

На правах рукописи



НИКИТИНА СВЕТЛАНА ЮРЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА И НАУЧНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ
ОЧИСТКИ ПИЩЕВОГО ЭТИЛОВОГО СПИРТА**

Специальности: 05.18.12 – «Процессы и аппараты пищевых производств»,
05.18.01 – «Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых
культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Воронеж - 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

- Научный консультант – доктор технических наук, доцент,
Шахов Сергей Васильевич
(ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»)
- Официальные оппоненты – **Сиюхов Хазрет Русланович**
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет», заведующий кафедрой технологий, машин и оборудования пищевых производств
Короткова Татьяна Германовна
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», профессор кафедры безопасности жизнедеятельности
Новосёлов Александр Геннадьевич
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», профессор кафедры процессов и аппаратов пищевых производств
- Ведущая организация – «Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии» - филиал ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии», г. Москва

Защита состоится 04 июля 2016 г. в 11.00 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, учёной степени доктора наук Д 212.035.01 при Воронежском государственном университете инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19, конференц-зал.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим присылать учёному секретарю совета Д 212.035.01.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации <https://vak3.ed.gov.ru> и ВГУИТ <http://www.vsuet.ru> «01» апреля 2016 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «ВГУИТ». Полный текст диссертации размещен в сети Интернет на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» www.vsuet.ru « 08 » февраля 2016 г.

Автореферат разослан « 23 » мая 2016 г.

Учёный секретарь совета по защите диссертаций
на соискание учёной степени кандидата наук,
на соискание учёной степени доктора наук
Д 212.035.01



Л.Н. Фролова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В диссертации систематизированы и обобщены работы автора в области исследования, создания и внедрения в производство технологий ректификационной очистки пищевого этилового спирта.

Актуальность работы. Разработка ресурсосберегающих технологий пищевых продуктов, отвечающих современным требованиям качества и безопасности, является одной из приоритетных задач государственной политики РФ, положенных в основу стратегии развития перерабатывающих отраслей промышленности АПК. В настоящее время спиртовая промышленность России переживает кризис, обусловленный неблагоприятным инвестиционным климатом и невозможностью эффективной ценовой конкуренции с теневыми производителями, что приводит к снижению объемов производимой продукции, приостановке работы значительной части предприятий. Одно из направлений, способствующих повышению эффективности функционирования спиртовых заводов – совершенствование технологии брагоректификации, являющейся наиболее энергоёмкой стадией получения пищевого этанола, во многом определяющей его качество.

Проблема интенсификации процессов брагоректификации является комплексной, её решение требует разработки новых способов идентификации примесных соединений и их применения на всех стадиях производства; математического моделирования отдельных аппаратов и технологических стадий БРУ; создания перспективных технологий с максимально возможной утилизацией вторичных материальных и энергетических ресурсов, позволяющих получить конкурентоспособную продукцию с помощью современных способов выявления и выделения примесей.

Несмотря на то, что исследованию процессов перегонки и ректификации этилового спирта посвящены многочисленные исследования Е. Сореля, Ш. Марийе, Д. П. Коновалова, И. М. Ройтера, Г. И. Фертмана, В. Н. Стабникова, С. Е. Харина, Л. Л. Добросердова, В. М. Перелыгина, П. С. Цыганкова, В. Л. Яровенко, В. П. Алексева, Е. Н. Константинова, Х. Р. Сиюхова, Т. Г. Коротковой, Е. А. Грунина, М. Л. Мандельштейна, Г. О. Кизюна, П. Л. Шияна и других ученых, внёсших существенный вклад в развитие теории, техники и технологии, в этой области остаётся нерешённым ряд проблем.

Представленные в научной литературе модели процессов ректификационной очистки этанола либо слишком сложны, либо носят эмпирический характер с ограниченной зоной применения, поэтому разработка простых методов прогнозирования качества продуктов и полупродуктов брагоректификации представляется важной и актуальной. Недостаточность экспериментальной базы теории брагоректификации обуславливает необходимость новых исследований фазовых равновесий в системах спиртового производства с целью определения коэффициентов испарения вредных примесей, необходимых для проектирования и модернизации брагоректификационных установок.

Многообразие примесей этанола обуславливает усложнение БРУ, сопровождающееся существенными затратами на приобретение и монтаж оборудования, его эксплуатацию, увеличенным расходом греющего пара, поэтому сокращение энергозатрат на перегонку и ректификацию за счёт создания и внедрения в производство установок с многократным использованием греющего пара является первостепенной задачей для спиртовой отрасли. Другой путь снижения энергоёмкости ректификационных установок – применение термокомпрессии (тепловых насосов). Внедрение термокомпрессии на отечественных спиртовых

заводах, совершенствование схемных решений и оптимизация энергоэкономических параметров теплонасосных агрегатов позволят расширить спектр применения данных технических решений и получить существенный экономический эффект.

К числу актуальных проблем спиртового производства следует также отнести утилизацию побочных фракций брагоректификации и отходов ликёроводочного и спиртового производства, содержащих значительные количества примесных соединений различного генезиса. Сложность решения указанных задач усугубляется тем, что повышение выхода этанола, связанное с уменьшением отбора фракций, выводимых из системы, обычно приводит к ухудшению качества готовой продукции. Качественные показатели ректифицированного спирта можно повысить модернизацией колонных аппаратов и оптимизацией параметров их эксплуатации, а также применением альтернативных физико-химических методов очистки.

Цели и задачи исследования. Цель настоящей работы – интенсификация процессов брагоректификации за счёт модернизации БРУ, оптимизации технологических режимов и применения новых способов контроля эффективности отдельных стадий очистки; разработка, апробация и внедрение в производство технологий, обеспечивающих высокое качество продукции и экономию материальных и энергетических ресурсов.

Основные задачи исследования:

1. Аппаратурно-методическое обеспечение анализа сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.

2. Экспериментальная идентификация режимов элюации в колонном аппарате с дополнительным отгонным модулем, анализ влияния технологических факторов на качество целевого продукта.

3. Экспериментальная идентификация режимов разгонки спиртосодержащих смесей в комплексе из двух разгонных колонн, разработка научно-практических основ технологии утилизации отходов ликёроводочной и спиртовой отраслей с целью рационального использования ресурсов.

4. Теплоэнергетический мониторинг ректификационных колонн, обогреваемых при помощи паровой рекомпрессии; оценка эффективности применения тепловых насосов для обогрева колонных аппаратов.

5. Апробация сорбционных способов очистки этанола от сопутствующих примесей, конструирование ионообменного реактора.

6. Исследование фазового равновесия жидкость-пар в бинарных и тройных системах, состоящих из воды, этанола и предельных карбоновых кислот с целью определения коэффициентов испарения примесей.

7. Моделирование процессов ректификационной очистки этанола от сопутствующих примесей в колонных аппаратах БРУ.

8. Определение оптимальных режимов работы брагоректификационных установок, обеспечивающих наименьшую себестоимость и высокое качество целевого продукта; выполнение энергетического анализа и технико-экономическая оценка предлагаемых технологических решений.

Научная концепция. Научное обоснование совокупности технологических приёмов и аппаратурного оформления ректификационных процессов, обеспечивающих рациональное использование материальных и энергетических ресурсов, на основе экспериментальных данных о фазовом равновесии; теории групповых вкладов; сопряжённого математического, физического моделирования;

комплексного анализа тепло- и массообменных закономерностей и структурно-параметрической оптимизации химико-технологических систем.

Научные положения, выносимые на защиту:

- модели ректификационных процессов, полученные на основе анализа результатов производственных экспериментов по повышению качества и выхода целевого продукта, снижению энергоёмкости БРУ; методы оптимизации для обоснования режимов эксплуатации колонных аппаратов в зависимости от состава разделяемых смесей, обеспечивающие приемлемое качество целевого продукта при минимальных затратах;

- оптимальные режимы работы колонных аппаратов с паровой рекомпрессией, обеспечивающие минимальное энергопотребление, результаты моделирования исследуемых процессов и их использование для модернизации БРУ;

- закономерности фазовых превращений предельных карбоновых кислот в бинарных и тройных системах спиртового производства, полученные в модифицированном циркуляционном приборе, оснащённом пробоотборниками жидкой и паровой фаз, и разработка на их основе и теории групповых вкладов усовершенствованного метода, позволяющего прогнозировать эффективность извлечения примесей в колоннах БРУ;

- новые методики анализа этанола, этанолсодержащих смесей и алгоритмы обработки экспериментальных данных, защищённые патентами РФ;

- комплекс технологических решений, направленных на повышение качества ректифицированного этанола и снижение его себестоимости.

Научная новизна. На основе проведённых теоретических и экспериментальных исследований предложены и обоснованы способы эффективной очистки этанола от сопутствующих примесей в колоннах БРУ, направленные на рациональное использование материальных и энергетических ресурсов:

- выявлены закономерности протекания тепло- и массообменных процессов в эспорационно-ректификационной разгонной колонне; эспорационной колонне, оснащённой отгонным модулем; закрытой эспорационной колонне, в системах из эспорационной и закрытой колонн, гидроселекционной и эспорационно-ректификационной разгонных колонн;

- выявлены закономерности использования термокомпрессии для обогрева колонных аппаратов косвенных БРУ непрерывного действия в производственных условиях, предложено новое уравнение и численно-аналитический метод для расчёта отопительного коэффициента, учитывающие температурные зависимости теплоты конденсации сжатого пара и удельных объёмов равновесных фаз;

- впервые получены и описаны интерполяционными уравнениями зависимости предельных коэффициентов испарения масляной, изомаляной, пропионовой, валериановой и изовалериановой кислот от состава и давления системы; предложены статические математические модели процессов ректификационной очистки этилового спирта, учитывающие изменения концентраций компонентов смеси в функциональных зонах колонных аппаратов и дефлегматоре;

- разработаны и апробированы новые способы анализа этанола и этанолсодержащих растворов:

- пиролитический способ идентификации компонентов в сложных смесях, сочетающий возможность отбора отдельной хроматографической полосы с последующим процессом деструкции выделенного компонента в пиролитической ячейке и проведения вторичной термической деструкции;

- парофазный способ контроля качественных показателей спиртосодержащих фракций с помощью газового хроматографа, дополненного шлюзовой камерой оригинальной конструкции, позволяющей вводить контактирующую с анализируемым объектом фазу непосредственно в испаритель прибора;

- способ селективного определения карбоновых кислот с помощью измерительной системы, состоящей из пьезоэлектрических молекулярно-импринтированных сенсоров на основе полиамидокислоты, полученных по оригинальной методике, и системы сбора и обработки аналитических сигналов;

- микрофотографический способ анализа с помощью мультисенсорной системы, включающей термостатируемый планшет с оптическими ячейками, микроскоп и цифровую фотокамеру, регистрирующую эффекты набухания полимерных гранул, используемых в качестве первичных измерительных преобразователей;

• предложена последовательность технологических операций, направленных на повышение эффективности ректификационных процессов:

- сочетание метода глубокой гидроселекции с концентрированием целевого продукта в эaporationной и разгонной колоннах;

- разделение спиртосодержащих отходов в гидроселекционной колонне и эaporationно-ректификационной разгонной колонне с двумя вводами питания, обеспечивающее концентрирование и вывод примесей различного генезиса;

- применение закрытых колонн для выделения примесей из бражного дистиллята, дополнительной эaporation и разгонки побочных фракций;

- осуществление сорбционной очистки этилового спирта перед его вводом в метанольную колонну.

Практическая значимость и реализация результатов. По результатам научных исследований для практического использования предложен комплекс защищённых патентами технических и технологических решений:

• способы выделения этилового спирта из головной фракции, бракованных ликёроводочных изделий, стяжек колонн на БРУ, внедрённые на ОАО «Спиртовой комбинат» (Кемеровская обл.);

• способ ректификационной очистки этанола, включающий эaporation бражного дистиллята и переработку побочных фракций в закрытых колоннах, апробированный в ОАО «Иткульский спиртзавод» (Алтайский край);

• конструкции ионообменного фильтра, интегрированного в БРУ, и брагоподогревателей с промежуточным теплоносителем, прошедшие промышленную апробацию в филиале ФГУП «Росспиртпром» «Весёлолопанский спиртовой завод» (Белгородская обл.) и на ООО «Александровский спиртзавод № 14» (Пензенская обл.);

• способ обогрева эaporationной колонны за счёт рекомпрессии пара, апробированный в цехе ректификации филиала ФГУП «Росспиртпром» «Весёлолопанский спиртовой завод»;

• новая БРУ углублённой очистки этилового спирта от сопутствующих примесей с двумя разгонными колоннами, апробированная в ОАО «Спиртовой комбинат»; ООО «Пищекombинат «Докшукино» (Респ. Кабардино-Балкария);

• новая БРУ с применением отгонного модуля эaporationной колонны, внедрённая на ряде предприятий России и ближнего зарубежья: филиале ОАО «Башспирт» Ермолаевский СВК «Куюргаза» (Респ. Башкортостан); филиале РУП «Витебский ликёроводочный завод» «Богушевский спиртзавод» (Витебская

обл., Респ. Беларусь); филиале ФГУП «Росспиртпром» «Веселолопанский спиртовой завод»; ООО «Партнёр» (Респ. Северная Осетия-Алания) и др.;

• новые энергосберегающие БРУ с работой части колонн под разрежением, внедрённые в филиале КУП Полоцкий винодельческий завод «Чашникский спиртовой завод» (Витебская обл., Респ. Беларусь), филиале РПУП «Брестский ликероводочный завод» «БелАЛКО» «Ивацевичский спиртовой завод» (Брестская обл., Респ. Беларусь); филиале ОАО «Башспирт» «Стерлитамакский спиртоводочный комбинат» (Респ. Башкортостан).

