}$$

Витрата обезводненого продукту під час десорбції:

$$D'_{\text{дес}} = D_{\text{дес}} \cdot \frac{380}{210} = 368,1 \cdot \frac{380}{210} = 666,1 \text{ кг}$$

Максимально можлива загрузка конденсатора біоетанолу дорівнює кількості обезводненого продукту після адсорбера, тобто 1187,4 кг.

Відповідно будуть мати місце тимчасові максимальні теплові загрузки на теплообмінники:

— конденсатор біоетанолу

$$Q_{\text{біоетанолу}} = 1187,4 \cdot (1129 - 210) = 1091,2 \text{ МДж.}$$

— конденсатор рецику

$$Q'_{\text{рец}} = D'_{\text{рец}} (i''_{\text{рец}} - i'_{\text{рец}}) = 656,98 \cdot (1439 - 179) = 827,8 \text{ МДж. [14]}$$

Таблиця 4.7 – Зведена інформація матеріальних та теплових потоків
установки для виробництва біоетанолу 83330 кг/добу

№ п/п	Назва продукту	Од. виміру	Кількість продукту			
			100 дал	На 1 тонну	На 1 годину	На добу
1	2	3	4	5	6	7
Дистиляційна колона						
1.	Бражка	кг	7853,73	9817,2	34086,0	818064,2
2.	Пара бражного дистиляту	кг	1879,29	2349,1	8156,3	195751,5
3.	Барда	т	5,9	7,4	25,7	616,6
4.	Водно-спиртова пара із адсорбера та концентра-ційної колони	кг	1720	2150	7465	179159,5
5.	Вода на охолодження	м ³	65,3	81,6	283,4	6801,8
6.	Теплове навантаження підігрівника бражки	МДж	2222,1	2777,6	9644	—
7.	Теплове навантаження конденсатора	МДж	1916,07	2395,1	8315,9	—
Концентраційна колона						
8.	Рецикл із адсорберів	кг	526,2	657,8	2283,9	54814,5
9.	Вода після вакуум- насосів	м ³	0,1	0,125	0,4	10,4
10.	Підсивушна вода	кг	742	927,5	3220,4	77288,6
11.	Пара на пароперегрівач	кг	1315,4	1644,3	5709,1	137019,5
12.	Пара сивушної фракції	кг	136,1	170,1	590,6	14174,4
13.	Лютерна вода	кг	793,7	992,1	3444,7	82671,7
14.	Пара котельна	кг	814,6	1018,3	3535,4	84850,8
15.	Конденсат гріючої пари	кг	814,6	1018,3	3535,4	84850,8
16.	Теплове навантаження на кип'ятильник	МДж	1669,9	2087,4	7247,5	—
17.	Витрати котельної пари на пароперегрівач	кг	83,16	103,95	360,9	8662,2

1	2	3	4	5	6	7
18.	Теплове навантаження на пароперегрівач	МДж	170,5	213,1	739,99	—
Адсорбери						
19.	Спиртова пара на адсорбер	кг	1315,4	1644,3	5709,2	137019,5
20.	Зневоднений продукт після адсорбера В тому числі:	кг	1187,4	1484,3	5153,6	123686,7
	— готовий продукт біоетанол	кг	791,7	989,6	3435	82463,8
	— на десорбцію	кг	368,1	460,1	1597,6	38342,2
	— на постановку під тиск	кг	27,6	34,5	119,8	2874,9
21.	Вода затримана при адсорбції	кг	128	160	555,5	13332,8
22.	Рецикл на конденсатори	кг	523,7	654,6	2272,8	54547,8
23.	Теплове навантаження на конденсатор рециклу	МДж	659,8	824,8	1650	—
24.	Витрата води на конденсатор рециклу	м ³	44,9	56,1	194,9	4676,9
25.	Тепло на підігрів рециклу	МДж	208,8	261	906,2	—
26.	Теплове навантаження на конденсатор біоетанолу	МДж	518,8	648,5	2251,6	—
27.	Витрата води на конденсатор біоетанолу	м ³	3,6	4,5	15,6	374,99
28.	Витрата артезіанської води на холодильник біоетанолу	м ³	1,5	1,9	6,6	158,3
29.	Витрата артезіанської води на спиртовловлювачі	м ³	3	3,75	13	312,5

Продовження табл. 4.7

1	2	3	4	5	6	7
30.	Максимальні тимчасові витрати продуктів: — при постановці під тиск	кг	1019	1273,8	2548	—
	— при постановці під вакуум	кг	1754	2192,5	4385	—
	— при десорбції	кг	279,4	349,3	698,5	—
	— готового продукту біоетанолу	кг	1187,4	1484,3	2968,5	—
31.	Максимальні теплові загрузки на теплообмінники: — конденсатор біоетанолу	МДж	1091,2	1364	2728	—
	— конденсатор рециклу	МДж	2210	2762,5	5525	—
32.	Витрата теплової енергії на виробництво біоетанолу	Мкал	2549,5	3186,9	6373,8	—
33.	Витрата води на виробництво біоетанолу	м3	205,4	256,75	513,5	—
34.	Витрата електроенергії на виробництво біоетанолу	кВт/год	113	141,3	282,5	—

5 ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1 Пожежо- та вибухонебезпечність процесу брагоректифікації та зневоднення спирту адсорбцією

Організація робіт по монтажу та експлуатації брагоректифікаційної та адсорбційної установок повинна відповідати вимогам, які викладено в «Инструкции по проектированию взрыво-пожароопасных производств спиртовых, ликеро-водочных и коньячных предприятий пищевой промышленности. Минхарчопромом СРСР, «Общесоюзных нормах технологического проектирования. Определение категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности. ОНТП-24-86» та «Правилах безпеки для спиртового та лікiero-горілчаного виробництва», затверджених 22.04.1997 р., наказ № 100.

Згідно класифікації вогнебезпечних рідин за ГОСТ ССБТ 12.1.011-78 «Смеси взрывоопасные. Классификация» спирт та його домішки відносяться до категорії ПА-Т2. У зв'язку з цим, будівництво приміщень відділень брагоректифікації і зневоднення та виробничих складів, монтаж обладнання цих відділень повинні здійснюватись з дотриманням усіх вимог пожежної безпеки згідно зі СНиП 2.01.02.85. «Производственные здания» та СНиП 2.01.02.85. «Противопожарные нормы, предъявляемые к производствам категории «А» и помещениям класса В-1а».

Приміщення відділень брагоректифікаційного та зневоднення згідно з ПУЕ відносяться до класу В-1а і повинні бути обладнані засобами пожежогасіння згідно зі СНиП 2.04.01-85 та СНиП 2.04.02-84.

У зв'язку з токсичністю концентрату та його домішок, їх вибухонебезпечністю (табл. 5.1) у суміші з повітрям, у приміщеннях повинні бути встановлені та добре налагоджені природна, механічна припливно-витяжна та аварійна вентиляції, виконані у відповідності зі СНиП 2.04.05-91 «Отопление, вентиляция и кондиционирование».

