

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерно-технологічний факультет
Кафедра технологічних процесів та обладнання переробних і харчових
виробництв

Допущений до захисту:
завідувач кафедри
д.т.н., професор Севостьянов І.В.

«___» грудня 2019р.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ ПІД ЧАС ВИРОБНИЦТВА
БІОЕТАНОЛУ**

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»
за спеціальністю 133 «Галузеве машинобудування»

Виконав: студент групи 61-МП
Холява Олександр Анатолійович

Керівник: к.т.н., доцент
Полевада Юрій Алікович

ВІННИЦЯ - 2019

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра технологічних процесів
та обладнання переробних і
харчових виробництв

Інженерно-технологічний
факультет

Затверджую:

зав. кафедри ТПОПХВ

_____ д.т.н., проф. І.В. Севостьянов

" ____ " _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ
студенту Холяві Олександрю Анатолійовичу

на тему:

«Дослідження процесу адсорбції під час виробництва біоетанолу»

затверджену наказом від 20 травня 2019 р. № 106 - М

Вихідні дані для підготовки роботи:

1. Методичні вказівки з виконання магістерської роботи
2. План магістерської роботи.
3. Підручники і навчально-методичні посібники.
4. Наукові видання (монографії, книги, збірники, журнали, методики, матеріали ЦНТЕІ, тощо).
5. Методика економічної оцінки результатів досліджень.
6. Дані власних досліджень, одержаних в попередній період.

Календарний план виконання магістерської роботи

Структура роботи		Обсяг сторінок	Термін підготовки	Підпис керівника
Анотація		1-2	20.08.19 р	
Вступ		2-5	23.08.19 р	
РОЗДІЛ 1	Аналіз сучасного стану досліджень	20-35	27.08.19 р	
РОЗДІЛ 2	Об'єкти, методи досліджень та експериментальні установки	20-35	10.09.19 р	
РОЗДІЛ 3	Адсорбційне зневоднення етанолу природними сорбентами	20-25	01.10.19 р	
РОЗДІЛ 4	Математичне моделювання процесу дзневоднення	10-15	01.11.19 р	
РОЗДІЛ 5	Розробка ефективного обладнання та установки для виробництва паливного етанолу	10-15	01.11.19 р	
Загальні висновки		1-2	05.11.19 р	
Список використаної літератури		2-4	07.11.19 р	

Термін подання роботи на кафедру

для попереднього захисту

« » грудня 2019 р.

Завдання видав керівник «20» травня 2019 р.

ЗМІСТ

С

АНОТАЦІЯ

ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ОТРИМАННЯ ЗНЕВОДНЕНОГО ЕТАНОЛУ ЯК ДОБАВКИ ДО БЕНЗИНІВ.....	12
1.1 Промислові технології виробництва паливного біоетанолу.....	13
1.2 Будова, класифікація та фізико-хімічні властивості природних цеолітів – ефективних зневоднювачів етанолу	17
1.3 Поновлення адсорбційних властивостей пористих адсорбентів.....	19
1.4 Висновки до першого розділу.....	20
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ	22
2.1 Об'єкти дослідження процесу адсорбційного зневоднення водно- спиртових розчинів природними адсорбентами	22
2.2 Методи досліджень	24
2.2.1 Фракціювання, зважування та сушіння адсорбентів.....	24
2.2.2 Фізико-хімічні методи аналізу адсорбентів.....	24
2.2.3 Фізико-хімічні методи аналізу водно-спиртових розчинів.....	26
2.2.4 Визначення вмісту домішок етанолу за допомогою газової хроматографії.....	28
2.2.5 Розрахунок ефекту зневоднення водно-спиртових розчинів.....	29
2.3 Використання приладів та експериментальних установок.....	29
2.3.1 Дослідна установка для адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів.....	29
2.3.2 Сушильна шафа СЕШ - 1	30
2.3.3 Електронний газовий аналізатор	31
2.3.4 Муфельна піч.....	31
2.4 Висновки до другого розділу.....	31

РОЗДІЛ 3. АДСОРБЦІЙНЕ ЗНЕВОДНЕННЯ ЕТАНОЛУ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ.....	32
3.1 Вибір адсорбенту для адсорбційного зневоднення етанолу.....	32
3.2 Дослідження структури морденіта.....	33
3.3 Вплив фракційності морденіту на зневоднення водно-спиртових розчинів.....	36
3.4 Підбір початкової концентрації водно-спиртових розчинів для зневоднення.....	37
3.5 Оптимізація процесу адсорбційного зневоднення етанолу на морденті...38	
3.6 Вплив температури на ефективність зневоднення водно-спиртових розчинів.....	47
3.7 Дослідження кінетики адсорбції води морденітом із водно-спиртової суміші.....	48
3.8 Адсорбційне очищення водно-спиртових розчинів від органічних домішок при їх зневодненні.....	52
3.9 Висновки до третього розділу.....	53
РОЗДІЛ 4. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЙНОГО ЗНЕВОДНЕННЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ.....	55
4.1 Розробка моделі для визначення часу захисної дії сорбенту	55
4.2 Рівняння балансу поглинутої речовини	57
4.2 Математична модель адсорбційного зневоднення водно-спиртових сумішей морденітом	61
4.3 Аналітичний розв'язок математичної моделі.....	63
4.4 Числовий розв'язок математичної моделі.....	67
4.5 Ідентифікація математичної моделі.....	68
4.6 Перевірка математичної моделі на адекватність.....	70
4.7 Висновки до четвертого розділу.....	72
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ЕФЕКТИВНОГО ОБЛАДНАННЯ ТА УСТАНОВКИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПАЛИВНОГО ЕТАНОЛУ	73
5.1 Розробка конструкції адсорбера для зневоднення етанолу	73

5.2 Удосконалена установка для виробництва зневодненого етанолу	75
5.3 Охорона праці на переробному підприємстві виробництва біоетанолу....	77
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	80
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	82
ДОДАТКИ.....	87

АНОТАЦІЯ

Холява О.А. Дослідження процесу адсорбції під час виробництва біоетанолу. – Рукопис.

Робота на здобуття освітнього ступеня магістр зі спеціальності 133 – «Галузеве машинобудування». – Вінницький національний аграрний університет. – Вінниця, 2019.

В магістерській роботі проведений аналіз наукової літератури та результатів власних досліджень процесів адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом.

У роботі вдосконалено процес адсорбційного зневоднення етанолу морденітом та обґрунтовано механізм сорбції води в системі «газ - тверде тіло». Встановлено, що серед досліджуваних природних і синтетичних адсорбентів ефективний зневоднювач водно-спиртових розчинів – цеоліт Закарпатського родовища – морденіт.

Встановлені раціональні параметри адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом. Встановлена адсорбційна спроможність морденіта щодо води із бражного дистилята після першої і другої стадії зневоднення.

Розроблено математичну модель процесу адсорбції для розрахунку ефекту та тривалості зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом. Розроблена конструкція адсорбера для зневоднення бражного дистиляту.

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

ANNOTATION

Kholiava O.A. Investigation of adsorption process during bioethanol production. – The manuscript.

Work on obtaining educational degrees master's degree in the 133 – «Sector engineering». – Vinnytsia National Agrarian University. – Vinnitsia, 2019.

In the master's work the analysis of scientific literature and the results of own researches of the processes of adsorption dehydration of water-alcohol solutions by Mordenite is carried out.

In the work the process of adsorption dehydration of ethanol by Mordenite is improved and the mechanism of water sorption in the gas-solid system is substantiated. It is established that among the studied natural and synthetic adsorbents an effective dehydrator of aqueous-alcoholic solutions - the zeolite of the Transcarpathian deposit - Mordenite.

The rational parameters of adsorption dehydration of aqueous-alcoholic solutions with mordenite have been established. The adsorption capacity of Mordenite on the water from the beryl distillate after the first and second stages of dehydration was determined.

A mathematical model of the adsorption process was developed to calculate the effect and duration of dehydration of aqueous-alcoholic solutions by Mordenite. The design of the adsorber for dehydration of braze distillate is developed.

Keywords: natural disperse minerals, adsorption dehydration, mordenite, ethanol, water-alcohol solutions, braid distillate, physical constants, kinetic characteristics, mathematical modeling, optimization.

ВСТУП

Інтенсивний пошук альтернативних поновлювальних джерел енергії в світі є одним із головних завдань, які стоять перед суспільством у ХХІ столітті. Паливний біоетанол, що одержують на основі поновлювальної рослинної сировини, зайняв вагоме місце у світовій економіці. Він є ефективним альтернативним джерелом енергії з високим октановим числом. Присутність етанолу у складі бензину суттєво підвищує його якісні характеристики. Крім того, паливний етанол розкладається біологічно і не забруднює природні системи.

Організація виробництва паливного етанолу є для України перспективним напрямом зниження енергетичної залежності від постачальників нафти та природного газу.

Україна входить до десяти країн світу з найбільшим споживанням енергетичних ресурсів. Враховуючи природні фактори та значну залежність України від імпортованих енергоносіїв та зважаючи на визнану в світі перспективність застосування саме альтернативних видів палива, виробництво біологічних видів палива в Україні є актуальним та необхідним на сучасному етапі [1, 3, 9, 10, 13].

Мета роботи – науково обґрунтувати механізм адсорбції води, дослідити кінетику адсорбційних процесів в системі «газ - тверде тіло».

Щоб досягти поставленої мети треба вирішити наступні завдання:

- обґрунтувати підбір концентрації вихідного водно-спиртового розчину та ефективних зневоднювачів серед низки доступних природних адсорбентів українських родовищ;

- дослідити двостадійний метод сорбції води із бражного дистиляту для

отримання паливного етанолу;

- встановити адсорбційну спроможність природного морденіту щодо води із водно-спиртових розчинів низьких концентрацій, а саме, бражного дистиляту;

- визначити фізичні константи та кінетичні характеристики масопереносу в системі «водно-спиртова пара – адсорбент»;

- розробити математичну модель процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів з метою визначення його тривалості та проведення процесу в автоматичному режимі;

- удосконалити апаратурно-технологічні схеми виробництва паливного етанолу і визначити їх економічну ефективність.

Об'єкт дослідження – процес адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів.

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

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

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

- науково обґрунтовано доцільність використання природного адсорбенту морденіту для зневоднення водно-спиртового розчину з початковою концентрацією 55% об.;

- встановлено вплив структурних характеристик морденіту на ступінь поглинання води та домішок спирту із водно-спиртових розчинів;

- запропоновано аналітичну залежність зміни ефекту зневоднення

водно-спиртових розчинів від початкової концентрації розчину, маси сорбенту та об'єму отриманого зневодненого етанолу;

- встановлено вплив температури на кінетику процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів;

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

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

- визначено раціональні параметри процесу адсорбції води із водно-спиртових розчинів морденітом;

- запропоновано двостадійне адсорбційне зневоднення водно-спиртових розчинів крізь шар морденіту;

- розроблені апаратурно-технологічні схеми зневоднення етанолу, які дозволяють отримувати спирт концентрацією 99,8:99,99% об.;

- розроблено конструкцію адсорбера.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ОТРИМАННЯ ЗНЕВОДНЕНОГО ЕТАНОЛУ ЯК ДОБАВКИ ДО БЕНЗИНІВ

Інтенсивний пошук альтернативних поновлювальних джерел енергії в світі є одним із головних завдань, які стоять перед суспільством у ХХІ столітті. Паливний біоетанол [1, 2], що одержують на основі поновлювальної рослинної сировини, зайняв вагоме місце у світовій економіці [3, 4]. Він є ефективним альтернативним джерелом енергії з високим октановим числом. Присутність етанолу у складі бензину суттєво підвищує його якісні характеристики. Крім того, паливний етанол розкладається біологічно і не забруднює природні системи.

Організація виробництва паливного етанолу є для України перспективним напрямом зниження енергетичної залежності від постачальників нафти та природного газу.

Паливний біоетанол є по суті зневодненим (дегідратованим) етиловим спиртом (етанолом) із визначеним вмістом органічних домішок та денатуруючих речовин [4, 9]. Зневоднений етанол може бути отриманий як безпосередньо із бражки, так і з етанолу-сирцю. Процес зневоднення етанолу із використанням будь-яких існуючих технологій його виробництва дуже коштовний.

Перспективним напрямком у вирішенні питання зниження вартості виробництва паливного етанолу є використання дешевих зневоднювачів, наприклад, природних адсорбентів, які мають ефективні поглинальні властивості, екологічно безпечні, термостійкі, мають достатню механічну стійкість, піддаються регенерації та утилізації. Їх родовища, що

обчислюються мільйонами тонн, відкриті на території України, налагоджене їхнє серійне виробництво.

1.1 Промислові технології виробництва паливного біоетанолу

У загальному вигляді виробництво паливного біоетанолу складається з двох основних етапів: виробництво етанолу-сирцю та подальше його зневоднення [5-7].

Етанол-сирець отримують перегонкою спиртової бражки з подальшою його ректифікацією до товарних кондицій.

Для виробництва етанолу-сирцю використовують одноколонні брагоперегонні колони або двоколонні брагоректифікаційні установки [17, 18].

Одноколонна сирцева установка [30, 51] складається з повної ректифікаційної колони (рис. 1.1).

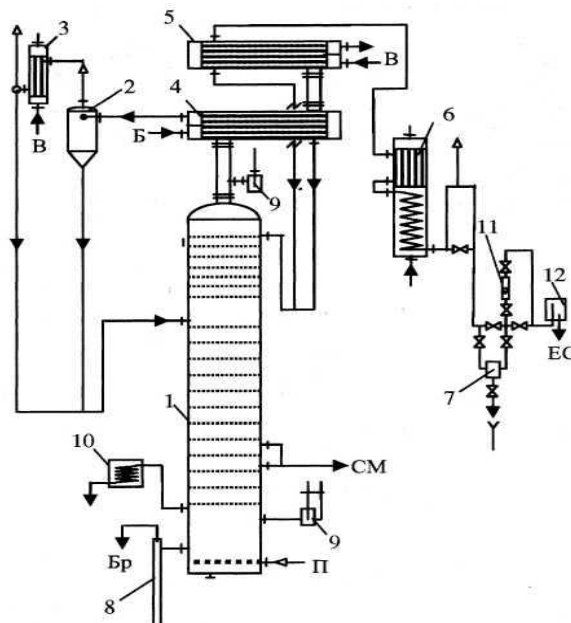


Рис. 1.1 - Апаратурно-технологічна схема типової одноколонної сирцевої установки: 1 – колона брагоперегінна; 2 – сепаратор CO₂;

3 – конденсатор сепаратора CO₂; 4 – підігрівач бражки; 5 – дефлегматор;
 6 – конденсатор-холодильник; 7 – пробовідбірник; 8 – гідрозатвор;
 9 – вакуум-переривач; 10 – пробний холодильник; 11 – ротаметр;
 12 – оглядовий ліхтар

У двоколонних сирцевих установках (рис. 1.2) спирт виділяється у відгінній колоні, водно-спиртова пара з якої надходить у повну спиртову колону, де він концентрується за рахунок флегми. У відгінній частині спиртової колони спирт вилучається гріючою парою; з куба відгінної колони – відводиться лютерна вода.

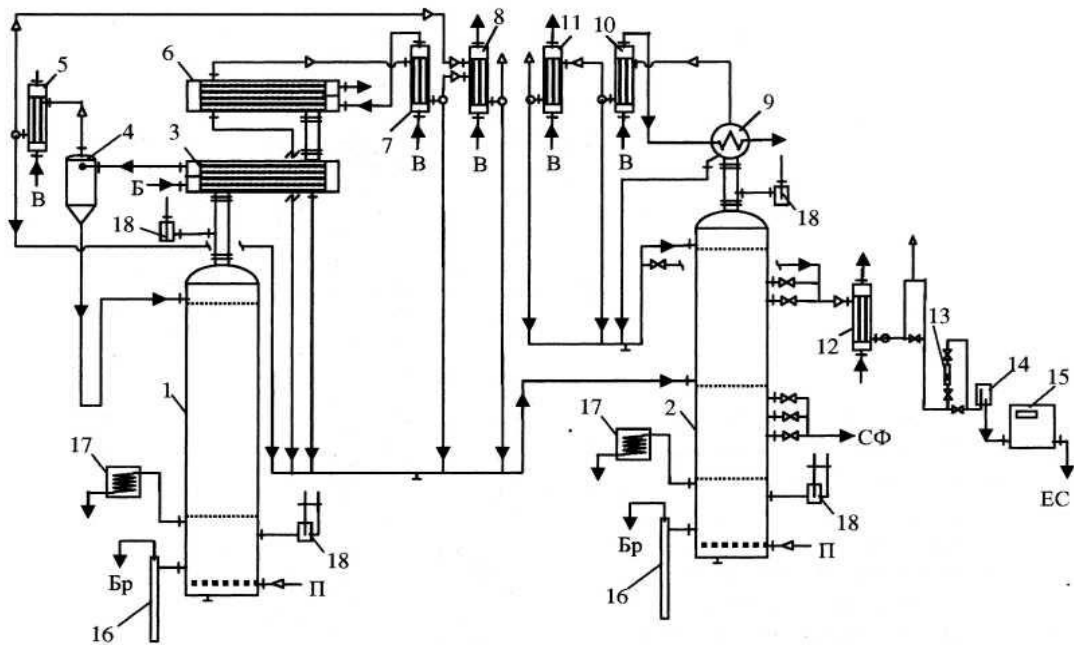


Рис. 1.2 - Апаратурно-технологічна схема двоколонної установки для виробництва етанолу-сирцю: 1 – бражна колона; 2 – спиртова колона; 3 – підігрівач бражки; 4 – сепаратор CO₂; 5 – конденсатор сепаратора CO₂; 6, 9 – дефлегматори; 7, 10 – конденсатори; 8, 11 – спиртоуловлювачі; 12 – холодильник спирту; 13 – ротаметр; 14 – оглядовий ліхтар; 15 – обліковий пристрій; 16 – гідрозатвір; 17 – пробовідбірник; 18 – вакуум-переривач

Спиртова пара, яка виходить з колони, конденсується в дефлегматорі 12 та в конденсаторі 8 і у вигляді спирту-сирцю відводиться через холодильник спирту-сирцю 21. У виварній частині епіюраційної колони має місце повне

вилучення спирту зі спирто-водної рідини, яка відводиться у вигляді лютерної води.

Спирт-ректифікат відбирається з верхньої частини спиртової колони і через холодильник спирту 16 виводиться з процесу.

На рис. 1.3 наведена схема установки для виробництва етанолу-сирцю. Технологія паливного етанолу передбачає зневоднення етилового спирту [27, 28]. Зневоднений спирт може бути отриманий як безпосередньо з спиртової бражки, так і з етанолу-сирцю.

При отриманні зневодненого етанолу безпосередньо з бражки установку по зневодненню сполучають із сирцевою чи брагоректифікаційною в єдину технологічну лінію [21].

