

# Розроблення комплексної ресурсозбережної та енергоавтономної технології виробництва біоетанолу замкнутого циклу

**Г.О. Кизюн**, кандидат технічних наук, заст. директора з наукової роботи, ДНУ «УкрНДІспиртбіопрод»

**О.С. Міщенко**, кандидат технічних наук, зав. відділом масообмінних технологій, ДНУ «УкрНДІспиртбіопрод»

**І.М. Журавський**, кандидат технічних наук, зав. сектором технології біоетанолу, ДНУ «УкрНДІспиртбіопрод»

**Н.М. Кизюн**, старший науковий співробітник, ДНУ «УкрНДІспиртбіопрод»

**К.В. Дремлюга**, старший науковий співробітник, ДНУ «УкрНДІспиртбіопрод»

**К.О. Каленська**, молодший науковий співробітник, ДНУ «УкрНДІспиртбіопрод»

**С.І. Олійник**, кандидат технічних наук, ДНУ «УкрНДІспиртбіопрод», НУХТ

Для виробництва біоетанолу методом азеотропної ректифікації з впровадженням прийомів рекуперації вторинного тепла та інших енерго- та ресурсозберігаючих технологічних рішень, розроблено комплексну ресурсозбережну та енергоавтономну технологію виробництва біоетанолу замкнутого циклу з відновлюваної цукровмісної сировини з раціональним використанням її складових та утилізації відходів з отриманням біогазу для забезпечення енергією власного виробництва.

Ключові слова: брагоректифікаційна установка, біоетанол, азеотропна ректифікація, рекуперація тепла, зневоднююча колона.

Для производства биоэтанола методом азеотропной ректификации с внедрением приемов рекуперации вторичного тепла и других энерго- и ресурсосберегающих технологических решений разработано комплексную ресурсосберегающую и энергоавтономную технологию производства биоэтанола замкнутого цикла из возобновляемого сахаросодержащего сырья с рациональным использованием ее составляющих и утилизации отходов с получением биогаза для обеспечения энергией собственного производства.

Ключевые слова: брагоректификационная установка, биоэтанол, азеотропная ректификация, рекуперация тепла, обезвоживающая колонна.

For the production of bio-ethanol by azeotropic rectification with the introduction of methods of secondary heat recovery and other energy-and resource-saving technology solutions was developed an integrated resource-saving and energy-autonomous technology to produce bio-ethanol in closed cycle of sugar-renewable raw materials on the rational use of its components and recycling of biogas to provide power for own production

Keywords: installation of rectification, bio-ethanol, azeotropic rectification, heat recuperation, column of dehydration.

Залежність України від імпорту енергоносіїв обумовлює необхідність створення енергозбережних технологій для підвищення ефективності виробництва біоетанолу, яка набула ще більшої актуальності в зв'язку з черговими підвищеннями цін на енергоносії.

Україна має досить розвинену спиртову промисловість і всі передумови для виробництва біоетанолу на спиртових заводах, які наразі не завантажені на повну потужність.

Аналітичний огляд сучасних ресурсо- та енергозбережних технологій виробництва етанолу з відновлюваної цукровмісної сировини (меяси)

показав, що енергетичні витрати на процес зневоднення водно-спиртових сумішей адсорбційним та мембранним методами близькі між собою і майже в три рази менші ніж зневоднення методом азеотропної ректифікації. Однак, якщо порівнювати загальні енергетичні витрати на процес отримання біоетанолу з бражки, то вони відрізняються не так суттєво, і в разі створення енергоефективної технології виробництва біоетанолу методом азеотропної ректифікації, вона може бути цілком конкурентоздатною порівняно з технологіями, що базуються на мембранному та адсорбційному зневодненні.

Встановлено, що досягнення енергоавтоном-

ності виробництва біоетанолу можливе за умови зменшення витрат теплоенергоресурсів до рівня 80000 МДж на 1000 дал, проти 134000 МДж на 1000 дал за умови застосування сучасних передових технологічних прийомів, які вибрані як базові. Це можливо за рахунок використання вторинних теплових потоків на технологічні цілі в умовах організації проведення технологічного процесу на різних стадіях за різного тиску.

