

**УДК 66.021.3**

*Д.О. ЛАЗНЕНКО*, канд.техн.наук., СумДУ, м.Суми,  
*С.В. СИДОРЕНКО*, здоб., СумДУ, м.Суми

**ТЕХНІЧНЕ РІШЕННЯ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДУ ВИРОБНИЦТВА  
АЦЕТАТУ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ З ВИКОРИСТАННЯМ  
ВІДЦЕНТРОВОГО МАСООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ.**

Показан способ утилизации смеси уксусная кислота-вода в производстве ацетата этиленгликоля концентрированием ее в ректификационной установке. Установка построена на базе центробежных массообменных аппаратов. Применение такой схемы позволяет получить целевой продукт заданного качества при непрерывной загрузке оборудования на относительно небольших мощностях. В процессе работы получены данные по рекомендуемым режимным параметрам работы.

The way of recycling of a mix acetic acid – water in ethylene glycol acetate manufacture by its concentration in rectification installation is shown. Installation is constructed on the basis of centrifugal mass-transfer devices. Application of such scheme allows to receive a target product of the set quality at continuous loading of the equipment on rather small capacities. In the course of work the data on recommended regime parameters of work is obtained

Проблема екологічного стану нашої держави гостро стоїть останні роки. Однією з основних проблем є утворення та накопичення відходів.

Щорічно на Україні в період з 2000 до 2007 роки за оцінками Ради вивчення продуктивних сил НАН України обсяг утворення відходів складав 650–750 млн. т. Загальний обсяг вже накопичених відходів в державі на цей час оцінено в 35 млрд. т. [1].

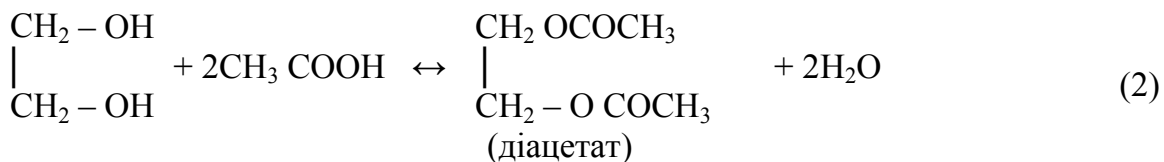
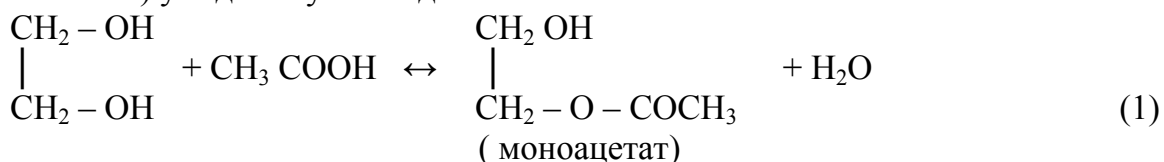
В сфері поводження з промисловими відходами існує багато проблем, що потребують вирішення. В тому числі це застарілі технології виробництв, недостатня повнота використання сировини і матеріалів, низька ефективність обладнання, відсутність утилізації побічних продуктів та відходів в містах їх утворення. Суттєвою проблемою також є втрата ресурсної сировини з виробничими відходами.

Постійне зростання енергетичних та матеріальних ресурсів робить все більш актуальною задачу створення та впровадження методів для переробки і утилізації відходів виробництв з невисокими капітальними та експлуатаційними витратами і необхідними показниками ефективності.

Ацетат етиленгліколю (АЦЕГ) є продуктом хімічної промисловості, використовується в ливарному виробництві при виготовленні формувальних та стрижневих сумішей в якості затверджувача (при змішуванні з рідким склом). АЦЕГ фактично є сумішшю моноацетату та діацетату етиленгліколю, а також домішок пропіонату етиленгліколю, органічних кислот та води і в залежності від співвідношення ефірів в кінцевій суміші випускається декількох марок.

Технологічний процес отримання затверджувача оснований на реакції етерифікації етиленгліколю і оцтової кислоти з одночасним виведенням реакційної води із системи. Синтез проводиться в надлишку оцтової кислоти до трикратного, при атмосферному тиску і під вакуумом і температурі 105-135<sup>0</sup>С за реакціями:

Цільовим продуктом етерифікації є суміш складних ефірів (моно- та діацетату етиленгліколю) у заданому співвідношенні.