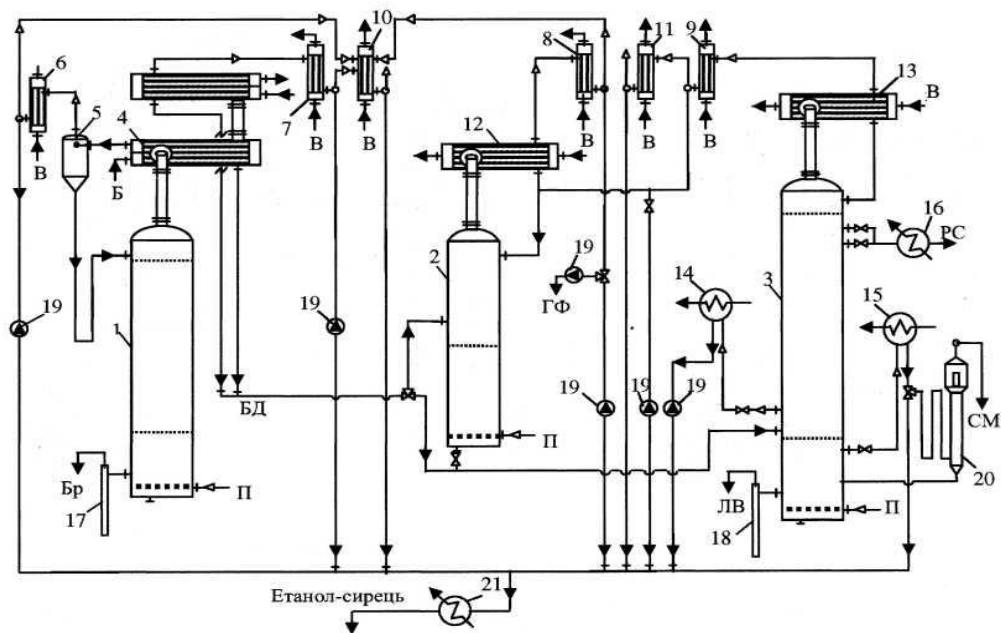


Рис. 1.3 - Апаратурно-технологічна схема установки для виробництва етанолу-сирцю: 1 – бражна колона; 2 – епюраційна колона; 3 – спитова колона; 4 – підігрівач бражки; 5 – сепаратор CO₂; 6 – конденсатор сепаратора CO₂; 7, 8, 9, 14, 15 – конденсатори; 10, 11 – спиртоуловлювачі; 12, 13 – дефлегматори; 16 – холодильник спирту-ректифікату; 17, 18 – гідрозатвір; 19 – ротаметр; 20 – сивухопромивач; 21 – холодильник етанолу-сирцю

Для зневоднення етанолу в промислових умовах використовують

азеотропну ректифікацію, адсорбцію на молекулярних ситах та випаровування через мембрану (первапорація) [20, 22-26].

На рис. 1.4 наведена схема ректифікаційної установки для виробництва паливного етанолу азеотропною ректифікацією безпосередньо з спиртової бражки, яка розроблена в УкрНДІспиртбіопрод [5].

В інженерній практиці процес випаровування через мембрану отримав назву первапорації. Суть процесу полягає у випаровуванні суміші та проникненні пари одного або декількох компонентів через селективну мембрану [5, 31-34].

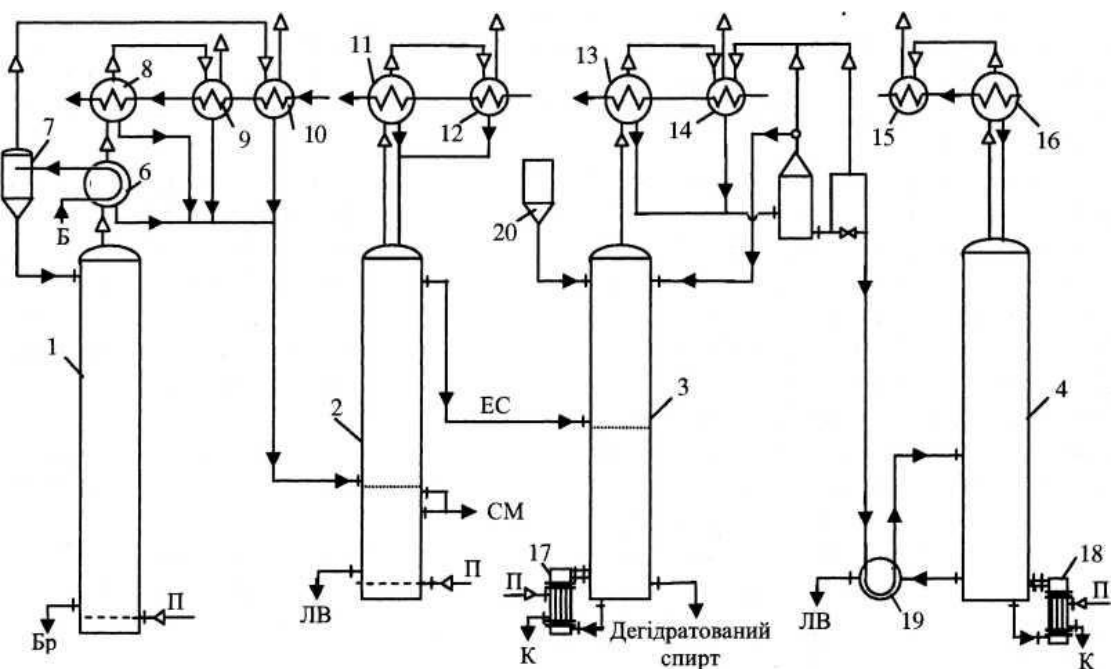


Рис. 1.4 - Ректифікаційна установка зневоднення етанолу азеотропною ректифікацією: 1 – колона бражна; 2 – колона спиртова; 3 – неводнюча колона; 4 – регенераційна колона; 6 – бражний підігрівач; 7 – сепаратор CO₂; 8, 9, 10, 12, 14, 15 – конденсатори; 11, 13, 16 – дефлегматори; 17, 18 – кип'ятильники-випаровувачі; 19 – теплообмінник; 20 – збірник циклогексану

Апаратурно-технологічна схема зневоднення етилового спирту випаровуванням через мембрану показана на рис. 1.5.

В загальному установка складається з випарника спирту, паросепаратора, пароперегрівача і ряду фільтрів, кожен з яких представляє

собою пакет мембран, кінці яких закріплені в сталевих трубних решітках. Конструкція фільтра аналогічна конструкції одноходового кожухотрубного теплообмінника. В трубному просторі під тиском рухається водно-спиртова пара, а міжтрубний простір знаходиться під вакуумом. Проходячи послідовно через ряд таких фільтрів, водно-спиртова пара звільняється від води до потрібної її концентрації.

При виробництві зневодненого етанолу даним способом в порівнянні з класичним, азеотропною ректифікацією, зменшуються втрати етанолу, мінімізується забруднення навколишнього середовища, а також мембранні модулі не потребують великих виробничих приміщень на відміну від ректифікаційних колон, що застосовуються у традиційній технології.

Перспективним для зневоднення етанолу є пошук ефективних дешевих сорбентів українського походження – такими можуть слугувати природні цеоліти.

1.2 Будова, класифікація та фізико-хімічні властивості природних цеолітів – ефективних зневоднювачів етанолу

Природні цеоліти давно приваблювали увагу дослідників як мінерали, що мають унікальні структурні особливості і специфічні властивості. Цеоліти вперше були виділені Кронстендом в 1756 р., який назвав групу природних водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних елементів цеолітами, що в перекладі з грецької означає «киплячий камінь». Властивості природних цеолітів вивчені і систематизовані в роботах академіків Ферсмана [30] і Вернадського [30-33].

Цеоліти, здатні поглинати тільки молекули відповідних розмірів. Ця властивість пояснюється особливістю внутрішньої будови цеолітів [29, 36, 40]. Їхня кристалічна структура утворена кремніє- і алюмоокисневими правильними трикутними пірамідами, на вершинах яких розміщені атоми кисню – тетраедри. Кремніє- і алюмоокисневі тетраедри в ґратках цеоліту

розміщуються таким чином, що між ними утворюються пори молекулярних розмірів, які пронизують ґратки в різних напрямках. Вхід до них обмежений вузькими отворами – «вікнами». Пори і «вікна» мають строго відповідні розміри для кожного цеоліту [41-45]. Співвідношення даних тетраедрів є визначальним фактором структури цеолітів.

Загальна хімічна формула цеолітів: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (де М – катіон лужного металу; n – його валентність; x, y – число молекул SiO_2 та H_2O , відповідно). В природі в якості катіонів звичайно до складу цеолітів входять натрій, калій, кальцій, рідше барій і магній.

Якщо з цеоліту видалити воду, порожнини знову можуть бути заповнені водою або іншою речовиною, що й зумовлює їх використання для осушення, очищення і розділення складних сумішей [46, 47].

Перша спроба класифікувати цеоліти по їх хімічному складу належить В.І. Вернадському [32]. На його думку цеоліти поділяються на дві групи в залежності від відношення $SiO_2 : Al_2O_3$. Ця величина може бути парною або непарною.

Згідно досліджень авторів [48-50] цеоліти на основі їх структурних (розмір вхідних «вікон») та молекулярно-ситових властивостей поділені на чотири класи: А (фожазит), В (шабазит), С (а – морденіт) і Д (калієвий морденіт).

Класифікація різновидів пор адсорбентів в свій час була запропонована М.М. Дубініним [22, 27]. Пізніше, в зміненому вигляді вона була прийнята у вигляді рекомендацій Міжнародним Союзом ІЮПАК, згідно яких: мікропори мають розмір менше 2 нм, мезопори – від 2 до 50 нм, макропори – більше 50 нм.

Описані класифікації адсорбентів, засновані на їх будові, яка поділяє адсорбенти на корпускальні і губчасті [52]. А.П. Карнаухов [53] виділяє ще два класи пористих тіл: клас регулярних структур і клас змішаних структур. Але найбільш часто використовуваною є класифікація адсорбентів по будові скелета і розміру пор.

Умови знаходження і утворення природних цеолітів в природі – різноманітні. В. І. Вернадський [32] відзначив, що утворення основної маси цеолітів базується на застиглих вулканічних породах. В залежності від температури і тиску, концентрації і хімічного складу ґрунту утворюється той чи інший цеоліт.

Найбільш розповсюджені в Україні клиноптилолітові і морденітові туфи. Великі родовища яких відкриті на Закарпатті, поблизу с. Сокірниця (клиноптилоліт) та с. Ліпча (морденіт). Потужність пласта 43-58 млн.т. та 30-40 млн.т., відповідно.

Морденіт являє собою природний мінерал групи цеолітів, ідеалізований хімічний склад якого передається формулою $\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12})_3\text{H}_2\text{O}$. Залежно від геологічних умов залягання руд катіони натрію можуть бути частково замінені на катіони калію, кальцію або магнію. Співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,3 \dots 10,7$.

Морденіт має адсорбційні вхідні вікна кристалічних решіток, утворені з 12 атомів кисню, що входять у суміжні тетраедри (розмір вікон $0,67 \times 0,70$ нм) або з 8 атомів кисню (розмір вікон $0,29 \times 0,57$ нм). Сумарний теоретичний об'єм великих і малих вікон дорівнює $0,16 - 0,2$ см³/г.

Морденіт – термостійкий мінерал. Його дегідратація відбувається в інтервалі $80-400^\circ\text{C}$. Структура сорбенту зберігається навіть при його термообробці 900°C .

Характерними особливостями природних цеолітів є їх здатність вступати в обмінні реакції катіонів у водному середовищі [35, 37, 38].

Природні цеоліти – активні каталізатори хімічних реакцій і їх застосування в процесах крекінга, дегідратації та інших хімічних реакціях є дуже перспективним.

1.3 Поновлення адсорбційних властивостей пористих адсорбентів

Для зниження експлуатаційних витрат і повторного багаторазового

використання адсорбент періодично потрібно регенерувати – поновляти його адсорбційні властивості, одночасно виділяючи з адсорбенту поглинену речовину в чистому вигляді.

Процес виділення поглиненої речовини з адсорбенту й відновлення його поглинальних властивостей називають десорбцією. Десорбція є зворотним процесом адсорбції.

Основними методами регенерації адсорбентів є:

- термічна обробка, яка здійснюється безпосереднім нагріванням шару адсорбенту гарячим газом або перегрітою водяною парою, супроводжується підвищенням температури шару адсорбенту і переходом поглиненої речовини в газову (парову) фазу;

- зниження тиску в апараті над шаром адсорбента без підведення або з підведенням теплоти;

- продування шару адсорбента перегрітою водяною парою (для виділення цінних компонентів), нагрітим газом або гарячим повітрям (при виділенні газів і пари води, що не представляють цінності);

В адсорберах з нерухомим шаром адсорбента регенерація здійснюється після стадії адсорбції безпосередньо в самому адсорбері після перемикання апарата в режим регенерації, подачею грючої пари і відшаровуванням адсорбтива.

Температура процесу при регенерації залежить від властивостей адсорбента та поглиненої речовини. Процес регенерації пористих адсорбентів протікає при температурі 200-400°C.

1.4 Висновки до першого розділу

З огляду літературних джерел слід зробити висновок про необхідність розв'язання наступних завдань:

1. Визначити ефективні параметри поглинання води досліджуваними сорбентами з метою оптимізації процесу адсорбційного зневоднення водно-

спиртових розчинів.

2. Визначити фізичні константи та кінетичні характеристики масопереносу в системі «водно-спиртова пара – адсорбент».

3. Дослідити залежність коефіцієнта внутрішньої і зовнішньої дифузії від температури.

4. Розробити математичні моделі адсорбції води морденітом із водно-спиртових розчинів та перевірити їх на адекватність.

5. Провести заходи по удосконаленню апаратурно-технологічних схем виробництва паливного біоетанолу.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ

2.1 Об'єкти дослідження процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів природними адсорбентами

В якості об'єкту дослідження процесу адсорбційного зневоднення і очищення водно-спиртових розчинів, як адсорбент, було взято природний мінерал українського родовища – морденіт (Закарпатська обл., с. Сокирниця).

Запропонований адсорбент дозволяє шляхом співставлення його кристалохімічних, структурно-сорбційних й інших фізико-хімічних характеристик з'ясувати його вплив на адсорбцію домішок при зневодненні та очищенні етанольних сумішей, з метою їх використання, як добавок до бензинів. Це сприятиме вибору ефективного сорбенту і порівняння його адсорбційних властивостей із властивостями адсорбентів, що нині використовуються у промисловості: природного клиноптилоліту та синтетичного цеоліту NaX. Таке порівняння буде переконливим доказом доцільності використання природних дисперсних мінералів українських родовищ для адсорбційного зневоднення і очищення водно-спиртових розчинів.

В якості адсорбатів були використані етанольні суміші, концентрацією від 55% об. до 60% об. та від 85% об. до 96,0% об.

Для досягнення поставлених завдань в роботі були апробовані наступні методи дослідження: хроматографія, хімічні методи аналізу, математичне моделювання та статистична обробка отриманих результатів.

Дослідження проведені за допомогою існуючого обладнання, а також на спроектованій і виготовленій автором дослідній установці [11].

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Фракціювання, зважування та сушіння адсорбентів. Для встановлення певної фракційності природних дисперсних мінералів, що зневоднювали та адсорбували домішки із водно-спиртових розчинів, використовували сита із різним діаметром отворів, що представляли собою комплект із п'яти сит. Адсорбенти засипали на верхнє сито, що закривалося кришкою, сильно струшували і отримували розсів мінералів на різні фракції. Кожну фракцію зберігали окремо у скляній посудині, закритій притертою пробкою.

Перед використанням розсіяні мінерали зважували на терезах і піддавали висушуванню.

Висушували адсорбент в електрошафі СЕШ-1. Морденіт та клиноптилоліт піддавали висушуванню при температурі 250°C протягом 4-5 годин. Висушені бюкси з наважками адсорбентів витримували в ексикаторі протягом 30 хвилин, а потім заповнювали ними адсорбери.

2.2.2 Фізико-хімічні методи аналізу адсорбентів. Реактиви. Для приготування NaOH стандарт-титр-фіксанал поміщали у мірну колбу ємністю 1 л і розбавляли дистильованою водою до мітки.

Для приготування розчину HCl брали стандарт-титр соляної кислоти, поміщали у мірну колбу ємністю 1 л і розбавляли дистильованою водою до мітки.

Метиленово-блакитний барвник отримували розбавленням 1,5 г порошку метиленово-блакитного в 1 л дистильованої води.

Визначення статичної обмінної ємності адсорбентів. Методика базується на властивості сорбентів адсорбувати катіони і аніони з 0,1N розчинів NaOH та HCl. Зразок сорбенту відмивали дистильованою водою до

pH 3,5...5,0 і висушували до постійної ваги при $t = 180-190^{\circ}\text{C}$. Наважку сорбента 0,25 г зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г, засипали у колбу і заливали 25 мл 0,1 н розчином їдкою натру. Колбу щільно закривали пробкою вміст перемішували протягом 4 годин. Після фільтрування брали 5 мл розчину і заливали в конічну колбу об'ємом 100 мл, розбавляючи дистильованою водою до 50 мл і титрували 0,1 н розчином HCl.

Статичну катіонну обмінну ємність (COE) розраховували за рівнянням:

$$\text{COE} = \frac{(C'_0 - C'_p) \cdot V}{m \cdot 1000} \left(\frac{\text{мг-екв}}{\text{г}} \right), \quad (2.1)$$

де C'_0, C'_p – концентрація розчину лугу до і після сорбції, мг/л;

V – об'єм розчину лугу, л;

m – маса наважки сорбента, г.

Таким же чином визначали аніонну об'ємну ємність сорбента, тільки мінерал заливали 0,1 н розчином HCl і титрували 0,1 н розчином NaOH.

Загальний об'єм пор по бензолу (W_s), визначали по сорбції пари бензолу. Для цього наважку адсорбенту в 1,0 г ставили в ексікатор з бензолом. Об'єм пор розраховували за формулою:

$$W_s = \frac{m_2 - m_1}{m_1 \cdot 0,879} = \frac{\Delta m}{m_1 \cdot 0,879}, \quad (\text{см}^3/\text{г}), \quad (2.2)$$

де m_1, m_2 – маси сорбенту до і після контакту з бензолом, г;

0,879 – густина бензолу, г/см³.

Визначення ізотерм адсорбції природних дисперсних мінералів. Для аналізу ізотерм адсорбції парів води цеолітами застосували рівняння Дубініна-Радушкевича [45]:

$$a = \frac{W_0}{U^*} \exp\left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \lg(c/c_m)^2\right], \quad (2.3)$$

де a – величина адсорбції, ммоль/г;

W_0 – граничний об'єм пор адсорбційного простору, см³/г;

U^* – об'єм мілімоля сорбтиву при температурі T^2 К;

B – константа, що залежить від розмірів мікропор адсорбента;

β – коефіцієнт афінності.

За отриманими експериментальними даними розраховували і графічно будували криві сорбції, що демонструють сорбційну спроможність цеолітів по воді.

Адсорбцію розраховували за рівнянням:

$$a = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot V, \text{ (мг/г)} \quad (2.4)$$

де C_0 , C_p – вихідна та рівноважна концентрації водно-спиртової суміші відповідно, % об.;

V – об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція суміші, мл;

m – маса адсорбента, г.