Для виробництва біоетанолу методом азеотропної ректифікації основне масообмінне та теплообмінне обладнання є в наявності на спиртових заводах і необхідні тільки незначні кошти на придбання додаткового обладнання та на реконструкцію брагоректифікаційних установок для його виробництва. В разі ж здійснення реконструкції з впровадженням прийомів рекуперації вторинного тепла та інших енерго- та ресурсозберігаючих технологічних рішень, технологія виробництва біоетанолу методом азеотропної ректифікації стає цілком конкурентоздатною в порівнянні з застосуванням адсорбційних та мембранних методів його виробництва. В зв'язку з цим, розроблення і впровадження комплексної ресурсозбережної та енергоавтономної технології виробництва біоетанолу замкнутого циклу з відновлюваної цукровмісної сировини з раціональним використанням її складових та утилізації відходів з отриманням біогазу для забезпечення енергією власного виробництва, є важливою і актуальною. Широке ж впровадження розробленої в ДНУ УкрНДІспиртбіопрод технології виробництва біоетанолу дозволить завантажити підприємства спиртової промисловості, вирішити соціальні питання по створенню робочих місць та зменшити залежність України від імпортованого палива, а також поліпшити екологічний стан за рахунок зменшення викидів шкідливих речовин в навколишнє середовище при застосуванні в автомобільному транспорті сумішевого палива.

На підставі проведеного аналізу матеріальних і теплових потоків базової схеми виробництва біоетанолу з меляси методом азеотропної ректифікації, з врахуванням внесення необхідних змін в базову технологію, визначено теплові потоки-донори, перспективні для використання при створенні схем рекуперації тепла, а також технологічні потоки, які здатні сприймати рекупероване тепло.

До основних потоків-донорів відносяться: тепло конденсації водно-спиртової пари з брагорегенераційної колони (БРК); тепло охолодження барди, що виходить з брагорегенераційної колони і в подальшому надходить до біореактора та тепло конденсації водно-спиртової пари із зневоднюючої колони (ЗК).

До технологічних потоків-споживачів рекуперованого тепла слід віднести: мелясу в спиртосховищі, яка потребує розігрівання перед подачею на виробництво, особливо в холодну пору року; артезіанську воду, потрібну для приготування меляс-

ного суслу і яку необхідно нагрівати від 8-10 до 25 °С; дозрілу бражку, що надходить на перегонку, для нагрівання її від 28 до 90 °С; зневоднюючу колону, для обігрівання якої за базовою технологією необхідно подати понад 33000 МДж тепла.

Таким чином результати проведених досліджень підтвердили наявність передумов для створення енергозбережної технології виробництва біоетанолу з меляси з застосуванням азеотропного зневоднення, яка матиме суттєво менші питомі витрати теплової енергії, ніж наявна базова технологія.

З метою розроблення технологічної схеми енергозбережної брагоректифікаційної установки (БРУ) для виробництва біоетанолу проводились розрахунки її матеріальних і теплових потоків.

Визначення кількісної характеристики основних теплових потоків БРУ здійснювалось на основі матеріальних та теплових балансів колон установки. В розрахунках всі матеріальні і теплові потоки, для зручності, відносились до одного декалітра безводного алкоголю в бражці. Втрати тепла в навколишнє середовище прийнято рівними 5% від тепла, що вводиться з нагрівальною парою [1].

Параметри водяної та водно-спиртової пари визначались за допомогою даних [2, 3, 4] або розраховувались за допомогою розроблених нами на основі даних [5, 6] залежностей температури кипіння  $t$ , ізобарної теплоємності  $C_p$ , теплоти пароутворення  $r$  та математичної моделі фазової рівноваги суміші етанол-вода за різних тисків [7].

