

# Дәріс Гидролиздік этил спиртінің қалдықсыз өндірісі



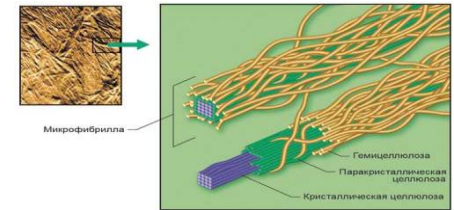
## Жоспар:



- ✓ Перкалиционды гидролиз өнімдері және олардың қолданылуы.
- ✓ Гидролиз әдісімен фурфурол алу жолы, фурфуролдың техникалық сипаттамасы, қолданылуы.
- ✓ Лигниннің түзілуі мен оның утилизациясы.

➤ **Перкалиционды гидролиз процесінің технологиялық параметрлерін басқаратын негізгі көрсеткіштер:**

- ✓ шикізат мөлшері,
- ✓ шикізатты аппаратқа салу және порколяция процесіне кезетті су мен қышқыл мөлшері,
- ✓ шикізатты қыздыруға кеткен бу шығыны,
- ✓ аппараттың массасы,
- ✓ қысым,
- ✓ гидролиздік аппараттағы және гидролизатты шығаратын бөлімдегі қысымның ауытқуы,
- ✓ гидролизатты аппараттан шығару.



➤ **Өсімдік шикізатының табиғатына қара өзіндік оптималды технологиялық режимі болады.**

➤ **Оптималды режимді жасау кинетикалық параметрлер негізінде (гидролиз және ыдырау критерийлері) немесе тәжірибелік жолмен анықтайды.**

➤ **Гидролиздің оптималды режимі - моносахаридтер мен биосинтез өнімдерінің оптималды шығымын қамтамасыз ету.**

## ➤ Перкалиционды гидролиз процесінің неізгі сатылары.

### 1. Шикізат өнімін аппаратқа салу.

- Бұл процесте көп мөлшерде бу шығындалады, сондықтан аппаратқа барынша шикізат өнімін нығыздап салу керек. Апаратқа салынғын шикізаттың неғұрлым нығыздалып салынуы гидролиздік аппараттың өнімділігін жоғарылатады, жылу энергиялық ресурстардың шығымы төмен болады. 1 т РВ.
- Апаратқа салынғын шикізаттың неғұрлым нығыздалуы оның табиғатынан, ылғалдылығынан және гранулометриялық құрамынан тәуелді болады.
- Қылқан жапырақты ағаш сүректері (опилка) мен жаңқаларын 1:1 қатынасында гидролиздік аппаратты толтырғанда 145, ақ қайын 158-160, көктерек 160-166, балқарағай 190-200 кг/м<sup>3</sup> құрайды.
- Алдын ала қышқылға шылау арқылы өңделген өсімдік шикізатын гидролиздік аппаратқа салғанда, олардың тығыздығы барынша жоғарылайды, мысалы, мақта қауызы 190-200, жүгері собығының өзегі 190-214, күнбағыс дәндерінің қауыздары 130-140, күріш қауызы 100-110, тары қауызы 160-170 кг/м<sup>3</sup> құрайды.
- Сонымен қатар, шикізаттың тығыздығына шіріктің болуы да әсер етеді, яғни шикізатты гидролиздік аппаратқа салу тығыздығын төмендетеді.
- Тығыздықты арттыру мақсатында нығыздап салынған шикізаттың үстіңгі қабатынан су циркуляциясын жасау, жоғарғы қабатқа бу жіберу, шикізатты бүрку. Осы шаралардан кейін шикізатты қатты нығыздап, бос қалған орынға жаңа шикізатты тығыздап толтыру жүргізіледі.
- Гидролиздік аппаратқа шикізатты нығыздап салу уақыты (шикізаттың көлеміне қарай) 30-40 мин құрайды.
- Осы процеске жұмсалатын су мөлшері шикізат ылғалдылығына және жыл мерзіміне байланысты болады.