Для каждого предприятия были разработаны технологические инструкции на эксплуатацию БРУ, а также регламенты производства спирта этилового (Часть 2. Брагоректификация). Для «Стерлитамакского спиртоводочного комбината» и «Чашникского спиртового завода» разработаны проекты на реконструкцию брагоректификационных установок (технологическая часть).

Внедрение предложенных технологий очистки этанола позволило получать конечный продукт, превосходящий по качественным показателям спирты категории «Люкс», «Альфа». За счёт концентрирования примесей и уменьшения отбора побочных фракций, выводимых из системы брагоректификации, выход этанола повышен на 3 – 5 %, производительность БРУ увеличена на 10 – 15 %, расход пара снижен на 10 – 20 %.

Новизна предложенных решений подтверждена 20 патентами РФ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на отчётных н. конф. ВГТА (1997–2003 г.) и ВГАСУ (2010 – 2014 г.), на н. конф. «Физико-химические основы пищевых и химических производств», Воронеж (1996 г.); на межд. конф. молодых учёных «От фундаментальной науки – к новым технологиям. Химия и биотехнология биологически активных веществ, пищевых продуктов и добавок», Тверь (2002 г.); на симпозиуме «Современные проблемы хроматографии», Москва (2002 г.); на межд. н.-практ. конф. «Актуальные направления развития экологически безопасных технологий производства, хранения и переработки сельскохозяйственной продукции», Воронеж (2003 г.); на симпозиуме «Хроматография и хроматографические приборы», Москва (2004 г.); на III межд. н.-техн. конф. «Инновационные технологии и оборудование для пищевой промышленности», Воронеж (2009 г.); на межд. конф. «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», Кемерово (2010 г.); на межд. НТК «Современные достижения биотехнологии. Биотехнология пищевых производств», Ставрополь (2011 г.); на III симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», Краснодар (2011 г.); на XIII межд. конф. «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов», Воронеж (2011 г.); на межд. н. конф. «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», Краснодар (2012 г.); на IV межд. н. конф. «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья», Белгород (2012 г.); на VI Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах», Воронеж (2012 г.), VI н.-практ. конф. «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности», Бийск (2013 г.), V межд. н.-техн. конф. «Наука, техника и технологии XXI века», Нальчик (2013 г.), I межд. конгр. «Промышленно-академическое сотрудничество в фармацевтической, химической и пищевой отраслях», Аквила, Италия (2014 г.), VI конф. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул (2014 г.), межд. н.-практ. конф. «Системный анализ и моделирование процессов управления

качеством в нанобиотехнологиях», Воронеж (2014 г.), Всерос. конф. «Теория и практика хроматографии», Самара (2015 г.), межд. н.-техн. конф. «Инновационное развитие техники пищевых технологий», Воронеж (2015 г.), межд. н.-практ. конф. «Системный анализ и моделирование процессов управления качеством в инновационном развитии АПК, Воронеж (2015 г.), на VII Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН - 2015», Воронеж (2015 г.).

Под руководством автора выполнена и защищена кандидатская диссертация Пороховой Н.А. «Повышение качества и увеличение выхода ректификованного спирта в системе брагоректификации» (специальности 05.18.17 и 05.18.12).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 76 научных работ, в том числе 1 монография, 27 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, получено 20 патентов РФ на изобретение. В части публикаций, подготовленных в соавторстве, основные идеи, основы теоретических и практических разработок принадлежат диссертанту.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из 6 глав, введения, выводов, библиографического списка из 335 наименований. Основное содержание работы изложено на 378 страницах, проиллюстрировано 128 рисунками и 82 таблицами. Приложения к диссертации представлены на 84 страницах.

В диссертации обобщены результаты исследований, выполненных соискателем в период с 1995 по 2015 год. Автор считает своим долгом выразить благодарность д.т.н, профессору В. М. Перельгину за совместную научную деятельность, результаты которой нашли практическое подтверждение и д.х.н., профессору О. Б. Рудакову за оказанную помощь, консультации и ценные замечания, сделанные при выполнении диссертационной работы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражена научная новизна и практическая значимость выполненных исследований.

В первой главе обобщены патентные и литературные данные о последних достижениях науки и техники в области брагоректификации; проанализирован отечественный и зарубежный опыт использования термокомпрессии для обогрева колонных аппаратов, физико-химических способов для извлечения микропримесей этилового спирта; дана оценка существующих методов контроля качества этанолсодержащих растворов. На основании проведенного анализа сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлена структурная схема проведения исследований.

Во второй главе описаны методы анализа этилового спирта, модельных водно-этанольных растворов, продуктов и полупродуктов брагоректификации, отходов ликёроводочного производства и других этанолсодержащих смесей. Для оценки эффективности ректификационных процессов использовались как стандартные способы, общепринятые в спиртовой отрасли, так и оригинальные методики, разработанные лично автором, либо при непосредственном его участии.

Парофазный газохроматографический метод /ПГХМ/ применён для выявления летучих компонентов в жидкостях, ввод которых в газовый хроматограф нецелесообразен из-за присутствия легкоразлагающихся соединений и опасности засорения колонки (бражка, ФГЭС, КПП, КГП и т.д.). В работе описана методика анализа и предложено устройство для его осуществления, позволяющее подавать паровую фазу непосредственно в испаритель и определять состав кон-

тактирующей фазы (пат. РФ 2339034). Применение ПГХМ перспективно для оценки качества алкогольной продукции и производственных растворов, содержащих сахар, экстрактивные вещества и труднолетучие примеси.

Традиционный в газовой хроматографии способ идентификации компонентов смеси не исключает ошибки, поскольку в многокомпонентных системах сразу несколько веществ могут иметь близкие по значению времена удерживания, и эффективность их разделения контролировать затруднительно, поэтому для определения состава этанола и побочных фракций спиртового производства применялся *хромато-масс-спектрометрический метод*. Исследования проводились с помощью газового хроматографа Agilent Technologies 6890 с масс-селективным детектором Agilent 5973N, оснащённого капиллярной колонкой Phenomenex Zebron.

Пиролитический газохроматографический метод применялся для дополнительной идентификации примесных компонентов, встречающихся на различных стадиях спиртового производства. В настоящей главе предложено устройство (рис. 1), позволяющее осуществлять анализ этанола, используя стандартное

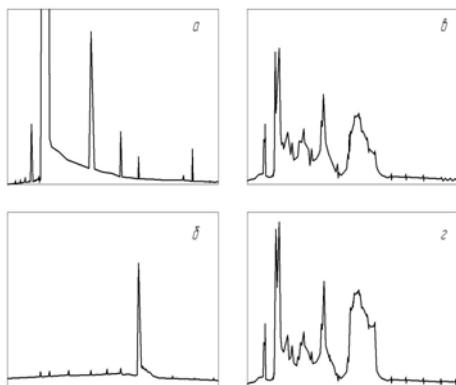


Рис. 1. Хроматограммы анализируемой смеси (а), стандартного образца (б), термической деструкции компонента (в) и масляной кислоты (г)

Микрофотографический метод, основанный на эффекте набухания полимерных гранул, использован для тест-контроля качества этанолсодержащих растворов. Устройство для анализа представляет собой термостабируемый контейнер со съёмной стеклянной крышкой, в который помещались гранулы различных полимеров, определялся поперечный размер чувствительных элементов и рассчитывалось относительное изменение их объёма в пробе. Для интерпретации результатов анализа применялись лепестковые диаграммы, в которых количество осей соответствует количеству гранул полимера, в качестве интегрального показателя использовались геометрические параметры диаграмм.

Для экспресс-определения органических кислот в производственных растворах применялись *сенсоры с молекулярно-импринтированными покрытиями*. В качестве аналитического сигнала принималось изменение частоты колебаний сенсоров с исследуемым раствором и чистым этанолом. Предел обнаружения кислот составил $0,01 - 0,013$ мг/дм³.

оборудование, имеющееся в заводской лаборатории (пат. РФ 2192636). Подлежащая идентификации примесь выделялась в аналитической колонке газового хроматографа и затем подвергалась термической деструкции в пиролитической ячейке. Совпадение пиrogramм стандартного образца и компонента смеси свидетельствовало о содержании в анализируемом объекте предполагаемой примеси. Хроматограммы получены на хроматографе CROM-4, для аналитической колонки использовался сорбент сепарон SDA, для идентификационной порapak-S.

Качественные показатели этанола оценивались с помощью *газоаналитического метода*: применялось устройство с пьезоэлементами на основе кварцевых резонаторов, покрытых плёнчными сорбентами, обладающими избирательностью к отдельным соединениям или группам компонентов. Описанный способ обеспечивает экспрессность, воспроизводимость и объективность анализа.

Основная часть экспериментов проводилась в Центре стратегического развития научных исследований ФГБОУ ВО «ВГУИТ», научно-исследовательских лабораториях подразделений ФГБОУ ВО «ВГУ», ФГБОУ ВО «ВГАСУ», ФГБОУ ВО «ВГУИТ», лабораториях теххимического контроля филиала ФГУП «Росспиртпром» «Весёлолопанский спиртовой завод», ОАО «Спиртовой комбинат», ООО «Александровский спиртзавод № 14», филиала РУП «Витебский ликёроводочный завод» «Богушевский спиртзавод». Для оценки правильности полученных результатов применялся метод «введено-найдено». С целью уменьшения и устранения систематических погрешностей использовался метод релятивизации (отдельные аналитические операции проводились в идентичных условиях, нивелируя систематические погрешности) и рандомизации (систематические погрешности переводили в разряд случайных). Оценка надёжности экспериментальных данных проводилась методами математической статистики для малых выборок. Предложенные аналитические методики позволили выявить источники образования токсичных соединений на различных стадиях производства пищевого этанола и разработать технологические приёмы для их выведения из промышленного цикла.

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям фазового равновесия жидкость-пар в системах спиртового производства: вода-масляная кислота, вода-изомасляная кислота, вода-пропионовая кислота, вода-валериановая кислота, вода-изовалериановая кислота, этанол-вода-масляная кислота, этанол-вода-изомасляная кислота, этанол-вода-пропионовая кислота, этанол-вода-валериановая кислота, этанол-вода-изовалериановая кислота.

Содержания кислот изменялось от 0,2 до 1,2 % мол., мольная доля этанола варьировалась от 0 до 85,0 % мол. Результаты исследований, осуществлённых при помощи модифицированного циркуляционного прибора (рис. 2), на примере системы этанол-вода-масляная кислота приведены на рис. 3. Численные значения предельных коэффициентов испарения изученных органических кислот получены экстраполяцией на нулевую концентрацию зависимостей коэффициентов испарения указанных примесей от их содержания в жидкой фазе (рис. 4). Для обработки экспериментальных данных использовалась полумпирическая модель, базирующаяся на закономерностях статистической термодинамики (учитывались только бинарные межмолекулярные взаимодействия):

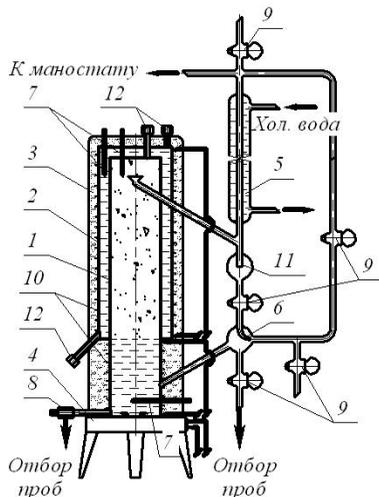


Рис. 2. Схема модифицированного циркуляционного прибора: 1 – корпус; 2 – рубашка; 3 – теплоизоляционная оболочка; 4 – магнитная мешалка; 5 – холодильник; 6 – счётчик капель; 7 – термометр; 8, 9 – краны; 10 – нагревательные элементы; 11 – расширитель; 12 – штуцер

$$\lg \gamma_i = \frac{G^*}{RT} - \sum_{j=1}^n x_j \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right)_{x^* x_j} = \frac{(A'_i + B'_i x_i)(x_i^2 + C'_i x_i + D'_i) + B'_i (D'_i - x_i^2) - A'_i (2x_i + C'_i)}{(x_i^2 + C'_i x_i + D'_i)^2}, \quad (1)$$

где $A'_i = \sum_{jk} c_{jk} b_{jk} a_{ij} x_j x_k$, $B'_i = \sum_{j \neq i} c_{ij} b_{ij} x_j$, $C'_i = \sum_{j \neq i} b_{ij} x_j$, $D'_i = \sum a_{ij} x_j^2 + \sum_{jk} b_{jk} a_{ij} x_j x_k$.