Тепловий баланс брагорегенераційної колони для випадку відкритого обігріву визначали за рівнянням:

$$B_p \cdot i'_{BR} + NH \cdot i'_{NH} + \Phi_{BRK} \cdot i'_{\Phi_{BRK}} + PV \cdot i'_{PV} + 0,95 P_{BRK} \cdot i'' = G_{BRK} \cdot i''_{GBRK} + C_{\Phi} \cdot i''_{C\Phi} + (B + P_{BRK}) \cdot i'_B$$

де  $B_p$ ,  $P_{BRK}$ ,  $\Phi_{BRK}$ ,  $G_{BRK}$ ,  $B$ ,  $NH$ ,  $C_{\Phi}$ ,  $PV$  - бражка, нагрівальна пара, флегма, пара спирту регенерованого, барда, нижній шар з декантатора, пара сивушної фракції, промивна вода кг;  $i'_{BR}$ ,  $i''$ ,  $i'_{NH}$ ,  $i'_{\Phi_{BRK}}$ ,  $i''_{GBRK}$ ,  $i'_B$ ,  $i'_{C\Phi}$ ,  $i'_{PV}$  - ентальпія бражки, нагрівальної пари, нижнього шару, флегми, пари спирту регенерованого, барди, сивушної фракції і промивної води кДж/кг; 0,95 - коефіцієнт, що враховує втрати тепла в навколишнє середовище.

Тепловий баланс брагорегенераційної колони для випадку закритого обігріву визначали за рівнянням

$$B_p \cdot i'_{BR} + NH \cdot i'_{NH} + \Phi_{BRK} \cdot i'_{\Phi_{BRK}} + PV \cdot i'_{PV} + 0,95 P_{BRK} \cdot i'' = G_{BRK} \cdot i''_{GBRK} + C_{\Phi} \cdot i''_{C\Phi} + B \cdot i'_B + K_{BRK} \cdot i'_K$$

де  $B_p$ ,  $P_{BRK}$ ,  $\Phi_{BRK}$ ,  $G_{BRK}$ ,  $B$ ,  $NH$ ,  $C_{\Phi}$ ,  $PV$ ,  $K_{BRK}$  - бражка, нагрівальна пара, флегма, пара спирту регенерованого, барда, нижній шар з декантатора, пара сивушної фракції, промивна вода, конденсат нагрівальної пари, кг;  $i'_{BR}$ ,  $i''$ ,  $i'_{NH}$ ,  $i'_{\Phi_{BRK}}$ ,  $i''_{GBRK}$ ,  $i'_B$ ,  $i'_K$ ,  $i'_{PV}$ ,  $i'_{C\Phi}$  - ентальпія бражки, нагрівальної пари, нижнього шару, флегми, пари спирту регенерованого, барди, конденсату пари, промивної води сивушної фракції, кДж/кг; 0,95 - коефіцієнт, що враховує втрати тепла в навколишнє середовище.

Тепловий баланс зневоднюючої колони визначається за рівнянням:

$$Q_{ДБРК} + Q_{Ц} + Q_{Ф3} + Q_{П3} = Q_{БЕ} + Q_{G3} + Q_{K3} \text{ або } D_{БРК} \cdot i'_{ФБРК} + Ц \cdot i'_{ц} + Ф_3 \cdot i'_{Ф3} + 0,95 \cdot П_3 \cdot i''_{БЕ} = B_E \cdot i'_{БЕ} + G_3 \cdot i'_{G3} + K_{БРК} \cdot i'$$

де:  $D_{БРК}$ ,  $Ц$ ,  $Ф_3$ ,  $G_3$ ,  $П_3$ ,  $БЕ$ ,  $K_{БРК}$  – кількість регенованого спирту, циклогексану, флегми, пари флегми, нагрівальної пари, біоетанолу, конденсату нагрівальної пари, кг;  $i'_{ФБРК}$ ,  $i'_{G3}$ ,  $i'_{Ф3}$ ,  $i'_{БЕ}$ ,  $i'_{ц}$ ,  $i''$ ,  $i'$  – ентальпія регенованого спирту, пари флегми з ЗК, біоетанолу, циклогексану, нагрівальної пари, конденсату нагрівальної пари, кДж/кг.

Для спрощення розрахунків в теплових балансах вважали, що промивна вода вузла виділення сивушного масла нагрівається вторинним теплом до температури 100 °С.

