

можна пояснити постійною швидкістю дифузії до поверхні матеріалу, на відміну від сушіння у щільному шарі, де процес масовіддачі відбувається на усій поверхні матеріалу.

**Обговорення результатів.** Аналізуючи результати як з точки зору кінетики (рис. 3 та 4), так і з погляду питомих енергозатрат, доходимо висновку, що тривалість сушіння за температури 100 °С та товщини шару 3 см до досягнення кінцевої вологості 0,1 % за зневоднення у щільному шарі становить 5000 с, а за конвективного сушіння – 12500 с, тобто тривалість зневоднення у щільному шарі зменшується більш ніж у 2 рази. Відповідно за таких самих параметрів питомі енергетичні затрати становлять: для конвективного сушіння  $Q_{\Sigma}=10\,602,3$  МДж/кг, для сушіння у щільному шарі –  $Q_{\Sigma}=1326,8$  МДж/кг, тобто майже у 10 разів.

**Висновок.** Як показали порівняння кінетичних та питомих енергетичних показників сушіння поліаміду-6, що тепломасообмінні процеси у щільному шарі перебігають значно інтенсивніше, ніж за конвективного сушіння з одночасним зниженням питомих енергетичних затрат.

*І. Гузьова І.О., Ханик Я.М., Атаманюк В.М. Інтенсифікація фільтраційного сушіння сипких зернистих матеріалів // Хімічна промисловість України. – К., 2001. – №4. – С.17–19. 2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 784 с.*

УДК 541.127.+541.124:547.221

Л.Й. Солодяк, Й.Д. Кушина, С.С. Левуш, В.М. Яковлєв  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра охорони праці

## ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ АБСОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ГЕКСАФТОРПРОПІЛЕНУ

© Солодяк Л.Й., Кушина Й.Д., Левуш С.С., Яковлєв В.М., 2009

Запропоновано принципову технологічну схему абсорбційного очищення гексафторпропілену від фторвуглеводневих сполук, в якій як селективний абсорбент використовується етилацетат. На основі складеного алгоритму, що впливає із температурної залежності розчинності гексафторпропілену і наявних у ньому компонентів в етилацетаті, а також матеріального балансу цих сполук в циркуляційних газових і рідинних струменях, визначено оптимальні параметри процесу очищення гексафторпропілену від фторвуглеводневих сполук.

The based on flowsheet of the absorbing clearing of hexafluoropropylene from fluorocarbonhydrogen, in which an ethyl-acetate is used as a selective absorbent, is offered. On the basis of the made up algorithm, which comes up from temperature dependence of solubility of hexafluoropropylene and present in it components in ethyl-acetate, and also mass-balance of these compounds, the optimum parameters of process of the absorbing clearing of hexafluoropropylene from fluorocarbonhydrogen compounds, in circulation gas and liquid streams are defined.

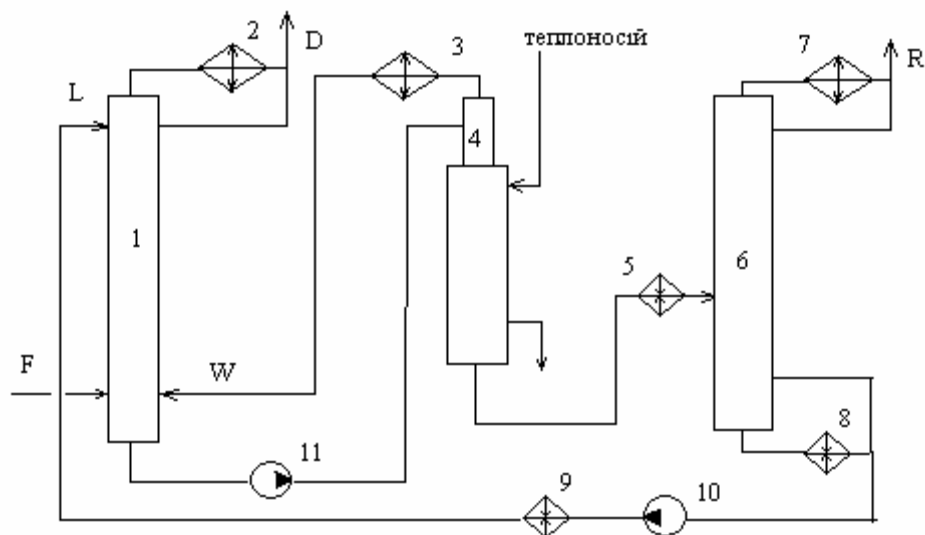
**Постановка проблеми.** Гексафторпропілен застосовують передусім як мономерний продукт для одержання високоякісного кополімера на основі тетрафторетилену, що відзначається підвищеними пластичністю, термостійкістю і стійкістю до агресивних хімічних реагентів. Якість