## 2. Қыздыру.

- Бұл процесс құрғақ ыстық бумен жүргізіледі. Қыздыру кезінде жіберілген бу екі рет 3-5 мин 3 және 5 атм қысымда аппараттан шығарылады (продувка), яғни аппараттағы ауа мен конденсацияланбайтын газдарды, жеңіл ұшатын қоспаларды шығару мақсатында жасалады.
- Қыздыру уақыты 30-50 мин, ал қысым шикізат табиғатына байланысты таңдалады. Гидролизат құрамында пентоза болса, қыздыру процесінің соңғы кезеңінде 6-7,0 атм қысымда ұстайды. Қылқан жапырақты ағаш шикізатын гидролиздеудің соңғы кезеңінде гидролизат аппаратының қысымы – 7,5-8,5 атм болу керек.
- Қыздыру кезінде шикізат катализатормен толық қанығады, шикізаттың негізгі бөлігі гемицеллюлозалар гидролизденеді.

## 3. Перколяция. Гидролиздік аппараттағы шикізаттың қалың қабатына арнайы орталық құбыр арқылы құрғақ ыстық бу мен қышқыл жіберу және соңында гидролизатты жинақтау процесі.

Перколяция процесінде гидролиздік аппараттағы қысымды 12,0-12,5 атм. Бұл жағдайда гидролиздік аппаратта температура 150 ден 180-190<sup>o</sup>C жоғарылайды. Перколяциялық процесті жеңілдету үшін операциялардың ұзақтығын 20 минуттан бөліп отырады. Осы уақыт аралықтарында процеске кеткен су, қышқыл, қысым, масса көрсеткіштерін тіркеп отырады.

- Гидролиздік шикізаттың дайындығын ондағы қалдықтар, яғни лигниндегі қиын гидролизденетін полисахаридтердің мөлшері арқылы анықтайды. ***Ашытқы өндірісінде лигнин құрамындағы полисахаридтердің шектік мөлшері 15-18% болу керек. Қылқан жапырақтылардың гидролизінде 13% кем болмау керек. Егер осы шектік шамалардан ауытқып, қатты гидролизденіп кетсе нейтрализденген гидролизаттың биологиялық қасиеттерін төмендету салдарынан биохимиялық процестердің бұзылуына әкеледі. Перколяция процесі кезінде қысымды бақылайды және массаның біртіндеп төмендеуін қамтамасыз ету керек. Процесс соңында лигнин сумен шайылады.***

#### **4. Лигнинді шаю.**

- ✓ Лигнин құрамындағы моносахаридтерді жоғалтып алмау мақсатында гидролиздік аппаратқа қышқылды жіберуді тоқтатып, қышқыл концентрациясын азайту операциясы орындалады.
- ✓ Бұл процестің ұзақтығы гидролиздік аппарат мөлшеріне қарай 10-30 мин құрайды.
- ✓ Лигнинді шаю процесінде гидролизаттағы қысым 12-12,5 атм құрайды.
- ✓ Жуу процесі аяқталғаннан кейін гидролизатты сығу орындалады.

#### **5. Сығу процесі.**

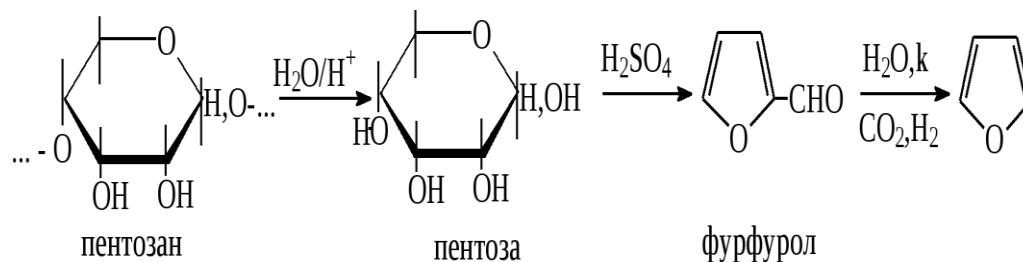
- ✓ Гидролиздік аппаратқа су жіберуді тоқтатып, гидролизатты лигниндік қабаттан сығып алады.
- ✓ бұл сатыда аппараттағы қысым төмендейді, оның көрсеткіші 7,0 атм жеткенде және салмақ көрсеткіші бойынша гидролизат массасы минималды шамаға жеткенде лигнин аппараттан сыртқа шығарылады.