Для расчёта предельного коэффициента активности примеси выражение (1) преобразовывалось к следующему виду:

$$\lg \gamma_3^0 = \frac{(a_{32} x_2^2 + a_{31} x_1^2 + a_{32} b_{21} x_1 x_2)(c_2 b_{21} a_{32} x_1 x_2 + c_{32} b_{32} x_2 + c_{31} x_1) - c_{21} b_{21} a_{32} x_1 x_2 (b_{32} x_2 + b_{31} x_1)}{(a_{32} x_2^2 + a_{31} x_1^2 + a_{32} b_{21} x_1 x_2)^2}. \quad (2)$$

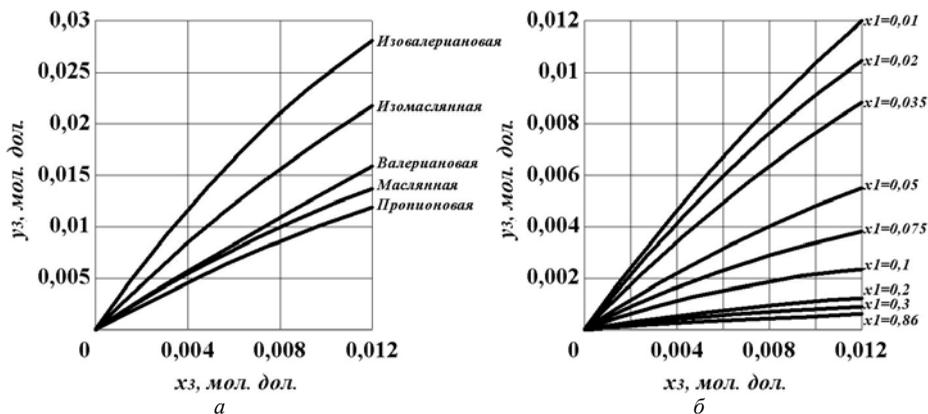


Рис. 3. Равновесные концентрации кислоты в жидкости и паре в системах вода-кислота (а) и этанол-вода-масляная кислота (б)

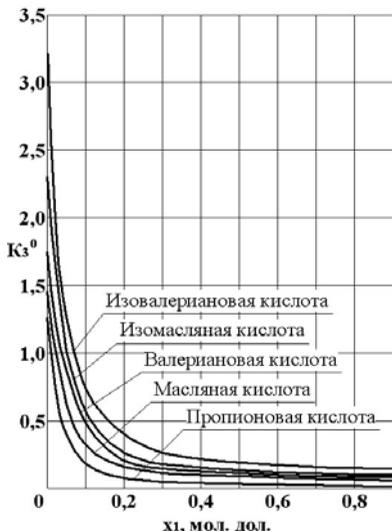


Рис. 4. Зависимость предельных коэффициентов испарения кислот от концентрации этанола в жидкой фазе

Константы a_{21} , b_{21} , c_{21} характеризуют фазовое равновесие в системе вода-этанол; a_{31} , b_{31} , c_{31} в системе кислота-этанол; a_{32} , b_{32} , c_{32} в системе кислота-вода. Численные значения a_{21} , b_{21} , c_{21} определялись по литературным данным о равновесии в системе вода-этанол, a_{23} , b_{23} , c_{23} – на основе полученных данных о фазовом равновесии в бинарных и тройных системах. Результаты расчёта (табл. 1), использованы для определения предельных коэффициентов карбоновых кислот $K_3^0 = \frac{P_3^0}{P} \gamma_3^0$. Полученные данные применены в настоящем исследовании для расчётов степени извлечения изученных примесей в колоннах БРУ при различных условиях.

Таблица 1 – Численные значения коэффициентов уравнения (2)

Система	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	Система	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}
Вода-пропионовая кислота	1,613	2,446	0,281	Пропионовая кислота-этанол	1,120	13,297	0,201
Вода-масляная кислота	1,300	3,497	0,340	Масляная кислота-этанол	5,050	13,389	1,333
Вода-изомасляная кислота	4,147	3,943	0,307	Изомасляная кислота-этанол	4,878	15,833	1,321
Вода-валериановая	1,560	4,600	0,375	Валериановая кислота-вода	3,814	15,051	3,5078
Вода-изовалериановая кислота	1,092	2,311	0,725	Изовалериановая кислота-вода	2,998	6,667	2,485

В четвёртой главе приведены результаты экспериментальных исследований и оптимизации процессов эюрации в колонном аппарате, оснащённом отгонным модулем, и разгонки спиртсодержащих смесей в системе брагоректификации, проведена оценка применимости ионообменных методов для повышения качественных показателей этанола.

Исследования по снижению энергопотребления БРУ за счёт применения эюрационного отгонного модуля /ЭОМ/ проведены в спиртовом цехе Весёлолопанского спиртового завода (рис. 5): был реализован полный факторный эксперимент. В работе применено центральное композиционное ротатбельное униформпланирование, в качестве параметров оптимизации выбирались следующие показатели: y_1 – концентрация изопропанола в эюрате, мг/дм³, y_2 – суммарная концентрация органических кислот в эюрате, мг/дм³.



Рис.5. Брагоректификационная установка Весёлолопанского спиртового завода

За основные факторы, определяющие характер протекания процесса эюрации, были выбраны удельные расходы основных технологических потоков и греющего пара, отнесённые к 1 дал этанола, введённого в установку с питанием:

x_1 – расход пара, кг/дал;

x_2 – расход гидроселекционной воды, кг/дал;

x_3 – расход эюрата, кг/дал.

После статистической обработки экспериментальных данных с учётом значимости коэффициентов получены уравнения, отражающие зависимость выбранных выходных параметров установки от входных воздействий в заданном интервале варьирования:

$$y_1 = 3,020 - 0,108x_1 - 0,180x_2 - 0,618x_3 + 0,547x_1^2 + 0,876x_2^2 - 0,134x_3^2 + 0,310x_1x_2 + 0,098x_2x_3, \quad (3)$$

$$y_2 = 34,254 + 5,476x_1 + 4,979x_2 + 8,25x_3 + 4,773x_1^2 + 1,50x_2^2 + 3,992x_3^2 + 0,758x_1x_2 - 4,684x_1x_3 - 0,337x_2x_3. \quad (4)$$

Эксперименты выполнены для режимов эксплуатации эпорационной колонны при избыточном давлении и разрежении. По результатам реализации математической модели были построены номограммы (пример рис. 6), отражающие влияние основных факторов на качественные показатели целевого продукта (эпората), которые могут быть полезны при проектировании и модернизации ректификационных установок. Анализ экспериментальных данных позволил определить оптимальные режимы эксплуатации эпорационной колонны, оснащённой ЭОМ:

$$x_1 = 10,42 \dots 10,52 \text{ кг/дал};$$

$$x_2 = 27,5 \dots 40,0 \text{ кг/дал};$$

$$x_3 = 25,22 \dots 33,3 \text{ кг/дал}.$$

Дальнейшие исследования процесса эпорации были связаны с применением механической рекомпрессии: для обогрева колонны применён опытно-промышленный образец теплового насоса на базе серийно выпускаемого винтового безмасляного компрессора Atlas Copco ZA 6 с частотным преобразователем VSD. В ходе эксперимента проанализирована связь параметров работы колонного аппарата с энергетическими характеристиками теплового насоса; определены режимы эксплуатации, исключающие потребность в греющем паре, исследована работа эпорационной колонны с тепловым насосом при различном давлении паров, поступающих в компрессор (вариант 1 – 101,0 – 103,0 кПа, вариант 2 – 74,0 – 76,0 кПа, вариант 3 – 50 – 52 кПа), при варьировании давлением компримирования (рис. 7). Представленные результаты показали, что снижение давления верха колонны приводит к резкому увеличению энергозатрат на компримирование, поэтому оптимальным следует считать режим эксплуатации эпорационной колонны при избыточном давлении.

Проведённые эксперименты позволили определить давления сжатия паров, исключающие потребность в греющем паре. Для варианта 1 оптимальное давление после компрессора 352 – 376 кПа (степень сжатия $n' = 3,4 - 3,7$), для варианта 2 оптимальное давление компримирования 303 – 325 кПа ($n' = 4,0 - 4,4$), для варианта 3 оптимальное давление 252 – 275 кПа ($n' = 4,9 - 5,4$).

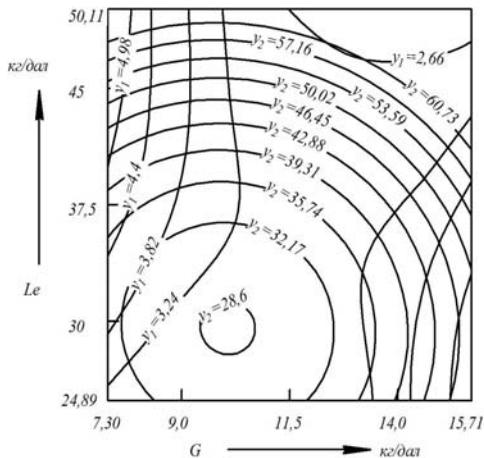


Рис. 6. Номограмма для определения концентрации изопропанола и суммарной концентрации органических кислот в эпорате $Lg=37,5$ кг/дал

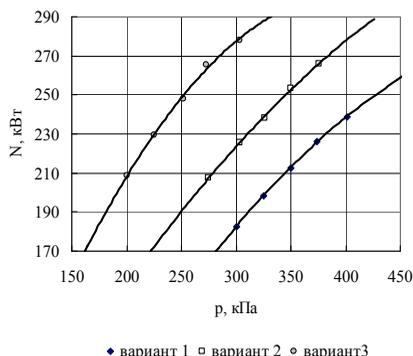


Рис. 7. Зависимость мощности компрессора от давления компримирования

Экспериментальные исследования по повышению выхода ректифицированного спирта за счёт утилизации этанолсодержащих отходов спиртового и ликёроводочного производства осуществлялись в условиях цеха брагоректификации ОАО «Спиртовый комбинат» г. Мариинск. В работе описаны объекты и методика эксперимента, а также способы утилизации жидкостей с головными и промежуточными примесями в системе брагоректификации, подобраны режимы работы установки, представлены результаты по переработке головной фракции этилового спирта, стяжек колонн, бракованной ликёроводочной продукции; приведены данные о концентрации примесей в продуктах и полупродуктах спиртового производства. В качестве параметра оптимизации процесса разгонки выбрана концентрация изопропанола во фракции этилового спирта, возвращаемой в систему брагоректификации, y , мг/дм³, за независимые переменные приняты:

x_1 – расход утилизируемой жидкости, G_1 , дал/час;

x_2 – расход фракций, отбираемых из ЭРПК, G_2 , %;

x_3 – расход фракций, отбираемых из конденсатора ГРК, G_3 , %.

В результате статистической обработки и анализа экспериментальных данных получено следующее уравнение:

$$y = 3,268 + 0,324x_1 + 0,693x_2 - 0,368x_3 + 0,05x_1^2 - 0,193x_2^2 - 0,235x_3^2 - 0,012x_1x_2 + 0,029x_1x_3 + 0,033x_2x_3 \quad (5)$$

Полученные закономерности (рис. 8) позволили определить оптимальные диапазоны изменения входных переменных:

$$x_1 = 26,26 \dots 27,36 \text{ дал/час};$$

$$x_2 = 0,10 \dots 0,17 \text{ \%};$$

$$x_3 = 0,76 \dots 0,911 \text{ \%},$$

при которых фракция этанола, выводимая из ЭРПК, может использоваться как самостоятельный продукт в пищевой и фармацевтической промышленности (концентрация изопропанола 1,01 – 2,17 мг/дм³). Проведённые исследования показали, что при наличии разгонных колонн в системе брагоректификации можно перерабатывать от 5,0 до 15,0 % бракованной ликёроводочной продукции, ФГЭС или отходов спиртового производства без изменения качества ректифицированного этанола, при этом суммарный отбор побочных фракций (КГП, КПП) должен составлять 0,5 – 1,5 %.

Анализ полученных данных показал, что применение теплового насоса для обогрева модифицированной эпорационной колонны при оптимальном сжатии паров позволяет сэкономить 1,03 – 1,15 кг пара из расчёта на 1 л этанола, введённого в колонну с питанием, при этом режимные параметры, которыми можно варьировать в ходе проведения эксперимента, оказывают существенное влияние на эффективность эпорации.

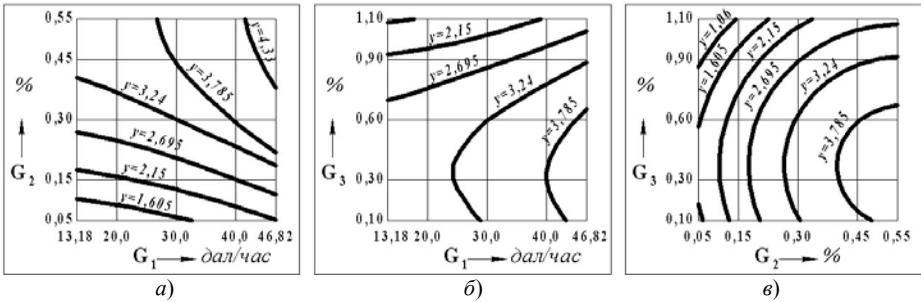


Рис. 8. Номограммы для определения концентрации изопропанола во фракции этанола, возвращаемого в систему брагоректификации y , мг/дм³, при различных технологических режимах: а – $G_3 = 0,6\%$, б – $G_2 = 0,3\%$, в – $G_1 = 30$ дал/час

Водно-этанольные жидкости могут утилизироваться в разгонных колоннах во время остановки БРУ, при этом объём загрузки лимитируется габаритными размерами колонных аппаратов и КПД их контактных устройств, при этом суммарные отборы примесей должны составлять 1,0 – 2,0 % (из расчёта на абсолютный этанол). Дальнейшее увеличение количества перерабатываемых фракций приводит к резкому ухудшению органолептических и физико-химических характеристик ректификованного спирта. Улучшение качественных показателей готового продукта может быть достигнуто за счёт применения сорбционных и ионнообменных методов. В настоящем исследовании приведены экспериментальные данные по очистке этанола и водно-этанольных растворов сорбционными методами. Для извлечения примесей применялись анионообменные смолы марки Purolite A 500 P, A 500 Plus, A 860.