Ацетати етиленгліколя представляють собою маслянисту речовину з низькою летючістю. Реакція етерифікації являється зворотною і має тепловий ефект близький до нуля.

Для зміщення рівноваги в бік утворення продуктів реакції, реакційну воду необхідно виводити із зони реакції. В процесі синтезу реакційна вода і надлишок оцтової кислоти відводяться із реактора в холодильник, а потім в збірник, зі збірника самопливом зливається в ємність. Суміш, води та оцтової кислоти, що накопичується в ємності, має концентрацію 30-35% (мас.) і фактично є відходом виробництва. Оцтова кислота при цьому є сировиною для отримання АЦЕГ, необхідна концентрація для можливості використання в процесі складає від 70 до 99%.

Потужність виробництва, на якому впроваджується дане технічне рішення, складає близько 300 т/рік по кінцевому продукту, при цьому кількість відходу складає близько 250 т/рік.

Таким чином постає задача сконцентрувати кислоту для можливості її застосування в виробничому циклі, одночасно вирішується проблема утилізації відходу та повернення в виробництво ресурсного компоненту. Концентрування кислоти доцільно здійснювати ректифікацією суміші оцтова кислота-вода.

Використання ректифікаційної колони встановленої на виробництві є енергетично дуже затратним внаслідок зниження потужності виробництва. Невеликі обсяги речовини не дозволяють безперервно завантажувати ректифікаційне обладнання. Відхід накопичували і при достатній кількості запускали колону на певний час, потім зупиняли. Але така схема роботи веде до перевитрат енергоресурсів і несе ряд організаційно-технологічних незручностей у виробництві, тому від неї на підприємстві відмовилися. Вказаний відхід відправляли на нейтралізацію і далі нейтралізовані стоки на скид.

Нами запропоноване технічне рішення концентрування суміші оцтова кислота-вода шляхом ректифікації з використанням відцентрового масообмінного обладнання.

Для ректифікації відходу виробництва АЦЕГ було розроблено та встановлено установку з двох послідовно з'єднаних протиточних відцентрових масообмінних апаратів (ВМА). Така установка замінює повну ректифікаційну колону, апарати виконують функцію відгінної та концентраційної її частини.

ВМА являє собою клас масообмінного обладнання, в якому реалізований принцип контакту взаємодіючих фаз в полі відцентрових сил. Обрана нами конструкція забезпечує протиточний контакт фаз. Принципова схема апарату наведена на рис.1. Контактний пристрій ВМА [2] виконаний з вісесиметрично розташованих кільцевих контактних елементів, зібраних в пакет, що встановлюється в середині ротору ВМА.

Кільцеві елементи виготовлені зі стрічки дрібночарункової металевої сітки і розташовані на певній відстані один від одного. Така конструкція контактної пристрої забезпечує багатократне утворення та руйнування дисперсного потоку рідини в об'ємі ротору при протиточному контакті з газовою фазою, що забезпечує високу ефективність проведення процесу масообміну в апараті. В промислових умовах було досліджено залежність ефективності ВМА від режимних та технологічних параметрів.

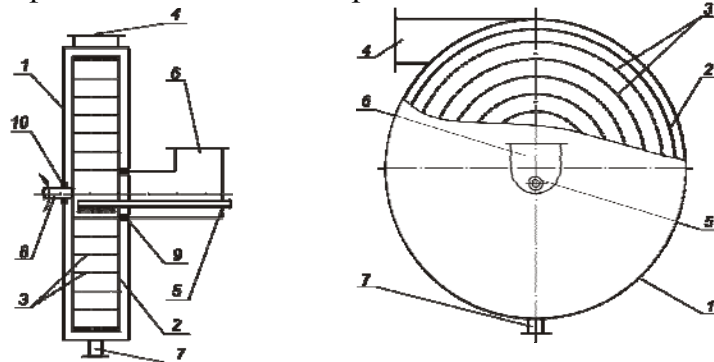


Рис.1. Схема протиточного ВМА: 1 – корпус; 2 – ротор; 3 – контактний пристрій; 4, 5 – патрубки для подачі газу та рідини відповідно; 6, 7 – патрубки для виведення газу та рідини відповідно; 8 – вал; 9,10 – уцільнення.