Після визначення кількісних характеристик основних теплових потоків БРУ, проводились дослідження впливу параметрів переробки бражки на фізико-хімічні властивості потрійних сумішей вода-етанол-циклогексан. Для цього проводились дослідження з визначення залежності температури кипіння потрійної суміші вода-етанол-циклогексан від складу і тиску та тривалості розшарування вказаної потрійної суміші від тиску та температури, які необхідні для визначення параметрів технологічного режиму установки для виробництва біоетанолу методом азеотропної ректифікації за умов максимального енерготехнологічного комбінування при інтенсифікації теплообмінних процесів в умовах роботи устаткування за різних тисків для різних концентрацій дистилатів БРК.

Для проведення досліджень з визначення залежності температури кипіння потрійної суміші вода-етанол-циклогексан від складу і тиску готувались три дослідні суміші нижчезазначеного складу, які наведено в таблиці 1.

В реактор лабораторної установки послідовно завантажувалась кожна із сумішей і нагрівалась до температури кипіння, після чого витримувалась протягом 10 хвилин за тиску 100 кПа. Після цього зазначали температуру рідини та пари. Процес повторювали тричі для кожної із сумішей.

Дослідження повторювались в діапазоні значень тиску від 100 до 40 кПа.

Після цього аналогічним чином досліджувались температури кипіння для двох інших модельних сумішей.

На основі експериментальних даних побудовано графіки залежності температури кипіння від тиску потрійної суміші вода-етанол-циклогексан різних складів – азеотропного, до азеотропного та після азеотропного, які наведено на рис. 1–3.

Отримані графіки показують, що при зменшенні тиску від 100 до 40 кПа температура кипіння потрійної суміші вода-етанол-циклогексан азеотропного складу зменшується від 62,5 до 41,7 °С. Температури кипіння двох інших трьохкомпонентних сумішей, відмінних від азеотропної, близькі до температури кипіння азеотропної суміші, і при зменшенні тиску від 100 до 40 кПа також зменшуються на 21...21,5 °С.

Дослідження залежності тривалості розшарування цих же потрійних сумішей від тиску та температури також проводились на лабораторній установці і виконувались в діапазоні значень температури від 20 °С до 50 °С та тисків від 50 до 100 кПа для всіх складів сумішей.

За усередненими результатами досліджень побудовано графіки залежностей тривалості розшарування від температури та тиску, які наведено на рис. 4–6.

Результати цих досліджень показали, що час розшарування для всіх досліджених складів сумішей суттєво залежить від температури суміші і зростає зі зниженням температури. Так, час розшарування, при зниженні температури від 50 до 30 °С для різних складів, збільшується в 2,0–4,0 рази. При цьому найбільший вплив температури суміші на час розшарування спостерігався для азеотропного складу. Для цього складу спостерігалось і найбільш повільне розшарування, тривалість якого за тиску 100 кПа і температури 30 °С становила близько 22 хвилин, а з ростом температури до 50 °С зменшувалась до 5 хвилин.

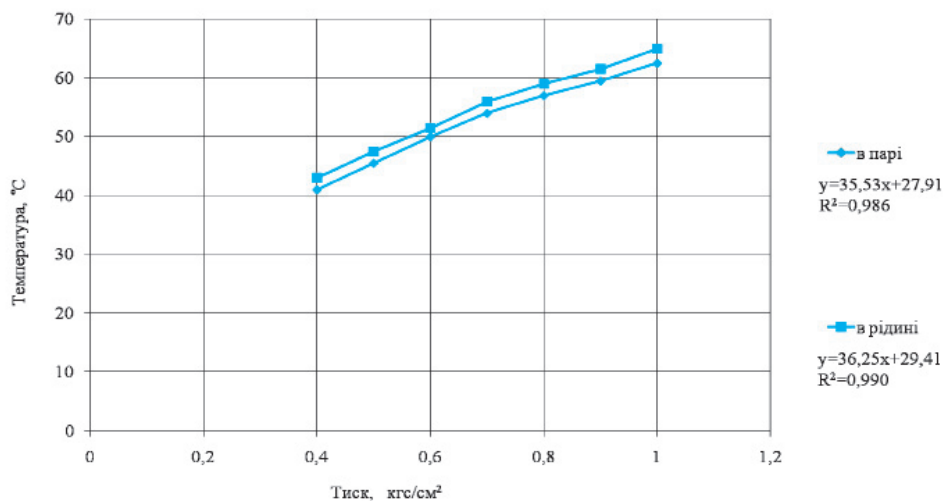
Грунтуючись на отриманих результатах та у зв'язку з тим, що у процесі азеотропного зневоднення, в декантаторах розділяється саме азеотропна суміш, дані про тривалість розшарування азеотропної суміші є найбільш необхідними при розрахунках параметрів декантаторів установок для азеотропного зневоднення.