Таблиця 5.1 – Класифікація виробничих приміщень за видами небезпеки

Назва приміщення	Назва процесу	Небезпечні речовини, що використовуються і отримуються в процесі виробництва біоетанолу	Категорія небезпеки приміщення згідно з НАПБ Б.03.002-2007	Класифікація вибухонебезпечних зон згідно з НПАОП 40.1-1.32-01
1	2	3	4	5
Лабораторія виробнича	Виконання аналізу продуктів	Пари спирту	Категорія В	Клас 1

1	2	3	4	5
Відділення брагоректифікації	Перегонка бражки	Спирто-водна суміш - бражний дистилят	Категорія А	Клас 1
Відділення брагоректифікації	Концентрування та регенерація рецирку	Спирт-сирець, фракція головна етилового спирту, естеро-сивушний концентрат, водно-спиртові рідини, масло сивушне, спирт регенерований	Категорія А	Клас 1
Відділення брагоректифікації	Зневоднення, денатурування	Біоетанол, бензин	Категорія А	Клас 1
Виробничий склад (приймальне відділення)	Зберігання	Біоетанол	Категорія А	Клас 1

Таблиця 5.2 – Класифікація виробничих процесів за видами небезпечності та санітарними групами

Найменування стадії технологічного процесу	Застосовані або одержані вибухопожежонебезпечні речовини	Категорія приміщення по пожежній небезпеці (за ОНТП 24-86)	Група виробничих процесів в санітарній характеристиці (за ДБН 3.2.2-9-99)	Клас зони за ДНАОП 0.00-1.32-01
Перегонка бражки	Спирто-водна суміш – бражний дистилят	Категорія А	1 б	Клас 2
Концентрування бражного дистиляту	Концентрована водно-спиртова суміш	Категорія А	1 б	Клас 2
Обезводнення етанолу	Спирт етиловий	Категорія А	1 б	Клас 2

Таблиця 5.3 – Токсичні властивості шкідливих та отруйних речовин, які застосовують та одержують у виробництві біоетанолу методом адсорбції

№ п/п	Найменування речовини	Агрегатний стан	Характер впливу на організм за ГОСТ 12.1.005-88	ГДК в повітрі робочої зони виробничих приміщень	Клас небезпечності	Заходи першої допомоги	Метод та періодичність контролю в повітрі виробничих приміщень
1	Біоетанол	Пара Рідина	Викликає подразнення очей і слизових оболонок дихальних шляхів. Попадання на шкіру викликає подразнення.	1000	IV	Лужні та масляні інгаляції. При больовому кашлі – кодеїн, гідрокодо-на фосфат, діонін, гірчичники, банки	Методика Мінздраву СРСР № 3975 від 05.01.85 р. "Методические указания по определению вредных веществ в воздухе», вип. XXI, М.: 1986 р. Не рідше 1 разу в квартал
2	Фракція головна етилового спирту	Пара Рідина	Викликає подразнення очей і слизових оболонок дихальних шляхів. Попадання на шкіру викликає подразнення.	200	IV	Лужні та масляні інгаляції. При больовому кашлі – кодеїн, гідрокодо-на фосфат, діонін, гірчичники, банки	Методика Мінздраву СРСР № 2902-83 від 06.09.83 р. "Методические указания по определению вредных веществ в воздухе», вип. XXI, М.: 1984 р. Не рідше 1 разу в квартал
3	Сивушне масло	Пара Рідина	Викликає подразнення очей і слизових оболонок дихальних шляхів. Попадання на шкіру викликає подразнення.	5,0	III	Содові полоскання і масляні інгаляції, гаряче молоко із содою або лужною водою, приймання внутрішнє кодеїну, діоніну	Методика Мінздраву СРСР № 2902-83 від 06.09.83 р. "Методические указания по определению вредных веществ в воздухе», вип. XIX, М.: 1984 р.

Таблиця 5.4 – Характеристика вибухо- та пожежонебезпечних речовин, які одержують при експлуатації установки

Найменування речовини	Характеристика займистості	Температура, °С			Границі розповсюдження полум'я		ГДК пари в повітрі робочої зони, мг/м ³	Спосіб і засоби пожежогасіння
		кипіння	спалаху	самозаймання	температурні, °С	концентраційні, % об.		
Біоетанол	Пожежо-вибухонебезпечний продукт	78,30	13,0	404	нижній-11, верхній-41	3,6 19	1000	Використовують хімічні вогнегасники ОХР-10, вогнегасники марки ОУ-8, пісок, войлочну або азбестову кошму, систему пожежогасіння двоокисом вуглецю, піну
Сивушне масло	Пожежо-вибухонебезпечний продукт	-	40,0	400	нижній-38, верхній-55	2,3 7,3	5	Застосовують тонкорозпилену воду, хімічну та повітряно-механічну піну, зріджений діоксид вуглецю
Спирт етиловий	Пожежо-вибухонебезпечний продукт	78,30	13,0	404	нижній-11, верхній-41	3,6 19	1000	Використовують хімічні вогнегасники ОХР-10, вогнегасники марки ОУ-8, пісок, войлочну або азбестову кошму, систему пожежогасіння двоокисом вуглецю, піну

Таблиця 5.5 – Перелік небезпечних і шкідливих речовин

№ п/п	Назва речовини	Місце знаходження	Агрегатний стан за робочих умов	Розчинність у воді, %	Густина за тиску 101,3 кПа		Концентраційні межі спалаху пари в повітрі за атмосферного тиску, % за об'ємом	
					рідини, кг/м ³	пари, кг/м ³	найменша	найбільша
					5	6	7	8
1	Біоетанол	Збірники біоетанолу	Рідина, пара	Не обмежена	790	1,42	3,6	17,7
2	Фракція головна етилового спирту	Збірники фракції голової етилового спирту	Рідина, пара	Не обмежена	790	1,42	3,6	17,7
					По спирту етиловому			
3	Масло сивушне	Збірники сивушного масла	Рідина, пара	1,9	835	1,26	1,46	8,3
4	Бензин	Збірник бензину	Рідина	Дуже мала	700-780	-	1	6

№ з.п.	Температурні межі спалаху, °С		Температура, °С			Горючість, вибухо- небезпечність	Спосіб пожежегасіння	Примітка
			Кипіння	Спалаху	Займання			
	наймен- ша	найбіль- ша						
1	11	41	78,3	14	400	Пожеже- вибухонебезпечний продукт	Тонко розпилена вода, діоксид вуглецю, водяна пара, повітряно-механічна піна, утворена з використанням піноутворювачів, призначених для гасіння водорозчинних горючих рідин, вогнегасники, пісок, войлочна або азбестова кошма	Дані наведено за етиловим спиртом
2	11	41	78,3	14	400			
	По спирту етиловому							
3	42	77	120	43	340	Пожеже- вибухонебезпечний продукт	Те саме	Дані наведено за ізоаміло- вим спиртом
4	мінус 8 – мінус 27	мінус 27 –мінус 39	35...205	мінус 27 – мінус 39	255...370	Пожеже- вибухонебезпечний продукт	– «» –	

