

# ХІМІЯ. ХІМІЧНА, БІОЛОГІЧНА ТА ХАРЧОВА ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 663.55

**М.Милик, канд. техн. наук**

*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

## **ВПЛИВ ПОДАЧІ ВОДИ В ЕПЮРАЦІЙНУ КОЛОНУ БРУ ПРЯМОЇ ДІЇ НА ВИДІЛЕННЯ ГОЛОВНИХ ДОМІШОК**

*На якість ректифікованого спирту значно впливають найбільш характерні головні домішки, що видаляються з нього в процесі епюрації, зокрема, акролеїн, кротоновий альдегід та діацетил. З метою їх виділення та концентрування розглянуто вплив води, подаваної на верхню тарілку епюраційної колони.*

У літературі [1...4] подані дані впливу гідроселекції на процес епюрації в установках непрямої дії, але для установок прямої дії такі дослідження не проводилися. Тому попередні теоретичні розрахунки процесу гідроселекції в умовах роботи епюраційної колони БРУ прямої дії з метою поліпшення якості ректифікованого спирту. Розрахунку підлягали найбільш характерні домішки, що визначають якість епюрації: акролеїн, кротоновий альдегід та діацетил.

Вважається, що на такий показник, як окислення значно впливають ненасичені сполуки (акролеїн, кротоновий альдегід, діацетил та ін.), характерних переважно для м'ясного спирту.

Акролеїн дуже леткий і, на перший погляд, повинен легко видалятися з епюраційної колони. Але практично він поширюється на висоту всієї колони, оскільки на практиці ректифікації він легко полімеризується. Сполуки, що при цьому утворюються, мають коефіцієнти ректифікації, наближені до одиниці. Тому звичайною ректифікацією звільнити спирт від акролеїну практично важко.

Кротоновий альдегід ще більш леткий порівняно з акролеїном при концентрації спирту до 70 об.%, а при більшій концентрації його леткість приблизно дорівнює етиловому спиртові. Таким чином, його можна вилучити як головний домішок в епюраційній колоні, особливо при епюрації сумішей міцністю до 30 об.%. Якщо він і потрапить до спиртової колони, то легко переходить в зону відбору пастеризованого спирту.

Діацетил - жовто-зелена легколетка рідина, дає реакцію з фуксинсірчастим реактивом, тобто визначається разом з альдегідами. Він дуже леткий при низьких міцностях (до 5 об.%) і при міцностях понад 70 об.%. У епюраційній колоні він поводить себе в основному як головний домішок. При переході до спиртової колони він легко сягає зони відбору спирту.

Слід зауважити, що акролеїн і кротоновий альдегід - найбільш небезпечні домішки і до того важко виводяться шляхом звичайної ректифікації. І разом з тим вони в основному впливають на окислення спирту. Так, при наявності акролеїну в спирті до 0,0005 об.% він не витримує проби на окислення.

Альдегіди, що є у бражці, в основному утворюються в процесі бродіння, але певна їх кількість заноситься з сировиною (особливо неякісною). Деякі альдегіди утворюються в процесі ректифікації під впливом температури.

У бражці є основний з групи альдегідів - оцтовий альдегід. Він практично повністю вилучається в епюраційній колоні.

Крім вказаних вище альдегідів, у бражці є значна кількість складних ефірів. Ефіри, що належать до головних домішок, легко відганяються в епораційній колоні, а ефіри, що належать до проміжних та хвостових домішок, вилучаються з бардою чи сивушним маслом.