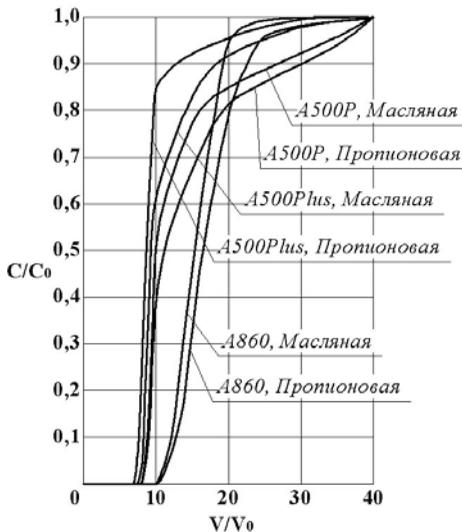


Рис. 9. Сорбционные кривые пропионовой и масляной кислот

Экспериментальная установка для изучения сорбции представляла собой вертикально закреплённую стеклянную колонку, в которую помещался предварительно подготовленный ионит. Модельная смесь пропусклась через колонку сверху вниз с постоянной скоростью. В процессе эксперимента наблюдалось селективное удерживание кислот, сорбционный фронт каждого токсичного вещества представлял собой традиционную динамическую выходную кривую, с размыванием на выходе кривой на плато, указывающее на насыщение сорбента веществом (рис. 9).

Наряду с органическими кислотами рассматриваемые анионообменники удерживали алифатические спирты с относительно высокой молекулярной массой и продукты их окисления – кетоны и альдегиды, однако последние сорбируются хуже, что обусловлено их меньшим сродством к основным функциональным аминок группам ионообменника. Ёмкость ионообменных смол А 500 Р, А 500 Plus, А 860 составила по масляной кислоте 1,52; 2,06; 2,03 мг/г, пропионовой кислоте – 1,61; 2,41; 2,28 мг/г. Полученные результаты представляют интерес для совершенствования методов очистки спирта, сорбционного концентрирования микропримесей, в разработке новых сорбентов и конструкций фильтров.

В пятой главе проведено моделирование процессов очистки этанола от сопутствующих примесей в бражной, эспираторной, ректификационной колоннах типовой брагоректификационной установки с учётом изменения концентрации ключевых компонентов на контактных устройствах и укрепляющего действия дефлегматора, предложены методики расчёта процессов извлечения примесных соединений в эспираторно-ректификационной разгонной колонне; в эспираторной колонне, оснащённой отгонным модулем; в закрытой колонне; а также в системе, состоящей из эспираторной и закрытой колонны, работающей по методу гидроселекции, проведена оценка целесообразности применения термокомпрессии для обогрева колонных аппаратов. В работе использована концепция «теоретической тарелки» при допущении, что коэффициенты испарения примесных соединений являются функциями концентрации этилового спирта в растворах (КПД контактных устройств принимался равным 0,5). В качестве примера ниже приведена методика расчёта эффективности извлечения примесей в эспираторно-ректификационной разгонной колонне (рис. 10). Для оценки эффективности извлечения головных примесей с фракцией из дефлегматора, χ_D , (табл. 2) предложено уравнение (подстрочные индексы относятся к соответствующим зонам и дефлегматору):

$$\chi_D = \frac{F_D y_D}{F_D y_D + F_{n+m} x_{n+m}} = \frac{F_D \sigma_D \sigma_p \sigma_k}{F_D \sigma_D \sigma_p \sigma_k + F_{n+m}}, \quad (6)$$

где $\sigma_k = \frac{L_k(1-\beta_k) + F_{n+m}(\beta_k - \beta_k^{k+1})}{\beta_k^{k+1} G'(1-\beta_k)}$, $\sigma_p = \frac{(v_p + 1)(1-\beta_p)}{\sigma_D + \beta_p^p [(v_p + 1)(1-\beta_p) - \sigma_D]}$, $\frac{y_D}{y_{n+m+p}} = \sigma_D = \frac{K_D(v+1)}{K_D + v}$,

$$\beta_p = \frac{L_p}{G'K_p} = \frac{v_p}{(v_p + 1)K_p}, \quad \beta_k = \frac{L_k}{G'K_p} = \frac{v_p}{(v_p + 1)K_p}.$$

Эффекты выделения компонентов сивушного масла (табл. 3) рассчитывались с использованием следующих уравнений: для зоны от $(n+m)$ -й до $(n+c)$ -й тарелки:

$$\begin{aligned} x_{n+m-1} &= x_{n+m} \beta_{n+m-1} \left(1 + \frac{F_{n+m}}{L_m} \right), \\ x_{n+m-2} &= x_{n+m} \left[\beta_{n+m-1} \beta_{n+m-2} + \frac{F_{n+m}}{L_m} (\beta_{n+m-2} + \beta_{n+m-2} \beta_{n+m-1}) \right], \\ &\dots \\ x_{n+c} &= x_{n+m} \left[\beta_{n+m-1} \beta_{n+m-2} \dots \beta_{n+c} + \frac{F_{n+m}}{L_m} (\beta_{n+c} + \beta_{n+c} \beta_{n+c+1} + \dots + \beta_{n+c} \beta_{n+c+1} \dots \beta_{n+m-1}) \right], \end{aligned} \quad (7)$$

$$\sigma_m = \frac{x_{n+c}}{x_{n+m}} = \prod_{i=1}^{m-c} \beta_{n+m-i} + \frac{F_{n+m}}{L_m} \bigcup_{i=0}^{m-c-1} \beta_{n+c+i}, \quad (8)$$

$$\text{где } \beta_i = \frac{L_m}{G'K_i}, \quad \prod_{i=1}^{m-c} \beta_{n+m-i} = \beta_{n+m-1} \beta_{n+m-2} \dots \beta_{n+c}, \quad \bigcup_{i=0}^{m-c-1} \beta_{n+c+i} = \beta_{n+c} + \beta_{n+c} \beta_{n+c+1} + \dots + \beta_{n+c} \beta_{n+c+1} \dots \beta_{n+m-1};$$

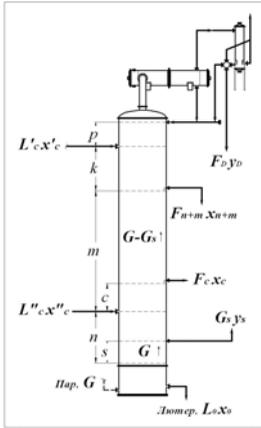


Рис. 10. Схема материальных потоков ЭРПК

Таблица 2 – Эффективность извлечения головных примесей с фракцией из конденсатора χ_D , %, и разделяющие эффекты различных зон σ_p , σ_k и дефлегматора, σ_D , ЭРПК

Примесь	σ_p	σ_k	σ_D	χ_D , %
Метаналь	11,64	$2,08 \cdot 10^{12}$	16,37	100,0
Этаналь	29,61	$3,00 \cdot 10^7$	5,66	100,0
Метилпропаналь	40,10	5212,39	2,40	99,99
Метилпропанолат	41,92	9770,13	2,56	99,99
Метанол	3,45	9,87	1,24	32,66
Метилацетат	39,29	$4,48 \cdot 10^6$	3,74	100,0
Этилацетат	35,51	2053,04	2,19	99,99
Пропилацетат	7,46	34,33	1,43	80,76
Метиламин	34,15	$4,10 \cdot 10^7$	4,66	100,0
Этиламин	6,19	24,95	1,38	70,97

для зоны от $(n+c)$ -й до n -й тарелки:

$$x_{n+c-1} = x_{n+c} \left(\beta_{n+c-1} + \frac{F_{n+m}}{L_{n+c} \sigma_m} \beta_{n+c-1} + \frac{F_c}{L_{n+c}} \beta_{n+c-1} \right),$$

$$x_{n+c-2} = x_{n+c} \left[\beta_{n+c-1} \beta_{n+c-2} + \left(\frac{F_{n+m}}{L_{n+c} \sigma_m} + \frac{F_c}{L_{n+c}} \right) (\beta_{n+c-2} + \beta_{n+c-2} \beta_{n+c-1}) \right],$$

.....

$$x_n = x_{n+c} \left[\beta_{n+c-1} \beta_{n+c-2} \dots \beta_n + \left(\frac{F_{n+m}}{L_{n+c} \sigma_m} + \frac{F_c}{L_{n+c}} \right) (\beta_n + \beta_n \beta_{n+1} + \dots + \beta_n \beta_{n+1} \dots \beta_{n+c-1}) \right], \quad (9)$$

$$\sigma_c = \frac{x_n}{x_{n+c}} = \prod_{i=0}^{c-1} \beta_{n+i} + \left(\frac{F_{n+m}}{L_{n+c} \sigma_m} + \frac{F_c}{L_{n+c}} \right) \bigcup_{i=0}^{c-1} \beta_{n+i}; \quad (10)$$

для зоны от n -й до s -й тарелок:

$$x_{n-1} = x_n \left(\beta_{n-1} + \frac{G_s \sigma_n}{L_n} \beta_{n-1} \right),$$

$$x_{n-2} = x_n \left(\beta_{n-2} \beta_{n-1} + \frac{G_s \sigma_n}{L_n} (\beta_{n-2} + \beta_{n-2} \beta_{n-1}) \right),$$

.....

$$x_{s+1} = x_n \left(\beta_{s+1} \dots \beta_{n-2} \beta_{n-1} + \frac{G_s \sigma_n}{L_n} (\beta_{s+1} + \beta_{s+1} \beta_{s+2} + \dots + \beta_{s+1} \beta_{s+2} \dots \beta_{n-1}) \right), \quad (11)$$

$$(G_s + G') \sigma_n = L_n \prod_{i=1}^{n-S-1} \beta_{s+i} - G_s \sigma_n \bigcup_{i=1}^{n-S-1} \beta_{s+i}, \quad \sigma_n = \frac{y_s}{x_n} = \frac{L_n \prod_{i=1}^{n-S-1} \beta_{s+i}}{G' + G_s \left(1 + \bigcup_{i=1}^{n-S-1} \beta_{s+i} \right)}. \quad (12)$$

Распределение промежуточных примесей между фракциями концентрата промежуточных примесей и сивушного масла:

$$\chi_c = \frac{F_c \sigma_m}{G_s \sigma_c \sigma_n \sigma_m + F_c \sigma_m + F_{n+m}}, \quad \chi_s = \frac{G_s \sigma_c \sigma_n \sigma_m}{G_s \sigma_c \sigma_n \sigma_m + F_c \sigma_m + F_{n+m}}. \quad (13)$$

Таблица 3 – Эффекты выделения промежуточных примесей с фракциями КПП и сивушного масла

Примесь	σ_m	σ_c	σ_n	$\chi_c, \%$	$\chi_s, \%$
Изобутиловый спирт	$1,12 \cdot 10^6$	4,89	0,03	54,03	45,97
Бутиловый спирт	$4,60 \cdot 10^8$	7,21	0,03	42,14	57,86
Изоамиловый спирт	$1,12 \cdot 10^{13}$	39,52	0,01	25,92	74,07
Изопропиловый спирт	0,706	0,33	0,05	9,43	0,97
Пропиловый спирт	$5,61 \cdot 10^4$	1,62	0,07	57,50	42,49

Для расчёта степени извлечения хвостовых примесей с лютером и фракциями концентрата промежуточных примесей, сивушного масла и этилового спирта (табл. 4) предложены следующие уравнения:

$$\chi_0 = \frac{L_0}{L_0 + G_s \sigma_s + F_c \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c} + F_{n+m} \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c \sigma_m}}, \quad \chi_s = \frac{G_s \sigma_s}{L_0 + G_s \sigma_s + F_c \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c} + F_{n+m} \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c \sigma_m}},$$

$$\chi_c = \frac{F_c \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c}}{L_0 + G_s \sigma_s + F_c \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c} + F_{n+m} \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c \sigma_m}}, \quad \chi_{n+m} = \frac{F_{n+m} \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c \sigma_m}}{L_0 + G_s \sigma_s + F_c \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c} + F_{n+m} \frac{\sigma_s \sigma_n}{\sigma_c \sigma_m}}, \quad (14)$$

$$\sigma_s = \frac{L_n \prod_{i=0}^S \alpha_i^* + L_0 \prod_{i=S}^{i=1} \alpha_i^*}{G}, \quad \sigma_n = \frac{G' + \left(\frac{L_0}{\sigma_s} + G_s \right) \left(1 + \bigcup_{i=1}^{i=n-S-1} \beta_{S+i} \right)}{L_n \prod_{i=1}^{n-S-1} \beta_{S+i}}, \quad (15)$$

где $\alpha_i^* = \frac{GK_i}{L_n}$, $\prod_{i=0}^S \alpha_i^* = \alpha_0^* \alpha_1^* \alpha_2^* \dots \alpha_S^*$, $\prod_{i=S}^{i=1} \alpha_i^* = \alpha_S^* + \alpha_S^* \alpha_{S-1}^* + \alpha_S^* \alpha_{S-1}^* \alpha_{S-2}^* + \dots + \prod_{i=1}^S \alpha_i^*$,

$\prod_{i=1}^{n-S-1} \beta_{S+i} = \beta_{S+1} \beta_{S+2} \dots \beta_{n-1}$, $\bigcup_{i=1}^{n-S-1} \beta_{S+i} = \beta_{S+1} + \beta_{S+1} \beta_{S+2} + \dots + \beta_{S+1} \beta_{S+2} \beta_{n-1}$.