Таблиця 5.6 – Перелік найбільш небезпечних місць виробництва

Назва місця особливої небезпеки (устаткування, приміщення)	Порушення			
	Причина виникнення	Основні ознаки аварійного стану	Заходи застереження	Заходи ліквідації надзвичайної ситуації
Паровий колектор, збірник конденсату, кип'ятильники колон	Розгерметизація устаткування, фланцевих з'єднань, арматури	Вихід нагрівної пари (конденсату в приміщення)	Вчасний плановий ремонт	Згідно з інструкцією апаратника відділення БРУ або ПЛАСа. Зупинка БРУ, ремонт місця, яке стало причиною надзвичайної ситуації
Колони, дефлегматори, кип'ятильники та конденсатори	Розгерметизація устаткування трубопроводів і арматури	Вихід пари або рідини водно-спиртового розчину	Регулярний огляд та плановий ремонт, припливно-витяжна вентиляція	Згідно з інструкцією апаратника відділення БРУ або ПЛАСа. Ремонт місця розгерметизації, зупинка БРУ при необхідності
Вакуум-переривники	Порушення параметрів технологічного режиму	Викид паро-рідинної суміші водно-спиртового розчину	Вчасний планово-попереджувальний ремонт приладів КВП і А	Згідно з інструкцією апаратника відділення БРУ або ПЛАСа. Перехід на ручний режим управління, ремонт приладів КВП і А
Збірники, мірники виробничого складу біоетанолу	Розгерметизація устаткування, трубопроводів і арматури	Витікання спиртопродуктів в приміщення	Вчасний планово-попереджувальний ремонт	Згідно з інструкцією апаратника відділення БРУ або ПЛАСа. Ремонт місця розгерметизації

Таблиця 5.7 – Шкідливі речовини, що забруднюють повітря робочої зони приміщення брагоректифікації та виробництва біоетанолу

Назва речовини, клас небезпеки, агрегатний стан	ГДК				Спосіб знезаражування
	В повітрі робочої зони виробничого приміщення, мг/м³	В атмосферному повітрі населених місць, мг/м³		У воді водоймищ, мг/дм³	
		Максимальна разова	Середньодобова		
1	2	3	4	5	6
Біоетанол, IV клас небезпеки, рідина	1000 (за спиртом етиловим)	5	5	—	Лужні та масляні інгаляції, при больовому кашлі – кодеїн, гідроксидну фосфат, діонін, гірчичники, банки
Фракція головна етилового спирту, IV клас небезпеки, рідина	1000 (за спиртом етиловим)	5	5	—	
Масло сивушне, III клас небезпеки, пара, рідина	5,0 (за спиртом ізоаміловим)	0,01	0,01	1,3	Содові полоскання і масляні інгаляції, гаряче молоко з содою або лужною водою, приймання внутрішнє кодеїну, діоніну
Бензин, III клас небезпеки, рідина	100	-	-	-	Свіже повітря, спокій, тепло. Заспокійливі і седативні засоби. Інгаляції кисню чергувати з вдиханням арбогена.

5.2 Захист від статичної електрики

Захист від статичної електрики повинен бути проведений у відповідності з діючими „Правилами захисту від статичної електрики” (ДНАОП 0.00.-1.29-97).

Освітлювальна та силова електропроводка повинні бути виконані з дотриманням правил вибухобезпечності та утримуватись в справному стані. Встановлення електродвигунів, пускачів та електропроводки дозволяється тільки у вибухобезпечному виконанні.

Колони, ємкості, трубопроводи, насоси для спиртопродуктів та інші пристрої і апаратура, де можуть виникати заряди від статичної електрики, а також металеві поручні сходів повинні бути заземлені. Всі з'єднання струмовідводів повинні бути зварними. Опір струмопроводів і контура заземлення не повинні перевищувати 100 Ом.

Вся силова електропроводка, що розміщена в приміщеннях для виробництва ВКД, повинна прокладатися в місцях, які доступні для зовнішнього огляду і виключають заливання їх рідиною.

У відділенні для виробництва ВКД повинні застосовуватися інструменти, що виключають іскроутворення. [20]

5.3 Випробування на герметичність (щільність) установки

Технологічні апарати, в яких знаходяться легкоспалахуючі спиртові продукти і які працюють під надлишковим тиском не вище 0,07 МПа (0,7 кГс/см²), необхідно розраховувати на міцність з урахуванням випробування їх на герметичність під надлишковим тиском, що перевищує робочий не менше, ніж на 0,03 МПа (0,3 кГс/см²).

Апарати, що працюють під розрідженням (вакуумом), повинні розраховуватись на міцність з урахуванням пневматичного випробування на тиск 0,1 МПа (0,1 кГс/см²).

5.4 Засоби безпеки при прийманні, пуску та експлуатації установки

Установка після монтажу або тривалого ремонту повинна бути випробувана на герметичність водою і парою.

Забороняється експлуатація установки:

- при наявності нещільностей та несправностей в апаратурі (колонах, теплообмінниках), трубопроводах, арматурі у фланцевих з'єднаннях та інших елементах;
- при недостатньому забезпеченні установки холодною водою та парою;
- при наявності несправностей в апаратурі, що працює під тиском (колонах, випарниках, збірниках, адсорберах) та парових комунікаціях.

При експлуатації установки для виробництва ВКД забороняється:

- захащувати виробничі приміщення обладнанням та предметами, що не мають відношення до експлуатації установки;

- проводити вогневі роботи;
- запалювати сірники, курити та застосовувати інші види відкритого вогню;
- користуватись переносними електроосвітлювачами, що працюють від електричної освітлювальної та силової мережі;
- захищати проходи, сходи, дверні отвори та місця розміщення засобів пожежогасіння;
- зберігати в приміщенні легкоспалахуючі матеріали;
- перевищувати робочий тиск у колонах установки.

5.5 Порядок підготовки та проведення ремонтних та зварювальних робіт

Перед проведенням ремонтних та зварювальних робіт необхідно повністю звільнити установку від спирту та спиртпродуктів, промити апаратуру і трубопроводи водою та пропарити парою. Порядок і послідовність видалення спирту із апаратури повинні бути виконані в повній відповідності з вимогами техніки безпеки та регламентом. Після виведення спирту; промивання водою та пропарювання всі збірники повинні бути негайно заповнені водою, контрольні снаряди від'єднані та промиті.

При виконанні зварювальних робіт у відділенні зневоднення адсорбери заповнюють інертним газом (азотом чи діоксидом вуглецю).