мономерного гексафторпропілену лімітується вмістом у ньому фторвуглеводневих сполук. Такими сполуками у мономерному гексафторпропілені є трифторетилен, тетрафтор- і пентафторпропілени, гептафторпропан, звільнення від яких звичайною ректифікацією дуже ускладнене.

**Аналіз досліджень.** Вивчено температурну залежність розчинності гексафторпропілену і наявних у ньому фторвуглеводневих сполук в етилацетаті [1] і на лабораторній установці показано принципову можливість очищення гексафторпропілену від фторвуглеводневих сполук з використанням як абсорбента етилацетату [2].

**Мета роботи** – використання відповідного алгоритму для визначення оптимальних параметрів процесу абсорбційного очищення гексафторпропілену від фторвуглеводневих сполук з використанням як абсорбенту етилацетату.

**Експеримент, результати та обговорення.** Принципову технологічну схему установки абсорбційного очищення гексафторпропілену показано на рисунку. Газовий струмінь гексафторпропілену  $F$ , що підлягає очищенню від наявних у ньому фторвуглеводневих сполук, подається вниз абсорбера 1. На верх апарата струменем  $L$  вводиться абсорбент – етилацетат. З верху десорбера через дефлегматор 2 відводиться очищений гексафторпропілен – струмінь  $D$ .



Принципова технологічна схема установки абсорбційного очищення гексафторпропілену:  
1 – абсорбер; 2, 3, 7 – дефлегматори; 4 – десорбер I ступеня; 5, 8, 9 – теплообмінники; 10, 11 – помпи;  
 $L$  – етилацетат;  $F$  – вихідний гексафторпропілен;  $D$  – очищений гексафторпропілен;  
 $W$  – циркуляційний газ;  $R$  – відхідний газ

З низу апарата помпою 11 на верх десорбера I ступеня 4 подається насичений розчиненими газами етилацетат. В десорбері із етилацетату десорбують насамперед важкорозчинний гексафторпропілен із домішками інших сполук, створюючи між верхом десорбера I ступені і нижньою частиною абсорбера циркуляційний газ – струмінь  $W$ . Склад і кількість циркуляційного газу залежить від тиску і температури низу абсорбера і верху десорбера I ступеня. З низу десорбера I ступеня етилацетат відводиться на регенерацію в десорбер II ступеня 6, що працює в режимі ректифікаційної колони, де з абсорбента відганяють розчинені у ньому газу (насамперед трифторетилен, тетрафтор- і пентафторпропілени, гептафторпропан) – струмінь  $R$ . Відігнаний газ підлягає утилізації, наприклад, шляхом термічного знешкодження.

Конденсат етилацетату завертається на зрошення у десорбер II ступеня, а регенований абсорбент знизу апарата помпою 10 подається в теплообмінник 9 для охолодження до заданої температури, після чого виводиться наверх абсорбера 1.

Пошук оптимальних параметрів процесу абсорбційного очищення проводили з використанням алгоритму, що впливає із подальших посилань.