Отримані залежності часу розшарування вказаної суміші від температури та тиску показують, що при зниженні тиску від 100 до 50 кПа час розшарування потрійної суміші вода-етанол-циклогексан азеотропного складу зменшується від 22 хвилин до 6 хвилин за температури 30 °С, а за температури суміші 50 °С, час її розшарування в тому ж діапазоні значень тиску, змінюється від 5 до 2 хвилин.

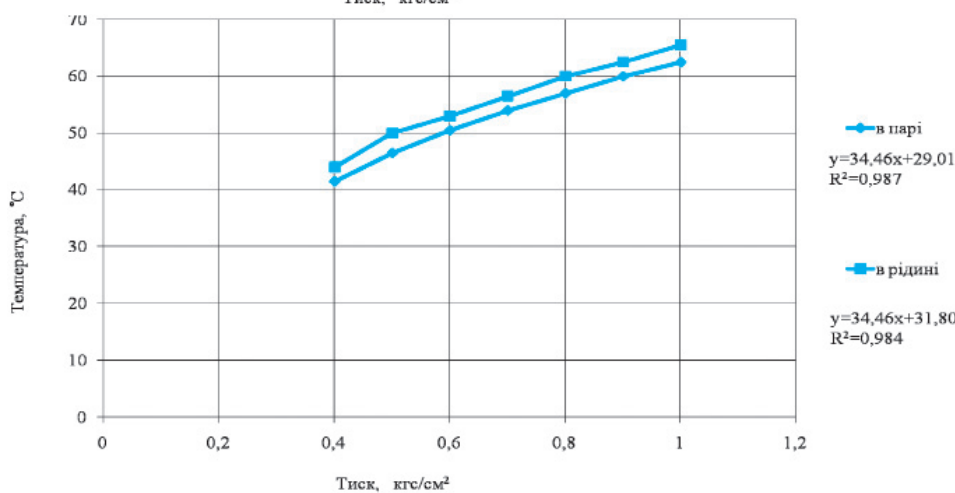
Отримані експериментальні дані свідчать про те, що при роботі зневоднюючої колони за тиску нижче атмосферного, ефективність роботи декантаторів суттєво збільшується, а час розшарування в них азеотропної суміші зменшується, що дає змогу, при розробці енергоефективних установок для азеотропного зневоднювання, застосовувати

Таблиця 1

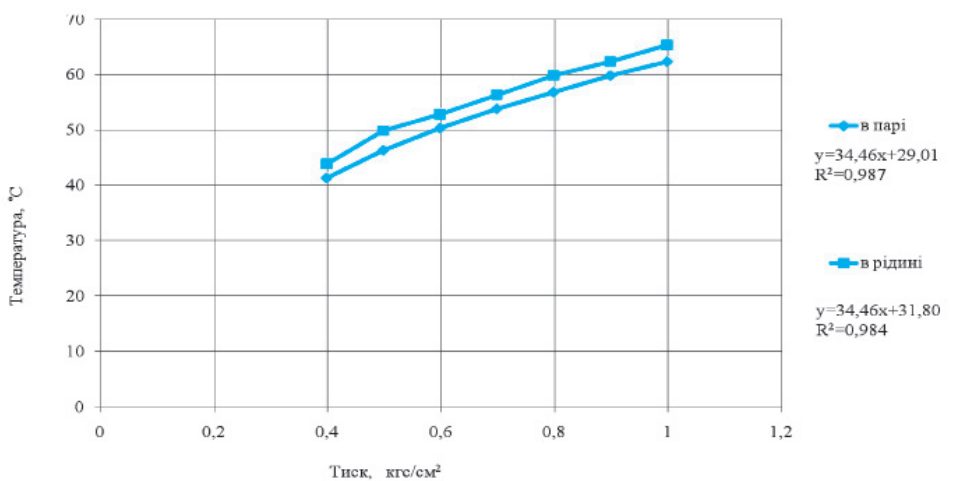
Склад суміші, % мас.	Циклогексан	Етанол	Вода
перша суміш	74	19	7
друга суміш	76	17	7
третья суміш	79	15	6