При виконанні зварювальних робіт в приміщеннях необхідно:

- одержати письмовий дозвіл головного інженера та особи, відповідальної за техніку безпеки підприємства на проведення робіт;
- провести виведення спиртів із обладнання установки і з ємкостей спиртоприймального відділення та їх промивку не менше, ніж за 2 години до початку робіт;
- повністю провітрити приміщення і добре змити водою підлогу біля місця проведення вогневих робіт;
- привести в повну готовність всі засоби пожежогасіння;
- вивести з приміщення людей, які не мають відношення до проведення ремонту з вогневими роботами.

При проведенні вогневих робіт забороняється вносити в приміщення балони з киснем, газом та газові апарати. Вогневі роботи повинні проводитись тільки в присутності головного інженера підприємства або особи, уповноваженої особливим розпорядженням головного інженера, з числа інженерно-технічних робітників, що відповідають за експлуатацію установки.

5.6 Засоби індивідуального захисту

У відділеннях брагоректифікації та зневоднення повинні бути засоби індивідуального захисту: шланговий протигаз з виносним шлангом, переносний електроліхтар з напругою не вище 12В у вибухобезпечному виконанні або акумуляторний ліхтар УАС-3В, запобіжний пасок з рятівною мотузкою, протигаз фільтруючий з коробкою А-2, аптечка з необхідними медикаментами.

Засоби індивідуального захисту при монтажі застосовують згідно каталогу «Модели спецодежды, спецобуви и других видов средств индивидуальной защиты для рабочих строителей».

Потребу в спецодязі та засобах індивідуального захисту визначають згідно ДНАОП 1.8.10-3.09.88 «Типові галузеві норми безплатної видачі працівникам спеціального одягу та інших засобів індивідуального захисту в харчовій промисловості».

5.7 Загальні положення

Установка для виробництва біоетанолу повинна розташовуватись в окремій будівлі.

У приміщенні установки для виробництва біоетанолу (далі установка) повинно бути передбачено: напірний збірник з запасом води на півгодини роботи на випадок припинення подачі її з водопровідної мережі, засоби пожежогасіння, парогасіння, первинні протипожежні засоби, аварійне освітлення і телефонний зв'язок.

На паропроводі, який подає пару у приміщення установки, повинні встановлюватись автоматичні регулюючі пристрої, які виключають можливість подачі пари в апарат вище встановленої мережі.

Для уловлювання спиртової пари, яка виходить із повітряників установки, повинні встановлюватись спиртоуловлювачі, пара, що не конденсується, видаляється із приміщення. Повітряники повинні бути обладнані вогнеперегороджувачами та дихальними клапанами.

Збірники та мірники біоетанолу, спирту і спиртопродуктів повинні мати герметичні люки, які закриваються, та з'єднані з атмосферою повітряниками з дихальними клапанами та вогнеперегороджувачами.

Приміщення установки повинні бути обладнані системою автоматичного попередження накопичення вибухонебезпечних концентрацій пари ЛЗР із вмиканням звукової сигналізації та аварійної вентиляції.

Двері приміщення установки повинні бути вогнестійкими, просочені антипіренами та мати вогнестійкість не менше 0,75.

Будівля повинна мати захист від блискавки згідно з РД 344.21.122.87. «Инструкция по устройству молниезащиты зданий и сооружений».

Перед входом в приміщення установки та зливне відділення на місцях проведення робіт повинні бути вивішені знаки безпеки згідно з ГОСТ 12.4.026-76 «Цвета сигнальные и знаки безопасности» та вивішені таблички з написами «Не палити», «Вибухонебезпечно», «Стороннім вхід заборонено».

Забороняється при експлуатації установки повернення гарячих рідин (підсивушної води, лютерної води) та інших в бродильне та інші відділення заводу.

Для огляду апаратури установки дозволяється користуватись акумуляторними електричними ліхтарями шахтного типу і переносними лампами напругою 12 вольт у вибухобезпечному виконанні.

Дозволяється на колонах в якості запобіжних клапанів використовувати вакуум-переривники.

Апарати, що працюють під вакуумом, повинні бути захищені від надлишкового зменшення тиску запобіжними гідрозатворами на барометричних конденсаторах.

Відвідний трубопровід після запобіжного клапана в атмосферу повинен бути видалений за межі приміщення.

Ревізія запобіжних клапанів всіх колон проводиться обов'язково не рідше одного разу в шість місяців. Ревізія і ремонт клапану оформлюється актом. Після ревізії і ремонту клапан підлягає опломбуванню.

При використанні насосів з електроприводами для перекачки спиртопродуктів слід керуватись вимогами ОСТ 26-06-2019-82. «Система стандартів безпального труда. Насосы центробежные для химических производств. Требования безопасности труда». [32]

5.8 Перелік інструкцій для робочих, які розробляються на підприємстві

Інструкції з охорони праці та пожежної безпеки для робітничих професій:

Машиніст дробарки, варщик, апаратник бродіння, слюсар-ремонтник.

Апаратник перегонки бражки, виробництва біоетанолу

Інструкції з охорони праці під час проведення окремих видів робіт.

Під час роботи з небезпечними речовинами (кислоти, луги, формалін, бензин тощо).

Під час роботи всередині закритих апаратів, резервуарів, каналізаційних колодязів тощо.

Під час проведення вогневих робіт.

Під час проведення робіт на висоті.

Під час роботи з двигунами, іншими електричними приладами.

Інструкції з охорони праці складаються та затверджуються адміністрацією підприємств відповідно до «Типових інструкцій з охорони праці за професіями та видами робіт у спиртовому та лікєро-горілочному виробництвах», що затверджені наказом Держхарчопрому України від 06.03.1997 №15, та ДНАОП 1.8.10. – 1.11 -97 «Правила безпеки для спиртового та лікєро-горілочного виробництва».

Інструкції про заходи пожежної безпеки складаються та затверджуються адміністрацією підприємства відповідно до СНиП 2.09.02-85. «Производственные здания» і ДБН В.1.1-7-2002 «Пожежна безпека об'єктів виробництва».

5.9 Заходи щодо охорони довкілля

На працівників відділення зневоднення спирту адсорбцією можуть впливати такі небезпечні та шкідливі фактори:

- підвищена температура поверхні устаткування, трубопроводів та арматури;
- електричний струм при замиканні його на корпус устаткування;
- присутність вибухонебезпечної суміші у повітрі робочої зони;

- відкрита пара, гаряча маса і вода (при порушенні герметичності устаткування);

- пари біоетанолу, спирту, ефірів, сивушного масла.

Дія цих шкідливих речовин на організм людини характеризується такими факторами: біоетанол – безбарвна або світло-жовта рідина, яка при попаданні на шкіру викликає подразнення. Пари біоетанолу викликають подразнення очей і слизових оболонок дихальних шляхів, гранично допустимі концентрації (ГДК) у повітрі робочої зони – 1000 мг / м^3 .

