

Таблица 1  
Данные исследования артезианской воды из скважины после очистки на «Бентосорбе»

Объем про- фильтрованной воды, л	Определяемые компо- ненты, мг/л	
	ионы Fe <sup>2+</sup>	ионы Mn <sup>2+</sup>
исходная вода	0,670	0,248
10	0,299	0,237
20	0,267	0,230
30	0,235	0,222
40	0,234	0,218
50	0,199	0,211

Основываясь на полученных результатах можно судить о перспективности создания технологий водоподготовки и водоочистки с применением фильтровально-сорбционных материалов из модифицированных базальтовых волокон.

К тому же данные материалы могут использоваться в качестве фильтрующих загрузок для очистки воды не только от соединений железа и марганца, но и от многих других веществ, таких как взвешенные минеральные вещества, эмульгированные нефтепродукты, тяжелые металлы и др. Использование таких

материалов способствует сбережению материальных энергетических ресурсов, а значит позволяет сокращать текущие издержки на водоочистные мероприятия и повышать рентабельность продукции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кормаков В. И., Комарова Л. Ф. Водные ресурсы Алтайского края: качество, использование, охрана. – Барнаул, изд. АлтГТУ, 2007. – 164 с.
2. Николадзе Г. И. // Водоснабжение и санитарная техника: -1998. -№4. -с.2-5
3. Сартакова О.Ю., Горелова О.М. Чистая вода: традиции и новации: Учебное пособие. – Барнаул, 2002.-178с.
4. Lo Howard U., Hung – Yung-Tse. // Int.l. Environ Stud. – 1991. -№3. – P. 65-73.
5. Пат. 2345834 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> B01J20/16, B01D39/06. Способ получения фильтровально-сорбционного материала / Кондратюк Е. В., Комарова Л. Ф., Лебедев И. А, Сомин В. А.; заявл. 23.07.2007; опубл. 10.02.2009.
6. Тимонин А. С. Инженерно – экологический справочник. Т. 2. – Калуга: Изд. Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Клейменова М.Н., Лазуткина Ю.С., Комарова Л.Ф., Окунева Е.Н.

*Работа посвящена созданию малоотходной ресурсосберегающей технологии в производстве кремнийорганических жидкостей. Определен основной источник образования жидких отходов. Представлены результаты моделирования парожидкостного равновесия в бинарных составляющих водно-толуольно-спиртовой смеси. Проведен термодинамико-топологический анализ и разгонка по истинным температурам кипения, по результатам которых предложены основные принципиальные технологические схемы разделения реакционной смеси рассматриваемого производства.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Работа предприятий химической отрасли отличается большим разнообразием выпускаемой продукции и значительной токсичностью компонентов, используемых в основном производственном цикле и получающихся в качестве побочных продуктов реакции. Именно с ними и возникают основные проблемы, связанные с необходимостью их обезвреживания или утилизации, которую в настоящее время осуществляют зачастую

путем термической деструкции образующихся отходов. Это в свою очередь приводит к вторичному загрязнению атмосферного воздуха и потере ценных сырьевых компонентов, которые более целесообразно выделять из реакционных смесей и повторно использовать в производственном цикле.

Целью исследований является разработка малоотходной ресурсосберегающей технологии разделения водно-толуольно-этанольной смеси (ВТЭС) при производстве кремнийорганических жидкостей (КОЖ), кото-

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

рое освоено на одном из химических заводов Алтайского края.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На предприятии выпускают следующие виды КОЖ:

1) полиэтилсилоксановые жидкости ПЭС-1, ПЭС-2, ПЭС-3, ПЭС-4, ПЭС-5, ПЭС-5Т, которые применяются для охлаждения в гидравлических системах, в качестве добавки в полировальные составы, как основа низкотемпературных масел, для изготовления основы лечебных и косметических композиций наружного применения, как теплоноситель и для других целей;

2) кремнийорганические жидкости 132-24 и 132-25, предназначенные для изготовления резинотехнических изделий, для смазывания трущихся поверхностей металл-металл, металл-резина и в качестве основы для изготовления пластических смазок;

3) жидкость № 7, применяемую в качестве компонента для рабочих жидкостей гидросистем, в производстве масел и смазок;

4) жидкость ПЭС-В, которая используется в диффузионных насосах и в виде неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии;

5) жидкость 132-316, применяемая в качестве рабочей жидкости для лопастных гидроамортизаторов транспортных средств на рабочие температуры от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ .