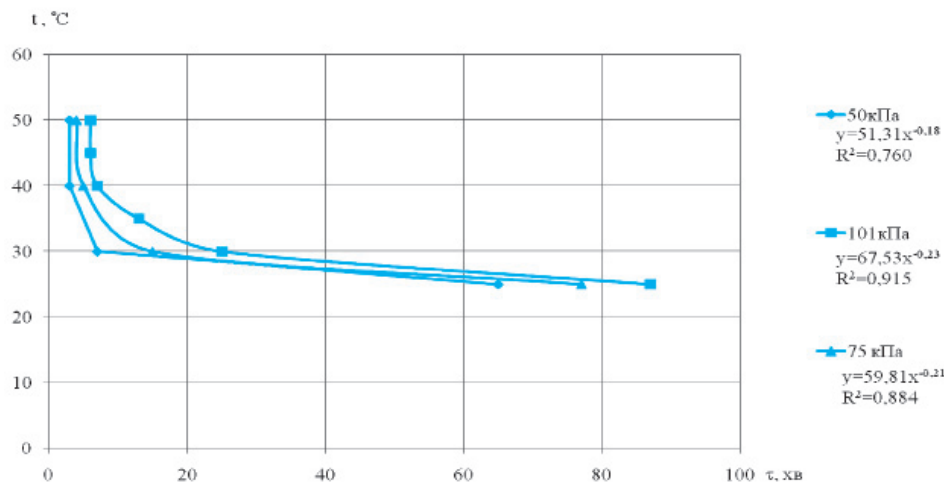
**Рис. 1.** Залежність температури кипіння потрійної суміші вода-етанол-циклогексан від складу та тиску (азеотропна суміш).



**Рис. 2.** Залежність температури кипіння потрійної суміші вода-етанол-циклогексан від складу та тиску (вміст циклогексану менше ніж в азеотропній суміші).



**Рис. 3.** Залежність температури кипіння потрійної суміші вода-етанол-циклогексан від складу та тиску (вміст циклогексану більший ніж в азеотропній суміші).



**Рис. 4.** Залежність тривалості розширування від тиску та температури для суміші: 76% циклогексану, 17% етанолу, 7% води

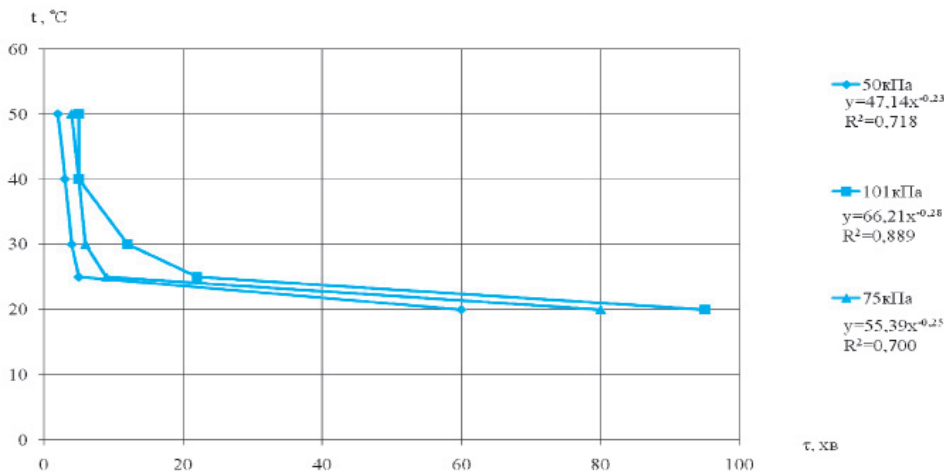


Рис. 5. Залежність тривалості розширування від тиску та температури для суміші: 74% циклогексану, 19% етанолу, 7% води