З метою виділення та концентрування домішок ми розглядаємо вплив води, що подається на верхню тарілку епораційної колони. У даному випадку для побудови робочих ліній відгінної частини колони (рис.1) при відкритому нагріванні справедливе рівняння [1]:

$$y' = \frac{L'}{G'}x' - \frac{L'}{G'}x_0 = \frac{L'}{G'}(x' - x_0) \quad (1)$$

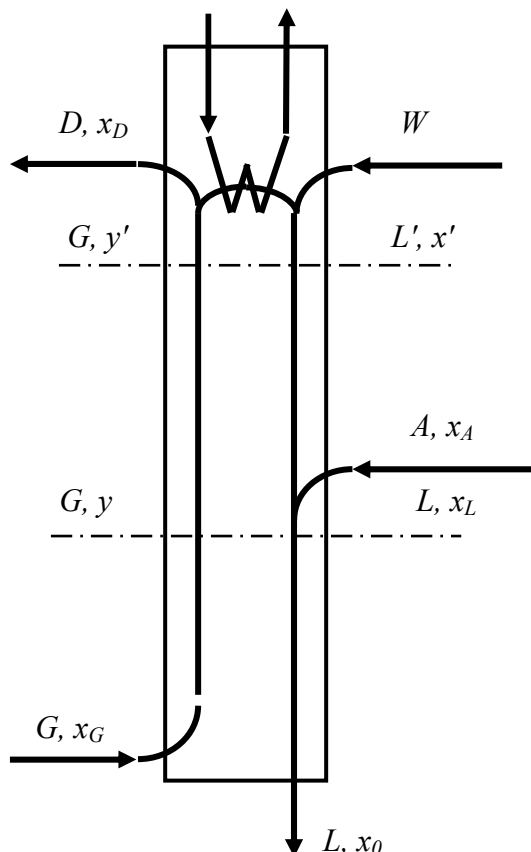


Рис.1. Схема потоків в епораційній колоні при гідроселекції

Для концентраційної частини рівняння робочої лінії можна отримати на основі балансу спирту:

$$Gy_1 = L'x_1 + Dx_D, \quad (2)$$

звідси:

$$y_1 = \frac{L'}{G}x_1 + \frac{D}{G}x_D, \quad (3)$$

де  $G$  - кількість спирто-водної пари, що надходить з бражної колони для нагрівання епораційної, кг;

$x_D$  - концентрація спирту в дистилляті, мол.%;

$D$  - кількість дистилляту, що вилучається з колони, моль.

Величина рідинного потоку:

$$L' = G - D + W, \quad (4)$$

де  $W$  - потік води, що надходить до колони.

Для аналізу розподілу концентрацій спирту на тарілках епіюраційної колони при її поданні на верхню тарілку вважається, що колона працює без вилучення дистилату, тобто  $D=0$ . У такому разі (3) виглядатиме:

$$y_1 = \frac{L'}{G} x_1, \quad (5)$$

Кутовий коефіцієнт  $\frac{L'}{G}$  може змінюватися від 1 до  $\infty$ , що відповідає зміні подання води від 0 до  $\infty$ .

Звичайно, найбільша концентрація спирту на верхній тарілці буде при відсутності подання на неї води. Із збільшенням подання води на верхніх тарілках концентрація спирту зменшується, а при нескінченному збільшенні її витрат настане абсолютне виснаження через адсорбцію пари спирту флегмою. Так, регулюючи витрати води, можна підібрати оптимальні умови для вилучення домішок спирту, що віділилися в нижній частині епіюраційної колони, через її верхню частину. Граничною нормою витрат води вважається така, при якій міцність на верхній тарілці не падає нижче від міцності на тарілці живлення. Далше розчинення недоцільне, оскільки як зникнуть зони концентрування проміжних домішок, а також значне розчинення водою епіюрованої бражки призведе до підвищених витрат пари та зниження продуктивності бражної та епіюраційної колон.

Для теоретичного аналізу впливу гідроселекції на виділення із спирту таких домішок як акролеїн, кротоновий альдегід та діацетил вважається:

- до епіюраційної колони надходить бражка міцністю  $x_A = 8$  об. % = 6,4 мас. % = 2,6 мол. %;

- питомі витрати  $G_1$  нормальної пари на епіюрацію бражки змінні від 0,8 до 1,2 кГ на 1 кГ безводного спирту, що надходить до колони;

- міцність спирто-водяної пари  $x_G$ , що надходить з бражної колони в епіюраційну,

змінна від 30 до 70 об. %;

- для спрощення розрахунку вважається, що колона працює без відбору дистилату, тобто  $D = 0$ .