2.2.3 Фізико-хімічні методи аналізу водно-спиртових розчинів. Визначення відносної густини водно-спиртових розчинів за допомогою пікнометра та ареометра. Визначення відносної густини водно-спиртових розчинів здійснювалося пікнометрами і обчислювалося за формулою [55]:

$$\rho = \frac{m_1 - m}{m_2 - m}, \quad (2.5)$$

де m_1 – маса пікнометра з досліджуваним водно-спиртовим розчином;

m – маса пустого пікнометра;

m_2 – маса пікнометра з водою.

Густина розчину порівнювали із табличними даними і визначали концентрацію водно-спиртового розчину.

Для швидкого визначення відносної густини водно-спиртових розчинів використовували ареометри-спиртоміри, які занурювали у вертикальний циліндр, заповнений спиртовою сумішшю. Ареометр-спиртомір показує не тільки густина, а й температуру суміші. По таблицям встановлювали істинну густина розчину при $t = 20^\circ\text{C}$, по якій визначали концентрацію водно-спиртових розчинів.

Визначення вмісту альдегідів.

Оскільки задовільних методів кількісного визначення окремих альдегідів у водно-спиртових розчинах немає, то визначали їх загальний вміст, проводячи розрахунок на оцтовий альдегід.

Для визначення застосовували колориметричний метод з використанням фуксинсірчаної кислоти. В присутності альдегідів безбарвний розчин фуксинсірчаної кислоти набуває червоно-фіолетового забарвлення за рахунок виділення фуксину. Визначали альдегіди шляхом порівняння інтенсивності кольорів типового розчину оцтового альдегіду та досліджуваного водно-спиртового розчину на фотоелектроколориметрі ФЕК-60 в кюветах з довжиною грані 20 мм при зеленому світлофільтрі з довжиною світлової хвилі $\lambda - 536$ нм. Забарвленість досліджуваного розчину не має бути інтенсивнішою забарвленості типового розчину.

Визначення вмісту вищих спиртів.

Визначення вмісту вищих спиртів здійснювали колориметричним методом. Забарвленість досліджуваного розчину порівнювали із забарвленістю типового розчину суміші вищих спиртів візуально або ФЕКом-60 в кюветах з довжиною грані 20 мм при зеленому світлофільтрі з довжиною хвилі $\lambda - 536$ нм.

Визначення вмісту естерів.

Вміст естерів в перерахунку на оцтово-етиловий естер обчислювали за формулою:

$$C_{\text{эф}} = \left[\left(V_{\text{луг.,к}} + \frac{V_{\text{луг.}}}{2} \right) \cdot K - V_{\text{луг.к}} \right] \cdot \frac{8,8 \cdot 10 \cdot 100}{c_{\text{сп}}}, \quad (2.6)$$

де $V_{\text{луг.,к}}$ – об'єм 0,1н розчину NaOH і H₂SO₄, мл;

$V_{\text{луг}}$ – об'єм 0,05н розчину луку, що пішов на титрування надлишку кислоти, мл;

K – поправочний коефіцієнт до титру нормального розчину NaOH;

8,8 – кількість оцтово-етилового ефіру, що відповідає 1 мл 0,1н розчину луку, мл;

10 – коефіцієнт перерахунку на 1 л спирту;

$100/c_{\text{сп}}$ – коефіцієнт перерахунку на безводний спирт;

$c_{\text{сп}}$ – концентрація досліджуваного спирту, %об.

Поправочний коефіцієнт K до 0,1н розчину NaOH обчислювали за рівнянням:

$$K = \frac{10}{10 + \frac{V_2}{2}}, \quad (2.7)$$

де 10 – кількість 0,1н розчину NaOH і H₂SO₄, мл;

V_2 – кількість 0,05н розчину NaOH, що витрачено на титрування надлишку кислоти, мл.

Розчин NaOH готували з поправочним коефіцієнтом 0,97 – 0,99; 0,05н розчин готували, розбавивши вдвічі 0,1н розчин NaOH.

2.2.4 Визначення вмісту домішок етанолу за допомогою газової хроматографії. Очищені водно-спиртові суміші аналізували на хроматографі «Цвет-2000», у якому використано колонку HPFFAP50 m/0,32 mm- μ m за наступною методикою: 1 мл сортівки вносили в колонку і протягом відповідного часу реєстрували піки, що характеризували покомпонентний склад розділеної суміші. По величинах піків розраховували вміст різних домішок і проводили порівняльний аналіз з початковим вмістом.

2.2.5 Розрахунок ефекту зневоднення водно-спиртових розчинів. Ефект зневоднення водно-спиртових розчинів розраховували за формулою:

$$E = \frac{100 \cdot (K_1 - K_2)}{K_1}, \quad (2.8)$$

де K_1 і K_2 – кількість води у водно-спиртовому розчині до зневоднення і після зневоднення адсорбентом.

2.3 Використання приладів та експериментальних установок

2.3.1 Дослідна установка для адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів. Для дослідження адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів адсорбентами було спроектовано і виготовлено дослідну установку, яка дозволила вивчати процеси адсорбційного зневоднення та очищення водно-спиртових розчинів у широкому діапазоні зміни технологічних параметрів. Схема установки наведена на рис. 2.1.

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

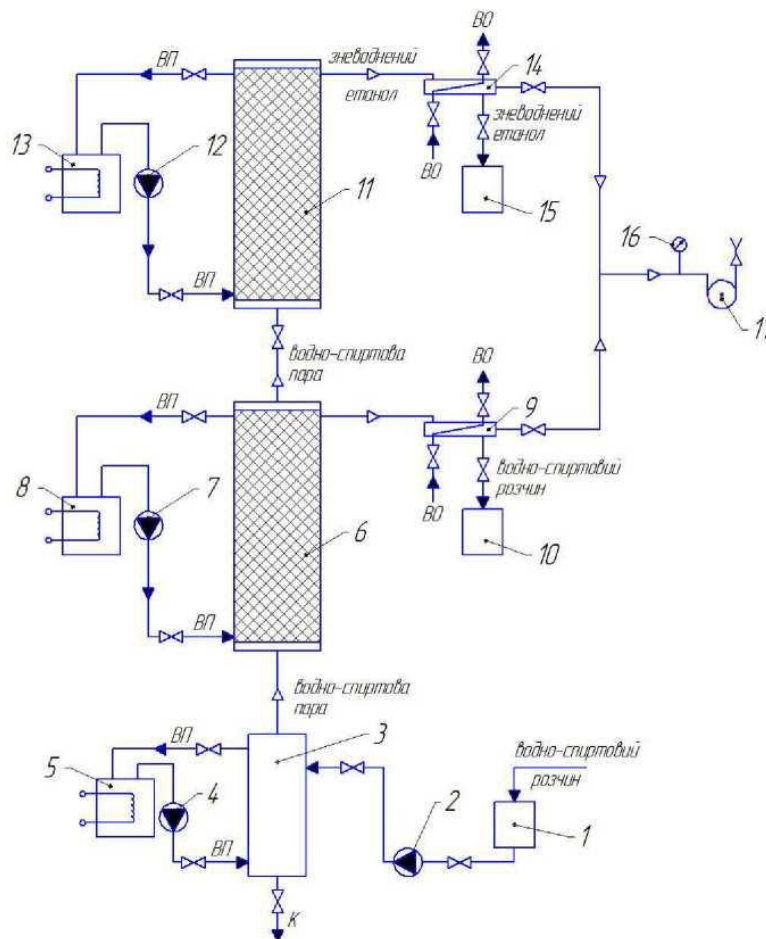


Рис. 2.1 - Схема дослідної установки для адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів: 1 – збірник водно-спиртового розчину; 2 – перильстатичний насос; 3 – випарник; 4, 7, 12 – насоси; 5, 8, 13 – термостати; 6, 11 – ємність з адсорбентом; 9, 14 – холодильник зневодненого етанолу; 15 – збірник зневодненого етанолу; 16 – вакуумметр; 17 – вакуум-насос; ВП – вода підігріта; ВО – вода охолоджена; К – конденсат

2.3.2 Сушильна шафа СЕШ - 1. Висушували сорбенти в електрошафі СЕШ-1 при різних температурах. Електрична сушильна шафа СЕШ - 1 оснащена сушильною камерою з електричним підігрівом і автоматичним регулюванням температури в камері за допомогою контактного термометра [56-58]. Відхилення від заданої температури не перевищує $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Зразки поміщали в бюкси. На панелі шафи розташовані вимикачі нагрівачів і 2 гнізда контактних термометрів. За допомогою правого вимикача включали додаткову секцію для прискореного розігрівання шафи і для роботи шафи при температурі вище 120°C .

2.3.3 Електронний газовий аналізатор. Електронний газовий аналізатор «NOVA 2200E» – використовували для визначення структури дисперсних мінералів. Прилад з'єднаний з ЕОМ, що дало можливість визначити радіуси та об'єм пор адсорбента. Похибка вимірювання склала $\pm 0,5\%$.

2.3.4 Муфельна піч. Лабораторна муфельна піч СНОЛ призначена для проведення аналітичних робіт і різних видів термообробки при температурах до 1100°C (1300°C). Камера (муфель) муфельної печі виготовлена з кераміки або з високоефективної теплоізоляції (волокна). Корпус лабораторної муфельної печі СНОЛ має полімерне покриття для захисту печі від корозії. Точність вимірювання температури в муфельній печі визначається типом встановленого терморегулятора і за регламентом складає: для аналогового $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

2.4 Висновки до другого розділу

1. Для удосконалення адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом виконано підбір методів і методик експериментальних досліджень.

2. При цьому використані сучасні прилади, спроектована та виготовлена автором дослідна установка. Отримані за її допомогою результати представлені в наступних розділах.

РОЗДІЛ 3

АДСОРБЦІЙНЕ ЗНЕВОДНЕННЯ ЕТАНОЛУ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

3.1 Вибір адсорбенту для адсорбційного зневоднення етанолу

Для ефективного використання адсорбційних процесів при виробництві паливного біоетанолу необхідно обґрунтувати вибір найбільш ефективних сорбентів при зневодненні водно-спиртових розчинів серед доступних і дешевих дисперсних мінералів, що розробляються та видобуваються в Україні. А також для доведення доцільності застосування природних сорбентів в зневодненні етанольних сумішей необхідно провести порівняння їхніх адсорбційних властивостей з синтетичним цеолітом, що використовується в технологіях виробництва паливного біоетанолу [54].

Для дослідження процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів, в якості природних сорбентів, були взяті природні дисперсні мінерали: клиноптилоліт (с. Сокирниця) та морденіт (с. Ліпча) Закарпаського родовища.

Адсорбційну спроможність кожного із досліджуваних природних мінералів оцінювали по ефекту зневоднення та порівнювали з ефектом зневоднення на синтетичному NaX цеоліті, який розраховували по даним роботи. Результати представлені на графіку рис. 3.1.

Із рис. 3.1, видно, що при пропусканні 50 см³ водно-спиртової суміші через сорбуючий шар у всіх трьох випадках ефект зневоднення буде 100%. В подальшому зневоднення водно-спиртової суміші клиноптилолітом є менш ефективним, ніж морденітом, а досягти 100% видалення води можна досягнути тільки при використанні синтетичного цеоліту.

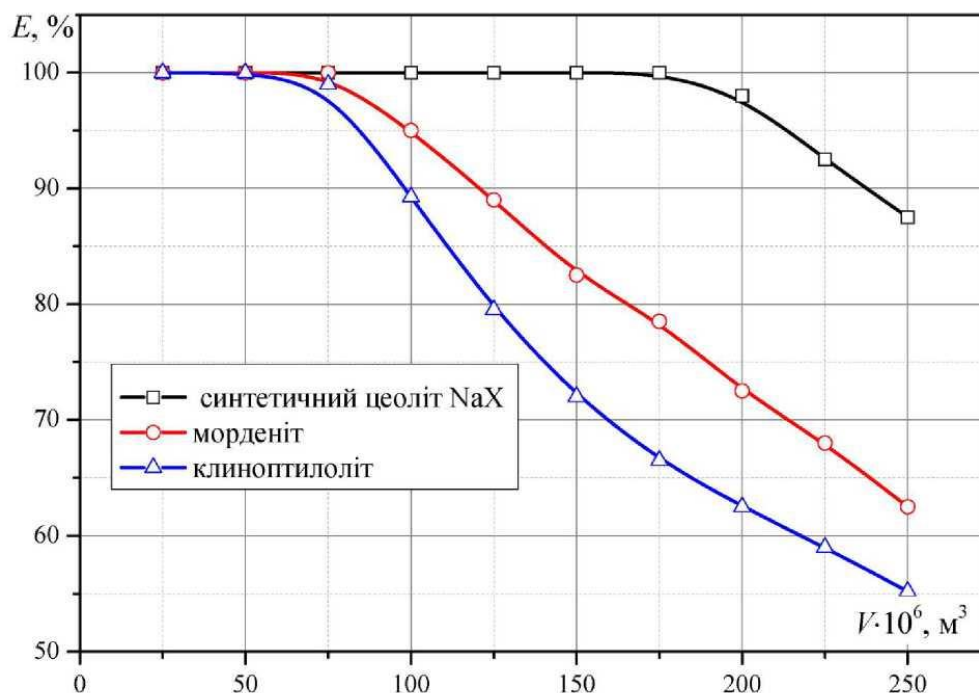


Рис. 3.1 - Ефект зневоднення водно-спиртових розчинів синтетичним та природними сорбентами, вихідна концентрація етанолу $C_p = 96\%$ об.

Серед досліджуваних природних сорбентів, більш ефективним в адсорбційному зневодненні водно-спиртових розчинів є морденіт Закарпатського родовища. Враховуючи кращі адсорбційні властивості морденіту та менше застосування в промисловості в порівнянні з клиноптилолітом, його можна рекомендувати до впровадження у виробництво.

3.2 Дослідження структури морденіта

Для обґрунтування адсорбційної спроможності морденіту щодо води із водно-спиртових розчинів було здійснено літературний пошук, в результаті якого встановлено, що даний мінерал відноситься до групи кристалічних алюмосилікатів. Він має тетрадричну структуру, в якій атом кремнію чи алюмінію оточений чотирма атомами кисню. Тетраедри групуються в ланцюги, в середині яких розміщені адсорбційні порожнини, що мають на своїй поверхні активні аніонні центри. Надлишковий від'ємний заряд аніонної

частини алюмосилікатного скелету цеоліту компенсується катіонами.

Адсорбційні порожнини з'єднані між собою вхідними каналами – вікнами певного розміру, які залежать від будови кристалічних решіток цеоліту. В ці порожнини можуть проникнути лише ті речовини, молекули яких за розмірами близькі або менші діаметра вхідних вікон цеоліту. Розміри вхідних вікон залежать від числа атомів кисню у кільцях тетраедрів і від просторової орієнтації цих кілець.

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

Адсорбційна спроможність цеолітів в значній мірі залежить від пористої структури і загального об'єму пор мінералу. Тому було сплановано і проведено експерименти по визначенню структури морденіту за допомогою електронного газового аналізатора. Отримані результати представлені на

рис. 3.2.

Видно, що морденіт має пори радіусом $1,7 \cdot 10^{-9} \dots 130 \cdot 10^{-9}$ м, інтегральна крива розподілу об'єму пор по розмірам ($V_{\text{макс}} = 3,46 \cdot 10^{-5}$ м³/кг – об'єм всіх пор в одиниці об'єму тіла), велика кількість яких знаходиться в діпазоні $1,7 \cdot 10^{-9} \dots 2,0 \cdot 10^{-9}$ м – мікропори, також є мезо- ($2 \cdot 10^{-9} \dots 50 \cdot 10^{-9}$ м) та макропори (більше $50 \cdot 10^{-9}$ м).

За допомогою наведеної гістограми можна визначити розподіл об'єму пор по їх радіусам (диференційна крива розподілу пор по розмірам, яку отримуємо диференціюванням інтегральної кривої): мікропори – $1,18 \cdot 10^{-5} \dots 6,14 \cdot 10^{-5}$ м³/кг, мезопори – $1,27 \cdot 10^{-5} \dots 2,02 \cdot 10^{-5}$ м³/кг, макропори – $1,53 \cdot 10^{-5} \dots 0,47 \cdot 10^{-5}$ м³/кг.

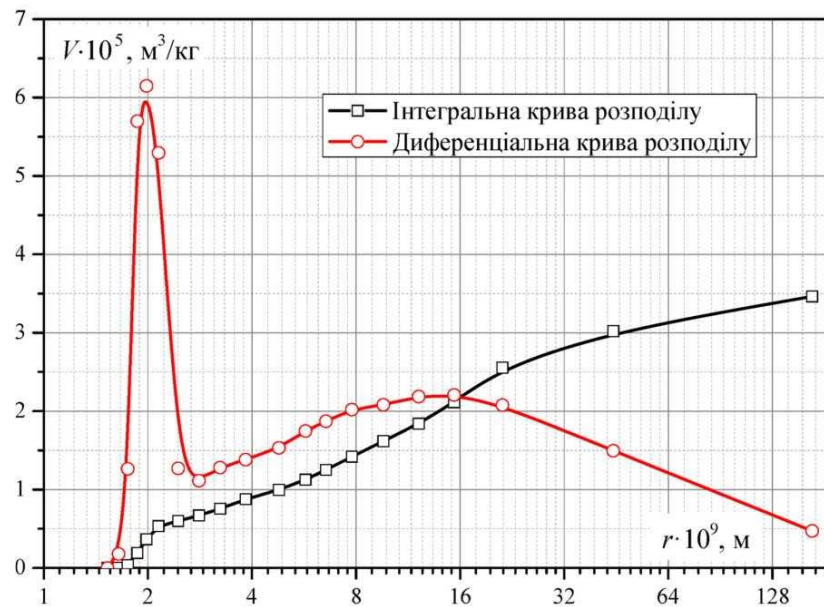


Рис. 3.2 - Гістограма розподілу радіусів та об'ємів пор морденіта

Визначені радіуси і об'єми пор морденіта сприяють обґрунтуванню вибірковості адсорбції морденіта щодо води та різних домішок спирту.

Також на ефективність процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом може впливати розмір дисперсних часток сорбенту. Тому в подальшому було поставлено за мету дослідити вплив зовнішньої поверхні адсорбенту на його адсорбційну спроможність.

3.3 Вплив фракційності морденіту на зневоднення водно-спиртових розчинів

Вплив фракційності морденіту на його спроможність поглинати воду із водно-спиртових розчинів при адсорбційному зневодненні було досліджено в діапазоні розмірів дисперсних часток сорбенту 0,5...3,5 мм. На рис. 3.3 наведені отримані дані ефективності зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом.