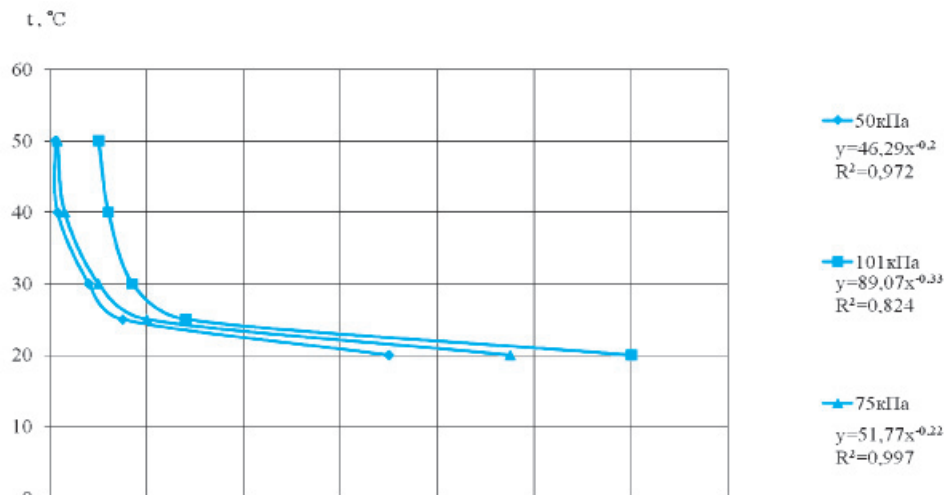


Рис. 6. Залежність тривалості розширування від тиску та температури для суміші: 79% циклогексану, 15% етанолу, 6% води

декантатори меншого об'єму, а значить і меншої металоємності. В разі ж реконструкції існуючих установок для азеотропного зневоднення за розробленою енергоефективною технологією отримані результати підтверджують можливість використання наявних декантаторів.

Результати досліджень будуть враховані при розробці технологічної схеми енергоефективної установки для виробництва біоетанолу з рекуперациєю тепла, а саме при розрахунках матеріальних і теплових потоків, а також для розрахунків устаткування для гравітаційного розділення флегми зневоднюючої колони.

Таким чином результати проведених досліджень підтвердили наявність передумов для розроблення принципової технологічної схеми БРУ та створення комплексної ресурсозбережної та енергоавтономної технології виробництва біоетанолу з меяси замкнутого циклу методом азеотропного зневоднення з раціональним використанням її складових та утилізації відходів з отриманням біогазу для забезпечення енергією власного виробництва, яка матиме суттєво менші питомі витрати теплової енергії в порівнянні з існуючою базовою технологією.

**Список використаних джерел**

1. Артюхов В.Г., Михненко Е.А. Энергосберегающие установки для получения этилового спирта // Тезисы докладов Все-

союзной научной конференции «Повышение эффективности совершенствования процессов и аппаратов химических производств». Ч.3 – Харьков, 1985. – С. 169-171.

2. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. – М.: Пищепромиздат. 1969. - 456 с.

3. Стабников В.Н., Ройтер И.М., Процюк Т.В. Этиловый спирт. –М.: Пищевая промышленность. - 1976. –272 с.

4. Ривкин С.Л., Александров А.А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. –М.: Энергия -1980. -424 с.

5. Михненко Е.А. Разработка способов рекуперативного использования тепла при ректификации этанольных растворов: Дис...канд. техн. наук: 05.18.07. – М.: 1987. - 180 с.

6. Рівняння паро-рідинної рівноваги для системи етиловий спирт-вода / Міхненко Є.О., Міщенко О.С., Кизюн Г.О., Ровний З.Б та ін. // Тези доповідей ІХ Міжнародної конференції «Удосконалення процесів та апаратів хімічних, харчових та нафтохімічних виробництв. Ч.5 Моделювання апаратів в умовах спільно протікаючих гідромеханічних, хімічних, теплових та масообмінних процесів». – Одеса. 1996. - 52 с.

7. Міщенко О.С. Розробка та впровадження енергозберігаючих технологій ректифікації етилового спирту. Дис... канд. техн. наук: 05.18.07. – К. -2000. - 235 с.

Рецензент: В.П. Ковальчук, к.т.н.