Величина рідинного потоку для повної епіюраційної колони на випадок подання води на верхню тарілку:

$$L = A + G + W, \quad (6)$$

де  $A$  - маса продукту (бражки), що надходить до колони, кГ;

$G$  - кількість спирто-водяної пари, що надходить з бражної колони на нагрівання епіюраційної, кГ.

Кількість спирто-водяної пари, що надходить з бражної колони на нагрівання епіюраційної, на 100 кГ бражки:

$$G = \frac{G_1}{r_{cm}} x_A r_d, \quad (7)$$

де  $G_1$  - питомі витрати пари на нагрівання епіюраційної колони;

$G_1 = 0,8 - 1,2$  кГ/кГ спирту;

$r_g$  - теплота випаровування нормальної водяної пари;

$r_g = 539$  ккал/кГ;

$r_{cm}$  - теплота випаровування спирто-водяної пари при вказаній міцності, ккал/кг;

$r_{cm}$  визначається за формулою:

$$r_{cm} = \frac{r_c C}{100} + \frac{r_b B}{100}, \quad (8)$$

де  $r_c, r_b$  - теплота випаровування спирту та води при вказаній міцності;

$C, B$  - мас % спирту і води в суміші.

З балансу колони за спиртом визначається міцність епюрованої бражки,  $x_1$ :

$$A \frac{x_A}{100} + G \frac{x_G}{100} = L \frac{x_1}{100}, \quad (9)$$

де  $x_G$  - міцність спирто-водяної пари, що надходить з бражної колони на нагрівання епюраційної, мол.%.