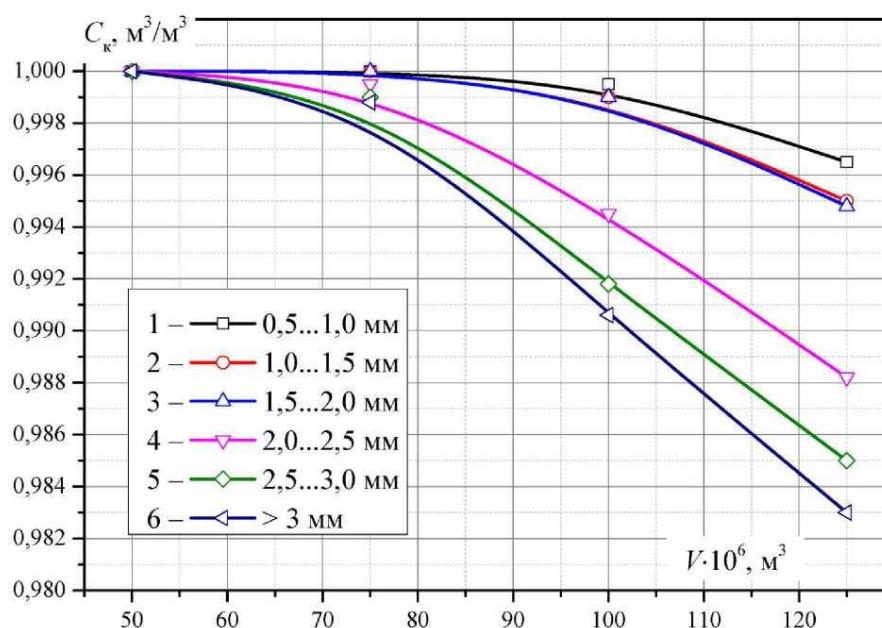


Рис. 3.3 - Кінцева концентрація водно-спиртових розчинів ($C_k, \text{м}^3/\text{м}^3$) зневоднених на морденіті (маса 0,08 кг) різної фракційності (початкова концентрація $C_p = 0,96 \text{ м}^3/\text{м}^3$)

Із рис.3.3 видно, що при використанні морденіту фракції 0,5:3,5 мм з 50 см^3 водно-спиртового розчину отримуємо зневоднений етанол концентрацією 99,99% об. Збільшуючи об'єм водно-спиртового розчину до 70 см^3 , пропущеного через шар сорбенту, досягаємо бажаної концентрації (99,8; 99,99% об.) при всіх фракційностях адсорбента. При подальшій адсорбції водно-спиртових розчинів на морденіті вміст води в кінцевій суміші поступово зростає і починаючи з об'єму 100 см^3 спиртового розчину концентрацією 96 % об. отримати зневоднений етанол можна з використанням дисперсних часток сорбенту фракції 0,5...2,0 мм. Отримати ж

зневоднений етанол, концентрацією 99,8 % об. і вище, з водно-спиртового розчину об'ємом 125 см³ неможливо при використанні сорбента будь-якої фракції.

Ефективність зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом фракції в проміжку 0,5:2,0 мм вища, ніж при використанні дисперсних часток фракції >2,0 мм, що пояснюється збільшенням відносного вкладу зовнішньої поверхні в адсорбційну спроможність морденіта. Адсорбційна спроможність поглинача буде зростати при подальшому зменшенні розмірів дисперсних часток <1 мм. Проте, при цьому суттєво погіршується фільтраційна здатність дисперсії. Тому, при адсорбційному зневодненні водно-спиртових сумішей доцільно використовувати природний морденіт з фракційністю 1,0:2,0 мм.

В подальшому для ефективного використання морденіту в адсорбційному зневодненні етанолу необхідно провести дослідження по встановленню найкращих умов проведення процесу адсорбції води із парової фази водно-спиртових розчинів.

3.4 Підбір початкової концентрації водно-спиртових розчинів для зневоднення

Етанол, отриманий в процесі ректифікації, містить не більше 97,2% об. спирту, при атмосферному тиску. Подальше зміцнення етанолу за допомогою ректифікації неможливе, так як при вказаному вмісту етилового спирту утворюється нероздільнокипляча (азеотропна) суміш. Утворена при даній міцності спирту пара буде мати такий же склад, що і рідина. Отже, при випаровуванні не буде проходити зміцнення спирту. Подальше зміцнення етанолу з використанням різних способів зневоднення проводять з водно-спиртових розчинів концентрацією 94-96% об.

Для даного діапазону концентрацій X_D були розраховані питомі витрати пари P за допомогою рівняння (3.1) і побудована залежність (рис. 3.4).

$$P = (1,285 - 0,009 \cdot X_D)R - 0,012X_D + 1,707 \text{ кг на кг дистиллята,} \quad (3.1)$$

де X_D – концентрація спирту в дистиляті, % об.; R – число флегми.

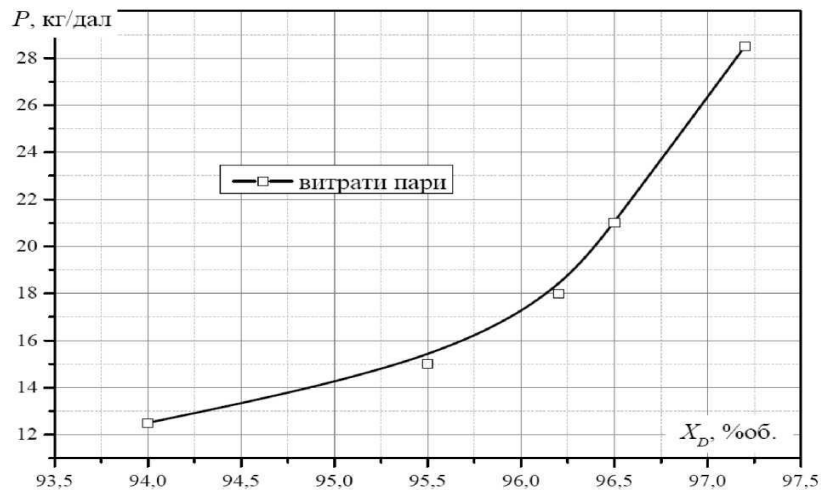


Рис. 3.4 - Залежність витрат пари на ректифікацію від концентрації спирту в дистилляті

Дана залежність показує, що з підвищенням концентрації дистилляту від 94 до 96% об. майже в 1,5 рази збільшуються питомі витрати пари, що в подальшому приведе до збільшення затрат на виробництво паливного етанолу.

Можна припустити, що зневоднення водно-спиртових розчинів на морденіті можна проводити з нижчої, ніж даний діапазон 94:96% об., концентрації спиртової суміші.

В подальшому були проведені дослідження по визначенню раціональної концентрації початкового водно-спиртового розчину, отримані дані були використані для оптимізації процесу адсорбційного зневоднення етанолу на морденіті.

3.5 Оптимізація процесу адсорбційного зневоднення етанолу на морденіті

З метою знаходження оптимальних умов процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів природними сорбентами було проведено серію дослідів в проміжку початкових концентрацій етанольних сумішей 90-94% об..

Для дослідження процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів, в якості сорбенту, був взятий природний цеоліт-морденіт Закарпатського родовища [37].

Дослідження адсорбції води з водно-спиртових сумішей проводили шляхом їх пропускання через шар сорбенту різної маси: 80, 85, 90 г. Проби зневодненого етанолу аналізували на ступінь видалення води за допомогою пікнометричного аналізу [52]. Адсорбційну спроможність морденіту в діапазоні початкових для зневоднення концентрацій 90:94% об. оцінювали по ефекту зневоднення. Узагальнені результати подані в табл. 3.1 - 3.3.

Таблиця 3.1

Ефект зневоднення водно-спиртового розчину морденітом при початковій концентрації суміші Сп.с.= 94 % об. та масі сорбуючого шару (80, 85, 90 г)

Маса сорбуючого шару, г	Об'єм зневодненого розчину, см ³	Зневоднений розчин	
		Концентрація води в суміші, С _{к.в.} , % об.	Ефект зневоднення, E, %
80	25	0	100
	50	0	100
	75	0,45	92,5
	100	1,17	80,5
	125	2,1	65
	150	2,75	54,2
85	25	0	100
	50	0	100
	75	0,2	96,7
	100	0,91	84,8
	125	1,85	69,2
	150	2,55	57,5
90	25	0	100
	50	0	100
	75	0,13	97,8
	100	0,22	94,7
	125	1,5	75
	150	2,25	62,5

Аналізуючи отримані дані, можна стверджувати, що при збільшенні маси адсорбенту за умови однакової кількості пропущеного водно-спиртового розчину розчину ефект зневоднення етанолу збільшується. Отримати 50 см³ зневодненого етанолу можна у всіх трьох випадках, тобто при використанні сорбуючого шару масою 80, 85, 90 г.

Таблиця 3.2

Ефект зневоднення водно-спиртового розчину морденітом при початковій концентрації суміші Сп.с.= 92% об. та масі сорбуючого шару (80, 85, 90 г)

Маса сорбуючого шару, г	Об'єм зневодненого розчину, см ³	Зневоднений розчин	
		Концентрація води в суміші, С _{к.в.} , % об.	Ефект зневоднення, Е, %
80	25	0	100
	50	0,02	99,75
	75	0,82	89,75
	100	1,97	75,38
	125	3,1	61,25
	150	3,91	51,13
85	25	0	100
	50	0	100
	75	0,46	99,25
	100	1,55	80,6
	125	2,75	65,6
	150	3,62	54,7
90	25	0	100
	50	0	100
	75	0,35	95,63
	100	1,05	86,87
	125	2,1	73,75
	150	3,09	61,38

При пониженні початкової концентрації водно-спиртового розчину до 92% об. отримати зневоднений етанол бажаної концентрації 99,8% об. можна при адсорбційному зневодненні спиртової суміші на морденіті масою 80, 85,

90 г (табл. 3.2). Найвищого ефекту зневоднення вдалося досягти при масі сорбуючого шару 90 г.

Таблиця 3.3

Ефект зневоднення водно-спиртового розчину морденітом при початковій концентрації суміші $C_{п.с.}=90\%$ об. та масі сорбуючого шару (80, 85, 90 г)

Маса сорбуючого шару, г	Об'єм зневодненого розчину, см ³	Зневоднений розчин	
		Концентрація води в суміші, $C_{к.в.},\%$ об.	Ефект зневоднення, $E, \%$
80	25	0	100
	50	0,1	99
	75	0,98	90,2
	100	3,0	70
	125	4,32	56,8
	150	5,27	47,3
85	25	0	100
	50	0,05	99,5
	75	0,9	91
	100	2,55	74,5
	125	4,0	60
	150	5,0	50
90	25	0	100
	50	0	100
	75	0,45	95,5
	100	1,95	80,5
	125	3,45	65,5
	150	4,45	55,5

Аналіз отриманих даних (табл. 3.1 - 3.3) дає можливість припустити, що зневоднення водно-спиртових розчинів доцільно проводити при більш низьких початкових концентраціях. Для цього було проведено математичне моделювання процесу зневоднення.

За допомогою математично-статистичних методів було отримано

математичну модель залежності ефективності зневоднення E , % від основних технологічних параметрів: початкової концентрації етанолу (C_n , % об.), маси сорбенту (G , г) та об'єму зневодненого розчину (V , см³).

У загальному вигляді рівняння математичної моделі можна представити так:

$$E = f(C_n, G, V). \quad (3.2)$$

Нами було вибрано рівняння математичної моделі у вигляді полінома 2-го порядку:

$$E = b_1 + b_2 \cdot C_n + b_3 \cdot G + b_4 \cdot V + b_5 \cdot C_n^2 + b_6 \cdot G^2 \cdot V + b_7 \cdot V^2, \quad (3.3)$$

де $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, b_7$ – коефіцієнти,

C_n – початкова концентрація розчину, % об;

G – маса сорбенту, г;

V – об'єм отриманого розчину, см³.

На основі експерименту розроблено математичну модель зміни ефекту зневоднення водно-спиртових розчинів в процесі адсорбції, яка дає можливість в залежності від маси сорбенту, початкової концентрації і об'єму пропущеного розчину визначити оптимальний режим процесу:

$$E \cdot 10^3 = 0,217 + 10C_n(1 + 0,84C_n) + 9,1G(1 + 0,42G) + 85V(1 - 0,03V) \quad (3.4)$$

Дане рівняння адекватно описує процес зневоднення етанолу, середня відносна похибка розробленої математичної моделі складає 3,7%, що дозволяє використовувати залежність (3.4) для пошуку раціональних режимів роботи.

На рис. 3.5 - 3.7 зображено поверхні відгуку залежності (3.4).

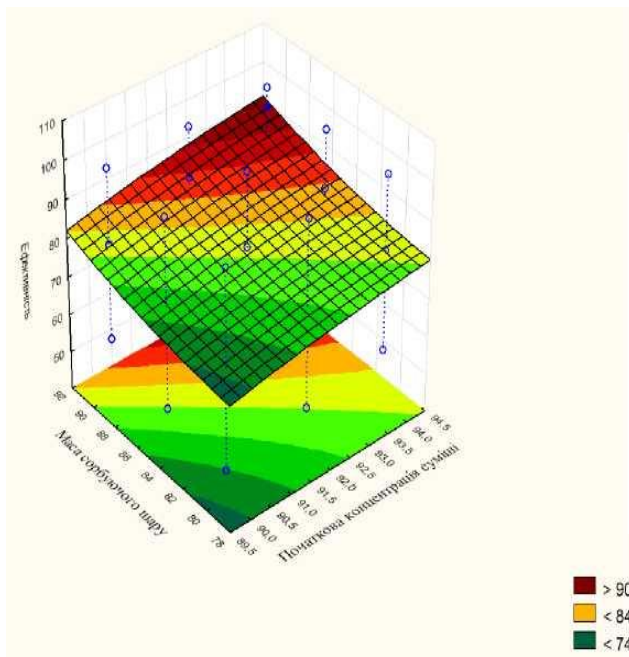


Рис. 3.5 - Поверхня відгуку залежності ефективності зневоднення від маси $G_{\text{сорбуючого шару}}$ та початкової концентрації $C_{\text{п}}$ етанолу при кінцевому об'ємі водно-спиртового розчину, $V = 100 \text{ см}^3$.

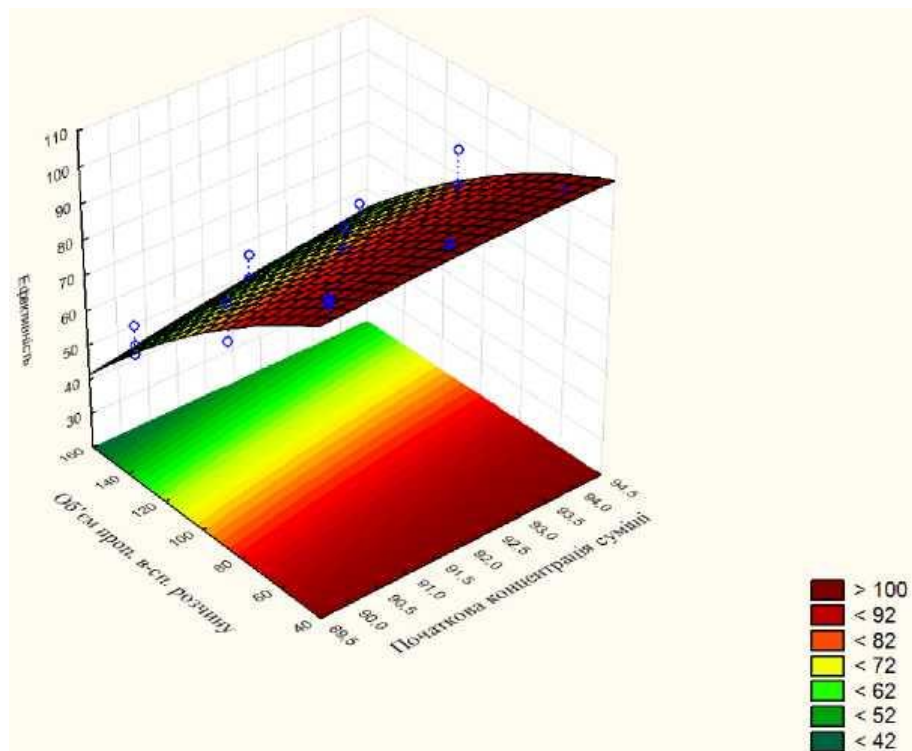


Рис. 3.6 - Поверхня відгуку залежності ефективності зневоднення від об'єму, та початкової концентрації $C_{\text{п}}$ етанолу при масі сорбуючого шару $G = 85 \text{ г}$.

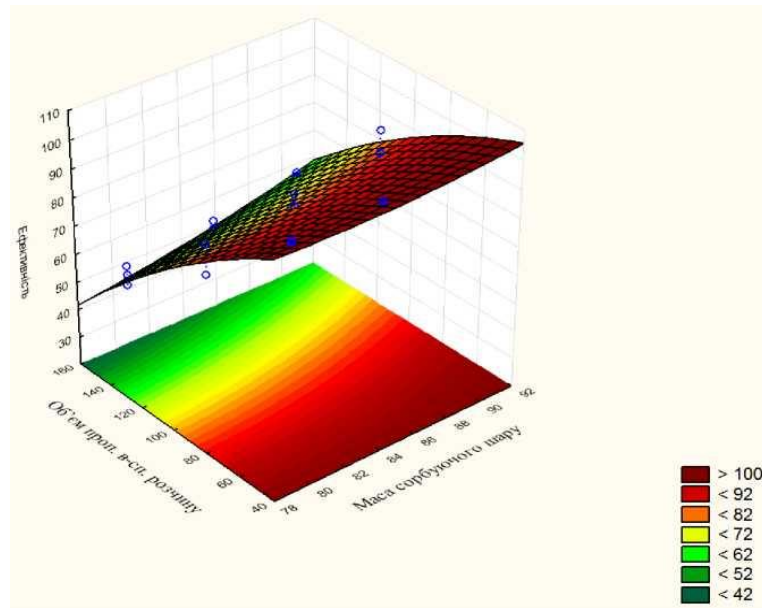


Рис. 3.7 - Поверхня відгуку залежності ефективності зневоднення від об'єму, та маси G-сорбуючого шару етанолу при початковій концентрації $C_p = 92\%$ об.

Рівняння (3.4) використано для оптимізації процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом за допомогою узагальненого критерію оптимізації, що дозволяє єдиним кількісним показником узагальнити обрані локальні критерії оптимальності:

$$F = \prod_{i=1}^n f'_i(x)^{\lambda_i} \rightarrow \max, \quad (3.5)$$

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

Для оцінки ефективності процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів було обрано наступні локальні критерії (в натуральній формі):

$f_1(x)$ – початкова концентрація розчину, % об.;

$f_2(x)$ – маса адсорбента, г;

$f_3(x)$ – об'єм зневодненого розчину, см^3 .

Використання узагальненого критерія оптимізації вимагає перетворення локальних критеріїв оптимізації з натуральної в безрозмірну форму, яке

можна здійснити методом Харрінгтона через визначення проміжних параметрів $f_{i\alpha}$ за допомогою функції бажаності, які повинні змінюватись від 0,01 до 0,99, тому, що в узагальненому критерії оптимізації вони не будуть чутливими при наближенні до 0 або 1.

Таблиця 3.4

Інтервали бажаності локальних критеріїв оптимальності для водно-спиртового розчину при зневодненні

Локальні критерії оптимальності	Значення бажаності	
	0,01	0,99
$f_1(x)$	90	94
$f_2(x)$	90	80
$f_3(x)$	25	150

Для кращого відображення критеріїв інтервал 0,01...0,99 ділиться на п'ять частин. Проміжки від 0,01 до 0,2 відповідають поняттю «дуже погано», від 0,2 до 0,37 – «погано», від 0,37 до 0,63 – «задовільно», від 0,63 до 0,8 – «добре» і від 0,8 до 0,99 – «дуже добре». Значення локальних критеріїв оптимальності наведені в табл. 3.4.