Етиловий спирт (етанол) – отруйна легкозаймиста рідина без кольору з характерним для спирту запахом. Пари спирту теж шкідливі для організму людини. Гранично допустимі концентрації (ГДК) у повітрі робочої зони для парів етилового спирту – 1000 мг / м^3 , токсична концентрація – 16 г / м^3 , при якій можлива смерть. Крім того, пари спирту у суміші з повітрям вибухонебезпечні. Вибух можливий при концентрації спирту у повітрі вище $3,6\% \text{ об. або } 68 \text{ г / м}^3$.

Пара головної фракції (альдегіди, складні ефіри, вищі спирти – ізоаміловий та інші, метанол, кислоти) викликає подразнення слизових оболонок дихальних шляхів. А попадання на шкіру головної фракції етилового спирту у вигляді рідини викликає сильне подразнення. Гранично допустимі концентрації (ГДК) у повітрі робочої зони для парів головної фракції етилового спирту – 200 мг / м^3 .

Кінцева фракція – сивушне масло (ізоаміловий спирт, ізобутиловий спирт, н-пропіловий спирт, н-бутиловий спирт, етанол) у вигляді парів викликає подразнення очей і слизових оболонок дихальних шляхів. Сивушне масло в рідкому стані викликає подразнення шкіри при попаданні на неї. ГДК у повітрі робочої зони для парів сивушного масла – 5 мг / м^3 .

Шкідливі речовини негативно впливають на здоров'я людини, якщо в повітрі робочої зони вони перевищують гранично допустиму концентрацію. Контроль за станом повітряного простору в приміщеннях відділення та вмістом шкідливих речовин у ньому здійснюється газоаналізаторами та хімічними індикаторами, газосигналізаторами.

З метою зменшення викидів у повітряний простір шкідливих речовин удосконалюють технологічні процеси та обладнання, організовують системи вентиляції виробничих приміщень. Наприклад, герметично закривають збірники ВКД, спирту і спиртопродуктів та з'єднують їх з атмосферою повітряниками з дихальними клапанами та вогнеперегороджувачами.

Скидання стічних вод у водойми повинно здійснюватись за умови виконання вимог Закону України “Про охорону навколишнього природного середовища”. Основним показником кількості органічних забруднень, що надходять у водойми зі стічними водами є величина БСК, яка характеризує кількість кисню, що витрачається на біохімічні процеси окислення внесених забруднень. При скиданні виробничих вод необхідно враховувати сумарну забрудненість виробничих вод. Для цього вводиться ще один показник – хімічне споживання кисню ХСК, тобто кількість кисню, необхідного для

повного окислення органічних речовин, що містяться в 1 л стічної води, за допомогою біхромату калію. Крім БСК і ХСК при визначенні необхідного ступеня очищення стічних вод необхідно враховувати інші показники: вміст завислих речовин, реакцію рН води водойми, температуру, кольоровість, запах і мінеральний склад.

Здійснюють очистку стічних вод на очисних установках, спорудах і станціях. Методи очистки стічних вод розподіляють на групи: механічні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні. [35,36]

Таблиця 5.8 – Відходи виробництва

Найменування продуктів	Технологічна операція, за котрої він утворюється	Зовнішній вигляд	Хімічний склад	Кількість одиниць готової продукції	Для стоків					Рекомендований метод ліквідації чи використання
					Температура, °С	ХПК, мгО ₂ /дм ³	рН	БПК, мг·екв О ₂ /дм ³	Маса завислих речовин, %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Лютерна вода	Концентраційна та регенераційна колони	Безбарвна рідина	Спирт етиловий – до 0,005 % об. органічні кислоти в перерахунку на оцтову – 0,6...0,8 г/дм ³	2,0-2,5 дм ³ на 1 кг ВКД	100	300-500	5,0-6,0	200-400	-	Направляють на очисні споруди після нейтралізації
Барда після-спиртова	Бражна колона	Рідина коричневого кольору, що являє собою полідисперсну систему	Вода 92...95% сухі речовини до 8 %	10-15 дм ³ на 1 кг ВКД	100	45000-65000	5,2-5,8	35000-55000	0,3-0,5	Направляють на очисні споруди або використовують як субстрат для вирощування кормових дріжджів

6 ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ

6.1 Порядок організації та здійснення контролю опромінення виробничого персоналу, реєстрація результатів контролю

Завдання радіаційного контролю полягає у виявленні і кількісній оцінці параметрів радіаційної обстановки, та розробці режимів поведінки населення у цих умовах.

Груповий контроль людей з метою визначення їх працездатності проводять командир (начальник) в підрозділах, змінах. Радіаційний контроль організовують начальники штабів і служб цивільної оборони об'єкта та командири формувань цивільної оборони.

Контроль опромінення проводять з метою своєчасного одержання даних про дози опромінення людей та тварин. За його даними встановлюють факт зовнішнього опромінення, роблять висновки про працездатність людей та їх радіаційне ураження для визначення необхідності лікування в медичних закладах.

Контроль опромінення поділяють на груповий та індивідуальний.

Вимірювання дози опромінення проводять за допомогою дозиметрів ДКП-50-А, ДК-02 із розрахунку один – два дозиметри на 20 чоловік. Груповий контроль проводять також розрахунковим методом, який полягає у визначенні дози опромінення за середніми рівнями радіації з урахуванням тривалості зовнішнього гамма-опромінення та захисту людей.

Рівні радіації в населених пунктах вимірюються через однакові проміжки часу. Перша проба з моменту зараження через пів години чи годину, друга проба через 1-2 години, далі через 3-4 години.

Вимірювання виконують за допомогою рентгенометрів (вимір потужності дози) ДП-5В, ІМД-1Р, СПР-68-01.

Розрахунок виконують за формулою 6.1

$$D = D_{\text{сер.}} \cdot t / K_{\text{погл.}}, \quad (6.1)$$

де D – доза опромінення; $D_{\text{сер.}}$ – середній рівень радіації; t – тривалість опромінення; $K_{\text{погл.}}$ – коефіцієнт послаблення гамма-випромінювання.

Індивідуальний контроль проводять з метою одержання даних про дози опромінення кожної людини, необхідних для певної діагностики радіаційних уражень.

Цей контроль здійснюється за допомогою індивідуальних вимірювачів дози типу ІД-11.

Контроль опромінення людей які перебувають на забрудненій місцевості, ведеться безперервно, а облік доз опромінення, особливо. Дози записують послідовно, та вираховують сумарну дозу.

Сцинтиляційний геологорозвідувальний прилад СПР-68-01 використовується для пошуку джерел іонізуючих гамма-випромінювань,

вимірюванню потужності дози, та також для радіометричних дослідів продуктів харчування за гамма-випромінюванням.

Діапазон вимірювання складає від 0 до 3000 мкР/год.

Після обстеження приміщень, обладнання і тари, обстежують продукти які знаходяться в негерметичній тарі та зараховують їх до однієї з трьох груп:

Перша – незаражені продукти. Це сировина і готова продукція, які містяться в герметичній тарі, котра повністю захищає від зараження радіонуклідами. Після знезараження тари такі продукти використовуються без обмежень.