Схема розгінної установки, побудованої на базі двох ВМА, наведена на рис.2. Установка працює наступним чином. Вихідна суміш надходить на зрошення відгінного апарату. З кубу-випарника в цей же апарата надходить концентрована кислота. Після взаємодії в контактному пристрої, парова фаза поступає в концентраційну частину установки (другий ВМА), на зрошення якого подається низько киплячий компонент (вода з залишками оцтової кислоти). Після конденсації парів в дефлегматорі частина конденсату відводиться з системи, а інша повертається в процес як флегма. Концентрована оцтова кислота відводиться з низу відгінного ВМА, вона розділяється на два потоки, один з яких направляєється в куб-випарник, інший як цільовий продукт попадає в збірник і повертається в технологічний процес.

Апарати в складі запропонованої схеми мають такі параметри:

- відгінний ВМА: внутрішній діаметр ротору 80 мм, зовнішній діаметр 520 мм, ширина ротору 50 мм, число теоретичних тарілок  $N_{m.m.} \approx 10$ ;
- концентраційний ВМА: внутрішній діаметр ротору 80 мм, зовнішній діаметр 400 мм, ширина ротору 50 мм, число теоретичних тарілок  $N_{m.m.} \approx 7$ .

Контактний пристрій конструктивно складається з вісесиметричних кільцевих елементів, виготовлених з металевої сітки 1,2x0,32 і встановлених на відстані 5 мм один від одного. Апарати працюють від одного електродвигуна потужністю 0,7 кВт з частотою обертання 1500 об/хв.

Вихідна суміш подавалася на концентрування в кількості 30 кг/год з концентрацією кислоти  $35 \pm 2\%$  (мас.).

Для можливості застосування в технологічному процесі виробництва АЦЕГ, отримана після утилізації відходу оцтова кислота повинна мати концентрацію 70-99%.

При роботі установки проводилися дослідження режимів процесу для визначення оптимальних його параметрів. Важливими параметрами ректифікаційного процесу є флегмове число (R), парове число (Π) та співвідношення L/G. Сьогодні напрацьовані рекомендації для їх визначення в різних типах ректифікаційних колон, але для запропонованої схеми з відцентрових апаратів це потребує окремого дослідження. З метою визначення рекомендованих параметрів роботи даної ректифікаційної установки

визначався їх вплив на якісні та кількісні показники процесу, а також на його енерговитрати.

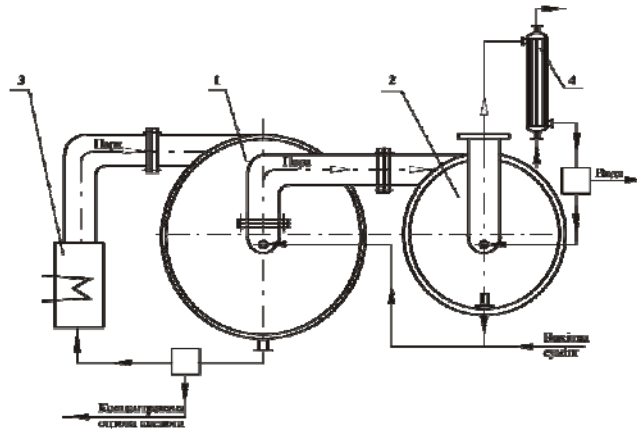


Рис.2. Схема установки для концентрування оцтової кислоти в виробництві АЦЕГ: 1 – відгінний ВМА, 2 – концентраційний ВМА, 3 – куб-випарник, 4 – дефлегматор; зафарбовані стрілки показують напрямок руху рідини, порожні – пари.

З метою отримання рекомендованих величин флегмового та парового числа і відповідно відношення  $L/G$ , експериментально досліджували їх вплив на характеристики отримуваних продуктів перегонки. В першій серії експериментів змінювали величину флегмового числа при незмінній витраті пари (потужності випарного кубу). В другій серії залишали незмінним подачу флегми і змінювали потужність випарного кубу. В обох серіях досліджень контролювали концентрації та кількість продуктів ректифікації.

Отримані результати узагальнені у вигляді графічних залежностей. На рис. 3-6 наведені залежності кількісних та якісних показників процесу від флегмового числа (перша серія експериментів).

Збільшення флегмового числа призводить до підвищення якості розділення внаслідок збільшення рушійної сили процесу, спостерігається зростання концентрації кислоти в кубовому залишку та зменшення її в дистилаті. Кількісні показники процесу змінюються по різному. В дистилаті разом з підвищенням його якості внаслідок росту  $R$ , кількісний показник зменшується (рис.5). Кількість кубового залишку зі зростанням флегмового числа навпаки збільшується (рис.6).