Інтервали бажаностей вибирали з урахуванням розрахованих значень локальних критеріїв оптимальності.

Переведення натуральних значень локальних критеріїв оптимальності в безрозмірну форму методом Харрінгтона, оптимізація і розрахунок оптимальних параметрів процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів виконані за допомогою пакету прикладних програм Mathcad Professional.

Використовуючи програму пошуку максимального значення функції і її параметрів за значеннями індексів, було обчислено максимальне значення цільової функції та параметрів процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртового розчину при сталому об'ємі, який був встановлений раніше.

Поверхня відгуку функції Харінгтона та графік ліній рівня залежностей узагальненого критерію оптимізації від параметрів оптимізації (початкова концентрація, маса сорбенту при постійному об'ємі) наведено на рис. 3.8 та на рис. 3.9, відповідно (поточне значення визначене у порядковому номері експерименту) [8].

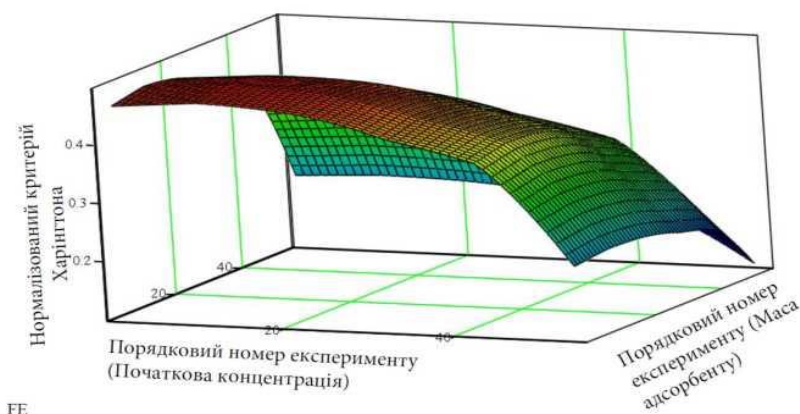


Рис. 3.8 - Поверхня відгуку функції Харінгтона

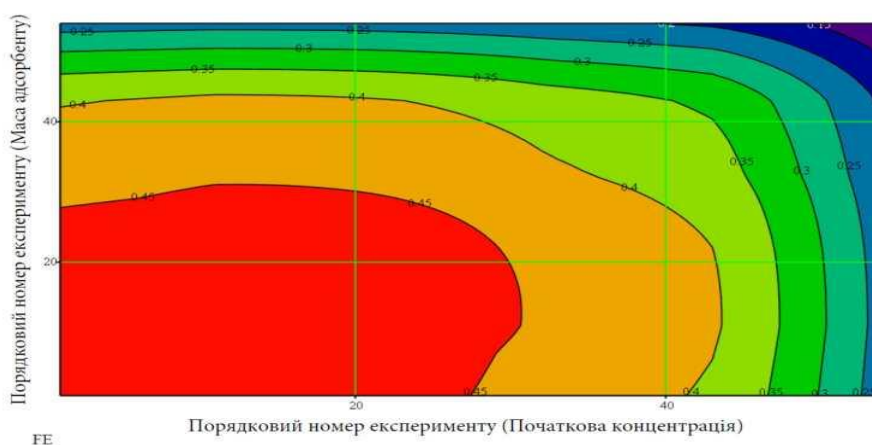


Рис. 3.9 - Лінії рівня цільової функції Харінгтона від поточногозначення початкової концентрації розчину ($C_{п}$) та маси сорбенту (G) у безрозмірній формі

Отже, згідно оптимальних значень, визначених за узагальненим критерієм Харінгтона, найкраща ефективність спостерігається припочатковій концентрації водно-спиртової суміші $C_{п} = 90\%$ об. і масі сорбуючого шару $G = 85$ г.

3.6 Вплив температури на ефективність зневоднення водно-спиртових розчинів

Процес адсорбції супроводжується виділенням теплової енергії, яка вивільняється при переході молекул води з парової фази в адсорбований стан. Цієї теплоти в більшості випадків виявляється достатньо для запобігання конденсації водно-спиртової пари на поверхні адсорбенту, що дозволяє проводити процес зневоднення в оптимальних умовах [47].

Тому однією із важливих складових при зневодненні парів водно-спиртових розчинів є температура на поверхні адсорбенту.

Було досліджено вплив температури на процес зневоднення водно-спиртових розчинів в інтервалі фазового переходу рідина-пара ($79-86^{\circ}\text{C}$), отримані результати наведені на рис. 3.10.

Було встановлено, що при проведенні процесу адсорбційного зневоднення при $t=79^{\circ}\text{C}$, яка відповідає температурі кипіння спиртової суміші, можлива конденсація водно-спиртової пари на поверхні сорбенту. В зв'язку з цим, дослідження були проведені починаючи з $t = 80^{\circ}\text{C}$.

Із рис. 3.10 видно, що найкраща температура пари водно-спиртових розчинів, при якій спостерігається висока адсорбційна здатність морденіту, знаходиться в діапазоні $80:82^{\circ}\text{C}$.

В даному температурному діапазоні енергія зв'язку між молекулами води та етиловим спиртом є мінімальною, при цьому спостерігається підвищення інтенсивності адсорбції молекул води морденітом. Саме при таких температурах в морденіті відбувається без порушення структури скелету адсорбенту зміна місцями катіонів по вершинах скелетної структури адсорбенту, тобто катіони відповідної валентності мігрують і знаходять нове місце розташування. Цей процес дозволяє тимчасово отримувати в кожній молекулі адсорбента вільні валентності, які утворюють активні центри.

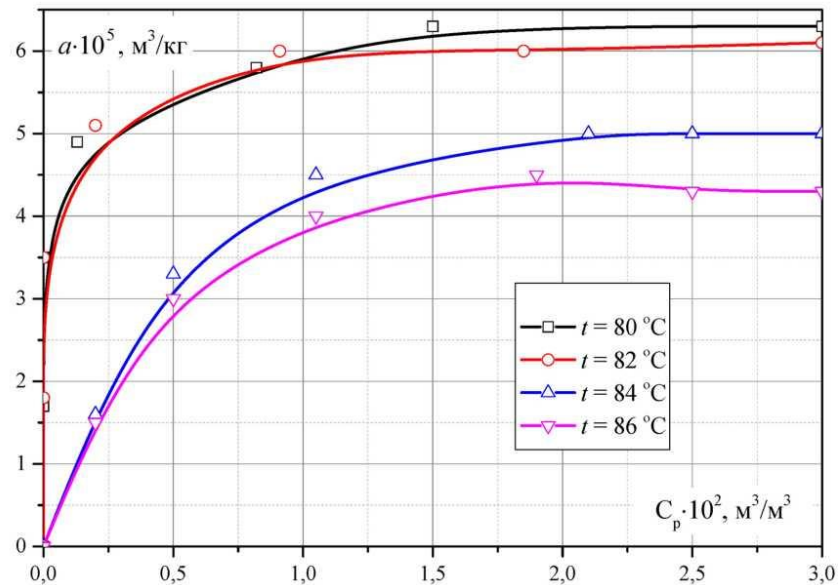


Рис. 3.10 - Залежність величини адсорбції від концентрації адсорбтиву при різних температурах процесу зневоднення при початковій концентрації спирту $C_n = 0,90 \text{ м}^3/\text{м}^3$

З підвищенням температури вище 82°C збільшується число молекул, що мають швидкості, які значно перевищують характерні для даної температури процесу зневоднення, в зв'язку з чим збільшується ймовірність для адсорбованої молекули покинути поверхню сорбента і, навпаки, зменшується ймовірність для вільної молекули бути адсорбованою. Що призводить до зменшення величини адсорбції.

При температурі вище 84°C теплова енергія молекул води виявляється настільки високою, що суттєво переважає енергію активних центрів адсорбенту і більшість молекул адсорбату не може потрапити у вхідні вікна морденіту, що суттєво знижує його адсорбційну здатність.

3.7 Дослідження кінетики адсорбції води морденітом із водно-спиртової суміші

Для встановлення тривалості адсорбційного зневоднення необхідно

визначити фізичні константи та кінетичні характеристики масопереносу в системі «водно-спиртова пара – адсорбент».

Характер міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз визначає механізм адсорбції. Це обумовлює необхідність дослідження дифузійних властивостей поглинаючої речовини та адсорбційного матеріалу.

Тому було досліджено процес адсорбції води із парової фази водно-спиртових розчинів морденітом із врахуванням впливу температури на зміну фізичних констант та кінетичних характеристик процесу.

Численними експериментальними дослідженнями встановлено, що дифузійний опір всередині пор і каналів адсорбенту значно менший порівняно з дифузійним опором стадії зовнішньої дифузії, тому в розрахунках часто приймають $k_a = \beta_{\text{зовн}}$. [14].

Для розрахунку коефіцієнта масовіддачі при зовнішній дифузії використовували рівняння:

$$\beta_{\text{зовн}} = \frac{Nu \cdot D_p}{d_e^2}, \quad (3.6)$$

де Nu – критерій Нусельта; D_p – коефіцієнт дифузії компонента, що поглинається при робочих умовах процесу, $\text{м}^2/\text{с}$; d_e – еквівалентний діаметр зерен сорбенту, м .

$$D_p = D_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,5}, \quad (3.7)$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії компонента, що поглинається при нормальних умовах, $\text{м}^2/\text{с}$; з табл.; P_0, P – тиск при нормальних та робочих умовах, відповідно; T_0, T – температура при нормальних і робочих умовах, відповідно, К .

На основі проведених обчислень були отримані значення коефіцієнтів зовнішньої дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$: $7,9940 \cdot 10^{-5}$ – при зневодненні водно-спиртових розчинів при температурі 80°C ; $8,3040 \cdot 10^{-5}$ – при 82°C ; $8,6040 \cdot 10^{-5}$ – при 84°C ; $8,9210 \cdot 10^{-5}$ – при 86°C . На рис. 3.11 зображена залежність коефіцієнтів дифузії від температури (рис. 3.11).

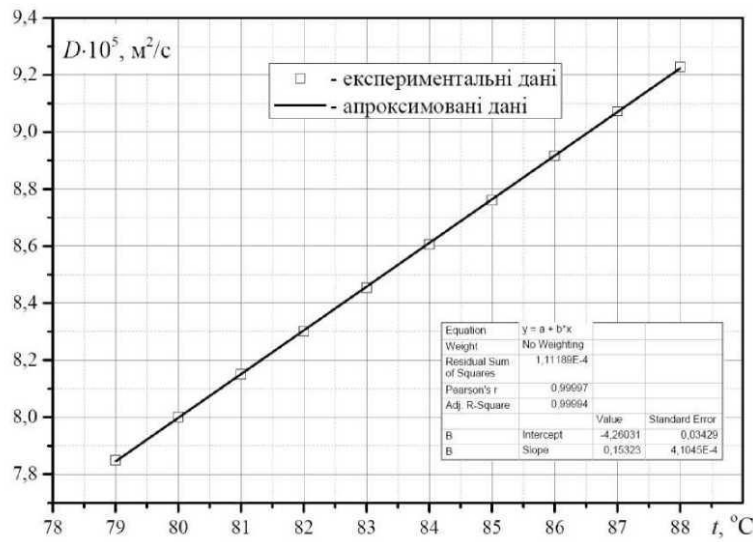


Рис. 3.11 - Залежність коефіцієнтів дифузії від температури при адсорбції води з водно-спиртової суміші

Як видно з рис. 3.11 коефіцієнти зовнішньої дифузії зростають із збільшенням температури процесу зневоднення водно-спиртових сумішей морденітом. Ймовірно, що це відбувається за рахунок підвищення швидкості броунівського руху молекул адсорбтива.

Для визначення критерію Нусельта було використане критеріальне рівняння (1.17) виду для чисел Рейнольдса $Re > 30$:

$$Nu = 0,395Re^{0,64}Pr_d^{0,33}, \quad (3.8)$$

де Re - модифікований критерій Рейнольдса:

$$Re = \frac{wde\rho}{\mu} = \frac{wde}{\nu}, \quad (3.9)$$

де w - швидкість газового потоку, віднесена до вільного перетину апарата, м/с, $w = 0,2$ м/с;

d_e - еквівалентний діаметр зерен сорбенту, м

$$d_e = \frac{4\varepsilon}{\sigma}, \quad (3.10)$$

$\sigma = 6(1 - \varepsilon)/d$ - питома поверхня зерен сорбенту без врахування їхньої пористості; ε - порізність шару сферичних частинок сорбенту, $\varepsilon = 0,375$.

Тоді $d_e = 0,8 \cdot 10^{-3}$ м.

ν - коефіцієнт кінематичної в'язкості, м²/с; $\nu = \rho/\mu$, ρ - густина газового потоку; кг/м³ $\rho = 0,8153$ кг/м³; μ - коефіцієнт динамічної в'язкості, Па·с $\mu = 11,3 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

Тоді $Re = 30,04$.

Pr_d - дифузійний критерій Прандтля:

$$Pr_d = \frac{\nu}{D_p} \quad (3.11)$$

Визначивши коефіцієнт масовіддачі β , використавши рівняння (3.7), (3.8), (3.9), (3.11), отримаємо залежність $\beta = f(D_p)$, яка зображена на рис. 3.12.

Підставимо в (3.11) значення D_p , отримаємо:

$$Pr_d = \frac{\nu}{D_0 \left(\frac{P_0}{P}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,5}}$$

Тоді критерій Нусельта:

$$Nu = 0,395 \left(\frac{w d_e}{\nu}\right)^{0,64} \left(\frac{\nu}{D_0 \left(\frac{P_0}{P}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,5}}\right)^{0,33} \quad (3.12)$$

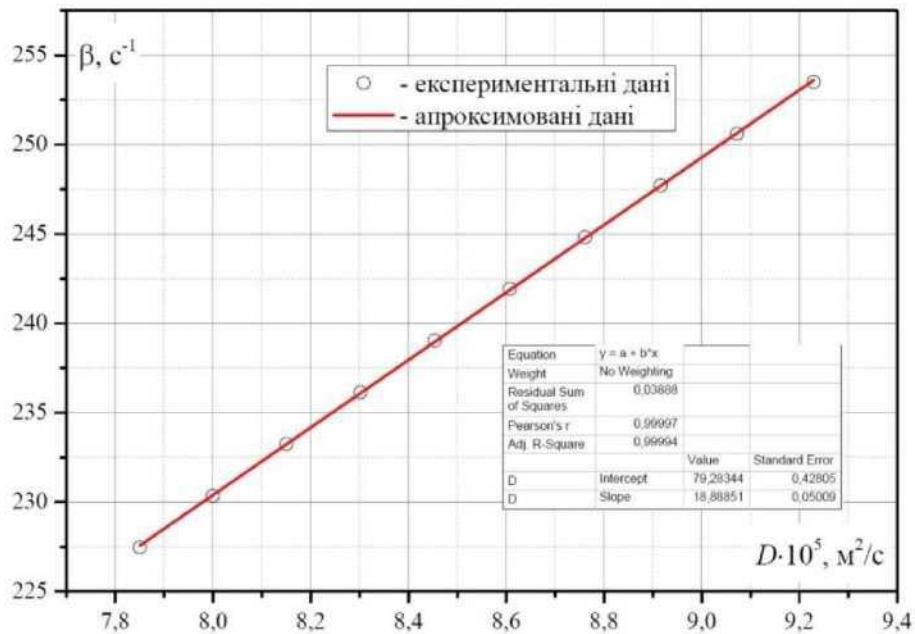


Рис. 3.12 - Залежність коефіцієнта масовіддачі від температури процесу

3.8 Адсорбціне очищення водно-спиртових розчинів від органічних домішок при їх зневодненні

При проведенні двостадійного зневоднення бражного дистилляту паралельно з адсорбцією води, можна припустити, що морденіт поглинає групи домішок спирту, що представляє науковий і практичний інтерес.

Виробництво паливного етанолу не потребує глибокого очищення його від домішок. Але, в зв'язку з різними і постійно змінними стандартами на паливний етанол, необхідно враховувати вимоги до якості кінцевого продукту при проектуванні установок для його виробництва.

Результати досліджень показали, що при двостадійному зневодненні бражного дистилляту паралельно з сорбцією води морденіт поглинає групи домішок спирту, що може бути використано при отриманні технічного етанолу. Аналіз розчинів до і після очищення на вміст домішок здійснювализа допомогою газохроматографічного аналізу, хроматограми водно-спиртових розчинів до і після очищення.

Отримані дані з хроматограм були обчислені та зведені для аналізу в

табл. 3.6.

Таблиця 3.6

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

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

Як видно з табл. 3.6, на першій стадії зневоднення видаляється невелика кількість домішок, бо відбувається концентрування водно-спиртового розчину. Після другої стадії морденіт ефективніше поглинає домішки, зменшуючи вміст альдегідів на 60%, кислот – на 45%, вищих спиртів – на 30%, метанолу – на 40%. Кількість естерів збільшується, що говорить про ймовірність проходження каталітичних процесів під час зневоднення [19].

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

3.9 Висновки до третього розділу

1. Підібрано серед досліджуваних природних і синтетичних адсорбентів ефективний зневоднювач водно-спиртових розчинів – цеоліт Закарпатського родовища – морденіт.

2. Обґрунтовано механізм сорбції води в системі «газ - тверде тіло».

3. Для обґрунтування вибіркової адсорбції отримано гістограму, в якій подано об'єм і радіуси пор морденіта.

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

5. Досліджено кінетику адсорбції води із водно-спиртових розчинів морденітом, отримано криві адсорбції при різних температурах проведення процесу, визначено фізичні константи та кінетичні характеристики масопереносу в системі «водно-спиртова пара - морденіт», встановлено залежність коефіцієнта зовнішньої дифузії від температури при адсорбційному зневодненні етанолу.

6. Науково обґрунтовано підбір вихідних концентрацій водно-спиртових розчинів: 55:60% об. (бражний дистилят) – на першій стадії та 85:90% об. – на другій стадії зневоднення.

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

8. Розроблено математичну модель процесу адсорбції для розрахунку ефекту зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом.

9. Проведена оптимізація процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом, отримано оптимальні параметри: початкова концентрація водно-спиртової суміші 90% об. і маса сорбуючого шару $G = 85$ г.

РОЗДІЛ 4
МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЙНОГО
ЗНЕВОДНЕННЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ

4.1 Розробка моделі для визначення часу захисної дії сорбенту

Кожне харчове підприємство, в тому числі і спиртові заводи, прагнуть проводити технологічні процеси в оптимальних умовах при максимальному збереженні енергоресурсів і сировини та дотриманні якісних показників готової продукції.

При виробництві паливного етанолу, конкретніше на останньому етапі його зневоднення, необхідно відділити залишок води. Надзвичайно важливо встановити тривалість цього процесу, щоб уникнути потрапляння води в кінцевий розчин, а також вчасно переключити даний процес на регенерацію.