Друга – заражені продукти або з підозрою на зараженість. Це сировина в мішках з тканини або погано накрита покривалами, напівфабрикати, які містяться в негерметичному обладнанні, в складах, в цехах. При наявності зараженого рівня вище припустимого, продукти знезаражують до допустимого рівня, а в документах на ці продукти роблять позначку “Д-РР”.

Третя – продукти зараженні радіоактивними речовинами вище припустимого рівня, краплинно рідкими фосфорорганічними речовинами та іпритом. Такі продукти та сировина непридатні до технологічної переробки та споживання.

6.2 Порядок здійснення радіаційного лабораторного контролю сировини та готової продукції

Радіаційний контроль на підприємствах виконують об’єктові лабораторії, які організовують на базі існуючих виробничих лабораторій.

Радіаційний контроль проходить за такими стадіями:

- відбір проб;
- приготування препаратів із відібраних проб;
- вимірювання активності препаратів;
- розрахунки питомої, об’ємної активності досліджуваних проб;
- аналіз результатів досліджень.

Ступінь радіоактивного забруднення продуктів харчування, води, визначається через питому (об’ємну, поверхневу) активність продуктів ядерного розпаду і вимірюється в бекерелях (Кюрі) на кілограм, літр, кубічний метр.

Ступінь забруднення гамма-випромінювань по бета-альфа - випромінювачах визначають порівнянням заміряних величин з припустимими рівнями.

На підприємстві постійно проводять контроль сировини, котра приходить на виробництво (по партіях) та готової продукції, котра відпускається покупцю (по партіях).

Для лабораторних дослідів проби відбирають за вимогами державних стандартів на відповідні продукти та регламентованою масою зразка.

На спиртовому заводі для визначення радіологічного забруднення використовують гамма-радіометр РУГ-91.

Для визначення беруть 500 г досліджуваної проби (або 0,5 дм³) поміщають в спеціальну кювету, встановлюють в радіометр і визначають забрудненість радіонуклідами C_s^{137} та Sr^{90} . Перед дослідом перевіряють значення фону.

У відповідності до “Основних санітарних правил роботи з радіоактивними речовинами та іншими іонізуючими випромінюваннями” ОСП-78/80 всі роботи з радіоактивними речовинами поділяються на три класи залежно від груп радіо токсичності радіоактивних речовин та їх активності на робочому місці. За класом робіт визначають вимоги до обладнання приміщень в яких проводять роботи з радіоактивними речовинами у відкритому вигляді.

Залежно від характеру роботи, потужності і типу підприємства, передбачається три категорії об’єктових лабораторій. Лабораторії організовуються на базі існуючих виробничих лабораторій підприємства. На них покладаються завдання проведення лабораторного контролю за зараженням харчових продуктів радіоактивними, отруйними речовинами та бактеріологічними засобами. Лабораторії підпорядковуються начальникам цивільної оборони об’єктів.

Об’єктова лабораторія першої категорії (головна) має в своєму складі три відділення: радіаційне, хімічне та бактеріологічне.

Друга категорія має два відділення: радіаційне і хімічне. Третя категорія – одне радіаційне відділення.

Завдання лабораторії полягає в визначенні ступеня радіоактивного забруднення продуктів харчування, сировини, води, готової продукції та контроль і реєстрація опромінення працівників лабораторії.

Приміщення лабораторії призначене для проведення робіт з радіоактивними речовинами, до початку експлуатації якої, приймає комісія у складі представника підприємства, СЕС, технічної інспекції, профспілки, органів внутрішніх справ. На основі акту місцеві органи СЕС видають санітарний паспорт, що дає лабораторії право на одержання, зберігання і використання радіоізотопів.

Радіометричні лабораторії обладнують, як лабораторії третього класу, і до їх розміщення особливих вимог не ставлять. Приміщення радіометричної лабораторії повинні міститись неподалік від обслуговуючих об’єктів, бажано на першому поверсі окремо, та на віддаленні від житлових будинків. На вході в приміщення має бути знак радіаційної безпеки і напис “Обережно – радіоактивність”.

Для виключення можливості поширення радіоактивних забруднень необхідно відокремити зону де ведеться робота з найбільш активними матеріалами, від зони, де розташована кімната для вимірювань. Крім цього, у

лабораторії передбачається приміщення для миття посуду, духова кімната, місце для зберігання спецодягу і гардероб.

Підлога, поверхні робочих столів і витяжних кафів мають бути покриті гладким щільним матеріалом, що легко дезактивується.

Стіни, стелі та двері також мають бути гладкими, пофарбовані кисло стійкою олійною фарбою.

Всі кути приміщень заокруглюються, в приміщеннях не повинно бути виступів на стінах, карнизів, інших прикрас.

Комунально-енергетичні мережі виконуються вмонтованими, каналізація повинна мати відстійники.

Система загальної припливно-витяжної вентиляції повинна забезпечувати не менше п'ятикратного обліку повітря за годину. Вентиляцію слід вмикати до входу в лабораторію, а повітря перед викидом в атмосферу має проходити через спеціальні фільтри.

Певні освітлення мають бути більшими за мінімальні, установлені для лабораторій. Мають бути присутні пристрої аварійного освітлення.

Зайве обладнання, інвентар не повинні бути в лабораторії навіть тимчасово. Повинна бути гаряча та холодна вода. Водопровідні крани повинні бути з ліктьовим чи педальним керуванням, а конструкція раковин такою, щоб не розбризкувалась вода.

З метою одержання даних для оцінки працездатності персоналу, визначення обсягу медичної допомоги і санітарної обробки техніки та обладнання, знезараження продуктів харчування, води і об'єкта в цілому на підприємствах організовують і проводять радіаційний, хімічний і бактеріологічний контроль. Лабораторний контроль зараженості бактеріологічними засобами сировини і харчових продуктів здійснюють об'єктові лабораторії під керівництвом санітарних епідеміологічних станцій. Радіаційний контроль організовують начальники штабів і служб цивільної оборони об'єкта та командири формувань цивільної оборони.

Вимірювання дози опромінення проводять за допомогою дозиметрів ДКП-50-А, ДК-02 із розрахунку один – два дозиметри на 20 чоловік. Індивідуальний контроль проводять з метою одержання даних про дози опромінення кожної людини, що здійснюється за допомогою індивідуальних вимірювачів дози типу ІД-11.

Сцинтиляційний геологорозвідувальний прилад СРП-68-01 використовується для пошуку джерел іонізуючих гамма-випромінювань, вимірюванню потужності дози.

На спиртовому заводі постійно проводять контроль сировини, котра приходить на виробництво (по партіях) та готової продукції, котра відпускається покупцю (по партіях). Для лабораторних дослідів проби відбирають за вимогами державних стандартів на відповідні продукти та регламентованою масою зразка. [34]

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

Розвиток ринку біоетанолу є дуже актуальною темою, адже вичерпні енергоресурси відходять на задній план, а на заміну приходять альтернативні джерела енергії. Пошук таких нових джерел енергії є проблемою як і для України, так і для інших країн світу.