Оптимальний режим процесу для запропонованої технологічної схеми і її апаратів залежить від матеріального балансу компонентів в циркуляційних газових і рідинних струменях між апаратами. Величини і склад їх визначають розчинністю в умовах проведення процесу.

Кількість газів, що поступають в абсорбер, дорівнює сумі струменів живлення  $F$  і циркуляційного  $W$ . Якщо  $F/V=\lambda$ , то матимемо

$$V=F+W \text{ і } W=F(1-\lambda)/\lambda. \quad (1)$$

Введемо поняття об'ємного надлишку розчинника  $m=V/L$ , де  $L$  – об'ємна витрата розчинника на абсорбцію, тоді

$$V=Lm/\lambda \quad \text{і} \quad W=F(1-\lambda)/\lambda. \quad (2)$$

Як розчинник етилацетат відзначається високою селективністю по відношенню до важкорозчинних перфторсполук, для яких розчинність  $\gamma < m$ , та легкорозчинних фторвуглеводневих сполук, для яких розчинність  $\gamma > m$ . Залежність розчинності  $\gamma$  від температури  $t$  і тиску  $p$  можна відобразити такими рівняннями [2]:

$$\gamma_i = \exp \left[ D_i - E_i / (F_i + t) \right] \text{ і } \gamma = \gamma_t (p / p_0), \quad (3)$$

де  $\gamma_i$  – розчинність за температури  $t$ ;  $D_i, E_i, F_i$  – дослідні коефіцієнти для  $i$ -го компонента;  $p, p_0$  – тиск в апараті і приведений (зазвичай, атмосферний).

У процесі абсорбції за ключовими компонентами  $k-1, k$  вихідної суміші зберігаються відповідно до виведення їх із апарата:

– верхньої частини десорбера для важкорозчинного компонента

$$y_{oi} / y_{o(k-1)} = y_1 / y_{(k-1)}; \quad (4)$$

– нижньої частини абсорбера для легкорозчинного компонента

$$y_{oi} / y_{ok} = x_i / x_k, \quad (5)$$

де  $y, x$  – мольні частки в газовій, рідинній фазах; індекси  $o, i$  – вихідна суміш,  $i$ -тий компонент.

Між апаратами процес обміну струменями можна розглядати як рівноважний, якщо ефективність апаратів забезпечується близькою до 1. Для цього у матеріальному балансі враховують величину втрат компонентів –  $\delta_i$ . Для абсорбційної системи, що підлягає законам Генрі і Дальтона, в поперечних перерізах апарата виводу компонентів зберігаються рівності:

– для важкорозчинного компонента

$$Lm\gamma_{oi}\delta_i = Ly_i\gamma_i; \quad (6)$$

– для легкорозчинного компонента

$$Lmy_{oi}\delta_i = Lx_i / \gamma_i. \quad (7)$$

Складаючи масові відповідності струменів  $i$ -го компонента до ключового під час підстановки (4), (5) відповідно у (6), (7), отримаємо рівняння величин втрат у поперечних перерізах апарата виводу з розчинником:

$$\delta_i = \delta_{(k-1)}\gamma_i / \gamma_{(k-1)} \text{ для } \gamma_i < m; \quad (8)$$

$$\delta_i = 1 - \delta_k\gamma_k / \gamma_i \text{ при } \gamma_i > m. \quad (9)$$

Відповідність  $\gamma_i / \gamma_{(k-1)}$  за  $\gamma_i < m$  і  $\gamma_k / \gamma_i$  за  $\gamma_i > m$  виражає селективність розчинника.