Для найпростішого випадку, коли за основу береться модель ідеального перемішування (розділ 1, с. 45), можна визначити час проскоку (час захисної дії сорбенту) при відомих параметрах β, C_p, C_0 :

$$\begin{cases} \frac{dc}{d\tau} = -\beta(C - C_p) = \beta(C_p - C) \\ C(t_0) = C_0 \end{cases} \quad (4.1)$$

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

Використовуючи метод розділення змінних для розв'язання звичайних диференціальних рівнянь отримаємо:

$$\frac{dc}{c_p - c} = \beta d\tau \quad (4.2)$$

Проінтегрувавши рівняння (4.2) одержимо:

$$\int_{t_0}^t \frac{dc}{c_p - c} = \int_{t_0}^t \beta d\tau, \quad (4.3)$$

звідки

$$-\ln(C_p - C)|_{t_0}^t = \beta\tau|_{t_0}^t \quad (4.4)$$

де t та t_0 – поточна та початкова тривалість процесу, відповідно, с

Після нескладних перетворень маємо :

$$-[\ln(C_p - C(t)) - \ln(C_p - C(t_0))] = \beta(t - t_0), \quad (4.5)$$

$$\ln \frac{C_p - C(t)}{C_p - C_0} = \beta(t - t_0), \quad (4.6)$$

$$t - t_0 = \frac{1}{\beta} \ln \frac{C_p - C_0}{C_p - C(t)}, \quad (4.7)$$

звідки
$$t = t_0 + \frac{1}{\beta} \ln \frac{C_p - C_0}{C_p - C(t)},$$

Якщо $t_0 = 0$, а $C(t) = C_{\text{пр}}$, то вираз (4.7) буде мати вид:

$$t_{\text{пр}} = t_0 + \frac{1}{\beta} \ln \frac{C_p - C_0}{C_p - C_{\text{пр}}}, \quad (4.8)$$

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

Якщо $t_0 = 0$, то вираз (4.8) спрощується і приймає наступний вигляд:

$$t_{\text{пр}} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{C_p - C_0}{C_p - C_{\text{пр}}}. \quad (4.9)$$

Отже, отримана модель дає можливість в 1-ому наближенні визначити час захисної дії сорбенту, але вона досить груба для описання процесу адсорбційного зневоднення водно-спиртових сумішей. Так, як процес зневоднення етанолу проходить залежно від висоти шару сорбенту, а вищенаведена модель (4.9) не враховує просторову координату. Тому в подальшому будемо розробляти більш складну і точну модель для визначення часу (тривалості) захисної дії сорбенту на основі моделі з розподіленими параметрами ідеального витіснення.

4.2. Рівняння балансу поглинутої речовини

Для проведення процесів в автоматичному режимі було розроблено математичну модель, за допомогою якої можна розрахувати час захисної дії шару сорбенту, тобто час, протягом якого шар сорбенту певної висоти здатний із газової суміші вилучати адсорбат (воду) і при цьому його концентрація на виході із шару не перевищувала б заданої величини.

Через нерухомий шар сорбенту довжиною L , знизу вгору продувають суміш газу носія (водно-спиртова пара) з адсорбтивом (вода). Концентрацію адсорбтиву на вході в шар сорбенту позначимо C_0 , питома швидкість газу, яка віднесена до одиниці перерізу адсорбера позначається w , ці значення на вході експерименту підтримуються постійними (рис. 4.1).

Додатково припустимо, що концентрація адсорбата в адсорбенті до початку експерименту дорівнює нулю. Зміна концентрації адсорбтива $C(L, \tau)$ по довжині шару L в різні моменти часу показана на рис.4.2.

Дослідження таких процесів показує, що в початковий момент часу τ , проходить насичення лобового шару, основна частка адсорбтиву (води) поглинається першими у напрямку руху газу шарами часток сорбенту, при цьому, через деякий час, цей шар сорбенту насичується адсорбтивом повністю.

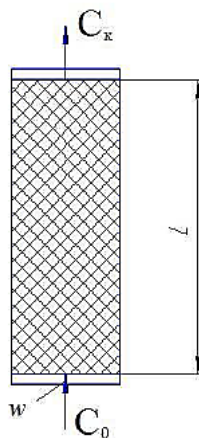


Рис. 4.1. Схема адсорбера

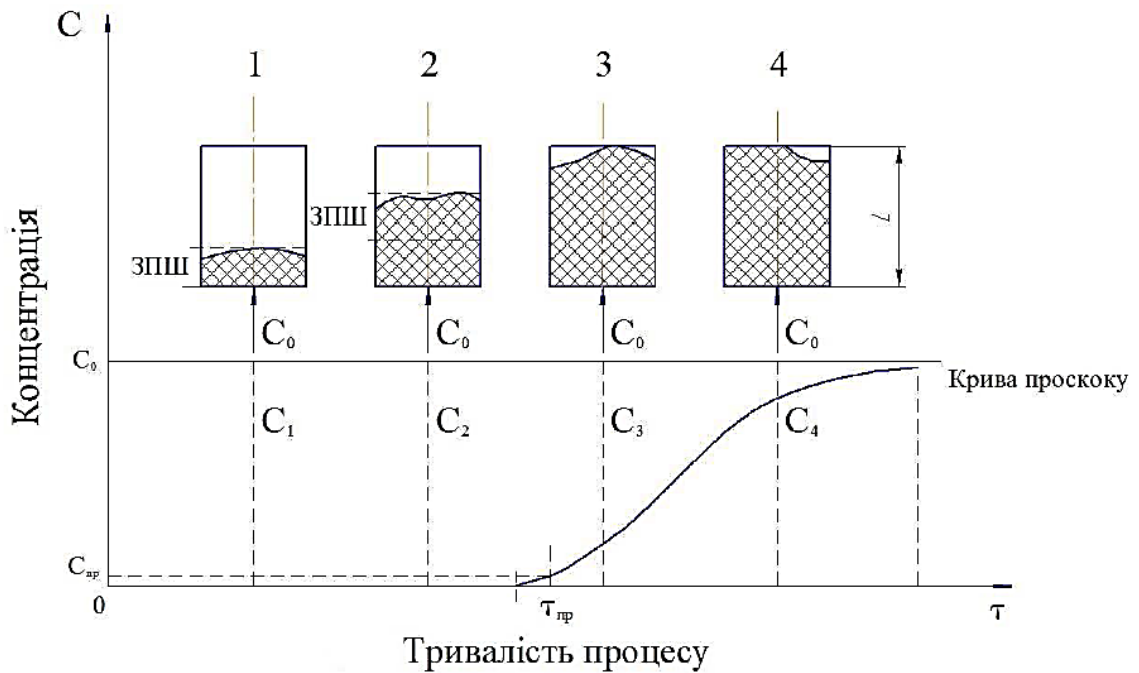


Рис. 4.2. Зміна концентрації адсорбтива $C(L, \tau)$ по довжині шару L в різні моменти часу τ : ЗПШ – зона працюючого шару

На цій стадії в нерухомому шарі сорбенту можна виділити три характерні зони: зону працюючого шару (ЗПШ), в якій концентрація адсорбтиву зменшується від C_0 до $C = 0$; зону вже відпрацьованого шару, в якому концентрація адсорбтиву дорівнює C_0 ; і зону, яка ще не приймає участь в процесі (ще не працюючий шар).

В момент, коли розподіл концентрацій речовини, що поглинається досягає кінця шару сорбенту (рис. 4.2, поз. 3,4), концентрація адсорбтиву на виході із шару сорбенту починає збільшуватися від $C = 0$ до C_0 . Графік зміни концентрації адсорбтиву на виході із шару в залежності від часу τ називається вихідною кривою (або кривою проскоку) (рис. 4.2).

Максимальна концентрація адсорбату в газі, що допускається умовами процесу називається проскоковою концентрацією $C_{пр}$. Час до появи заданої концентрації адсорбтиву $C_{пр}$ за шаром сорбенту називається часом до проскока $C_{пр}$ або часом захисної дії $\tau(C_{пр})$ шару L даного сорбенту до

проскоку. Реалізуєма, за час до проскоку, величина адсорбційної ємності називається динамічною ємністю, яка завжди менша поглинальної здатності адсорбента в умовах статичної рівноваги, через неповне відпрацювання замикаючого шару.

Природньо, що час захисної дії залежить від властивостей і активності застосовуваного адсорбенту, швидкості подачі водно-спиртової суміші, вихідної концентрації речовини, що поглинається у газовій суміші, тобто води і величини проскокової концентрації.

Розглянемо встановлений режим, при якому всі параметри, що впливають на процес не змінюються в часі. Газовий потік, який містить поглинальний компонент (воду), пропускається через шар поглинача (адсорбента) зі швидкістю w . Швидкість w , розрахована на повний переріз шару, називається фіктивною. При виведенні рівняння балансу не враховується зміна температури і тиску, а газовий потік розглядається як незріджувана рідина.

Якщо ε – вільний об'єм шару (об'єм простору між частинками поглинача на одиницю об'єму шару), то у виділеному елементарному об'ємі з ребрами dx, dy, dz об'єм, що займає адсорбент, буде

$$dx \cdot dy \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon), \quad (4.10)$$

а об'єм газу (водно-спиртової суміші), який містить поглинальну речовину (воду),

$$dx \cdot dy \cdot dz \cdot \varepsilon. \quad (4.11)$$

елементарний об'єм газовим потоком, і кількістю адсорбованої речовини в розглядуваному елементарному об'ємі.

Кількість поглинаючої речовини, що вноситься в елементарний об'єм газовим потоком за час $d\tau$:

$$dG = -dx \cdot dy \cdot dz \cdot d\tau \cdot \left(\omega_x \frac{\partial c}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial c}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial c}{\partial z} \right). \quad (4.12)$$

Кількість речовини, яка адсорбована поглиначем, що замкнений в елементарному об'ємі. Якщо a – кількість адсорбованої речовини за час τ , віднесений до одиниці об'єму шару, то кількість речовини, яка адсорбується розглядуваним елементарним об'ємом за час $d\tau$, буде дорівнювати

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} \cdot d\tau \cdot dx \cdot dy \cdot dz. \quad (4.13)$$

По мірі проходження через шар поглинача вміст поглинальної речовини (води) в газовому потоці зменшується. Це зменшення за час $d\tau$ дорівнює різниці між кількістю поглинальної речовини, внесеної за цей час в

Зменшення кількості поглинаючої речовини за розглядуваний проміжок часу в газовому потоці, що знаходиться в елементарному об'ємі. Зміна вмісту поглинаючої речовини в об'ємі газу $dx \cdot dy \cdot dz \cdot \varepsilon$ за час $d\tau$ можна виразити як добуток зміни концентрації за розглянутий проміжок часу $\frac{\partial c}{\partial \tau} d\tau$ на об'єм, тобто

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} \cdot d\tau \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot \varepsilon. \quad (4.14)$$

Ця зміна вмісту поглинаючої речовини в об'ємі газу дорівнює різниці кількостей, що внесені потоком і адсорбованих поглиначем:

$$\begin{aligned} & -dx \cdot dy \cdot dz \cdot d\tau \cdot \left(\omega_x \frac{\partial c}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial c}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial a}{\partial \tau} \cdot d\tau \cdot dx \cdot dy \cdot dz \\ & = \frac{\partial c}{\partial \tau} \cdot d\tau \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot \varepsilon, \end{aligned}$$

або

$$-\left(\omega_x \frac{\partial c}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial c}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial c}{\partial \tau} \cdot \varepsilon. \quad (4.15)$$

Якщо розглядати зміну концентрації тільки в одному напрямі – в напрямі руху газового потоку L , рівняння (4.15) спроститься до:

$$-\omega \frac{\partial C}{\partial L} - \frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial C}{\partial \tau} \varepsilon. \quad (4.16)$$

Швидкість адсорбції, або кількість адсорбованої із потоку речовини за одиницю часу одиницею об'єму шару зернистого поглинача, визначається із рівняння кінетики сорбції:

$$\frac{da}{d\tau} = \beta(C - C_p), \quad (4.17)$$

де β - кінетичний коефіцієнт, $\frac{1}{c}$; C - концентрація поглинаючого компоненту (води) в газовому потоці, $\frac{кг}{м^3}$; C_p - рівноважна концентрація, концентрація газу, що знаходиться в рівновазі з поглинаючою речовиною, $\frac{кг}{м^3}$.

4.3. Математична модель адсорбційного зневоднення водно-спиртових сумішей морденітом

Математична модель адсорбційного зневоднення водно-спиртових сумішей морденітом побудована на основі моделі ідеального витіснення (розділ 1, с. 46), з врахуванням законів збереження енергії та кінетики процесу адсорбції (4.17). Тоді рівняння (4.16) може бути представлене у вигляді наступної математичної моделі з диференціальними частинними похідними виду:

$$\varepsilon \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = -w \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} - g(C, x, \tau); \quad 0 \leq x \leq L; \quad t_0 \leq \tau \leq T, \quad (4.18)$$

де
$$g(C, x, \tau) = \beta(C(x, \tau) - C_p) \quad (4.19)$$

ε – порізність шару сорбенту (об’єм простору між частинками поглинача на одиницю об’єму шару), ; w – лінійна швидкість водно-спиртової пари, м/с; β – кінетичний коефіцієнт, 1/с; C_p – рівноважна концентрація поглинаючого компонента, % об.; $C(x, \tau)$ – концентрація поглинаючого компонента (води) в газовій суміші в момент часу τ , % об.; L – висота сорбуючого шару, м; τ – поточний час, с; t_0 – початковий час, с; T – кінцевий момент спостереження досліду, с.

Для коректної постановки задачі в рівнянні (4.18) необхідно задати початкову та крайову умови:

- початкова умова

$$C(x, t_0) = C_0(x); 0 \leq x \leq L, \quad (4.20)$$

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

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

$$C(0, \tau) = C_{\text{вх}}(\tau); t_0 \leq \tau \leq T, \quad (4.21)$$

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

Отже, математичну модель можна представити у наступному вигляді:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = -w \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} - g(C, x, \tau); 0 \leq x \leq L; t_0 \leq \tau \leq T \\ C(x, t_0) = C_0(x); 0 \leq x \leq L \\ C(0, \tau) = C_{\text{вх}}(\tau); t_0 \leq \tau \leq T \end{cases} \quad (4.22)$$

Для узгодження початкової та крайової умов, необхідно, щоб виконувалася умова нерозривності потоку $C_0(0) = C_{\text{вх}}(t_0)$.

4.4. Аналітичний розв'язок математичної моделі

Для визначення часу захисної дії сорбенту (часу проскоку) запишемо математичну модель (4.22) у наступному вигляді:

$$\begin{cases} \frac{\partial z(x, \tau)}{\partial \tau} + a \frac{\partial z(x, \tau)}{\partial x} = bz(x, \tau) + c \\ z(x, 0) = C_0(x) \\ z(0, \tau) = C_{ex}(\tau) \end{cases} \quad (4.23)$$

$$\text{де } z(x, \tau) = C(x, \tau); a = \frac{w}{\varepsilon}; b = -\frac{\beta}{\varepsilon}; c = \frac{\beta}{\varepsilon} C_p. \quad (4.24)$$

Використовуючи метод характеристик загальний розв'язок диференційного рівняння математичної моделі (4.23) можна представити у вигляді:

$$z(x, \tau) = -\frac{c}{b} + e^{b\tau} \cdot \Phi(x - a\tau) \quad (4.25)$$

де $\Phi(x)$ - довільна неперервна функція. Для визначення цієї функції використаємо початкову та крайову умови математичної моделі (4.23), при $\tau = 0$ зі співвідношення (4.25) отримаємо:

$$z(x, 0) = -\frac{c}{b} + \Phi(x) = C_0(x), \quad 0 \leq x \leq L \quad (4.26)$$

звідки

$$\Phi(x) = C_0(x) + \frac{c}{b} \quad (4.27)$$

Підставляючи в (4.25) $x = L$, маємо

$$z(0, \tau) = -\frac{c}{b} + e^{b\tau} \cdot \Phi(-a\tau) = C_{ex}(\tau). \quad (4.28)$$

Після перетворень отримаємо

$$\Phi(-a\tau) = e^{-b\tau} \cdot (C_{ex}(\tau) + \frac{c}{b}); \quad 0 \leq \tau \leq T \quad (4.29)$$

Враховуючи (4.29) і (4.31) розв'язок моделі (4.23) можна представити в наступному вигляді:

$$z(x, \tau) = -\frac{c}{b} + e^{b\tau} \cdot \Phi(x - a\tau) \quad (4.30)$$

$$\text{де } \Phi(x - a\tau) = \begin{cases} C_0(x - a\tau) + \frac{c}{b}; & x - a\tau > 0 \\ e^{\frac{b}{a}(x-a\tau)} \left(C_{\text{ex}} \left(-\frac{1}{a}(x - a\tau) \right) + \frac{c}{b} \right); & x - a\tau \leq 0 \end{cases} \quad (4.31)$$

Функція $w(x, \tau)$ є неперервною, оскільки $C_0(0) = C_{\text{ex}}(0)$.

Для визначення часу проскоку підставимо в рівняння (4.30) $x = L$, тобто розглянемо розв'язок моделі (4.23) на виході з адсорбера:

$$z(L, \tau) = -\frac{c}{b} + e^{b\tau} \cdot \Phi(L - a\tau). \quad (4.32)$$

Якщо позначити через $C_{\text{пр}}$ - проскокову концентрацію, то час проскоку можна визначити, як розв'язок наступного нелінійного рівняння відносно τ :

$$z(L, \tau) = C_{\text{пр}} \quad (4.33)$$

де L - висота адсорбера, м; $C_{\text{пр}}$ - проскокова концентрація, %об.; τ - шуканий час проскоку, с.

Для розв'язання рівняння (4.33) розглянемо два випадки:

$$\text{а) } a\tau < L; \quad (4.34)$$

$$\text{б) } a\tau \geq L. \quad (4.35)$$

Для випадку (4.34) маємо $\tau < \frac{L}{a}$ і з врахуванням (4.31) рівняння (4.33) можна записати у вигляді:

$$-\frac{c}{b} + e^{b\tau} \cdot \left(C_0(L - a\tau) + \frac{c}{b} \right) = C_{\text{пр}} \quad (4.36)$$

Перепишемо (4.36) у формі

$$e^{b\tau} \cdot \left(C_0(L - a\tau) + \frac{c}{b} \right) = C_{\text{пр}} + \frac{c}{b}. \quad (4.37)$$

Отже, для визначення часу проскоку необхідно розв'язати нелінійне рівняння (4.37) відносно τ .