$$x_1 = \frac{Ax_A + Gx_G}{L} \quad \text{мол.}\% \quad (10)$$

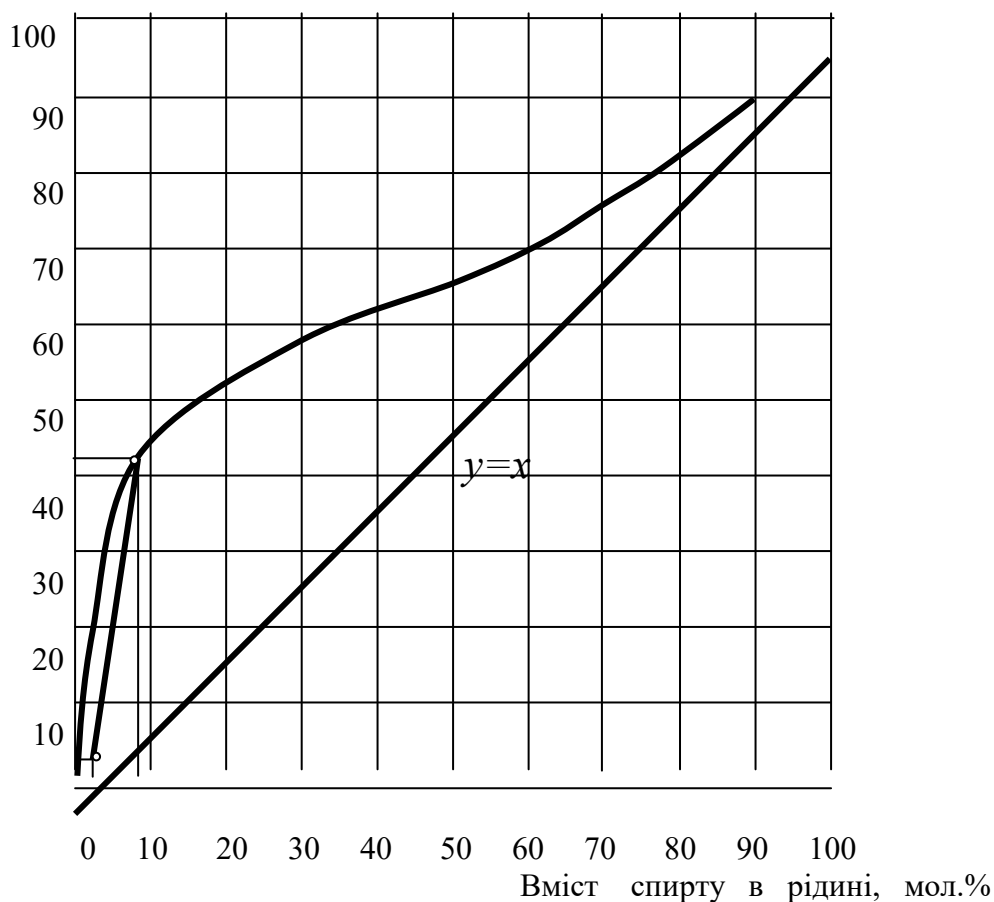


Рис.2. До визначення положення робочих ліній епюраційної колони

Робоча концентрація легколеткого компоненту в парі, що виходить з верхньої тарілки відгінної частини колони, визначається за формулою:

$$\frac{L}{G} = \frac{y_1 - y_A}{x_1 - x_A}, \quad (11)$$

звідки

$$y_1 = \frac{L}{G}(x_1 - x_A) + y_A, \quad (12)$$

$$y_A = x_A = 2,6 \text{ мол.}\%$$

За отриманими значеннями  $x_1, y_1, x_A$  і  $y_A$  побудовані робочі лінії відгінної частини колони і визначено концентрацію спирту на тарілці живлення (рис.2).

За отриманими значеннями  $X_{жив.}$  визначаються коефіцієнти випаровування домішок  $K$  [5,6,7] (рис.3).