Аналіз отриманих даних дозволяє встановити рекомендоване флегмове число для даної системи на рівні  $R=3$ .

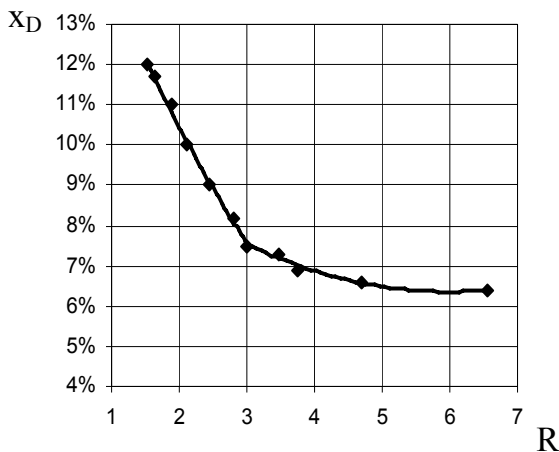


Рис.3. Залежність концентрації кислоти в дистилаті від флегмового числа.

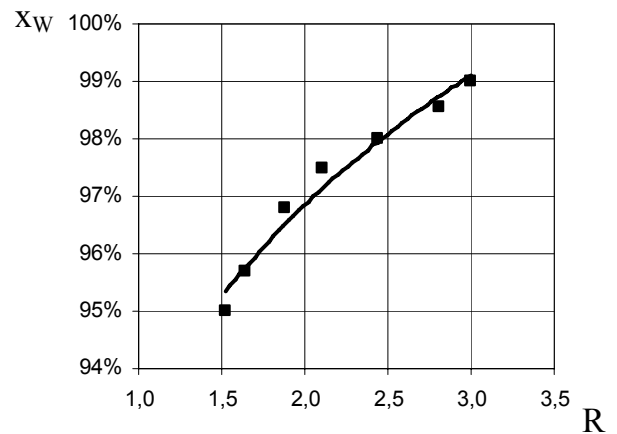


Рис.4. Залежність концентрації кислоти в кубовому залишку від флегмового числа.

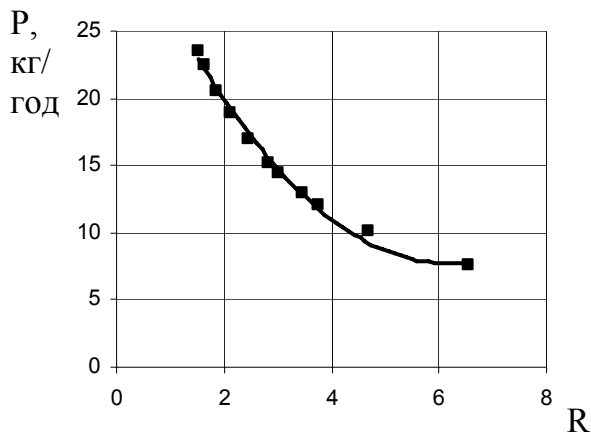


Рис.5. Залежність кількості дистилляту від флегмового числа

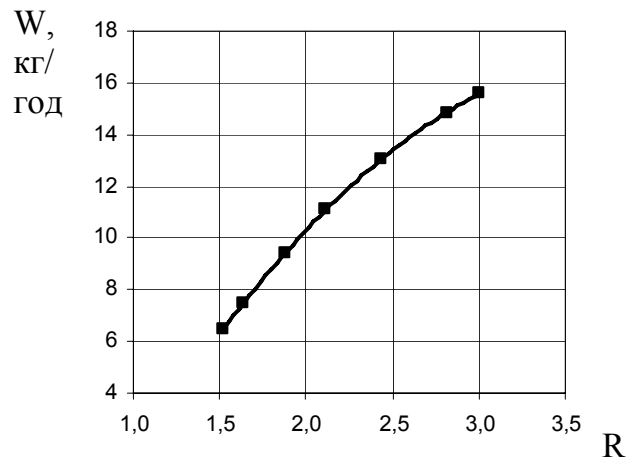


Рис.6. Залежність кількості кубового залишку від флегмового числа.

Результати другої серії дослідів (залежності від парового числа) наведені на рис.7-10.