Якщо початкова концентрація є постійною, тобто $C_0(x) = C_0 = \text{const}$, то з рівняння (4.37) отримаємо співвідношення:

$$e^{b\tau} = \frac{C_{\text{пр}} + \frac{c}{b}}{C_0 + \frac{c}{b}}, \quad (4.38)$$

з (4.38) отримаємо аналітичний вираз для визначення часу проскоку, якщо $\tau = \tau_{\text{пр}}$:

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{1}{b} \ln \frac{C_{\text{пр}} + \frac{c}{b}}{C_0 + \frac{c}{b}} \quad (4.39)$$

Визначимо умову існування часу проскоку. Оскільки, знайдений час проскоку був одержаний за умови $a\tau_{\text{пр}} < L$ або $\tau_{\text{пр}} < \frac{L}{a}$, то вираз (4.39) повинно задовольняти такі нерівності.

$$\tau_{\text{пр}} < \frac{L}{a}, \text{ або } \frac{1}{b} \ln \frac{C_{\text{пр}} + \frac{c}{b}}{C_0 + \frac{c}{b}} < \frac{L}{a}. \quad (4.40)$$

Тоді

$$\ln \frac{C_{\text{пр}} + \frac{c}{b}}{C_0 + \frac{c}{b}} < \frac{L \cdot b}{a}. \quad (4.41)$$

Проекспоненсувавши обидві частини нерівності, отримаємо

$$\frac{C_{\text{пр}} + \frac{c}{b}}{C_0 + \frac{c}{b}} < e^{\frac{Lb}{a}}, \quad (4.42)$$

звідки обмеження на допустиму проскокову концентрацію – умова існування часу проскоку:

$$C_{\text{пр}} < e^{\frac{Lb}{a}} \cdot \left(C_0 + \frac{c}{b}\right) - \frac{c}{b}. \quad (4.43)$$

Розглянемо випадок (4.35), тобто умову $\tau_{\text{пр}} > \frac{L}{a}$. Тоді використовуючи (4.30) і (4.31) рівняння (4.33) буде мати вигляд:

$$-\frac{c}{b} + e^{b\tau_{\text{пр}}} \cdot e^{\frac{b}{a}(L-a\tau_{\text{пр}})} \cdot \left(C_{\text{ex}} \left(-\frac{1}{a}(L-a\tau_{\text{пр}})\right) + \frac{c}{b}\right) = C_{\text{пр}} \quad (4.44)$$

Якщо вхідна концентрація $C_{\text{ex}}(\tau)$ - змінюється з плином часу, то час проскоку визначається, як розв'язок нелінійного рівняння (4.36) відносно $\tau_{\text{пр}}$. Якщо ж $C_{\text{ex}}(\tau) = C_{\text{ex}} = \text{const}$, то час проскоку дорівнює

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{L}{a} \quad (4.45)$$

При цьому проскокова концентрація визначається за формулою

$$C_{\text{пр}} = -\frac{c}{b} + e^{\frac{Lb}{a}} \cdot \left(C_{\text{ex}} + \frac{c}{b}\right) \quad (4.46)$$

При нульовій початковій концентрації адсорбтиву (води), тобто при $C_0(x) = 0$, розв'язок (4.30) моделі (4.18) може бути спрощений і представлений у вигляді:

$$z(x, \tau) = -\frac{c}{b} + \begin{cases} e^{b\tau} \cdot \frac{c}{b}; & x - a\tau > 0 \\ e^{\frac{b}{a}x} \cdot \left(C_{\text{ex}} \left(-\frac{1}{a}(x - a\tau)\right) + \frac{c}{b}\right); & x - a\tau \leq 0 \end{cases} \quad (4.47)$$

Після заміни змінних (4.24) рівняння (4.47) буде мати вигляд:

$$C(x, \tau) = \begin{cases} C_p \left(1 - e^{-\frac{\beta\tau}{\varepsilon}}\right); & x - \frac{w}{\varepsilon}\tau > 0 \\ C_p + e^{-\frac{\beta\tau}{\varepsilon}} \left(C_{ex} - \frac{\varepsilon}{w} \left(x - \frac{w}{\varepsilon}\tau\right) - C_p\right); & x - \frac{w}{\varepsilon}\tau \leq 0 \end{cases} \quad (4.48)$$

Таким чином розрахункова формула для визначення часу захисної дії після заміни змінних (4.17) в рівнянні (4.30) набуває остаточного вигляду:

$$\tau_{np} = \frac{\varepsilon}{\beta} \ln \left(\frac{C_0 - C_p}{C_{np} - C_p} \right), \quad \text{при } \tau_{np} < \frac{\varepsilon}{w} L \quad (4.49)$$

при $\tau_{np} \geq \frac{\varepsilon}{w} L$ час захисної дії визначається із наступної залежності:

$$C_{ex} \left(\tau_{np} - \frac{\varepsilon}{w} L \right) = C_p + e^{\frac{\beta}{w} L} (C_{np} - C_p), \quad \text{при } \tau_{np} \geq \frac{\varepsilon}{w} L \quad (4.50)$$

Рівняння (4.50) може бути розв'язане відносно τ_{np} за допомогою числових математичних методів (наприклад, методу простих ітерацій).

4.5. Числовий розв'язок математичної моделі

Для розв'язання рівняння (4.22) було використано метод прямих (розділ 2, с. 58), який дозволяє змінити модель в частинних похідних моделю у вигляді системи звичайних диференціальних рівнянь, у відповідності до цього методу шар сорбенту розбивається на n – елементарних частин з кроком $h = \frac{L}{n}$.

Точки розбиття шару сорбенту позначаються через x_i , які можна обчислити за формулою

$$x_i = i \cdot h; \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots, n; \quad x_0 = 0, x_n = L \quad (4.51)$$

Введемо позначення $C_i(\tau) = C(x_i; \tau)$.

Розглянемо рівняння (4.18) при $x = x_i$:

$$\varepsilon \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{x=x_i} = -V \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=x_i} - \beta (C(x, \tau) - C_p) \Big|_{x=x_i} \quad (4.52)$$

Змінимо наближену похідну $\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x}$ лівосторонньою скінченнорізницевою похідною за формулою:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=x_i} = \frac{C(x_i, \tau) - C(x_{i-1}, \tau)}{h} \quad (4.53)$$

Якщо підставити рівняння (4.53) в (4.52), то отримуємо систему звичайних диференціальних рівнянь виду

$$\varepsilon \frac{dC_i(\tau)}{d\tau} = -V \frac{1}{h} (C_i(\tau) - C_{i-1}(\tau)) - \beta (C_i(\tau) - C_p); i = 1, 2, \dots, n \quad (4.54)$$

Для одержання початкових умов останньої системи (4.44) підставимо в рівняння (4.20) $x = x_i$:

$$C(x_i, t_0) = C_0(x_i), \quad (4.55)$$

або позначивши $C_{0i} = C_0(x_i)$, отримаємо

$$C_i(t_0) = C_{0i}, i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.56)$$

Одержану систему звичайних диференціальних рівнянь (4.54) можна розв'язати відомими числовими методами, зокрема, Рунге-Кутта, Адамса, Мілна та ін..

4.6. Ідентифікація математичної моделі

Для ідентифікації математичної моделі (4.54) використовуємо метод найменших квадратів, у відповідності до якого будувалася функція нев'язки виду:

$$S(\beta, C_p) = \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^{m_k} (C_{ki} - C(L, \tau_k))^2, \quad (4.57)$$

де C_{ki} — результат вимірювання концентрації поглинального компоненту (води) на виході з адсорбера в момент часу t_k в i -тому досліді.

$C(L, \tau_k) = C_n(\tau_k)$ – розв’язок математичної моделі (4.54) при певних значеннях β, C_p .

Шукані параметри β та C_p знаходились з умови мінімізації функції нев’язки (4.57), тобто з умови:

$$S(\beta, C_p) \rightarrow \min_{\beta, C_p} \quad (4.58)$$

Експериментальні дані для τ_k, C_{ki} представлені в табл.4.1

Для розв’язання задачі (4.58) з математичною моделлю (4.54) було розроблено програму з використанням математичного пакету MatLab.

Розв’язавши задачу (4.58) відносно експериментальних даних (табл.4.1) одержали наступні числові значення ідентифікованих параметрів:

$$\beta = 0,1954 \text{ с}^{-1}, C_p = 5,743 \text{ \%об.}$$

При цьому відносна похибка математичного моделювання в порівнянні з експериментальними даними становить: $\delta \approx 6\%$ (рис.4.3).

Таблиця 4.1

Експериментальні дані концентрацій адсорбтиву C_{ki} при τ_k

τ , хв.	10	20	30	40	50	60	70	80	90
C_k , %об.	0	0	0,18	1,75	7,25	13,1	19,4	23,2	26,35
C_k , %об.	0	0	0,22	1,82	7,4	13,75	19,7	23,8	27,05
C_k , %об.	0	0	0,17	1,7	7,27	13,15	19,45	23,4	26,5
C_k , %об.	0	0	0,19	1,77	7,5	13,7	19,8	24,0	26,8
C_k , %об.	0	0	0,21	1,8	7,55	14,1	20,35	24,1	27,0

Знайдені параметри β та C_p дають змогу в подальшому використовувати математичну модель (4.40) для розв’язання інших задач, що пов’язані безпосередньо з адсорбційними процесами, зокрема, для визначення часу захисної дії шару сорбенту

На рис. 4.3 зображено зміну концентрації адсорбтиву (води) у водно-спиртовій суміші на виході з адсорбера в залежності від часу.

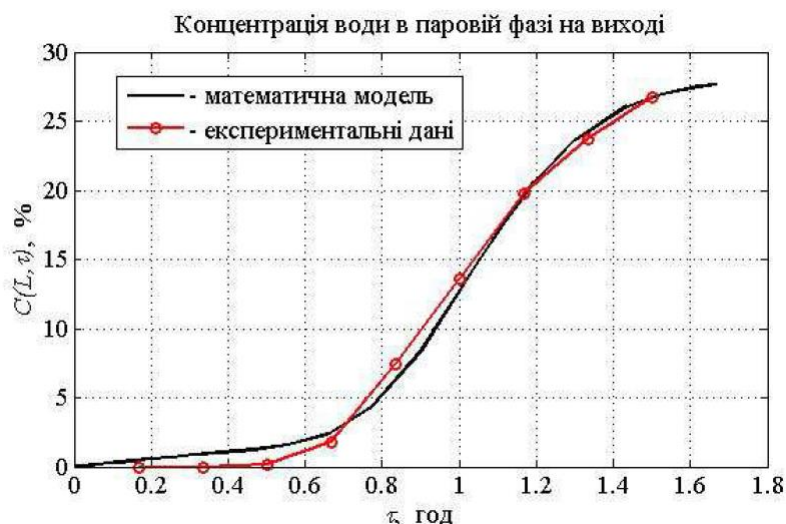


Рис. 4.3. Зміна концентрації адсорбтиву (води) у водно-спиртовій суміші на виході з адсорбера

4.7. Перевірка математичної моделі на адекватність

Для перевірки достовірності ідентифікованої математичної моделі (4.22) використаємо теорію Фішера перевірки статистичних гіпотез, зокрема, перевірка на адекватність (розділ 2, с. 59).

У відповідності до якої, гіпотезу про адекватність моделі не відхиляють, якщо виконується умова

$$F < F_{кр}(\vartheta_1, \vartheta_2, q) \quad (4.59)$$

де ϑ_1, ϑ_2 - ступені волі, визначаються з формул

$$\vartheta_1 = n - d, \vartheta_2 = \sum_{i=1}^n m_i - n; \quad (4.60)$$

n - кількість дослідів; d - кількість оцінюваних невідомих параметрів; m_i - кількість повторюваних вимірів в i -тому досліді; q - рівень значимості (ймовірність помилки при визначенні адекватності моделі).

$F_{кр}(\vartheta_1, \vartheta_2, q)$ - критичне значення критерію Фішера (по табл.).

Величина F в лівій частині (4.59) визначається відношенням виду:

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S_{eid}^2(C)}, \quad (4.61)$$

де S_{ad}^2 - дисперсія адекватності моделі

$$S_{ad}^2 = \frac{1}{n-d} \sum_{i=1}^n m_i (C_i - \hat{C}_i)^2, \quad (4.62)$$

в якій C_i - середнє значення вимірювальної концентрації в і-тому досліді:

$$C_i = \frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^{m_i} C_{ij}, \quad (4.63)$$

де C_{ij} - концентрація води (адсорбтиву) в і-тому досліді в j-тий момент часу;

\hat{C}_i - розрахункова концентрація величини по моделі на основі виміру і-того досліді;

де C_{ij} - концентрація води (адсорбтиву) в і-тому досліді в j-тий момент часу;

\hat{C}_i - розрахункова концентрація величини по моделі на основі виміру і-того досліді;

$$\hat{C}_i = f(t_i), \quad (4.64)$$

де t_i - і-тий момент часу виміру; $f(t_i)$ - обчислювальна концентрація адсорбтива (води) за моделлю (4.22).

$S_{eid}^2(C)$ - дисперсія відновлюваності експерименту

$$S_{eid}^2(C) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i^2(C), \quad (4.65)$$

де $S_i^2(C)$ - дисперсія вимірювальної величини C в і-тому досліді, яка визначається за формулою:

$$S_i^2(C) = \frac{1}{m_i-1} \sum_{j=1}^{m_i} (C_{ij} - C_i)^2. \quad (4.66)$$

Якщо $F \geq F_{kp}(\vartheta_1, \vartheta_2, q)$, то гіпотезу про адекватність відхиляють і математична модель вважається неадекватною.

Перевірка адекватності моделі (4.22) проводилась на основі експериментальних даних представлених в табл.4.1.

За допомогою отриманих в результаті обчислень формул (4.62) та (4.65) даних S_{ad}^2 і $S_{eid}^2(C)$ визначаємо критерій Фішера:

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S_{vid}^2(C)} = 3,59 < F_{кр} = 3,65$$

У нашому випадку значення критерію Фішера відповідає умові, тобто математична модель є адекватною.

4.8 Висновки до четвертого розділу

1. Результати досліджень дали можливість розробити математичну модель процесу адсорбції для розрахунку тривалості адсорбційного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом.

2. Розроблена математична модель процесу адсорбції води із водно-спиртових розчинів адекватно описує процес зневоднення етанолу, відносна похибка математичного моделювання в порівнянні з експериментальними даними становить $\delta \approx 2\%$, що дозволяє її використовувати при проектуванні установок для зневоднення етанолу.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ЕФЕКТИВНОГО ОБЛАДНАННЯ ТА УСТАНОВОК ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПАЛИВНОГО ЕТАНОЛУ

5.1 Розробка конструкції адсорбера для зневоднення етанолу

Результати досліджень, наведені в попередніх розділах, лягли в основу удосконалення існуючих та розробку нових вискоефективних конструкцій адсорбційного обладнання для спиртової промисловості.

В адсорбційних установках по зневодненню етанолу найбільшого розповсюдження знайшли адсорбери з нерухомим шаром сорбенту, в яких відношення висоти шару до діаметра апарата більше одиниці - вертикальні адсорбери. Даний адсорбер складається з корпусу, вхідного та вихідного патрубків, сорбуючого шару, який знаходиться між двома обмежувальними решітками та розпушувача сорбуючого шару.

Розроблена конструкція адсорбера для зневоднення етанолу, удосконалена встановленням притисків, рухомої обмежувальної решітки та розпушувача сорбенту зображена на рис. 5.1.

Наявність притисків, які притискають верхню обмежувальну решітку до адсорбенту, дозволяє зменшити об'єм вільного простору під верхньою решіткою, а також зменшити вихровий рух потоку водно-спиртової пари, який викликає значне перемішування поверхневого шару сорбенту, що підвищує ефективність адсорбційного процесу та зменшує витрати на виробництво паливного етанолу за рахунок збільшення терміну використання адсорбенту в режимі сорбції [20].

Рухома верхня обмежувальна решітка, до якої закріплені притиски дає можливість регулювати висоту шару сорбенту під час роботи адсорбера в режимі сорбції.

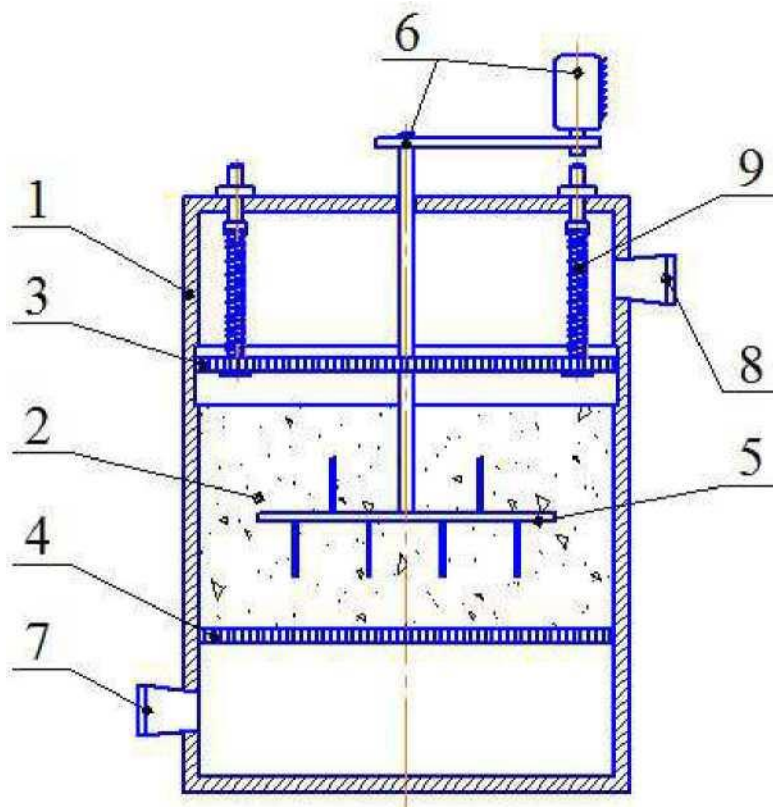


Рис. 5.1 - Схема адсорбера для зневоднення етанолу: 1 – корпус, 2 – сорбуючий шар, 3, 4 – обмежувальні решітки, 5 – розпушувач сорбенту, 6 –привод розпушувача, 7, 8 – патрубки, 9 – прижими

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

Для відновлення адсорбційних властивостей сорбуючого шару адсорбер піддається регенерації. Цей процес проводять шляхом пропускання зверху вниз частини пари зневодненого етанолу. Пара зневодненого етанолу витісняє воду з адсорбенту і разом з нею виходить через патрубок 7. Якщо в режимі сорбції адсорбер знаходиться під підвищеним тиском, то в режимі регенерації – під вакуумом.

Під час роботи адсорбера в режимі сорбції верхня обмежувальна решітка знаходиться в нижньому положенні, тим самим зменшується об'єм вільного

простору під решіткою, у якому через вихровий рух водно-спиртової пари відбувається перемішування поверхневого шару сорбенту.

В режимі сорбції сорбуючий шар надмірно ущільнюється та спікається, тим самим зменшує переріз прохідних каналів, що призводить до збільшення аеродинамічного опору, зниження адсорбційної здатності сорбенту та скорочення терміну його використання. Тому в процесі роботи адсорбент систематично розпушують за допомогою розпушувача 5 при піднятій верхній обмежувальній решітці 3, що забезпечує високу інтенсивність процесу адсорбції.

Розпушування сорбуючого шару також проводять перед процесом регенерації, що дає змогу краще відновити поглинальні властивості сорбенту.

Отже, розроблена конструкція адсорбера дає змогу підвищити ефективність адсорбційного процесу та зменшити витрати на виробництво паливного етанолу за рахунок тривалішого використання сорбенту до повної його заміни.

5.2 Удосконалена установка для виробництва зневодненого етанолу

На рис. 5.2. зображена апаратурно-технологічна схема установки для виробництва зневодненого етанолу.