Таблица 4 – Эффекты выделения хвостовых примесей с фракциями ЭРПК, %

Примесь	χ_0	χ_s	χ_c	χ_{n+m}
Пропионовая кислота	75,13	19,30	5,57	0
Изомасляная кислота	42,00	53,27	4,73	0
Масляная кислота	60,05	37,44	2,51	0
Валериановая кислота	25,31	35,62	37,57	1,50
Изовалериановая кислота	18,23	42,11	65,75	5,41

Аналогичные уравнения предложены для основных колонн, входящих в состав БРУ. Для оценки адекватности представленных в настоящем разделе моделей использовалась информация о распределении этанола, его примесей по высоте колонн, о составе целевых и промежуточных продуктов брагоректификации, а также о расходе пара при изменении технологических режимов эксплуатации колонных аппаратов, полученная путём экспериментального исследования промышленных брагоректификационных установок Весёлолопанского, Мариинского, Стерлитамакского, Ермолаевского, Чашникского и Богушевского спиртовых заводов в рабочих областях стационарных режимов. Поскольку полученные экспериментально и рассчитанные концентрации этилового спирта и примесей, значения давления и температуры в контрольных точках установок отличались не более чем на 10 – 15 %, можно сделать вывод, что предложенные

уравнения удовлетворительно описывают процесс выделения примесей (отличия концентраций связаны с погрешностями при определении коэффициентов испарения разделяемых компонентов и изменениями эффективности контактных устройств колонн и теплообменников в процессе их эксплуатации).

Моделирование ректификационных процессов, в колонных аппаратах с теплонасосными установками

В настоящей главе проведена оценка целесообразности применения рекомпрессии пара для обогрева колонных аппаратов. Для оценки энергетической эффективности трансформации тепла предложено уравнение:

$$\varepsilon = \frac{(n-1)\eta_{01}r_1}{nRT_1} \left[\left[\frac{1}{PT_1} \int_{t_1}^{t_2} \frac{r(T)}{T[v''(T) - v'(T)]} dT + 1 \right]^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (16)$$

Значения отопительного коэффициента в зависимости от начальной температуры пара t_1 для различных перепадов температуры пара на компрессоре $\Delta t = t_2 - t_1$ рассчитывались в среде Mathcad-15 с использованием численных методов интегрирования. При работе компрессора на паровой смеси состава, близкого к азеотропному, для всех значений Δt максимум ε достигается при $t_1 = 79 - 80$ °С, что соответствует работе колонны при атмосферном давлении. Снижение рабочего давления приводит к некоторому уменьшению отопительного коэффициента. При разработке математического описания ректификационной колонны с ТНУ в качестве исходных данных задавались расход пара, температуры пара перед компрессором, начала конденсации, кипения кубового остатка, теплофизические характеристики разделяемой смеси, некоторые параметры кипятильника, необходимые экономические показатели, а также предварительно рассчитанные по уравнению (16) значения отопительных коэффициентов. Коэффициент теплоотдачи при свободной конвекции на вертикальной пластине, рассчитывался из уравнения:

$$Nu = 0,15(Gr Pr)^{1/3} (Pr/Pr_{cm})^{0,25} \quad (17)$$

Для оценки коэффициента теплоотдачи при конденсации пара, коэффициента теплопередачи и площади поверхности теплообмена использованы классические методики, принятые в теории тепло- и массообмена. Капитальные затраты рассчитывались по укрупнённым экономическим показателям:

$$Z = \left(a_T + b_T F + a_K + \frac{b_T N}{1000} \right) (E_n + f') + \frac{N z_3 m_z}{10^6} \quad (18)$$

Из анализа полученных данных следует, что для варианта 1 оптимальному режиму эксплуатации соответствует температура конденсации сжатого пара, $t_2 = 98,6$ °С, давление пара после компрессора при этом составит $P_2 = 0,205$ МПа, для варианта 2 $t_2 = 106,9$ °С, $P_2 = 0,2405$ МПа, для варианта 3 экономически оправданны $t_2 = 110,6$ °С, $P_2 = 0,305$ МПа. Поскольку приведённые затраты уменьшаются по мере повышения давления в колонне, наиболее эффективно применять теплонасосные установки в колоннах, работающих под небольшим избыточным давлением.

Таблица 5 – Анализируемые режимы работы ректификационных колонн

Вариант	Давление, МПа		Температура, °С	
	низ	верх	низ	верх
1	0,052	0,070	64	93
2	0,82	1,01	72	101
3	1,03	1,24	78	105

Таблица 6 – Энерго-экономические показатели эксплуатации ректификационных колонн с ТНУ

Вариант 1					
$t_2, ^\circ\text{C}$	96	98	100	102	104
$P_2, \text{МПа}$	0,180	0,201	0,215	0,230	0,246
$F, \text{м}^2$	593,9	522,1	448,9	370,0	300,4
$N, \text{кВт}$	392,9	414,8	436,7	458,8	480,4
ϵ	3,75	3,51	3,34	3,16	3,01
Вариант 2					
$t_2, ^\circ\text{C}$	105	107	109	111	113
$P_2, \text{МПа}$	0,254	0,271	0,289	0,308	0,329
$F, \text{м}^2$	506,3	439,6	368,5	297,6	224,5
$N, \text{кВт}$	357,8	378,6	399,4	420,1	440,9
ϵ	3,94	3,84	3,68	3,48	3,23
Вариант 3					
$t_2, ^\circ\text{C}$	108	110	112	114	116
$P_2, \text{МПа}$	0,280	0,299	0,319	0,339	0,362
$F, \text{м}^2$	457,5	372,9	299,6	222,1	169,9
$N, \text{кВт}$	310,1	330,0	349,7	369,5	389,3
ϵ	4,56	4,35	4,12	3,92	3,70

Экономические показатели эксплуатации наиболее энергоёмкого элемента БРУ, ректификационной колонны, при различных режимах (табл. 5) представлены в табл. 6 и на рис. 11.

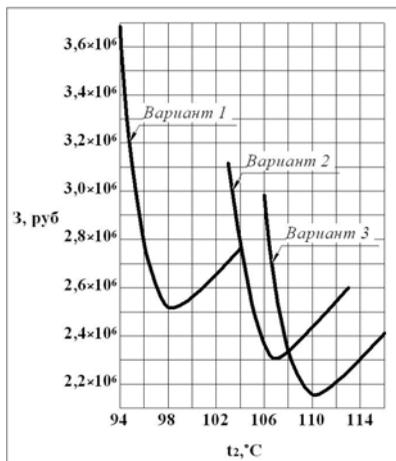


Рис. 11. Зависимость приведённых затрат от температуры конденсации сжатого пара

В шестой главе предложены технологические приёмы, обеспечивающие снижение ресурсоёмкости брагоректификационных установок; обосновано применение дополнительных колонных аппаратов и колонных модулей для повышения эффективности работы БРУ; описаны разработанные схемы установок для получения этилового спирта повышенного качества.

Снижение энергозатрат на обогрев бражной колонны за счёт утилизации тепла барды в теплообменниках барда-бражка. Для обеспечения стабильной работы БРУ целесообразно осуществлять дополнительный подогрев бражки, используя вторичные энергоресурсы спиртового производства, например, барду. Конструктивные особенности кожухотрубных теплообменников не позволяют использовать их для нагрева зерновой бражки, содержащей большое количество твёрдых включений и взвесей, поэтому в настоящей главе предложен способ подогрева бражки теплом барды в теплообменнике с двумя независимыми трубными пучками, для потоков бражки и барды и межтрубным пространством, заполненным жидким теплоносителем (рис. 12), исключающий подачу гетерогенной среды в межтрубное пространство, обеспечивающий повышение эффективности теплообмена и удобство в эксплуатации.

Для определения и оптимизации температуры сред в характерных точках данной системы проведено моделирование в системе Mathcad-15. В качестве исходных данных задавались необходимые технологические параметры; определялись теплофизические характеристики барды, бражки, промежуточного теплоносителя и водно-этанольного пара; рассчитывались коэффициенты тепло-

отдачи от кубовой жидкости к внутренней поверхности труб нижнего пучка комбинированного подогревателя, внутренней поверхности труб верхнего пучка к нагреваемой исходной смеси.

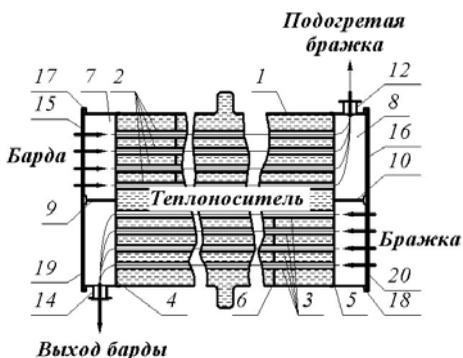


Рис. 12. Принципиальная схема комбинированного подогревателя барда-бражка: 1 – кожух; 2, 3 – верхний и нижний трубные пучки; 4, 5 – трубные решётки; 6 – сегментные трубные деки; 7, 8 – распределительные устройства; 9, 10 – секционирующие перегородки; 12, 14 – штуцеры; 15, 16 – крышки; 17, 18 – фланцы; 19, 20 – прокладки

На рис. 13 представлены зависимости общей поверхности теплообмена F от поверхности теплообмена бражной зоны F_2 для двух значений площади теплообмена бардяной зоны F_1 комбинированного подогревателя (t_F'' – начальная температура бражки). Из графиков следует, что при определённом соотношении площадей F_2 и F_1 минимальная общая площадь теплообмена F составляет 337 м^2 (для БРУ производительностью 6000 дал/сутки). Производственные испытания описанного выше способа подогрева питания бражной колонны были проведены в цехе брагоректификации ООО «Александровский спиртзавод № 14». В результате температура исходной бражки была повышена с 80 до 90°C , расход пара на бражную колонну уменьшен на 15 %.

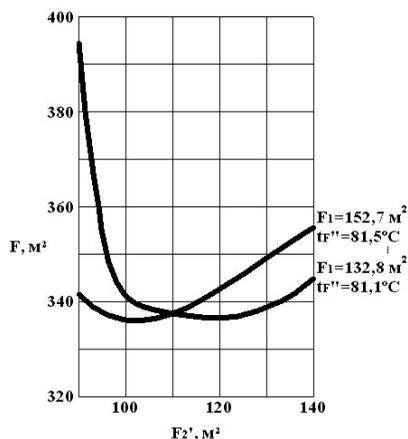


Рис. 13. Зависимость общей поверхности теплообмена от поверхности верхнего пучка труб комбинированного подогревателя

Применение термокомпрессии для обогрева колонны окончательной очистки. Применение тепловых насосов наиболее эффективно при небольшой разности температур верхней и нижней частей колонного аппарата, этому условию удовлетворяет колонна окончательной очистки (метанольная). Однако при практической реализации этого технического решения возникают проблемы, связанные с отсутствием промышленных компрессоров с малой степенью повышения давления. В настоящей работе предложено использовать комбинированную установку, состоящую из механического и струйного компрессора (рис. 14). Пар, выходящий из верхней части колонны, разделяется на два потока: первый G_p сжимается механическим компрессором и направляется в сопло эжектора, второй поток G_n подается во всасывающую камеру эжектора.

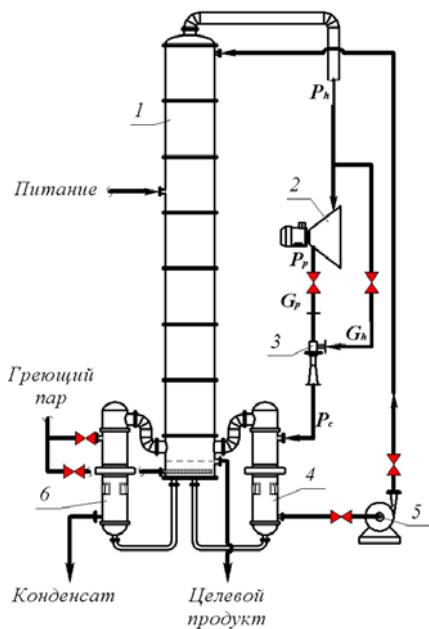


Рис. 14. Принципиальная схема КОО с комбинированной термокомпрессорной установкой: 1 – колонна; 2 – механический компрессор; 3 – струйный компрессор; 4 – дефлегматор-испаритель; 5 – насос; 6 – кипятильник

На выходе из эжектора получается паровой поток с давлением P_c , которое больше P_h , но меньше P_p . Необходимое давление P_c может достигаться при различных давлениях P_p , при этом увеличение давления P_p приводит к повышению коэффициента инжекции u и уменьшению расхода пара G_p через компрессор. С целью определения оптимального давления P_p и оптимального температурного напора в кипятильнике выполнено математическое моделирование установки. В качестве исходных данных приняты давление пара P_h , P_p , P_c , расход пара, поступающего в дефлегматор-испаритель G_c , температура инжектируемого пара (выходящего из верхней части колонны). Полученные зависимости (рис. 15, 16) показывают, что увеличение рабочего давления перед струйным компрессором приводит к росту приведенных затрат при любых значениях температуры t_c и давления P_c после струйного компрессора.