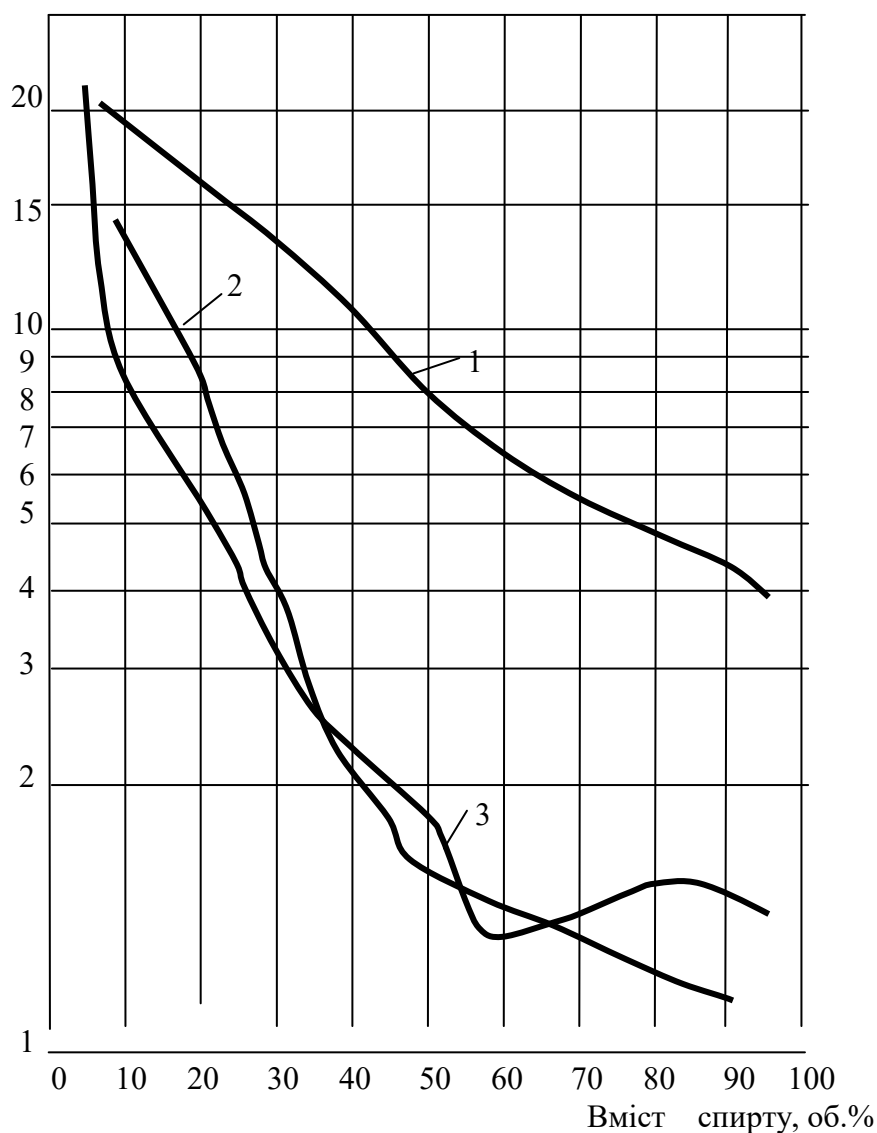


Рис.3. Коефіцієнти випаровування домішок:  
 1 - акролеїн (за І.П.Венскявічюсом); 2 - кротоновий альдегід (за І.П.Венскявічюсом);  
 3 - діацетил (за В.П.Грязновим)

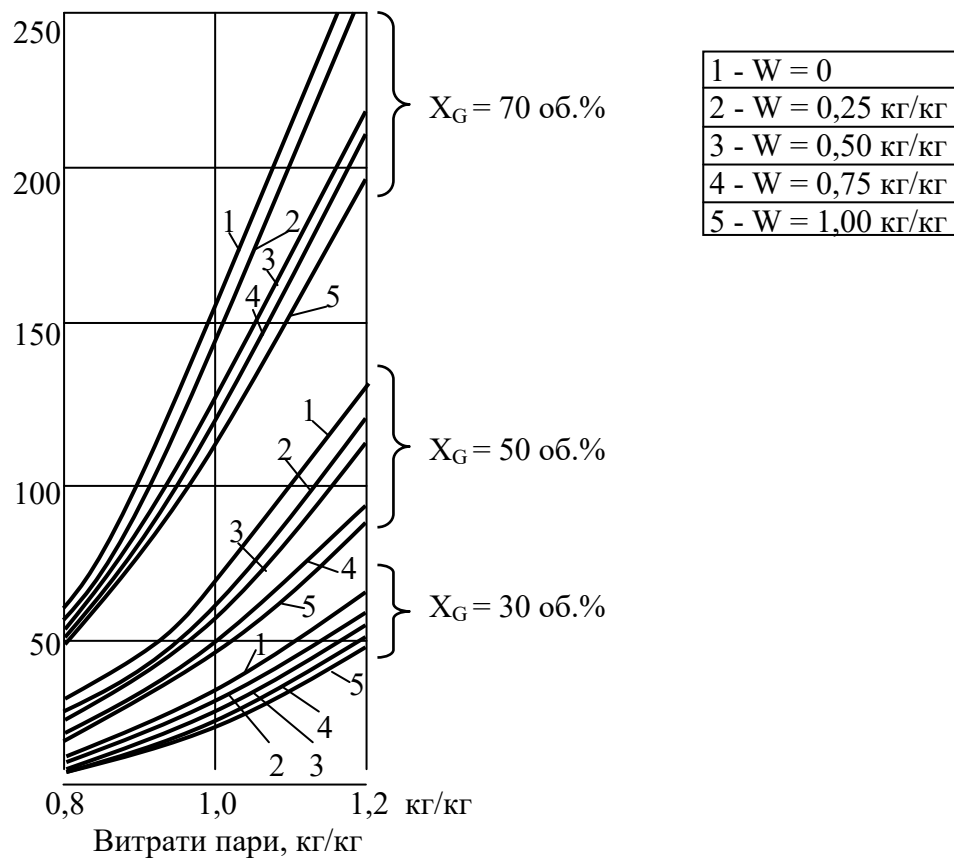
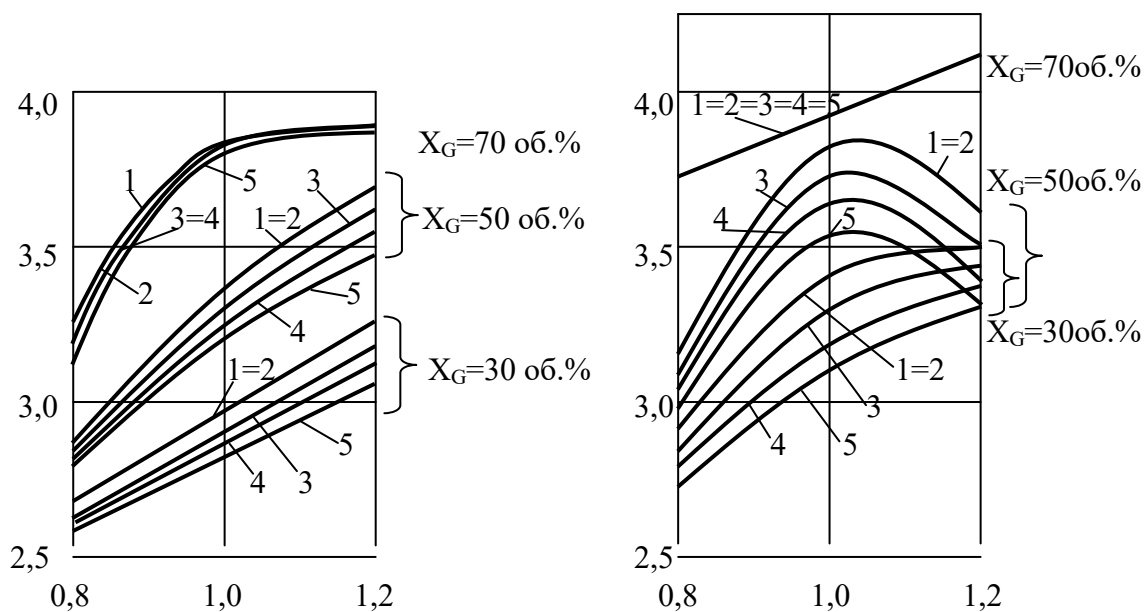