## 6. Лигнинді сыртқа төгу.

- Бұл операция гидролиздік аппараттағы қысым -7 атм және лигнин төгілетін орын сцежа -1 атм болғанда орындалады. Гидролиздік аппараттың төменгі бөлігіндегі конусында тез ашылып жабылатын клапан арқылы лигнин сцежа (лигнин тасалатын бөшке) төгіледі.
- Сыртқа төгілетін лигниннің ылғалдылығы 65% аспау керек, себебі сцежаға төгілген лигнин бірден жағатын пешке тасымалдайды.
- Гидролиздік заудтарда өсімдіктердің қалдықтарын қайта өңдеуге қолданылатын шикізаттар барлық жағдайда техникалық нормаға сйкес келмейтіндіктен (гранулометриялық құрылымы және ылғалдылығы нормаға сәйкес емес, шіріктің болуы), материалды конверсиялауда қиындықтар тудырады, сондықтан әр қашан шикізат табиғатына лайық технологиялық режимдер жасалып, керек жағдайда түзетіліп отырады.
- Гидролизаттың үздіксіз ағынын алу үшін гидролиздік аппарат жұмысын қатаң графикпен жүргізеді. Перколяциялық гидролиз технологиясы мен кестесін қатаң ұстану автоматтандырылған басқару процесімен жүзеге асырылады.
- Шикізатты нығыздауға және перколяцияға кеткен су, қыздыруға кеткен бу шығымын реттеу, гидролизатты бөліп алу процестері автоматтандырылған бақылауда болады. Гидролизат салмағын бақылау дистанционды орталықтандырылған жүйе арқылы басқарылады.
- **Өсімдік шикізатын перколяциялық гидролиздеуде интенсификациялау** гидролиздік аппаратқа қышқыл жіберу жылдамдығын жоғарылату арқылы орындалады.
- гидролиздік аппарат көлемі 80м<sup>3</sup> болған жағдайда қышқылды жіберу жылдамдығы 50-60 м<sup>3</sup>/сағ тең.

## ➤ Фурфурол бар конденсаттың ректификациясы

- Перколяциялық гидролиз нәтижесінде құрамында фурфурол бар гидролизаттың өзіндік булануы негізінде және фурфурол бар буды (ФСП) екі фазалық гидролиздеу нәтижесінде бірінші сорт фурфурол алынады.  
ФСП конденсациялап, фурфурол бар (ФСК) конденсатқа жинақтайды.
- ФСК конденсатты насоспен бірінші колоннаға жіберіп, онда конденсатты айдап, концентрациясын 4-20% жоғарылатыды.
- Бірқатар зауыттарда алдын ала концентрациялау колоннасы болмайды, сондықтан конденсат ФСК бірден тазартқыш колоннаға жіберіледі.
- Осыдан кейін сусыздандырғыш колоннаға, бірінші айдағыш және екінші айдағыш ректификациялық колонналардан өткізіп таза фурфурол алады.



## Гидролиз әдісімен фурфурол алу жолы, фурфуролдың техникалық сипаттамасы, қолданылуы

- ❑ Фурфуролды ректификациялау процесінде алынатын қалдықтар:
  - ✓ метанолды фракция,
  - ✓ скипидарлы-метанолды фракция ,
  - ✓ кубтық қалдық,
  - ✓ лютер.
- ❑ **Метанолды фракция:** фурфуролдан – 0,5-1,0%, метанолдан – 80-85% тұрады.
- ❑ **Скипидарлы фракция** терпендерден тұрады. Скипидара құрамына: п-цимол 34-68%, терпениол – 1,7-15,3%, камфен – 3,0-3,36%, фурфурол – 2-14%, идентификацияланбаған қоспалар – X 7 – 12-22%, X 4 – 3,3-11,3% кіреді.
- ❑ **Лютер құрамында:** фурфурол – 0,02-0,03%, органикалық қышқылдар (сірке – 0,4-0,91%, құмырсқа– 0,08-0,25%), бутилацетат 0,6%, метилфурфурол 0,001%, терпендер 0,001% болады.
- ❑ **Кубтық қалдықта** ( №2 колоннадан жиналатын) фурфурол 50-93%, метилфурфурол 6-12% және жоғары температурада қайнайтын өнімдер болады.
- ❑ Гидролиздік өндірісте **фурфурол-сырең** (ТУ 59-11-4-74) және **техникалық фурфурол** (ГОСТ 10437-80) шығарылады.
- ❑ ГОСТ 10437-80 стандартына сәйкес техникалық фурфурол жоғарғы сорт, 1-ші және 2-ші сортты болады.
- ❑ Техникалық фурфурол мен фурфурол-сырең құрамында негізгі заттың (карбонилды қосылыстар), су, органикалық заттар т.б. регламенттелген болады.