Електроенергія має ряд замінників, а саме: енергія вітру, енергія сонця, енергія води, біопаливо.

В даній роботі описано стан галузі та переваги виробництва біоетанолу на сьогоднішній день в Україні.

Виконано порівняльну характеристику сучасних методів дегідратації етилового спирту для визначення найбільш економічно вигідного. Наведені порівняльні дослідження цеолітів різних марок в процесі зневоднення водно-спиртових сумішей.

Описано методики визначення концентрації етилового спирту для правильного перебігу технологічного процесу.

Наведено дослідження виробництва біоетанолу з описом основних технологічних стадій та параметрів їх режимів.

Обґрунтовано вибір технології зневоднення етилового спирту.

Налагодження виробництва біоетанолу дозволить збільшити завантаженість спиртових заводів і покращити їх конкурентоспроможність як на внутрішньому, так і на зовнішньому ринках та підвищить енергонезалежність України.

Порівняно з азеотропною ректифікацією та фільтрацією на напівпроникних керамічних мембранах технологія дегідратації етилового спирту адсорбцією на молекулярних ситах є більш ресурсо- та енергозберігаючою.

Крім економічності, установці для дегідратації етилового спирту адсорбцією на молекулярних ситах притаманні унікальні технічні переваги:

- нескладні пуск та зупинка процесу;
- висока ефективність при низькому вмісті води у розділяємих сумішах;
- добра керованість технологічного процесу виробництва біоетанолу;
- невелика чутливість процесу до змін витрати вихідної суміші, простий контроль за якістю отриманого продукту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Методичні рекомендації до виконання магістерської роботи для студентів освітнього ступеня «магістр» спеціальності 181 «Харчові технології» освітньо-професійної програми «Технології продуктів бродіння і виноробства» денної та заочної форм навчання / уклад. А.М.Куц, П.Л.Шиян, А.Є.Мелетьєв. Київ : НУХТ, 2015. 43 с. (№ 13–24.03.2015)
2. Долинський В.А., Бутило Р.О. Біопаливо – майбутнє цукрової галузі України. Цукровий бізнес, 2018, №2 (4).
3. ДСТУ 7166:2010. Біоетанол. Технічні умови. [Чинний від 2011-01-01]. Київ: Держспоживстандарт України, 2011. 12 с.
4. ДСТУ 7940:2015. Масло сивушне. Технічні умови. [Чинний від 01.09.2016]. Київ: Держспоживстандарт України, 2016. 15 с.
5. Lara Milakovic, Peter H. Hintermeier, Qiang Liu, Hui Shi, Yue Liu, Eszter Baráth, Johannes A.Lercher. Towards understanding and predicting the hydronium ion catalyzed dehydration of cyclic-primary, secondary and tertiary alcohols. Journal of Catalysis: 2020. Vol. 390, P. 237-243.
6. Tassia L. Junqueira, Marina O.S. Dias, Rubens Maciel Filho, Maria R.W. Maciel, Carlos E.V. Rossell. Simulation of the azeotropic distillation for anhydrous bioethanol production: Study on the formation of a second liquid phase. 10th International Symposium on Process Systems Engineering: Part A: 2009.Vol. 27, P. 1143-1148.
7. Nitish Mittal, Peng Bai, J. Ilja Siepmann, Prodromos Daoutidis, Michael Tsapatsis. Bioethanol enrichment using zeolite membranes: Molecular modeling, conceptual process design and techno-economic analysis. Journal of Membrane Science: 2017. Vol. 540, P. 464-476.
8. Koel Saha, Uma Maheswari, Jaya Sikder, Sudip Chakraborty, Silvio Silverio da Silva, Julio Cesar dos Santos. Membranes as a tool to support biorefineries: Applications in enzymatic hydrolysis, fermentation and dehydration for bioethanol production. Renewable and Sustainable Energy Reviews: 2017. Vol. 74, P. 873-890.
9. Armstrong M. At the GreenField Ethanol Chatham plant will be a full-scale demonstration of energy saving technology Vaperma / M. Armstrong, S. Roy // Canada NewsWire. 2008.
10. Morigami Y. The first large-scale installation for evaporation, using a module of the tubular type with a NaA membrane of zeolite / Yu. 2010. №25 p. 251-260.
11. Порівняльні дослідження цеолітів різних марок в процесі зневоднення водно-спиртових сумішей / Г.О. Кизюн, та інш., Цукор України. 2012. №80. С. 18-22.
12. Маринченко В.О., Домарецький В.А., П.Л. Шиян. Технологія спирту: підручник. Вінниця: Поділля -2000, 2003. 496 с.

13. Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійнічук С.Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: монографія. Київ: Видавничий дім Асканія, 2009. 424 с.
14. Нормативи гранично допустимих втрат спирту на безперервно діючих брагоректифікаційних установках. Нормативний документ. Мінагрополітики України. Технологічна інструкція. Мінагрополітики України. 2005.
15. ДСТУ 4063:2001. Бензин. Технічні умови. [Чинний від 2001-11-29] Київ: Держспоживстандарт України, 2001. 9 с.
16. ДСТУ 3296-95. Виробництво етилового спирту з харчової сировини. Терміни та визначення. Зі змінами № 1, 2. [Чинний від 01.01.1997] Київ: Держспоживстандарт України, 1996. 27 с.
17. Технологія бродильних виробництв: конспект лекцій для студентів денної та заочної форм навчання напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» / А.М. Куц, В.М. Кошова. Київ: НУХТ, 2011. 156 с.
18. Дипломне проектування: методичні вказівки до виконання і захисту дипломного проекту для студентів спеціальності 7.091704 «Технологія бродильних виробництв і виноробства» напряму 0917 «Харчова технологія та інженерія» / уклад. А.М. Куц, С.Р. Тодосійчук, В.О. Маринченко та ін. Київ: НУХТ, 2008. 61 с.
19. Методичні рекомендації до вивчення дисципліни, виконання лабораторних і контрольних робіт для студентів спеціальності 8.05170106 «Технології продуктів бродіння і виноробства» денної та заочної форм навчання / уклад. М.В. Білько, А.М. Куц, Т.О. Мудрак. Київ: НУХТ, 2013. 29 с.
20. Методичні рекомендації до виконання розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» дипломного проекту, магістерської роботи для студентів спеціальності 7.05170112, 8.05170112 «Технології харчування» денної та заочної форм навчання / уклад. В. С. Гуць, О. А. Коваль. Київ: НУХТ, 2014. 67 с. URL: <http://library.nuft.edu.ua/ebook/file/55.17.pdf>
21. Курсове і дипломне проектування: методичні рекомендації щодо складання принципів і апаратурно-технологічних схем та умовно-графічних зображень в апаратурно-графічних схемах для студентів денної і заочної форм навчання спеціальності «Технологія продуктів бродіння і виноробство» за ОКР «бакалавр», «спеціаліст», «магістр» / уклад. П.Л. Шиян, В.Л. Прибильський, А.М. Куц та ін. Київ: НУХТ, 2012. 67 с. (№ 8116)
22. Інноваційні технології продуктів бродіння і виноробства: підручник / С.В. Іванов, В.А. Домарецький, В.Л. Прибильський та ін. Київ: НУХТ, 2012. 487 с.
23. Домарецький В. А, Шевченко О. Ю. Ресурсоенергозбереження в харчовій промисловості: монографія. Київ: «Фенікс», 2011. 650 с.
24. Основи охорони праці: підручник / М.П. Купчик, М.П. Гандзюк, І.Ф. Степанець та ін. Київ: Основа, 2000. 416 с.
25. Стеблюк, М.І. Цивільна оборона: підручник. Київ: Знання, 2006. 487 с.