Покомпонентна кількість газів в рециклових струменях абсорбер-десорбер має відповідати умові виводу легкорозчинних компонентів розчинником і збільшення його витрати  $l$  через випаровування:

$$Ly_{di}l\gamma_{di} = Lmy_{oi}\delta_i, \quad (10)$$

де  $l=1+m(1-\lambda) \cdot PB/[\lambda(p-P)]$ ;  $B$  – параметр взаємної залежності констант Генрі і Бунзена. Якщо розчинність в об'ємних одиницях:  $B=22,41\rho/M$ , а якщо у вагових, то

$$B=22410/M, \quad (11)$$

де  $M$  – молекулярна маса розчинника (етилацетату);  $p, P$  – тиск в апараті і пари розчинника;  $\rho$  – густина рідкого розчинника.

Те саме, але для важкорозчинних компонентів у поперечних перерізах низ абсорбера – верх десорбера:

$$L\gamma_{ai}y_{ai} = Lmy_{oi}\delta_i + Lmy_{di}(1-\lambda)/\lambda. \quad (12)$$

Індекс „ $d$ ” належить до умов верху десорбера, а „ $a$ ” – до абсорбера.

Покомпонентний матеріальний баланс за умовою (1)

$$Lmy_{ai}/\lambda = Lmy_{oi} + Lmy_{di}(1-\lambda)/\lambda. \quad (13)$$

Із нього одержуємо рівняння концентрацій для будь-якого компонента:

$$y_{ai} = y_{oi}\lambda + y_{di}(1-\lambda). \quad (14)$$

Підстановка (14) в (12) дає рівняння концентрацій для важкорозчинних компонентів:

$$y_{di} = y_{oi}\lambda(\gamma_{oi}\lambda / m - \delta_i) / [(1-\lambda)(1-\gamma_{ai}\lambda / m)]. \quad (15)$$

Для легкорозчинних компонентів із (10) випливає

$$y_{di} = y_{oi}\delta_i m / (l\gamma_{di}). \quad (16)$$

Рівняння (15), (16) з (10) дають систему ітерації за змінною  $\lambda$ .

У поперечному перерізі, що розділяє верхню і нижню секції десорбера, завдяки різній розчинності від перепаду температури виникають рециклові струмені. Струмінь компонентів, що виноситься розчинником знизу верхньої секції, ділиться на струмінь, що виноситься розчинником у нижній секції, і струмінь газового рециклу. Покомпонентний матеріальний баланс має такий вигляд:

$$L\gamma_{Bi}y_{Bi} = Lmy_{oi}\delta_i + L(m / \lambda_H)y_{Hi}; \quad (17)$$

$$Lmy_{oi}\delta_i = Ll_H\gamma_{Hi}y_{Hi}, \quad (18)$$

де  $\lambda_H$  – відносна зміна параметра  $m$  між секціями.

Відносне збільшення витрати розчинника випарюванням через його нагрівання у нижній секції:

$$l_H = 1 + mPB / [(p-P) / \lambda_H]. \quad (19)$$

Враховуючи рівності (18), склад газів рециклу буде

$$y_{Hi} = y_{oi}m\delta_i / (l_H\gamma_{Hi}). \quad (20)$$

Враховуючи рівність (17), склад компонентів, що поглинаються абсорбентом, у поперечному перерізі верхньої секції десорбера буде

$$y_{Bi} = y_{oi}m\delta_i / (\gamma_{Bi} + my_{Hi} / (\lambda_{Hi}\gamma_{Bi})). \quad (21)$$

Індекси в рівняннях:  $B, H$  – належать до умов процесу верхньої і нижньої секцій десорбера відповідно.

Сумуючи за усіма компонентами, із виразу (21) отримаємо

$$\lambda_H = m \left\{ \sum_1^m (y_{Hi} / \gamma_{Bi}) \right\} / \left\{ 1 - m \left[ \sum_1^m (y_{oi}\delta_i / \gamma_{Bi}) \right] \right\}. \quad (22)$$

Рівняння (19), (20) і (22) дають систему ітерації за змінними:  $t_H$  – температури нагрівання розчинника і  $\lambda_H$  – відносного збільшення параметра  $m$ . Обидві системи ітерацій розв'язуються з врахуванням очевидної тотожності:

$$\sum_1^m y_i + P/p = 1. \quad (23)$$

Тиск пари розчинника для етилацетату можна визначити із виразу

$$P = \exp[15,56779 - 2419,476/(193,7+t)], \quad (24)$$

а його густину із формули

$$\rho=0,931(1-0,013t), \quad (25)$$

де  $t$  – температура в °С.