Получение КОЖ основано на синтезе Гриньяра, проводимого в среде толуола, схема технологического процесса получения которого приведена на рисунке 1.

При производстве кремнийорганических жидкостей, на стадии перегонки образуется водно-толуольная-спиртовая смесь, состоящая из следующих компонентов (масс. %): этанол (Э) – 50, вода (В) – 46, толуол (Т) – 4. В настоящий момент жидкие горючие отходы на предприятии накапливаются в специально оборудованных емкостях. С экологической и экономической точек зрения это нецелесообразно, так как теряется большое количество ценных компонентов, которые могут быть возвращены в производство.

Основным способом разделения жидких органических смесей являются процессы перегонки и ректификации.

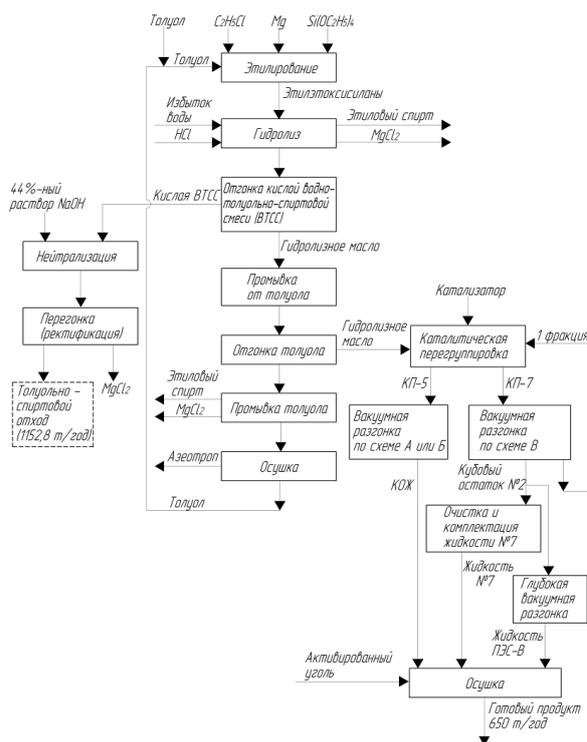


Рисунок 1. Схема технологического процесса получения КОЖ

Разработка технологических схем с применением указанных методов базируется на изучении структур диаграмм фазового равновесия жидкость-пар. Данный метод получил название термодинамико-топологический анализ (ТТА), основы которого разработаны в научной школе Л.А. Серафимова и В.Т. Жарова. ТТА является областью знаний, в которой сформулированы общие законы, устанавливающие соотношения между особыми точками различных типов в диаграммах состав - свойства. В случае фазового равновесия жидкость-пар речь идет о законах формирования фазового портрета диаграмм, отражающих физико-химические свойства объектов исследования посредством термодинамико-топологических методов [1-3].

В исходной трехкомпонентной системе по литературным данным установлено наличие трех бинарных (этанол-вода, этанол-толуол, вода-толуол) и одного тройного (этанол-вода-толуол) азеотропов [4, 5]. Эти данные подвергались математическому описанию с помощью уравнения Вильсона в программной реализации НИИНЕФТЕХИМа, г. Уфа.

Результат математической обработки - параметры бинарного взаимодействия ( $\lambda_{12}$ ,  $\lambda_{21}$ ) для исследованных систем ВТЭС представлены в таблице 1 и в дальнейшем

использовались для моделирования процесса ректификации.