26. Цивільна оборона: методичні вказівки до виконання розділу дипломного проекту з цивільної оборони для студентів всіх спеціальностей денної та заочної форм навчання / уклад. О. В. Хіврич, В. А. Заєць. Київ: НУХТ, 2009. 17 с. . URL: <http://library.nuft.edu.ua/ebook/file/219-08A.pdf>
27. Цыганков, П.С., Цыганков С.П. Руководство по ректификации спирта / Москва: Пищепромиздат, 2001.400 с.
28. European renewable ethanol: веб-сайт. URL: http://epure.org/media/1215/epure_state_industry2015_web.pdf2. (дата звернення: 09.12.2020)
29. Ethanol industry outlook 2016: веб-сайт. URL: <https://www.ethanolrfa.org/wp-content/uploads/2016/02/Ethanol-Industry-Outlook-2016.pdf>. (дата звернення: 27.12.2020)
30. Про альтернативні види палива: Закон України від 21.05.2009 р. № 1391-IV. Відомості Верховної Ради України. 2009. № 12. 94 с.
31. Про державне регулювання виробництва і обігу спирту етилового, коньячного і плодового, алкогольних напоїв, тютюнових виробів, рідин, що використовуються в електронних сигаретах, та пального: Закон України: від 19 грудня 1995 р. № 482/95-ВР. Відомості Верховної Ради України. 1995. № 46. 345 с.
32. Про охорону праці: Закон України від 14 жовтня 1992 року № 2694-XII. Відомості Верховної Ради України. 1992. № 49. 668 с.
33. Кодекс цивільного захисту України: Закон України від 02 жовтня 2012 року № 5403-VI. Відомості Верховної Ради. 2013. № 34-35. 458 с.
34. Про об'єкти підвищеної небезпеки: Закон України від 18 січня 2001 року № 2245-III. Відомості Верховної Ради України. 2001. №15. 73 с.
35. Про охорону навколишнього природного середовища: Закон України від 25 червня 1991 року № 1264-XII. Відомості Верховної Ради України. 1991. № 41. 546 с.
36. Про оцінку впливу на довкілля: Закон України від 23 травня 2017 року № 2059-VIII. Відомості Верховної Ради України. 2017. № 29. 315 с.
37. Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення: Закон України від 24 лютого 1994 р. № 4005-XII. Відомості Верховної Ради України. 1994. № 27. 218 с.
38. Про охорону атмосферного повітря: Закон України від 21 червня 2001 р. № 2556-III. Відомості Верховної Ради України. 1992. № 50. 678 с.
39. Про питну воду, питне водопостачання та водовідведення: Закон України від 10 січня 2002 року № 2918-III. Відомості Верховної Ради України. 2002. № 16. 112 с.
40. Про відходи: Закон України від 05 березня 1998 р. № 187/98-ВР. Відомості Верховної Ради України. 1998. № 36-37. 242 с.

41. Про порядок розроблення та затвердження нормативів екологічної безпеки атмосферного повітря: Постанова КМ України від 13 березня 2002 р. Відомості Верховної Ради України. 2002. № 299. 575 с.

ДОДАТКИ

Додаток А. Робоча програма кваліфікаційної роботи

Затверджено на засіданні
кафедри біотехнології продуктів
бродіння і виноробства НУХТ,
протокол № ____
від « ____ » _____ 202_ р.
Зав. кафедри _____ А.М. Куц

РОБОЧА ПРОГРАМА

кваліфікаційної роботи на тему:

«ДОСЛІДЖЕННЯ ТА УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ АДСОРБЦІЄЮ НА МОЛЕКУЛЯРНИХ СИТАХ»

ВСТУП

1 СУЧАСНІ СПОСОБИ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ (АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД)

- 1.1 Стан галузі та переваги виробництва біоетанолу
- 1.2 Виробництво біоетанолу
- 1.3 Методи дегідратації етилового спирту
 - 1.3.1 Метод азеотропної ректифікації
 - 1.3.2 Дегідратація методом адсорбції на молекулярних ситах
 - 1.3.3 Фільтрація на напівпроникних керамічних мембранах
- 1.4 Використання цеолітових мембран для дегідратації етанолу
- 1.5 Порівняльні дослідження цеолітів різних марок в процесі зневоднення водно-спиртових сумішей

2 МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

- 2.1 Матеріали досліджень
- 2.2 Методи досліджень
- 2.3 Методика досліджень
 - 2.3.1 Визначення концентрації етилового спирту в бражці
 - 2.3.2 Визначення концентрації етилового спирту в бражному дистиляті
 - 2.3.3 Визначення концентрації етилового спирту в пробах барди дихромато-йодометричним методом
 - 2.3.4 Визначення концентрації етилового спирту в лютерній воді дихромато-йодометричним методом
 - 2.3.5 Визначення концентрації етилового спирту в пробах барди і лютерної води колориметричним методом

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ АДСОРБЦІЄЮ НА ЦЕОЛІТАХ (ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА)

3.1 Виробництво біоетанолу марки Б

3.2 Принципова технологічна схема дегідратації етанолу адсорбцією на цеолітах

3.3 Денатурування та облік біоетанолу

3.4 Нагрівання, декарбонізація та дистиляція бражки

3.5 Концентрування спирту

3.6 Екстракція сивушного масла

3.7 Дегідратація спирту на молекулярних ситах

3.8 Денатурація біоетанолу бензином

3.9 Обладнання промислової установки

3.10 Параметри технологічного режиму роботи установки

3.11 Опис апаратурно-технологічної схеми

4 СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ РОБОТИ

5 ОХОРОНА ПРАЦІ

6 ЦИВІЛЬНИЙ ЗАХИСТ

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

ДОДАТКИ

Здобувач

_____ (підпис)

О.А. Арушанян

Керівник, доцент

_____ (підпис)

Р.Г. Кириленко

Додаток Б. Апаратурно-технологічна схема виробництва біостанолу адсорбцією на цеолітах