Основні математичні вирази (1)–(25) описують залежність складу і величини матеріальних струменів в апаратах від параметрів технологічного режиму процесу розділення (очищення) газів абсорбцією і були покладені в основу алгоритму. Програма цього алгоритму з методом інтерації функцій, що забезпечують задану точність рішення без попереднього аналізу на сходимість [3], реалізована на q-Бейсику.

Серією розрахунків в застосуванні для абсорбційного очищення гексафторпропілену від фторвуглеводневих сполук отримано результати, що наведені в таблиці. Було прийнято, що на очищення поступає гексафторпропілен, що містить 0,25 % мас. фторвуглеводневих сполук. Визначення оптимальних параметрів процесу абсорбційного очищення гексафторпропілену в присутності етилацетату здійснено для системи газ : розчинник у відповідності 1:5,8 кг/кг (23:1 нл/л). Такими параметрами є температура в абсорбері 30 °С, тиск – 0,35 МПа, температура верху десорбера I ступеня – 30 °С, внизу апарата – 97 °С, тиск в апараті – 0,35 МПа, температура в десорбері II ступеня – 77,2 °С, тиск в апараті – 0,10 МПа.

За цих умов вміст основної речовини в очищеному гексафторпропілені становить 99,99 %, вміст фторвуглеводневих сполук в очищеному гексафторпропілені майже на 2,5 порядки менший, ніж у вихідному газі. Втрата гексафторпропілену з відхідним газом становить 5 %.

**Матеріальний баланс і параметри основних апаратів процесу  
абсорбційного очищення гексафторпропілену  
(Витрата етилацетату L=140 кг/год, витрата гексафторпропілену F=24,1120 кг/год,  
F/L=0,17223 кг/кг (23,1 нл/л))**

Компоненти	Абсорбер				Верхня секція десорбера, I ступінь			
	P=0,35 МПа, t=30°C				P=0,35 МПа, t=30°C			
	Живлення, газовий струмінь, F		Вивід зверху, газовий струмінь, D		Вивід-ввід, рідинний струмінь		Вивід-ввід в абсорбер, циркуляційний газ, W	
	кг/год	мас. %	кг/год	мас. %	кг/год	мас. %	кг/год	мас. %
C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>	24,0500	99,743	22,9450	99,9948	21,4412	99,6792	20,3362	99,9597
C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub>	0,0015	0,006	0,0001	0,0004	0,0021	0,0097	0,0007	0,0034
C <sub>3</sub> HF <sub>5</sub>	0,0013	0,005	відсут.	-	0,0018	0,0084	0,0005	0,0025
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	0,0016	0,007	відсут.	-	0,0018	0,0084	0,0002	0,0010
C <sub>3</sub> HF <sub>7</sub>	0,0560	0,232	0,0001	0,0004	0,0616	0,2864	0,0057	0,0280
C <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	0,0016	0,007	0,0010	0,0044	0,0017	0,0079	0,0011	0,0054
Сума	24,1120	100,000	22,9462	100,0000	21,5102	100,0000	20,3444	100,0000