✚ Техникалық фурфурол сипаттамалары

көрсеткіштер	Техникалық фурфурол			Фурфурол-сыреп
	жоғарғы сорт ОКП 92 9161 0004	1-ші сорт ОКП 92 9161 0002	2-ші сорт ОКП 92 91610003	
сыртқы түрі	сарғыш жасыл түсті, белгілі иісі бар ерітінді, сақтау барысында қошқыл қоңыр түске ауысады			қошқыл қоңыр түсті ерітінді
карбонилды қосылыстардың массалық үлесі, %, не менее	99,8	99,5	97,0	92,0
су	0,15	0,25	нормаланбаған	
қышқылдар (сірке қышқылына санағанда)	0,04	0,05	0,10	0,25
суда ерімейтін заттар	жоқ			1,5
тығыздығы 20оС, г/дм3	1,159-1,160	1,159-1,160	1,152-1,160	gt;1,130
шағылыстыру көрсеткіші (показатель преломления)20D	1,525-1,526	1,525-1,526	1,517-1,524	gt;1,500
қайнау температурасы 101325 Па, оС	152	152	нормаланбаған	
айдалған заттың үлесі: 158оС, %	нормаланбаған		16,0	20,0
айдалған заттың үлесі: 165оС, %	98,5	98,5	97,0	нормаланбаған

- **Фурфурол** – гетероциклді альдегид, ауадағы оттектің қатысуымен автототығуға қабілетті. Бұл жағдайда оның қышқылдығы артып, түсі қошқыл қоңыр түске ауысады.
- Фурфурол – миндальдің спецификалық иісі бар, жанғыш ерітінді. Өзінен өзі лаулап жану температурасы – 260оС, жарылу температураы – 61оС. (Жанған жағдайда сумен, сабынды химиялық көбікпен өшіреді).
- Фурфурол – улы зат, адам ағзасына әсер етудің қауіптік дәрежесі 3 класқа (ГОСТ 12.1.007-76) жатады. Оның ауадағы жоғарғы концентрациясы адамның жүйке жүйесін парализдейді.
- Жұмыс орнында фурфуролдың ауадағы шектік концентрациясы (ПДК) – 10 мг/дм<sup>3</sup>. Фурфуролмен жұмыс істегенде арнайы киім кию және гигиеналық нормаларды сақтау керек. Жұмыс орнында ауа тазартқыш қондырғылар (вытяжка) болуы шарт, зертханаларда тәжірибелерді таяға астында орындау керек. Өндірісте фурфуролдан құнды заттар алынады.
- **Фурфурол-сырең қолданылуы:** фурфуролды-ацетонды және т.б. смола түрлерін алу үшін пайдаланады. Техникалық фурфуролды фуранды туындыларды алу үшін пайдаланады. Катализдік гидрлеу арқылы фурфуролдан фурфурилды спирт, тетрагидрофурилды спирт, тетрагидрофуран және сільван алады.
- Фурфурол және оның туындыларынан полимерлі материалдар алады. Фурфурол мен фурфурил спиртіні әртүрлі мономерлермен (ацетоном, фенолом, фенолспирттермен, мочевиінамен, формальдегидпен т.б.) поликонденсаттау негізінде терморективті смолалар алынады. Олар желімдеуші заттар ретінде қолданылады.