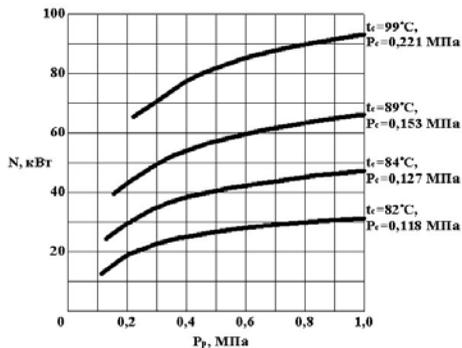
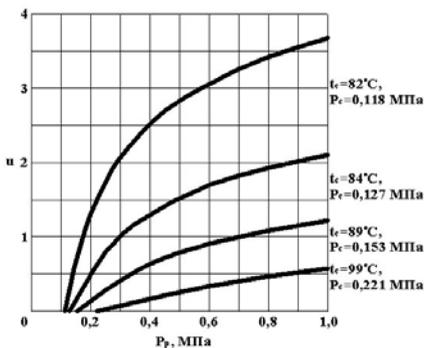


Рис. 15. Зависимость коэффициента инжекции и мощности компрессора от давления рабочего потока пара

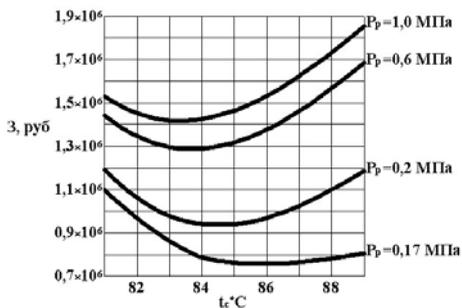


Рис.16. Зависимость приведенных затрат от температуры конденсации пара

Поэтому экономически оправданными являются минимально возможные давления P_p , которые в состоянии обеспечить механический компрессор, уменьшение P_p приводит к снижению коэффициента инжекции. По мере роста давления рабочего потока оптимальное значение температуры t_c смещается от 86 до 83 °C при P_p 0,15 и 1 МПа.

Улучшение качества ректификованного спирта за счёт введения в состав БРУ ионообменного модуля. Для промышленной очистки этанола от микропримесей предложено устройство, интегрируемое в состав брагоректификационной установки (ионообменный реактор) (рис. 17). Ионообменный модуль представляет собой ёмкость из инертного металла, разделённую вертикальной перегородкой, в каждом из образовавшихся полуцилиндрических объёмов размещены сменные картриджи, заполненные различными сорбентами. Устройство можно использовать как целиком, так и любую из его частей (обе половины реактора конструктивно устроены одинаково и отличаются только фильтрующей средой внутри фильтр-кассет) по отдельности, а также производить промывку и регенерацию любой них. Конструкция фильтр-кассет – стандартная, с размещением фильтрующей среды между двумя коаксиальными перфорированными цилиндрическими оболочками. Производственные испытания ионообменного фильтра были проведены в цехе брагоректификации филиала ФГУП «Росспиртпром» «Весёлолопанский спиртовой завод». Показатели ректификованного спирта после четырёхколонной брагоректификационной установки косвенного действия (пример 1) и с использованием предлагаемого ионообменного реактора в этой установке представлены в табл. 7 (пример 2).

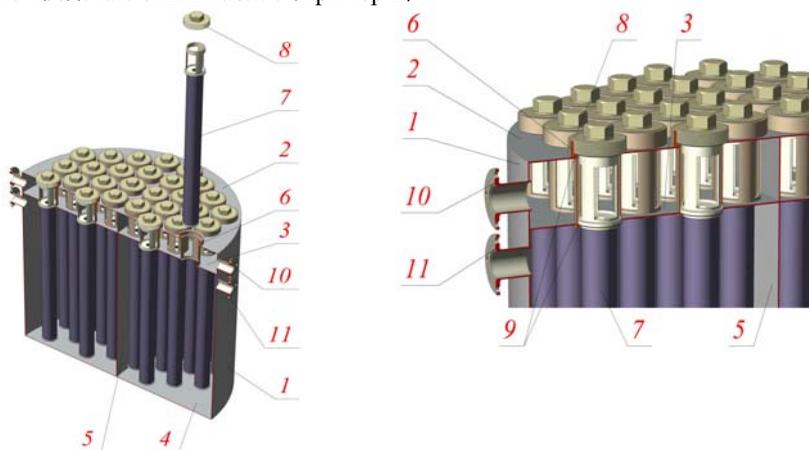


Рис. 17. Конструкция ионообменного реактора: 1 – обечайка; 2 – перфорированная крышка; 3 – перфорированная перегородка; 4 – днище; 5 – перегородка; 6 – гильза; 7 – фильтр-кассета; 8 – пробка; 9 – прокладка; 10, 11 – штуцер

Табл. 7 – Качественные показатели этанола

Показатели	Пример 1	Пример 2
Содержание примесей, мг/дм ³		
Альдегиды	1,5	следы
Эфиры	1,3	следы
Сивушное масло	0,5	следы
Метанол, % об.	0,0005	0,0005
Кислоты	8,0	2,0
Проба Ланга, мин	15	22 – 24
Дегустационный бал	9,0	9,4

Использование ионообменного реактора позволяет выводить из системы брагоректификации больше примесей, получать ректифицированный спирт высокого качества и с увеличенным выходом без увеличения энергозатрат. Как показал эксперимент и теоретические исследования, в качестве фильтрующих сред могут быть использованы ионообменные смолы, а также другие современные материалы.

Улучшение качества и увеличение выхода этанола за счёт оснащения БРУ эшюрационно-ректификационной разгонной колонной /ЭРПК/. Оснащение брагоректификационной установки ЭРПК позволяет эффективно извлекать примеси из водно-этанольных растворов при условии, что на верхнюю тарелку питания этой колонны подаются фракции, содержащие только соединения головного характера, а на нижнюю тарелку питания направляются фракции, включающие хвостовые и промежуточные соединения, поэтому в состав установки целесообразно ввести дополнительную разгонную колонну, работающую с гидроселекцией. На основе данного принципа разработана схема новой БРУ, позволяющей улучшить качество этанола (рис. 18).

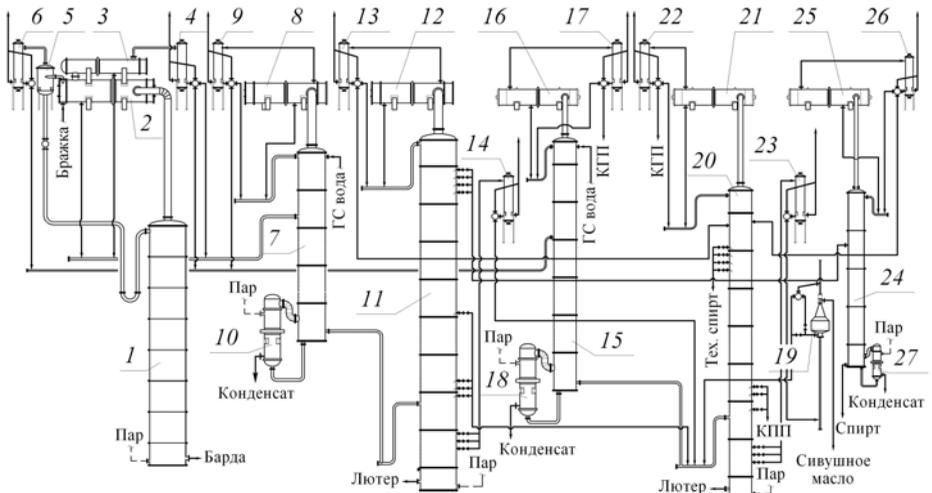


Рис. 18. Принципиальная схема БРУ, оснащённой ЭРПК: 1 – бражная колонна; 2, 3 – бражной подогреватель; 4, 6, 9, 13, 14, 17, 22, 23, 26 – конденсатор; 5 – сепаратор; 7 – эшюрационная колонна; 8, 12, 16, 21, 25 – дефлегматор; 10, 18, 27 – кипятильник; 11 – спиртовая колонна; 15 – гидроселекционная разгонная колонна; 19 – декантатор; 20 – эшюрационно-ректификационная разгонная колонна, 24 – колонна окончательной очистки

Принципиальная схема БРУ для получения ректификованного спирта повышенного качества была положена в основу промышленных БРУ ОАО «Спиртовый комбинат», филиала ФГУП «Росспиртпром» «Весёлолопанского спиртового завода», ООО «Пищекомбинат «Докшукино».

Применение закрытых колонн для модернизации брагоректификационных установок. Достоинством закрытых колонн /ЗК/, имеющих только концентрационную часть, является то, что они не требуют затрат греющего пара. Такие колонные аппараты компактны, не металлоёмки и поэтому могут быть использованы для бюджетной модернизации БРУ. В диссертационной работе описана БРУ, состоящая из бражной, эпорационной, разгонной, сивушной, ректификационной и трёх ЗК, одна из которых служит для дополнительной очистки бражного дистиллята, другая – разгонки головной фракции, третья работает в системе эпорации этанола по методу гидроселекции (рис. 19).

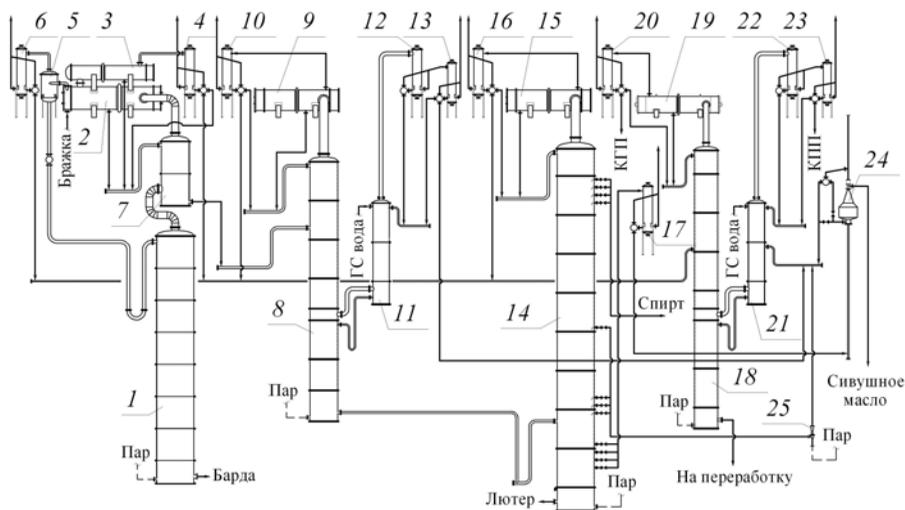


Рис. 19. Принципиальная схема брагоректификационной установки, оснащённой ЗК: 1 – бражная колонна; 2, 3 – бражной подогреватель; 4, 6, 10, 13, 16, 17, 20, 23 – конденсатор; 5 – сепаратор; 7, 11, 21 – закрытая колонна; 8 – эпорационная колонна; 9, 12, 15, 19, 22 – дефлегматор; 14 – спиртовая колонна; 18 – гидроселекционная разгонная колонна; 24 – декантатор; 25 – инжектор

Результаты производственных испытаний, осуществлённые в цехе ректификации ОАО «Иткульский спиртовый завод» (Алтайский край), показали, что такие колонные аппараты могут быть успешно использованы для очистки этанола: остаточное содержание головных и промежуточных примесей в эпорате и ректификованном спирте было снижено по сравнению с типовой схемой. Получаемый продукт обладал высокими качественными показателями, при этом выход ректификованного спирта повысился за счёт совершенствования процессов концентрирования примесей и уменьшения отбора побочных фракций.

Применение эпорационного отгонного модуля /ЭОМ/ для получения ректификованного этанола повышенного качества при снижении ресурсо-энергетичности БРУ. Оснащение эпорационной колонны ЭОМ (рис. 20), состоящим из нескольких дополнительных царг эффективностью 8 – 12 теоретических тарелок, предложенное в настоящем исследовании, дало возможность очищать этанол от хвостовых примесных соединений, а комбинирование метода глубокой гидроселекции с концентрированием эпората позволило повысить эффективность извлечения органических веществ промежуточного и головного характера без увеличения нагрузки по жидкой фазе на ректификационную колонну. В диссертационной работе обоснована целесообразность данного технологического приёма и выбраны оптимальные условия эксплуатации эпорационной колонны с отгонным модулем.