Рис.4. Графік  $\alpha_n/\alpha_0 = f(G, X_G, W)$  для акролеїну



Витрати пари, кг/кг

Витрати пари, кг/кг

Рис.5. Графік  $\alpha_n/\alpha_0 = f(G, X_G, W)$   
для кротонового альдегіду

Рис.6. Графік  $\alpha_n/\alpha_0 = f(G, X_G, W)$   
для діацетілу.

Ефективність роботи відгінної частини колони визначається за рівнем видалення домішок за її висотою за формулою Сореля-Харіна-Циганкова [5]:

$$\frac{\alpha_n}{\alpha_0} = \left(\frac{KG}{L}\right)^n + \left(1 - \frac{G}{L}\right) \frac{\left(\frac{KG}{L}\right)^n - 1}{\frac{KG}{L} - 1}, \quad (13)$$

де  $\alpha_n$  і  $\alpha_0$  - відповідно концентрація домішка в спирті, що надходить до колони, та в очищеному, %;

$n$  - число теоретичних тарілок у відгінній частині колони.

У розрахунках прийнято  $n = 8$

Рівень вилучення домішок можна визначити й графічно, знаючи відношення  $\frac{KG}{L}$  і число тарілок  $n$  за номограмою [5], тобто:

$$\frac{\alpha_n}{\alpha_0} = f\left(\frac{KG}{L}, n\right). \quad (14)$$

На основі розрахунків побудовані графіки (рис.4, 5 і 6).