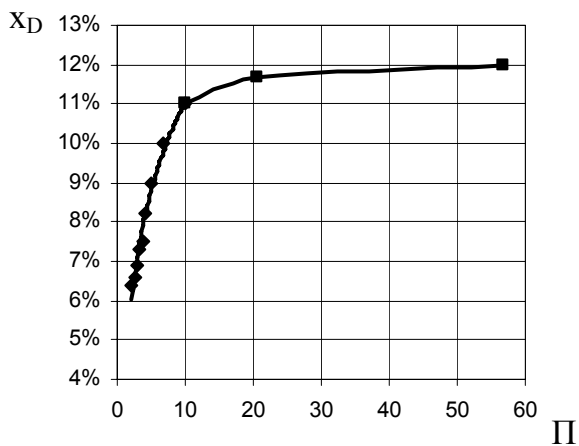


Рис.7. Залежність концентрації кислоти в дистилляті від парового числа.

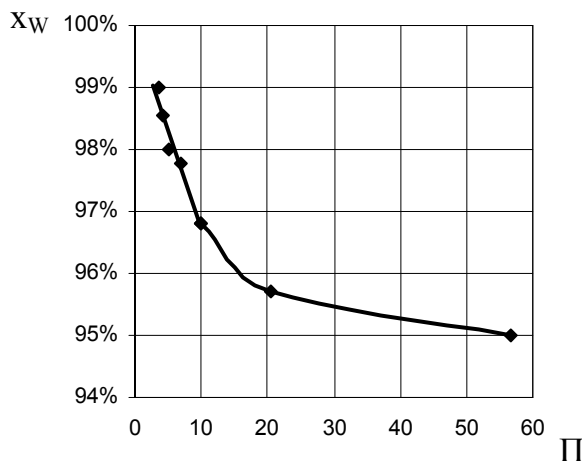


Рис.8. Залежність концентрації кислоти в кубовому залишку від парового числа.

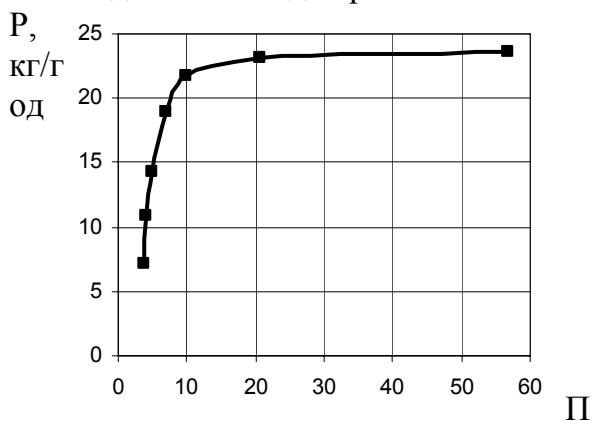


Рис.9. Залежність кількості дистилляту від парового числа

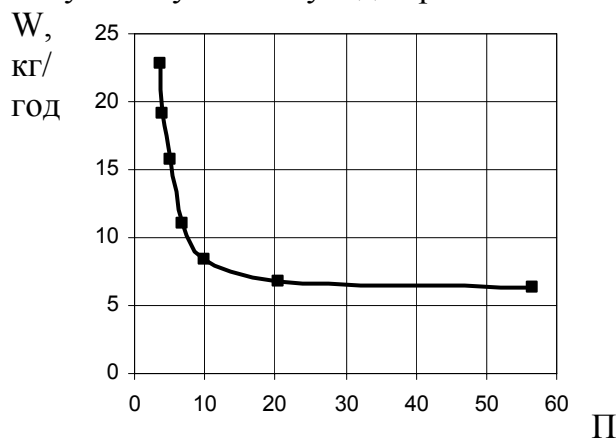


Рис.10. Залежність кількості кубового залишку від парового числа.

Збільшення парового числа призводить до зростання концентрації кислоти в дистилляті і зростання його кількості. В кубовому залишку відбувається зменшення як концентрації отриманого продукту так і його кількості. Таким чином найбільш прийнятним є величина мінімального парового числа, яка в наших дослідженнях дорівнювала 3,76.

В процесі проведених досліджень зміна подавання однієї з фаз при фіксації витрати іншої фактично призводить до зміни співвідношення L/G. Тому отримані розподіли кількісних та якісних показників розділення були приведені до залежностей від співвідношення L/G і наведені на рис.11-14.

Вплив відношення L/G на процес розділення оцто-водяної суміші показує, що збільшення L/G призводить до збільшення кількості кубового залишку (цільового продукту) при підвищенні концентрації кислоти в ньому.