Установка працює наступним чином. Дозрілу бражку з бродильного відділення спочатку подають у підігрівач бражки 2, де нагрівають до температури 60-70°C парою зневодненого етанолу. Далі бражку догрівають до температури 80-85°C в підігрівнику 3 теплотою барди, яку відводять з кубової частини бражної колони 1. Підігріту бражку направляють для дегазації в сепаратор 4 бражки і далі на перегонку в бражну колону 1.

Нагрівання бражної колони здійснюють котельною парою через кип'ятильник 5.

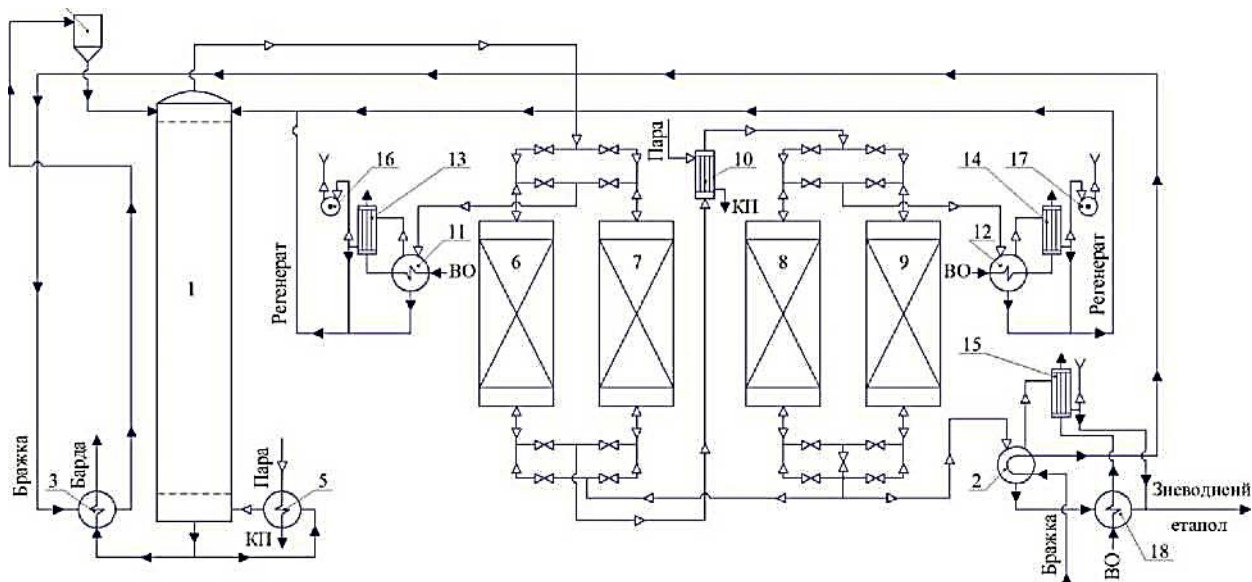


Рис. 5.2 - Апаратурно-технологічна схема установки для виробництва зневодненого етанолу: 1 – колона бражна; 2, 3 – підігрівачі бражки; 4 – сепаратор бражки; 5 – кип'ятильник; 6, 7 – адсорбери першої стадії адсорбції; 8, 9 – адсорбери другої стадії адсорбції; 10 – пароперегрівач; 11, 12 – конденсатори; 13, 14, 15 – спиртовловлювачі; 16, 17 – вакуум-насоси; 18 – холодильник зневодненого етанолу; ВО – вода охолоджена; КП – конденсат пари

Водно-спиртову пару бражного дистиляту з вмістом спирту 55-60% об. з верхньої частини бражної колони 1 направляють у верхню частину адсорбера 6 першої стадії адсорбції, який заповнений природним адсорбентом - морденітом. Проходячи через шар морденіту, водно-спиртова пара зневоднюється до об'ємного вмісту спирту 85-90% об. Далі водно-спиртова пара з нижньої частини адсорбера 6 першої стадії адсорбції через пароперегрівач 10 надходить у верхню частину адсорбера 8 другої стадії адсорбції. Даний адсорбер також заповнений морденітом. Зневоднений етанол після другої стадії адсорбції відбирається з нижньої частини адсорбера 8 і направляється у підігрівач 2 бражки, де віддає свою теплоту зрілій бражці з бражного відділення. Потім зконденсований зневоднений етанол охолоджують в холодильнику 18 і направляють на зберігання [12].

Адсорбери 6, 7 та 8, 9 першої і другої стадії адсорбції, відповідно,

працюють в режимі сорбції-десорбції. Наприклад, після насичення адсорбента водою в адсорбері 6 першої стадії адсорбції, потік водно-спиртової пари бражного дистиляту направляють на адсорбер 7, де процес зневоднення проходить аналогічним чином. Перший адсорбер в цей час піддається регенерації. Цей процес проводять шляхом пропускання через адсорбер знизу вгору частини пари зневодненого етанолу, відібраної після другої стадії адсорбції (перед підігрівником бражки 2). Пара зневодненого етанолу витісняє воду із адсорбента і разом з нею виходить з верхньої частини адсорбера 6, який знаходиться в режимі регенерації. Водно-спиртова пара, що виходить з цього адсорбера, направляється в конденсатор 11. Конденсат водно-спиртової пари після регенерації адсорбента (регенерат), який має міцність нижче 70% об. подається у верхню частину бражної колони 1. Якщо в режимі сорбції адсорбер знаходиться під підвищеним тиском, то в режимі регенерації – під вакуумом.

Адсорбери 8 і 9 другої стадії адсорбції працюють по такому ж принципу. Для створення вакууму в адсорберах під час регенерації використовують вакуум-насоси 16 та 17. У спиртовловлювачах 13, 14, 15 остаточно конденсуються залишки спиртової пари.

5.3 Охорона праці на переробному підприємстві виробництва біоетанолу

Відповідальність за охорону праці несе головний інженер. Із кожним робітником, що задіяний в процесі переробки продукції був проведений первинний інструктаж, а також в встановлений час проводяться повторні інструктажі, про що свідчать журнали реєстрації. Головний інженер і інженер по охороні праці здійснює контроль по виконанню правил безпеки, проводять навчання по охороні праці, а також забезпечують робітників засобами індивідуального захисту.

На даній лінії встановлені раціональні режими праці і відпочинку. Дане виробництво пов'язане з видаленням великої кількості тепла, діоксиду вуглецю як шкідливих речовин. через це передбачена ізоляція ділянок виробництва одна

від одної.

Ділянка, де проводиться зберігання продукції має площу 140 м². Між обладнанням відстань – 0,7 м; між стінами і обладнанням – 1 м, що відповідає санітарним та будівельним нормам та правилам. Підлога рівна, забетонована, освітлення забезпечується за допомогою газорозрядних ламп високого і низького тиску, а також через світлові пройоми.

При роботі на даній ділянці виникають небезпечні, шкідливі фактори:

- обертіві і рухаючи частини виробничого обладнання;
- висока напруга в електричній сітці;
- підвищені рівні шумів;
- залишкова кількість теплоти;
- підвищена вологість.

Із урахуванням виявлених неблагоприємних факторів передбачено ряд заходів по охороні праці:

- всі робітники забезпечені засобами індивідуального захисту;
- встановлені блокуючі пристрої;
- небезпечні зони загороджуються шляхом монтажу спеціальних засобів;
- діє звукова і світлова сигналізація;
- вивішені знаки безпеки;
- вмонтована необхідна вентиляція.

Електрообладнання на ділянці працює від трьохфазної чотирьох провідної сітки, де напруга складає 220, 380 В. Для захисту людей від враження струмом виконанні ряд організаційних і технічних заходів:

- забезпечують захисне заземлення, занулення обладнання;
- до роботи допускаються тільки спеціально навчений персонал, що має медичну довідку;
- забезпечена надійна ізоляція струмонесучих проводів відповідно до вимог СНиП.

Для забезпечення безпечної роботи обладнання проводять періодично,

один раз в неділю, його повний зовнішній огляд; періодично, один раз в 5-7 днів, проводять очищення редукторів та відкритих передач, а також систематично проводять очищення всього обладнання (щита управління). З метою здійснення безпеки щит управління і мийна машина надійно з'єднані із загальною магістраллю заземлення. Для обслуговування регулюючих органів і пристроїв вмонтовані площадки і драбини, відповідно існуючим нормам і правилам.

Правильно вмонтована вентиляція забезпечує нормальні умови праці при процесі виготовлення означеного продукту. Ділянка, що досліджується відноситься до виробництва з явним надлишком тепла. Категорія робіт середньої важкості II б. Для боротьби з шумом працівники використовують засоби індивідуального захисту, а також в основному використовується звукоізоляція.

По пожежній і вибуховій безпеці відноситься до категорії В. По ступені вогнестійкості приміщення – 1 ступень. У випадку виникнення пожежі передбачені два евакуаційні виходи, вивішені знаки пожежної безпеки, плани евакуації, присутні вогнегасники.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

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

1. Удосконалено процес адсорбційного зневоднення етанолу морденітом та обґрунтовано механізм сорбції води в системі «газ - тверде тіло».

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

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

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

5. Визначено фізичні константи та кінетичні характеристики масопереносу в системі «водно-спиртова пара – морденіт»: коефіцієнти зовнішньої дифузії в залежності від температури, м²/с: $D_{80} = 7,99 \cdot 10^{-5}$; $D_{82} = 8,3040 \cdot 10^{-5}$; $D_{84} = 8,6040 \cdot 10^{-5}$; $D_{86} = 8,9240 \cdot 10^{-5}$; коефіцієнти масовіддачі при зовнішній дифузії, м/с: $N_{\text{зовн}} = 0,19$ (при $t = 80^\circ\text{C}$); $N_{\text{зовн}} = 0,20$ (при $t = 82^\circ\text{C}$); $N_{\text{зовн}} = 0,21$ (при $t = 84^\circ\text{C}$); $N_{\text{зовн}} = 0,22$ (при $t = 86^\circ\text{C}$).

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

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

8. Розроблена конструкція адсорбера для зневоднення бражного дистиляту.

9. Удосконалено апаратурно-технологічні схеми двохстадійного зневоднення бражного дистиляту для отримання паливного етанолу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Калетник Г. М. Розвиток ринку біопалив в Україні: Монографія. – К.: Аграрна наука, 2008. – 464 с.
2. ДСТУ 7166:2010 Біоетанол. Технічні умови.
3. Спиртова галузь України на шляху до інноваційного розвитку / А.І. Українець, Л.М. Хомічак, П.Л. Шиян, С.Т. Олійничук // Харчова і переробна промисловість. – 2007. – №12. – с. 16–19.
4. Гунько І.В. Оцінка екологічності нафтового палива та біопалива з використанням методології повного життєвого циклу / І.В. Гунько, С.А. Бурлака, А.П. Єленич // Вісник ХНУ №6 (267). – 2018 р. С. 246–249.
5. Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійничук С.Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: Монографія. – К.: Видавничий дім «Асканія», 2009. – 424 с.
6. Маринченко В.О., Домарецький В.А., Шиян П.Л. та ін. Технологія спирту / Під ред. проф. Маринченка В.О. – Вінниця: «Поділля - 2000», 2005. – 496 с.
7. Левтринская Ю.О. Микроволновые технологии интенсификации массообменных и тепловых процессов при переработке растительного сырья / Ю.О. Левтринская, Н.В. Ружицкая, Т.А. Резниченко, В.Н. Бандура // Наукові праці ОНАХТ. – 1 (80) 2017. – С. 67–73
8. Берник І.М. Інтенсифікація процесу екстрагування рослинної сировини з використанням ультразвукової кавітації / І.М. Берник // Всеукраїнський науково-технічний журнал «Техніка, енергетика, транспорт АПК» №2 (98) 2017. – С. 69–73.
9. Пришляк В.М. Вплив біопалива і його сумішей на ефективні показники роботи дизельного двигуна Д-240 / В.М. Пришляк, А.А. П'ясецький, С.А. Бурлака // Техніка, енергетика, транспорт АПК. – 2017. – № 2 (97). – С. 139 – 143.
10. Типовий технологічний регламент виробництва етанолу-сирцю. ТР

30219014.008-2005. – К., 2005. – 54 с.

11. Пат. КМ 111125 Україна. Обладнання для очищення рідкої неоднорідно сировини. Опубл. 25.10.2019.

12. Технологічний регламент на виробництво високооктанової кисневмісної добавки-сирцю ТР - 00032744-882-2003. – К., 2003.

13. Корнієнко В.В., Таран В.М.. Аналіз процесів та обладнання в лінії виробництва паливного етанолу // Матер. Міжнарод. наук.-практ. конф. «Новітні технології, обладнання, безпека та перспективи». – К.: 2010. – с. 70.

14. Котов Б.І., Калініченко Р.А., Курганський О.Д. «Тепло і масообмін при сушінні і охолодженні зернового матеріалу у щільному рухомому шарі» // Техніка, енергетика, транспорт АПК. – 2016. – №4(96). С.55–59.

15. Паламарчук І., Янович В., Купчук І. Експериментальна оцінка енергетичних параметрів віброторної дробарки крохмаловмісної сировини спиртової промисловості / Вібрації в техніці та технологіях. – 2015. – № 3 (79). – С. 133–136.

16. Янович В., Купчук І., Полевода Ю. Розробка методики масштабного переходу фізична модель – натуральний зразок при проектуванні віброторної дробарки спиртової промисловості / Збірник наукових праць ВНАУ. Серія: Технічні науки – 2015. – № 1(89). Т.2 – С. 164–167.

17. Okada T., Matsmura T. Predictability of transport equations for pervaporation on the basis of pore - flow mechanism // J. Membr. Sci. – 1992. – v. 70. – p. 193.

18. Волков В.В. Разделение жидкостей испарением через полимерные мембраны // Изв. АН Сер. Хим. – 1994. – №2. – с. 208–218.

19. Котов Б.І., Грищенко В.О., Кормановський С.І. Моделювання динамічних режимів тепловологісної обробки рослинних продуктів / Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. Серія: Технічні науки. Випуск: 2(85), 2014. зб. наукових праць

20. Дытнерский Ю.И., Быков И.Р. Испарение через мембрану как промышленный процесс разделения азеотропных водно-органических смесей //

Хим. пром. – 1995. – №8. – с. 439–445.

21. Купчук І.М. Обґрунтування режимних параметрів процесу подрібнення зернової крохмалевмісної сировини спиртової промисловості / Наукові праці ОНАХТ. Серія: Технічні науки – 2014. – № 46. – С. 231–235.

22. Дубинин М.М. Синтетические цеолиты // Изв. АН СССР. – Сер. хим., 1962. – с. 5–6.

24. Соколов В.А. и др. Молекулярные сита и их применение. – М.: Химия, 1964. – 156 с.

25. Barrer R.M. Molecular sieves, society of chemical industry // London. – 1968. – p. 39–40.

25. Flanigen E.M., Bennett J.M., Grose R.M. Silicate, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve // Nature. – 1987. – Vol. 27. – p. 512–526.

26. Wilson S.T., Lor B.M., Messina C.A. Aluminophosphate molecular sieves - a new class of microporous crystalline inorganic // J. Amer. Chem. Soc. – 1982. – Vol. 104. – №4 – p. 1146–1147.

27. Dubinin M.M., Gorlov V.A., Voloshchuk A.M. Inter-crystalline diffusion of xenon in zeolite CaA // In Proc. 5-th Intern. conf. on zeolites. – London - Heyden, 1980. – p. 468–476.

28. Хейфец Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. – М.: Химия, 1980. – 320 с.

29. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / Неймарк И.Е. – Киев: Наукова думка, 1982. – 216 с.

30. Ферсман А.Е. Материалы к исследованию цеолитов в России. Избранные труды, т. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 863 с.

31. Вернадский В.И., Курбатов С.М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. – Л.: ОНТИ СССР НКТП, 1937. – 378 с.

32. Вернадский В.И. Минералогия. – М.: Химия, 1912. – Вып. 11. – 615 с.

33. Соболев В.С. Введение в минералогия силикатов. – Львов: Из-во Львовск. гос. унив., 1949. – 331 с.

34. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – М.: Госгеолтехиздат, 1956. –

408 с.

35. Gottardi G., Meier W. The crystal Structure of dachiardite // Amer. Mineralogist, 1962. – Vol. 47. – P. 702 – 709.

36. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 176 с.

37. Овчаренко Ф.Д. та інші. Сорбційні властивості Закарпатського клиноптилоліту // ДАН УРСР, 1974. – серія Б, №11. – С. 1026–1030.

38. Воронков А.А., Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура власовита // Кристаллография. – 1961. – Т.6. – С.1–21.

39. Meier W.M. The crystal structure of mordenite // Z. Kristallografy. – 1961. – Vol. 115. – P. 1128 – 1130.

40. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. – М.: Наука, 1970. – 283 с.

41. Быков В.Г., Щербатюк Н.Е. Природные цеолиты. – М.: Наука, 1967. – 156 с.

42. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – 344 с.

43. Неймарк И.Е. Поры в твердых телах и их значение в технологических процессах. – М.: Знание, 1984. – 64 с.

44. Белицкий И.А., Габуда С.П. Новый взгляд на роль молекул воды в кристаллохимии цеолитов // Природные цеолиты. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С. 63–71.

45. Золотарев П.П., Дубинин М.М. Об уравнениях, описывающих внутреннюю диффузию в гранулах адсорбента // ДАН СССР, 1973. – Т. 210, №1. – С. 136 – 139.

46. Karder J., Bulow M., Struve P. Intercrystalline molecular transport in zeolites studied by uptake experiments and NMR pulsed field gradient techniques // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1978. – Vol. 74. – P. 1210–1214.

47. Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Поляков В.Е. Влияние обменных катионов на адсорбционные свойства и теплоту смачивания клиноптилолита

водой // Укр. хим. журнал. – 1981. – Т.47, №6. – С. 603–609.

48. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 223 с.

49. Meier W., M. Molecular sieves society of chemical industry. – London, №1 – P. 10–14.

50. Breck D.W. Molecular Sieves Zeolites // Advan. Chem. Ser. – Washington, 1971. – Vol. 101. – P. 1–13.

51. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с., ил.

52. Комаров В.С. Адсорбенты: получение, структура, свойства / В.С. Комаров, А.И. Ратько. – Минск: Беларус. наука, 2009. – 256 с.

53. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.

54. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты: Кристаллизация, структурно-химическое модифицирование и адсорбционные свойства. – М.: Химия, 1981. – 264 с.

55. Киселев А.В. Структура силикагелей и ее влияние на адсорбционные свойства / А.В. Киселев // Исследования в области хроматографии. – М.: Изд. АН СССР, 1952. – с. 71–97.

56. Coeling M.V. Studies on pore system. – Kolloid. Z., 1939. 87, p. 251–265.

57. Киселев А.В. Основные структурные типы адсорбентов и их влияние на адсорбционные свойства // А. В. Киселев // Журн. физ. химии. – 1949. – т. 23. Вып.4. – с. 452–460.

58. Быков В.Т. Исследование структуры пористых адсорбентов / Методы исследования структуры высокодисперсных пористых тел / В.Т. Быков – М.: Наука, 1958. – с. 133–144.

ДОДАТКИ