№№ проб	Витрата води	Витрата пари	Міцність бражки	Концентрація спирту на верхній тарілці епорац. колони	Міцність головної фракції	Температура на верхній тарілці епорац. колони	Вироблено спирту	Міцність спирту	Вміст альдегідів	Вміст ефірів	Вміст сивушного масла	Вміст ненасичених сполук	Проба на окислення
	кг/кг	кг/кг	об. %	об. %	об. %	С	дал год	об. %	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	хв.
1.	0	0,8	5,6	94	94	74	41,2	96,3	2	27,2	менше 3	1,2	16
2.	0,25	0,8	5,6	85	92,5	76	41,0	96,3	менше 2	20,1	- " -	1,1	17
3.	0,5	0,8	5,6	74	91,5	78	40,0	96,2	- " -	18,3	- " -	1,1	18
4.	0,75	0,8	5,6	63	90	80	40,5	96,3	- " -	18,3	- " -	1,0	20
5.	1,0	0,8	5,6	52	88	81	41,0	96,3	- " -	18,3	- " -	1,1	18

З метою порівняння розрахункових даних з експериментальними кубова частина розгінної колони для концентрування головної фракції з'єднана трубопроводом з верхньою тарілкою концентраційної частини епюраційної колони [8]. Це зумовлює використання спирто-водяної суміші з кубової частини розгінної колони для інтенсифікації процесу епюрації та поліпшення ректифікованого спирту.

Проведено серію дослідів при різному поданні води на верхню тарілку епюраційної колони. Вплив акролеїну, кротонового альдегіду та діацетилу на якість ректифікованого спирту визначався не прямо, а визначалася загальна кількість альдегідів у готовій продукції та час на окислення за стандартною методикою.

Як видно з графіків, отриманих з розрахунків, а також з експериментальних даних (табл.1), подання води на верхню тарілку епюраційної колони не дуже впливає на вилучення вказаних домішок при виробництві спирту на брагоректифікаційних установках прямої дії, де бражка з низьким вмістом спирту (до 8об.%) подається на тарілку живлення епюраційної колони.

Такий метод більше підходить для установок непрямої дії, в яких на тарілку живлення епюраційної колони подається бражний дистилят міцністю 30-60 об.%, розчинення якого лютерною водою і промивною рідиною з маслопромивача підвищує якість спирту.

*The most characteristics sedimentary admixtures have an influence on the rectified spirit quality. In the process epuration such characteristic admixtures are exuded: acrolein, crotonaldehyde and diacetyl. With the purpose of the admixtures exuding and their concentration the influence of water feeding on the upper plate of the epurational column is investigated.*

### Література

1. Цыганков П.С.. Брагоректификационные установки // Пищевая промышленность. -М., 1970. - 350 с.
2. Патент французький №1118406.
3. Цыганков П.С. Рекомендации по совершенствованию конструкций и режимов работы брагоректификационных установок с целью повышения качества вырабатываемого ректификационного спирта : Пути повышения качества спирта. - Одесса, 1973.- 130 с.
4. Патент австралійський №162194/70455.
4. Пыхов В.Г. Спиртовая, ферментная, ликёро-водочная, пиво-безалкогольная и ацетилобутиловая промышленность в 1964-1965 годах // Ферментная и спиртовая промышленность.– 1964. - №2.-С.4-7.
5. Грязнов В.П. Усовершенствование брагоректификационного аппарата // Спиртовая промышленность. - 1958. - №7.- С.14.
6. Венскявичюс И.П., Бернатонис И.В., Бернатонис Б.В. Определение коэффициентов рек-тификации акролеина, уксусного и кротонового альдегидов // Пищевая промышленность. -1962. - №4.-С.15-17.
7. Цыганков П.С., Мылык М.П. Установка непрерывного действия для получения ректификованного спирта из эфирно-альдегидной фракции. А.С. СССР № 437806.

Одержано 22.12.1999 р.