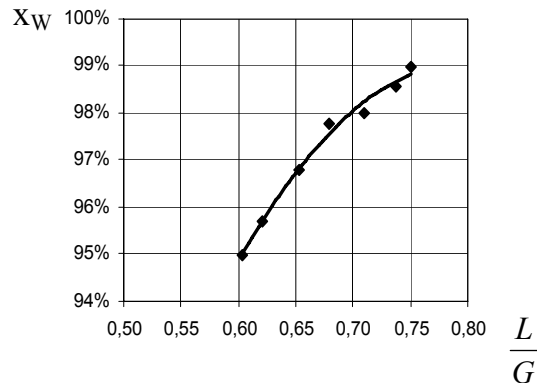
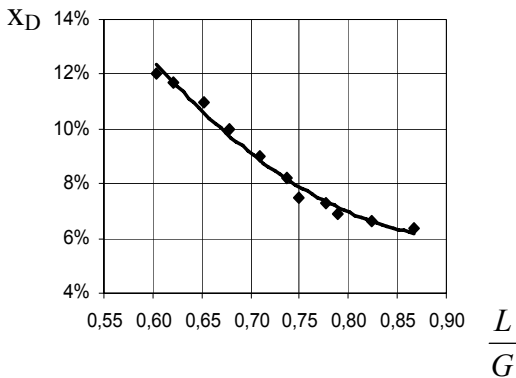


Рис.11. Залежність концентрації кислоти в дистилаті від відношення L/G.

Рис.12. Залежність концентрації кислоти в кубовому залишку від відношення L/G.

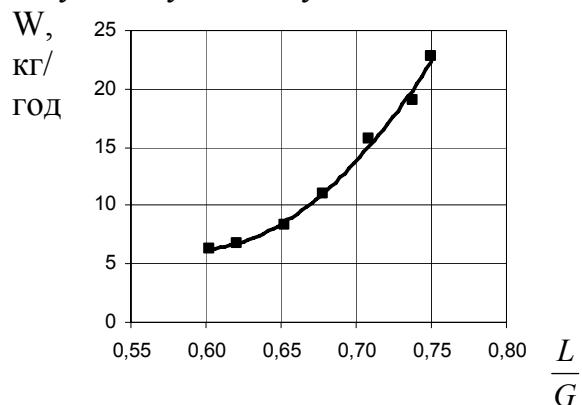
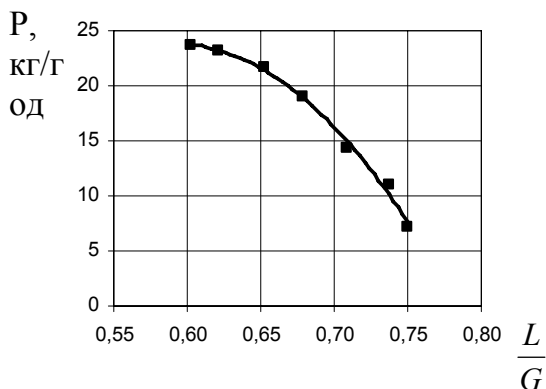


Рис.13. Залежність кількості дистилату від відношення L/G.

Рис.14. Залежність кількості кубового залишку від відношення L/G.

Концентрація кислоти в дистилаті (побічному продукті) зменшується, зменшується і його кількість. Таким чином зростання співвідношення L/G в дослідженому діапазоні веде до збільшення продуктивності по ціловому продукту з одночасним зростанням його якості. При цьому падає концентрація ресурсного компоненту у відході при зменшенні його кількості. Отримані результати дозволяють визначити рекомендоване значення L/G на рівні 0,75.

Проведена апробація дослідно-промислової установки для утилізації відходу виробництва АЦЕГ шляхом ректифікації, побудованої на базі відцентрових масообмінних апаратів. Отримані дані для різних режимів роботи дозволяють визначати оптимальні технологічні параметри її роботи, прогнозувати якісні, кількісні та енергетичні характеристики процесу.

**Список літератури:** 1. Міщенко В. С. Відходи: реалії і феномени статистики / Міщенко В. С., Виговська Г. П // Сотрудничество для решения проблемы отходов : 2-я междунар. конф., 9-10 февраля 2005 г.: тезисы докладов. – Х., 2005. – С.28. 2. Патент України на корисну модель. Заявка № u2009 02470 від 19.03.2009, МПК В 01 D 3/30. Відцентровий тепломасообмінний апарат / Лазненко Д.О., Сидоренко С.В.

Поступила в редколлегию 19.05.2009