*Продовження таблиці*

Компоненти	Нижня секція десорбера, I ступінь				Десорбер, II ступінь			
	P=0,35 МПа, t=97°C				P=0,10 МПа, t=77,2°C			
	Ввід-вивід, рідинний струмінь		Вивід-ввід у верхню секцію, газовий струмінь, V		Вивід-ввід, рідинний струмінь		Вивід зверху, газовий струмінь, R	
	кг/год	мас. %	кг/год	мас. %	кг/год	Мас. %	Кг/год	мас. %
C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>	20,5340	95,1322	19,4290	95,1273	1,1050	94,78	1,1050	94,78
C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub>	0,0134	0,0621	0,0120	0,0591	0,0014	0,12	0,0014	0,12
C <sub>3</sub> HF <sub>5</sub>	0,4068	1,8847	0,4055	1,9961	0,0013	0,11	0,0013	0,11
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	0,2852	1,3213	0,2836	1,3957	0,0016	0,14	0,0016	0,14
C <sub>3</sub> HF <sub>7</sub>	0,3064	1,4195	0,2505	1,2333	0,0559	4,80	0,0559	4,80
C <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	0,0389	0,1802	0,0383	0,1885	0,0006	0,05	0,0006	0,05
Сума	21,5847	100,0000	20,4189	100,0000	1,1658	100,00	1,1658	100,00

**Висновки.** Запропоновано принципову технологічну схему установки абсорбційного очищення гексафторпропілену від фторвуглеводневих сполук у присутності етилацетату. Розрахунковим методом визначено технологічні параметри процесу очищення, що дають змогу отримати мономерний гексафторпропілен з вмістом основної речовини 99,99 %.

1. Солодяк Л.Й., Левуш С.С., Кушина Й.Д. Температурна залежність розчинності деяких фторвуглеводнів в етилацетаті // 10-та наукова конференція „Львівські хімічні читання-2005”, Ф27. 2. Солодяк Л.Й., Левуш С.С., Кушина Й.Д., Яковлев В.М. Абсорбційне очищення гексафторпропілену // Вісник Національного університету „Львівська політехніка” “Хімічна інженерія та промислова екологія”. – 2005. – № 336. – С.134–136. 3. Яковлев В.М. Інтерація функції зсувом подібних трикутників вздовж її графіка в межах заданого відрізка осі абсцис // Вісник Національного університету „Львівська політехніка” “Прикладна математика”. – 1998. – №337. – Т. 2.

УДК 504.062:574, 504.7:574, 66.02

О.А. Нагурський, Ю.І. Бескова  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

## ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПЕТФ У ВИРОБНИЦТВІ КАПСУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

© Нагурський О.А., Бескова Ю.І., 2009

Досліджено розчинність гранульованого вторинного ПЕТФ в органічних розчинниках. Розраховано приблизні величини основних технологічних параметрів процесу капсулювання нітроамофосу розчином на основі диметилформаміду плівкоутворювальною композицією. Проведені тестові дослідження отриманих капсульованих добрив показали прийнятну якість покриття, що дає можливість застосовувати відходи ПЕТФ у виробництві капсульованих мінеральних добрив.

Investigational solubility of granular second PETF in organic solvents. The approximate sizes of basic technological parameters of process of capsulating nitroamofosu solution are expected on the basis of dimethylformamide of shell by formative composition. Conducted the test of research of got kapsulated of fertilizers rotined acceptable quality of coverage, that allows to apply the offcuts of PETF in the production of kapsulated of mineral fertilizers.

**Постановка проблеми.** Проблема відходів в Україні є однією з найактуальніших як з екологічного, так і з економічного поглядів. Сьогодні відходи розглядають не тільки як чинник забруднення довкілля, але і як істотний потенціал вторинної сировини. Сьогодні виготовлення харчової тари є найістотнішою областю застосування ПЕТ грануляту.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Сьогодні у світі найпоширенішими є три основні методи переробки відходів ПЕТФ у виробі тривалого користування:

1. Хімічна переробка (гідроліз, гліколіз або метаноліз) з отриманням початкових речовин (диметилтерефталату, терефталевої кислоти, етилгліколю) і використанням їх як сировини для поліконденсації або як добавки до первинних матеріалів.