Таблица 1

Параметры уравнения Вильсона для бинарных составляющих исходной смеси

Система	Параметры	
	$\lambda_{12}$	$\lambda_{21}$
Э-Т	0,15600	0,3986
Э-В	1,25140	0,5305
В-Т	0,00002	0,0002

Исследуемый симплекс представлен в виде треугольника, который изображен на рисунке 2.

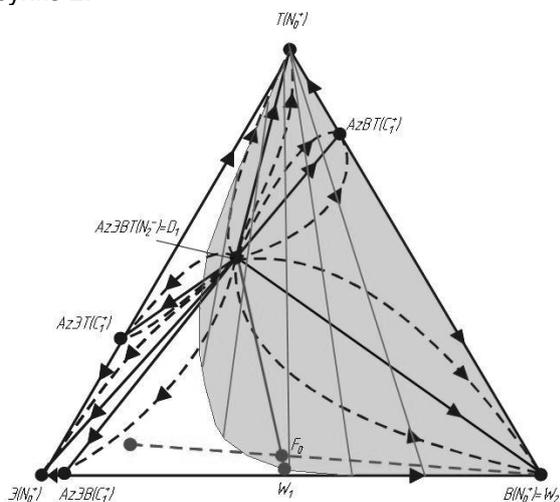


Рисунок 2. Структура фазовой диаграммы исходной водно-толуольно-этанольной смеси

В рассматриваемой фигуре один неустойчивый узел ( $N_2^-$ ), соответствующий азеотропу Э-Т-В. Он является самой низкокипящей точкой и начальной для всех пучков дистилляционных линий, оканчивающихся в устойчивых узлах. Устойчивыми узлами ( $N_0^+$ ) являются точки, соответствующие чистым компонентам (этанол, толуол и вода). Седлами ( $C_1^+$ ) относительно объема треугольника являются азеотропы Э-Т, Т-В, Э-В.

Точка исходного состава смеси ( $F_0$ ) принадлежит области ректификации, ограниченной точками: азеотроп Э-Т-В, азеотроп Э-В, чистый компонент – В. В данной области может быть реализована следующая последовательность разгонки смеси на индивидуальные компоненты.

По первому заданному разделению, когда в дистиллят выделяется целевой компонент –  $D_1$  –  $Az_{ЭТВ}$ , предельным составом дистиллята будет азеотроп Э-Т-В, а кубового продукта  $W_1$  – смесь Э-Т-В.

По второму заданному разделению смеси в куб отгоняется  $W_2$  – В, а в дистиллят  $D_2$  смесь Э-Т-В. Все варианты разделения смеси  $F_0$  представлены на рисунке 3 в виде потоковых графов.

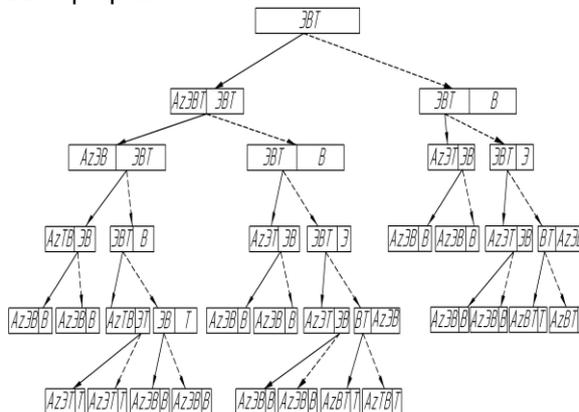


Рисунок 3. Потокные графы разделения ВТЭС

Для разработки малоотходной технологии рассматриваемого производства целесообразно установить точный состав и закономерности распределения компонентов по фракциям в процессе ректификации. Это возможно сделать с помощью ректификационного анализа. Его сущность заключается в том, что исходная смесь подвергается разгонке на колонне периодического действия относительно высокой эффективности с анализом распределения компонентов по фракциям.