- Фурфурол резинаның стабилизаторы ретінде қолданады. Майлайтын материалдарды тазарту үшін де қолданылады.
- Мұнай өндірісінде селективті ерітінді фурфуролды қолданылады. Мұнай газдарының крекингі нәтижесінде 1,3-бутандиен алу үшін қолданылады.
- химиялық заттарға (сульфаниламидтерге) және антибиотиктерге төзімді бактериялық штамдар **нитрофурандарға** төзімсіз келеді, сондықтан фурфуролды бактерияларға қарсы қолдану перспективасы зор болып саналады.
- Химиотерапевттік препарат солафур, фурагин калий тұзының негізінде жасалатын препарат алынады.
- Медицинада зең саңырауқұлағына қарсы фторафур препараты алынады.
- Фурфурол туындылары (гидрофурамид, пирозлиз қышқылы т.б.) ауылшаруашылығында тұқымдарды алдын ала өңдеу және арам шөптермен күресуге арналған гидрофурамид, феназон, фурафурамид деп аталатын препараттар алынады.
- Нитрофуран қатарындағы препараттардың аз мөлшері өсімдіктердің өсу стимуляторлары, ал жоғарғы мөлшері антибактериалды заттар ретінде қолданылады.
- Фурфурол өндірісіндегі шығарылатын қалдық лютер толығымен перколяциялық гидролиза процесінде қышқыл қоспаларға қосады. Скипидарлы-металды фракцияны жағады. Фурфурол өндірісінде қалған қалдықтың құрамында 50 ден 93% фурфуурола болады.

- Фурфурол өндірісі кезінде шығарылатын қалдықты утилизациялау.
- Фурфурол өндірісі кезінде шығарылатын қалдықты ыстық құрғақ бумен дистилдеу арқылы альдегидтерді бөліп алуға болады, осыдан кейін вакуум-ректификация арқылы 1 сортты фурфурол және 98% негізгі заты бар метилфурфурол алынады.
- Сонымен қатар, қалдықты сутегінің асқын тотығымен тікелей тотықтыру арқылы янтарь қышқылын және кротоналактон алынады, бұл қосылыстарды ауылшаруашылығында өсімдіктердің және жануарлардың биостимуляторы ретінде қолдануға болады, сонымен қатар химия өндіріс саласында пластмасса алуға қолданылады.

- **Лигниннің түзілуі және оны утилизациялау жолдары**
- Ағаш шикізаттарын перколяциялық гидролиздеу кезінде ерімейтін қалдық –техникалық лигнин қалады.
- Өсімдіктің клетка қабығының құрамына кіретін лигнинге карағанда техникалық лигнин құрамында 15-20% гидролизденбеген целлюлоза (қиын гидролизденетін заттар), 7-12% смола, воск, майлар, гуминді заттар, 1-3,0% күл, 0,6-1,5% жуылмаған күкірт қышқылы, 10-11% метоксилды топтар, 3% гидроксилды фенолды топтар болады,
- Лигнин ылғалдылығы 80-90%.
- Лигниннің органикалық заттары құрамында: 63,5-65% С, 5,4-5,9 % Н, 29,1-30,1% О, 15% ОСН<sub>3</sub> болады. Құрғақ лигнин гидролизатының жылу шығару қабілеті 5500-6500 кал/кг, ылғалдылығы 65% – 1500-1650 кал/кг.
- Ағаш шикізатынан лигнин шығымы 35-37%. Құрғақ лигниннің күл құрамында: 32,8%СаО , 0,6%MgO , 16,5%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 49,5% SiO<sub>2</sub>, 1,5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Лигниннің органикалық қышқылдары құмырсқа және сірке қышқылдары болып табылады.



## ➤ Лигниннің қолдануы:

- отын ретінде, металлургияда көміртекті тотықсыздандырғыш ретінде, ауыл шаруашылығында органоминералдық тыңайтыш түрінде, құрылыс материалдар өндірісінде, белсендіргіш көмір ретінде қолданылады.  
Агрохимиялық қасиеті жағынан лигнин шымтезекке ұқсас, ал оның ерекшелігі оның құрамындағы өсуді қолдайтын заттардың болуында, сондықтан оның әсерінен өсімдік өнімділігі жоғарылайды.
- Лигнин топырақ құрылысын жақсартады, оның сіңімділік қасиетін жоғарылатады, тыңайтады.
- Лигнинді ырықты саз балшықпен, құс саңғырығымен, көң, тезекпен компосттау жасалады.
- Компостың дайын болуы 3-6 айдан кейін орын алады.
- Тезек пен құс саңғырығының рН 8 тең, компосттау кезінде олардың әсерінен лигнин нейтралданады.
- Компост құрамына: 2,44% жалпы азот, 0,5%  $P_2O_5$ , 0,32%  $K_2O$ , 6,74% күл болады, ылғалдылығы— 65%. Бұл әдіс арқылы компостталған тыңайтқыштар алу үшін үлкен қуат күші жұмсалмайды, әрі өндірістің экологиялық және экономикалық тиімділігін қамтамасыз етеді.