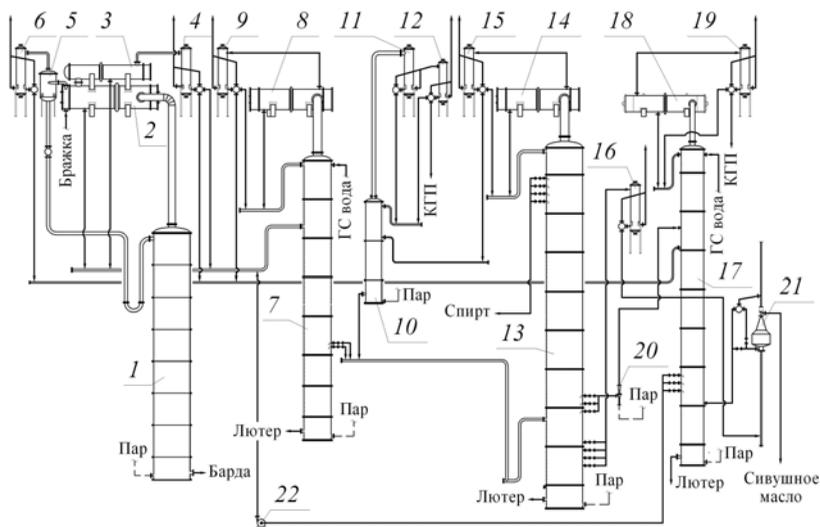


Рис. 20. Принципиальная схема БРУ с эпорационной колонной, оснащённой ОМ: 1 – бражная колонна; 2, 3 – бражной подогреватель; 4, 6, 9, 12, 15, 16, 19 – конденсатор; 5 – сепаратор; 7 – эпорационная колонна; 8, 11, 14, 18 – дефлегматор; 10 – колонна концентрирования головных примесей; 13 – спиртовая колонна; 17 – гидроселекционная разгонная колонна; 20 – инжектор; 21 – декантатор; 22 – насос

БРУ с отгонным эпорационным модулем успешно внедрены на ряде предприятий (филиал ОАО «Башспирт» Ермолаевский СВК «Куюргаза»; филиал РУП «Витебский ликёроводочный завод» «Богушевский спиртзавод»; ООО «Партнёр» и др. Предложенные технологии ректификационной очистки этанола могут быть осуществлены в энергосберегающих вариантах эксплуатации колонн при пониженном давлении, многократное использование греющего пара, применение термокомпрессии (филиал ОАО «Башспирт» «Стерлитамакский спиртоводочный комбинат», филиал КУП Полоцкий винодельческий завод «Чашникский спиртзавод», филиал РПУП «Брестский ликеро-водочный завод»)

«БелАЛКО» «Ивацевичский спиртзавод»; филиал ФГУП «Росспиртпром» «Веселопанский спиртовой завод»).

Для определения оптимальных режимов работы брагоректификационной установки в настоящем исследовании проведён сравнительный эксергетический анализ колонных аппаратов, эксплуатируемых с использованием некоторых описанных выше технологических приёмов. Анализ проводился по классической методике, адаптированной для конкретного оборудования. Данные эксергетического баланса свидетельствуют, что общие величины потерь эксергии сравнимы для классической эспурационной колонны и колонны, оснащённой ЭОМ (КПД составляет 30,94 и 30,75 %); эксергетические потери меньше в системе, элементы которой эксплуатируются под вакуумом (КПД 31,3 %). Для эспурационной колонны, работающей с термокомпрессией, получен самый высокий эксергетический КПД (32,6 %), что свидетельствует о повышении степени термодинамического совершенства исследуемой системы при использовании теплового насоса в качестве основного источника подвода высокопотенциальной энергии к колонному аппарату.

Графическая интерпретация эксергетического анализа (диаграмма Грассмана-Шаргута) эспурационной колонны с отгонным модулем, обогреваемой тепловым насосом, приведена на рис. 21. При построении диаграмм в качестве абсолютного параметра выбрана эксергетическая мощность, рассчитанная на 1 дал этанола, вводимого в систему (кДж/дал).

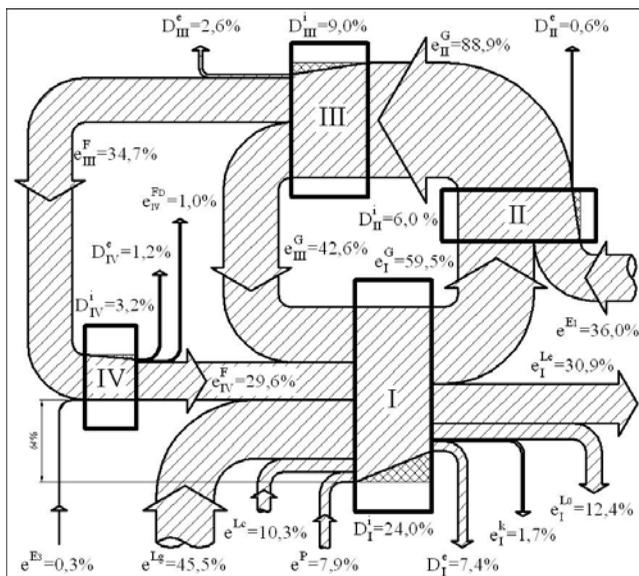


Рис. 21. Диаграмма Грассмана-Шаргута для эспурационной колонны, оснащённой ЭОМ, обогреваемой термокомпрессией: контрольные поверхности: I – эспурационная колонна, отгонный модуль, кипятильник; II – компрессор; III – дефлегматор-испаритель; IV – терморегулирующий вентиль

Таким образом, доказано, что способ эспорации в колонне, оснащённой отгонным модулем, эксплуатируемой с механической рекомпрессией пара, уменьшает удельные энергозатраты; повышает экологическую безопасность технологии за счёт сокращения подачи воды в качестве хладагента, а также за счет организации замкнутых рециркуляционных схем со значительным снижением отвода вторичных энергоресурсов из схемы тепло- и водоснабжения.

Все описанные в настоящем исследовании брагоректификационные установки прошли промышленную апробацию.

Приложения включают экспериментальные данные, результаты их обработки, а также материалы, подтверждающие внедрения результатов диссертационных исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Общим результатом работы является решение научно-технической проблемы ресурсо- и энергосбережения в процессах брагоректификации при обеспечении высоких качественных показателей готовой продукции. В рамках решения этой проблемы были получены следующие результаты.

1. Разработаны и апробированы пиролитический, пьезосенсорный, парофазный газохроматографический, микрофотографический и газоаналитический способы контроля качества сырья, продуктов и полупродуктов брагоректификации, позволившие усовершенствовать технологические приёмы по выведению микропримесей из промышленного цикла.
2. Выполнены комплексные экспериментальные исследования процесса эспорации в колонном аппарате с отгонным модулем, подобраны оптимальные интервалы изменения основных технологических параметров: расход греющего пара 10,42...10,52 кг/дал; расход гидроселекционной воды 27,5...40,0 кг/дал; расход эпората 25,22...33,3 кг/дал.
3. Исследованы основные тепломассобменные закономерности процесса переработки спиртосодержащих жидкостей в комплексе из гидроселекционной и эпорационно-ректификационной разгонной колонн, определены рациональные режимы эксплуатации установки: давление низа ЭРПК 123 ... 125 кПа, ГРК 120 ... 123 кПа, суммарный отбор фракций, выводимых из системы 1,0 ... 1,5 %. Предложены новые способы утилизации побочных фракций брагоректификации и бракованной ликёроводочной продукции в системе брагоректификации.
4. В производственных условиях исследована работа эпорационной колонны с тепловым насосом, подключённом на верхнем продукте, за оптимальный принят режим эксплуатации аппарата при давлении в кубе 122 ... 125 кПа, степень сжатия паров 3,45 ... 3,60.
5. Выявлены закономерности процесса сорбционной очистки этанола с помощью анионообменных смол марки Purolite A 500 P, A 500 Plus, A 860; предложена конструкция сорбционного модуля, интегрируемого в БРУ, позволяющего повысить качественные показатели ректифицированного спирта.
6. Исследовано фазовое равновесие в системах, состоящих из воды, этанола и карбоновых кислот, определены предельные коэффициенты испарения пропионовой, масляной, изомаляновой, валериановой, изовалериановой кислот и получены их аналитические зависимости от состава растворов и давления системы.
7. Предложены новые уравнения, позволяющие рассчитывать эффективности извлечения примесей в бражной, эпорационной, ректификационной, эпорационно-ректификационной разгонной, отгонной и закрытой колоннах с учётом изменения концентрации этанола на контактных устройствах и укрепляющего действия дефлегматора, установлено влияние основных технологических пара-

метров на концентрацию карбоновых кислот, изопропанола и других примесей в продуктах ректификации; модифицирована инженерная методика расчёта ректификационных колонн, обогреваемых термокомпрессией.

8. Определены оптимальные режимы работы брагоректификационных установок, позволяющие получать высококачественный этанол с наименьшими ресурсозатратами. Проведён термодинамический анализ предложенных технологических приёмов. Для эшюрационной колонны, работающей с механической рекомпрессией пара, получен самый высокий эксергетический КПД (32,6 %), свидетельствующий о повышении степени термодинамического совершенства исследуемой системы при использовании теплового насоса в качестве основного источника подвода высокопотенциальной энергии к колонному аппарату.

9. На основании проведенных исследований и промышленной апробации разработаны следующие технологические решения, позволяющие снизить себестоимость конечного продукта: способ обогрева колонны окончательной очистки с помощью комбинированной установки из механического и струйного компрессоров, сорбционный способ очистки этанола от сопутствующих примесей, способ подогрева бражки за счёт теплоты охлаждения барды.

Предложены и внедрены на ряде предприятий России и ближнего зарубежья: - БРУ углублённой очистки этилового спирта от сопутствующих примесей с двумя разгонными колоннами, позволяющие увеличить производительность БРУ на 5 – 10 % и выход целевого продукта на 3 – 6 % (ОАО «Спиртовый комбинат» (Кемеровская обл.); ООО «Пищекорбинат «Докшукино» (Респ. Кабардино-Балкария));

- БРУ, оснащённая эшюрационной и разгонной закрытыми колоннами, позволяющая увеличить выход (на 3 – 4 %) и улучшить качество этанола (ОАО «Иткульский спиртзавод» (Алтайский край);

- БРУ с применением отгонных модулей эшюрационной и разгонной колонн (филиал ОАО «Башспирт» Ермолаевский СВК «Кююргаза» (Респ. Башкортостан); филиал РУП «Витебский ликероводочный завод» «Богушевский спиртзавод» (Респ. Беларусь); ООО «Партнёр» (Респ. Северная Осетия-Алания)), обеспечивающие повышение производительности (на 10 – 12 %) и выхода ректифицированного этанола (на 2 – 4 %) и др.;

- энергосберегающие БРУ с работой части колонн под разрежением и использованием паровой рекомпрессии (филиал КУП Полоцкий винодельческий завод «Чашникский спиртзавод» (Респ. Беларусь), филиал РПУП «Брестский ликероводочный завод» «БелАЛКО» «Ивацевичский спиртзавод» (Респ. Беларусь); филиал ОАО «Башспирт» «Стерлитамакский спиртоводочный комбинат» (Респ. Башкортостан); филиал ФГУП «Росспиртпром» «Веселолопанский спиртовой завод»), позволяющие снизить расход греющего пара на 10 – 20 %.

Максимальный годовой экономический эффект от внедрения предлагаемых технологий составляет 26,9 млн. руб. (для БРУ производительностью 6000 дал/сутки).

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; a_{ij} ; b_{ij} ; c_{ij} – коэффициенты бинарных взаимодействий; a_T , b_T , a_K , b_K – экономические показатели, учитывающие капитальные затраты на дефлегматор-испаритель и компрессор; c , k , m , n , p , s – количество теоретических тарелок в функциональных зонах колонны; D – потери эксергии, кДж; E_n – нормативный коэффициент капитальных вложений; e – удельная эксергия, кДж; F – площадь поверхности теплообмена, м^2 ; расход технологических жидкостей, кмоль; F_D – удельный расход дистиллята, кмоль; f^* – доля отчислений на обслуживание капитальных вложений; G – удельный расход пара, кг, кмоль; ΔG^* – избыточная свободная энергия Гиббса, кДж/моль; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; H – геометрический размер, м; K – коэффициент испарения

компонента; L – потоки жидкости в колонном аппарате, кмоль; L_c, L_g, L_0, L_e – удельный расход питающей жидкости, гидроселекционной воды, кубовой жидкости, эпората, кмоль; m_e – число часов работы установки в год, N – мощность, кВт ч; n – показатель политропы процесса сжатия; число компонентов раствора; P, p – давление (Па, кПа, МПа); P_i^0 – давление насыщенного пара чистого компонента, Па; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T, t – температура, К, °С; u – коэффициент инжекции; v – флегмовое число колонны; v', v'' – удельные объёмы жидкости и пара, м³/кг; x, y – мольная доля компонента системы в жидкой и паровой фазе; x_c – концентрация этанола или примеси в питании колонны; z_3 – тариф на электроэнергию, α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); $\alpha_i, \beta_i, \varepsilon_i$ – эффективность разделения i -й теоретической тарелки в различных зонах колонны; β – температурный коэффициент объёмного теплового расширения, 1/К; γ – коэффициент активности; Δ – разность, приращение; ε – отопительный коэффициент; η – адиабатический коэффициент полезного действия /КПД; η_{oi} – внутренний относительный КПД компрессора; λ – теплопроводность, Вт/(м·К); μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с; ν – коэффициент кинематической вязкости, м²/с; σ – разделяющий эффект зоны колонного аппарата; Φ – характеристическая функция; χ – степень извлечения примеси.