Разгонка смеси ВТЭС осуществлялась на лабораторной ректификационной колонне с высотой ректифицирующей части 1100 мм и диаметром 20 мм при атмосферном давлении. В качестве насадки использовались стеклянные кольца, обеспечивающие общую эффективность 40 теоретических тарелок по смеси бензол-дихлорэтан. В куб загружалась модельная смесь весом 150 г, по составу отвечающая промышленной. Колонна выводилась на режим, после чего при флегмовом числе  $R=30$  отбиралась порция дистиллята для анализа. Аналитический контроль осуществляли с помощью хроматографического метода анализа на хроматографе «Хроматон ГХ-1000». Распределение компонентов по ИТК (истинным температурам кипения) исследуемой смеси приведено на рисунке 4.

Первая фракция, отбираемая при температуре  $74,4^{\circ}\text{C}$ , соответствует тройному азеотропу этанол – толуол – вода, вторая фракция – азеотроп этанол-толуол ( $76,6^{\circ}\text{C}$ ). Состав третьей фракции ( $78,0^{\circ}\text{C}$ ) соответствует азеотропу этанол-вода. В качестве кубового продукта остается вода.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

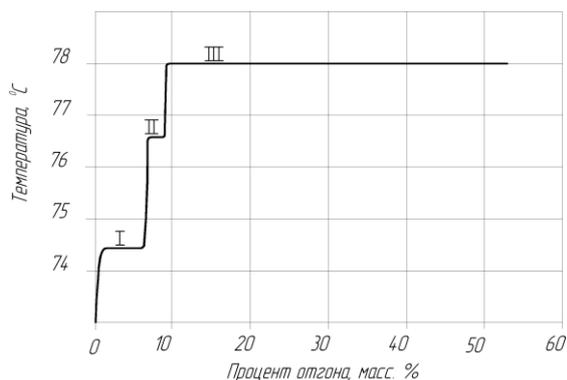


Рисунок 4. Ректификационный анализ исследуемой смеси: I – азеотроп Э-В-Т, II – азеотроп Э-Т, III – азеотроп Э-В

На основе ТТА и ректификационного анализа нами предложены два варианта принципиальных технологических схем разделения ВТЭС (рисунок 5), которые предполагают использование комплекса ректификационных колонн и фазоразделителя.

По первому варианту исходная смесь подается на первую ректификационную колонну, где происходит отгонка дистиллята по фракциям. В качестве отдельных фракций получаем:

- 1) гетерогенный азеотроп этанол-вода-толуол;
- 2) азеотроп этанол - толуол, который затем применяется в производстве кремнийорганических жидкостей для промывки оборудования;
- 3) спирт-ректификат, который либо используется в основном технологическом цикле, либо продается при наличии потребителя.

В качестве кубового продукта первой колонны остается вода.

Азеотроп этанол-вода-толуол направляется в фазоразделитель, куда добавляется дополнительное количество воды для получения гетерогенной системы. Верхний органический слой, состоящий из толуола, возвращается в основное производство.

Нижний слой – водный, содержащий (масс. %) воду – 65; этанол – 35, направляется на вторую колонну, где происходит отгонка этанола-ректификата в качестве дистиллята. В кубовом продукте получаем воду.

По второму предлагаемому варианту исходная смесь направляется в фазоразделитель, куда добавляется дополнительное количество воды для получения гетерогенной системы. Верхний органический слой (толуол) возвращается в основное производство КОЖ.