- Лигнинді және оның туындыларын ауылшаруашылығында қолдану, оның адсорбциялық қасиеттеріне негізделген, қоректік заттарды өз бойына жақсы сіңіріп, біртіндеп шығару жауын шашын және топырақ суларымен минералды заттардың оңай жуылып кетпеуін қамтамасыздандырады.
- Лигнин поралы адсорбент қана емес, көптеген тыңайтыш құрамындағы заттармен комплексті байланысатын қасиетке де ие. Осының негізінде жартылай гидролизденген лигнинді минералды тұздармен, көн, тезекпен, азотобактеринмен компостау органикалық минералды тыңайтқыштар алынады. Осы жомен алынған тыңайтқыштардың әсер ету қасиеті ұзарады.
- Лигнинді құрылыста да қолданады. Қағаз өндірісі қалдықтары мен лигнинді араластырып, престегенде өте берік құрылыс материалдары шығарылады.
- Ағаш талшықты плиталар (ДВП) құрамында 30% нейтралданған лигнин қосылады. Сонымен қатар жылу изоляторлық, жасанды кеуекті толтырғыш материалдар жасауға қолданылады. Әйтсе де, бүгінгі күні құрылыс индустриясында лигнинді қолданып құрылыс материалдарын алу технологиялары кең қолданылмайды.



- **Өндірісте лигнин туындыларын:**
  - ✓ нитролигнин (сунил) (мунай ұңғымаларын бұрғылауға қажет),
  - ✓ хлорлигнин (сирек элементтерді алу үшін қажет),
  - ✓ сілтілі активті лигнин (синтетикалық каучук алу үшін),
  - ✓ лигнофенол (формальдегидті смола ау үшін),
  - ✓ бензолполи-карбон қышқылдарын (бояғыш лактар, пластификаторлар , клей ) өндіруге қолданылады.
- Лигниннің азот қышқылымен тотығуы нәтижесінде алынған өнімдер хинонды нитро-поликарбон қышқылдары (ХНПК) өсімдіктердің өсу белсенділігін қолдайтын гибберелл қышқылынан (ГК) қалыспайды. ХНПК аммонийлі тұздар түрінде өсімдіктердің өсу регуляторлары ретінде, амилолитикалық және протеолитикалық ферменттердің ферментативтік гидролиіне қатысады. ХНПК лигностимулдайтын тыңайтқыш (ЛСУ) негізні бөлігі болып табылады.



➤ Техникалық лигнин негізінде алынған энтеросорбент «Полифепан» асқазан ішек ауруларын (асқынып кеткен жағдайда) емдеуге қолданады.

• *Оны өндіру технологиясы келесі сатылардан тұрады:*

- ✓ лигнинді 10% натрий гидроксидімен қыздыру арқылы өңдеу,
- ✓ сүзу,
- ✓ 10% күкірт қышқылы ерітіндісімен фильтратты нейтралдау;
- ✓ сүзу,
- ✓ лигнин тұнбасын кептіру,
- ✓ майдалау,
- ✓ пішін беру,
- ✓ залалсыздандыру және қаптау.



• «Полифепан» ұнтақ, гранула және таблеткалар түрінде шығалылады.

Нейтралданған фильтрат құрамында гумин қышқылдардың тұздары болады. Оған пішін беріп, қаптап, өсімдіктердің өсу регуляторлары ретінде сатады. Препараттың өндірушілері: ЗАО «Сайнтекс» (Санкт-Петербург) және ЗАО «Сти-мед-сорб» (Киров).