Критерии

$Nu = aH/\lambda$ – Нуссельта; $Gr = \frac{gH^3}{\nu^2} \beta(t_{cm} - t)$ – Грасгофа; $Pr = \frac{\nu}{a}$ – Прандтля.

Индексы

0 – кубовая часть колонны; c, k, m, n, p, s – зоны колонны; d – дефлегматор; F – питание; i, j – номера теоретических тарелок; номера компонентов смеси; k – количество компонентов, p – пар; w – вода; cm – поверхность теплообмена

Сокращения

БРУ – брагоректификационная установка, ТН – тепловой насос, ТНУ – теплонасосная установка, ФГЭС – фракция головная этилового спирта, КПП – концентрат головных примесей, КПП – концентрат промежуточных примесей.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах **Монографии**

1. Никитина, С. Ю. Схемотехника и методики расчёта брагоректификационных установок / С. Ю. Никитина. – Воронеж: ВГАСУ, 2013. – 208 с.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

2. Перельгин, В. М. Применение закрытых колонн для получения ректифицированного спирта повышенного качества / В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина, Н. И. Глянец // Известия вузов. Пищевая технология. – 1998. – № 1. – С. 65 – 66.
3. Никитина, С. Ю. Устройство для идентификации примесей в системах спиртового производства / С. Ю. Никитина, Н. А. Порохова, О. Б. Рудаков, А. И. Боев // Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2002. – № 4. – С. 32 – 33.
4. Перельгин, В. М. Об очистке спирта от сопутствующих примесей методом пастеризации / В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина, Н. А. Порохова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2003. – № 4. – С. 43 – 44.
5. Перельгин, В. М. О гидроселекции в эпорационных колоннах / В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина, Н. А. Порохова // Известия вузов. Пищевая технология. – 2003. – № 4. – С. 74 – 78.
6. Перельгин, В. М. Моделирование процесса эпорации этилового спирта / В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина, Н. А. Порохова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2003. – № 5. – С. 29 – 31.
7. Никитина, С. Ю. Сорбционные и ионообменные методы очистки пищевого этилового спирта и полупродуктов брагоректификации от микропримесей / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков, И. Г. Кудухова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 3. – С. 389 – 400.
8. Никитина, С. Ю. Применение ионообменных смол в сорбционной очистке этанола от микропримесей / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков, И. Г. Кудухова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 5. – С. 786 – 789.
9. Антипов, С. Т. Инновационная технология ректификационной очистки этилового спирта / С. Т. Антипов, С. Ю. Никитина // Вестник Воронежской государственной технологической академии. – 2010. – № 1. – С. 69 – 72.
10. Антипов, С. Т. Опыт внедрения новой технологии брагоректификации на филиале РПУП «Витебский ликёроводочный завод» / С. Т. Антипов, С. Ю. Никитина // Производство спирта

- та и ликёроводочных изделий. – 2010. – № 2. – С. 16 – 19.
11. Антипов, С. Т. Методика расчёта эффектов выделения примесей в спиртовых колоннах брагоректификационных установок / С. Т. Антипов, С. Ю. Никитина // Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2011. – № 1. – С. 25 – 27.
12. Никитина, С. Ю. Определение предельных коэффициентов испарения валериановой кислоты / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 3. – С. 315 – 319.
13. Никитина, С. Ю. Современное состояние и основные направления развития технологии ректификационной очистки пищевого этанола в России / С. Ю. Никитина // Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2011. – № 3. – С. 4 – 7.
14. Никитина, С. Ю. Применение ионообменных смол для очистки пищевого этанола от сопутствующих примесей / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков, И. Г. Кудухова // Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2011. – № 4. – С. 17, 18.
15. Никитина, С. Ю. Применение сорбционных и ионообменных методов для очистки ректификованного спирта и полупродуктов брагоректификации от микропримесей / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков, И. Г. Кудухова // Производство спирта и ликёроводочных изделий – 2012. – № 1. – С. 13 – 15.
16. Рудакова, Л. В. Анализ водно - спиртовых растворов способом микрофотографической регистрации эффектов набухания сорбционно-активных полимерных гранул / Л. В. Рудакова, О. Б. Рудаков, С. Ю. Никитина, И. Г. Кудухова // Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2012. – № 1. – С. 24 – 26.
17. Никитина, С. Ю. Ионообменный реактор для очистки пищевого этанола от микропримесей / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 1018 – 1024.
18. Рудакова, Л. В. Влияние температуры на характер равновесного набухания полимерных гранул в воде и этаноле / Л. В. Рудакова, В. Ф. Селеменев, О. Б. Рудаков, И. Г. Кудухова, С. Ю. Никитина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 5 – С. 676 – 686.
19. Никитина, С. Ю. Применение хромато-масс-спектрометрии для идентификации микропримесей в побочных фракциях ректификованного спирта, получаемого из мелассы / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков // Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2013. – № 4. – С. 38 – 41.
20. Никитина, С. Ю. Применение ионообменных смол для очистки пищевого этанола от органических кислот / С. Ю. Никитина, Л. В. Рудакова, С. И. Карпов, О. Б. Рудаков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, вып. 4. – С. 642 – 647.
21. Никитина, С. Ю. Применение метода *UNIFAC* для расчёта равновесных состояний жидкость-пар тройных систем спиртового производства / С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков // Фундаментальные проблемы техники и технологии. – 2014. – № 5. – С. 102 – 105.
22. Никитина, С. Ю. Применение ионитов нового поколения для извлечения органических кислот из пищевого этилового спирта / С. Ю. Никитина, С. И. Карпов, О. Б. Рудаков // Пиво и напитки. – 2015. – № 2. – С. 28 – 30.
23. Никитина, С. Ю. Новый способ оценки качества пищевого этанола по методологии электронный нос // С. Ю. Никитина, Т. А. Кучменко, О. Б. Рудаков, Е. В. Дроздова // Вестник Воронежского государственного университета. – 2015. – № 1. – С. 26 – 35.
24. Никитина, С. Ю. Оценка эффективности трансформации теплоты в процессах брагоректификации // С. Ю. Никитина, А. В. Жучков, С. В. Шахов, И. Е. Шабанов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2015. – № 1. – С. 36 – 41.
25. Селеменев, В. Ф. Влияние температуры на процесс набухания ионитов в воде и этаноле // В. Ф. Селеменев, О. Б. Рудаков, С. Ю. Никитина // Пиво и напитки. – 2015. – № 4. – С. 32 – 35.
26. Никитина, С. Ю. Применение метода *UNIFAC* для расчёта предельных коэффициентов испарения примесей этанола // С. Ю. Никитина, О. Б. Рудаков // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2015. – № 6. – С. 13 – 16.
27. Никитина, С. Ю. К вопросу об извлечении примесей при эпорации этанола / С. Ю. Никитина // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2015. – № 4. – С. 148 – 153.
28. Никитина, С. Ю. Моделирование процесса подогрева бражки за счёт теплоты конденсации паров бражного дистиллята и охлаждения барды / С. Ю. Никитина, А. В. Жучков, С. В. Шахов // Вестник Международной академии холода. – 2016. – № 1. – С. 77 – 81.

Патенты РФ на изобретения

29. Пат. 2092218 РФ, МПК В01Д3/14, С12Р7/06. Способ получения этилового спирта / В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина, Н. И. Глянцев. – № 96108968/13; заявлено 20.05.1996;

- опубл. 10.10.97, Бюл. № 28.
30. Пат. 2092219 РФ, МПК В01D3/14, С12P7/06. Способ получения этилового спирта/ В. М. Перельгин, Н. И. Глянецв, С. Ю. Никитина. – № 96108969/13; заявлено 20.05.1996; опубл. 10.10.97, Бюл. № 28.
31. Пат. 2192636 РФ, МПК⁷ G01N30/46. Устройство для идентификации компонентов в сложных смесях/ О. Б. Рудаков, А. И. Боев, С. Ю. Никитина, В. Ф. Селеменев – № 2001111977; заявлено 03.05.2001; опубл. 10.11.2002, Бюл. № 31.
32. Пат. 2236277 РФ, МПК⁷ В01D3/14. Способ получения ректификованного спирта/ В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина. – № 2002131192/13; заявлено 21.11.2002; опубл. 20.09.2004.
33. Пат. 2243811 РФ, МПК⁷ В01D3/14. Способ получения ректификованного спирта/ В. М. Перельгин, Т. А. Паршина, С. Ю. Никитина// – № 2002131193/13; заявлено 10.01.2005; опубл. 10.01.2005, Бюл. № 1.
34. Пат. 2243812 РФ, МПК⁷ В01D3/14. Способ получения ректификованного спирта/ В. М. Перельгин, Т. А. Паршина, С. Ю. Никитина. – № 2002131946/13; заявлено 28.11.2002; опубл. 10.01.2005, Бюл. № 1.
35. Пат. 2270047 РФ, МПК В01D3/14, С12P7/06. Способ получения ректификованного спирта/ В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина. – № 2004109933/13; заявлено 02.04.2004; опубл. 20.02.2006, Бюл. № 5.
36. Пат. 2270048 РФ, МПК В01D3/14, С12P7/06. Способ получения ректификованного спирта/ В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина. – № 2004109935/13; заявлено 02.04.2004; опубл. 20.02.2006, Бюл. № 5.
37. Пат. 2270049 РФ, МПК В01D3/14, С12P7/06. Способ получения ректификованного спирта/ В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина. – № 2004109936/13; заявлено 02.04.2004; опубл. 20.02.2006, Бюл. № 5.
38. Пат. 2277432 РФ, МПК В01D3/14, С12P7/06. Способ получения ректификованного спирта/ В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина. – № 2004109934/13; заявлено 02.04.2004; опубл. 10.06.2006, Бюл. № 16.
39. Пат. 2277433 РФ, МПК В01D3/14, С12P7/06. Способ получения ректификованного спирта/ В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина, В. С. Моисеенко, А. Б. Дячкина. – № 2004118263/13; заявлено 17.06.2004; опубл. 10.06.2006, Бюл. № 16.
40. Пат. 2277587 РФ, МПК В01D3/14, С12P7/06. Способ получения ректификованного спирта/ В. М. Перельгин, С. Ю. Никитина, В. С. Моисеенко, А. Б. Дячкина. – № 2004118265/13; заявлено 17.06.2004; опубл. 10.06.2006, Бюл. № 16.
41. Пат. 2339034 РФ, МПК G01N30/0. Устройство для парофазного анализа твердой пробы/ С. Ю. Никитина, А. А. Никитин, В. Ф. Селеменев. – № 2007124888/28; заявлено 02.07.2007; опубл. 20.11.2008, Бюл. № 32.
42. Пат. 2342432 РФ, МПК С12P7/06. Способ получения этанола/ С. Ю. Никитина – № 2007132828/13; заявлено 31.08.2007; опубл. 27.12.2008, Бюл. № 36.
43. Пат. 2342433 РФ, МПК С12P7/06. Способ получения этанола/ С. Ю. Никитина – № 2007132829/13; заявлено 31.08.2007; опубл. 27.12.2008, Бюл. № 36.
44. Пат. 106132 РФ, МПК В01D24/08. Ионнообменный фильтр для очистки этанола/ С. Ю. Никитина, А. А. Никитин, В. Ф. Селеменев, О. Б. Рудаков – № 2011106632/05; заявлено 22.02.2011; опубл. 10.07.2011, Бюл. № 19.
45. Пат. 139161 РФ, МПК С12P7/06, F28D15/00. Устройство для подогрева бражки теплом барды с промежуточным теплоносителем/ С. Ю. Никитина, А. А. Никитин, Д. А. Гречаный – № 2013120757/10; заявлено 06.05.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 10.
46. Пат. 2534363 РФ, МПК С07С29/74, С07С31/08. Каталитический способ удаления ацетальдегида из этилового спирта/ Е. А. Сакардина, Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко, С. Ю. Никитина. – № 2012126565/04; заявлено 25.06.2012; опубл. 27.11.14, Бюл. № 33.
47. Пат. 2553324 РФ, МПК С12P7/06, С12F3/10, F28D15/00. Способ подогрева бражки теплом барды посредством промежуточного теплоносителя/ С. Ю. Никитина, А. А. Никитин – № 2013120838/10; заявлено 06.05.2013; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 16.
48. Пат. 2553220 РФ, МПК С12P7/06. Способ получения этанола/ С. Ю. Никитина, А. А. Никитин, О. Б. Рудаков, Д. А. Гречаный – № 2013120836/10; заявлено 06.05.13; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 16.

Подписано в печать 29.03.2016. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ №26

ФГОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»
(ФГБОУ ВО ВГУИТ)

Отдел полиграфии ФГБОУ ВО ВГУИТ

Адрес университета и отдела полиграфии: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19