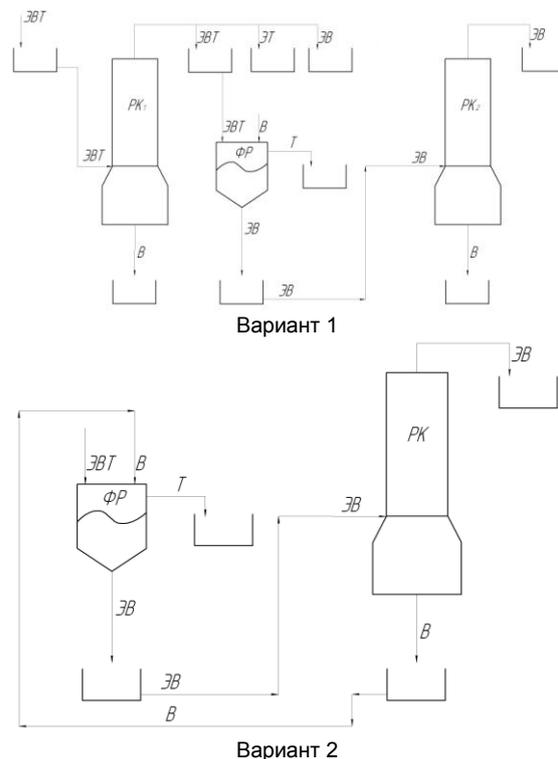


Рисунок 5. Разделение ВТЭС по первому и второму вариантам: ПК – ректификационная колонна, ФР – фазоразделитель

Нижний слой – водный, состоящий из (масс. %) воды – 66; этанола – 34, направляется на ректификационную колонну, где в качестве дистиллята происходит отгонка этанола-ректификата. В качестве кубового продукта получаем воду.

Вода, остающаяся в кубах ректификационных колонн в обоих вариантах разделения ВТЭС, используется на технологические нужды предприятия или сбрасывается на биологические очистные сооружения (БОС).

Предложенные схемы сравнивались по технологическим, экологическим и экономическим критериям. Анализ показал, что второй вариант разделения ВТЭС является более предпочтительным, поскольку в технологической схеме предлагается всего одна ректификационная колонна, что тем самым ведет к меньшим энергетическим и капитальным затратам по сравнению с первым вариантом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Внедрение предложенных схем на предприятии позволит выделить из смеси сырьевые компоненты и вернуть их на стадию получения КОЖ, уменьшить количество отходов производства, подвергающихся хранению, и

тем самым снизить нагрузку на окружающую среду.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаров В.Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. – 240 с.
2. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. – Л.: ЛГУ, 1967. – Часть 1,2. – 466 с.
3. Серафимов Л.А. // Труды Ивановского энергетического института, Иваново-Вла-

димир. – 1972, вып. 14. – С. 166-179.

4. Огородников С.К. Азеотропные смеси. Справочник/ С.К. Огородников, Т.М. Лестева, В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1971. – 848 с.
5. Людмирская Г.С. Равновесие жидкость-пар. Справочное издание/ Г.С. Людмирская, Т.А. Барсукова, А.М. Богомольный. – Л.:Химия, 1987. – 336 с.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВИТАМИНОВ СОЧЕТАНИЕМ РЕКТИФИКАЦИИ С ПЕРВАПОРАЦИЕЙ

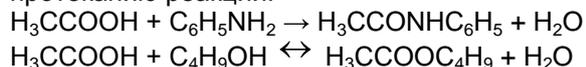
И.В. Сеселкин, Л.А. Кормина

*Работа посвящена исследованиям по выделению растворителей, образующихся при производстве синтетических витаминов, сочетанием ректификации и мембранных методов разделения.*

При производстве синтетических витаминов образуется большое количество так называемых маточных растворов, которые являются отходами производства и представляют собой смесь растворителей. Для регенерации растворителей чаще всего применяются различные виды перегонки, реже - адсорбцию, абсорбцию и диффузионное испарение через мембрану (первапорацию).

Последнее время для упрощения технологических процессов разделения сложных смесей, снижения энергетических затрат значительный практический интерес представляет использование первапорации в сочетании с ректификацией.

Разработка технологических схем разделения растворителей осуществлена на примере многокомпонентной смеси, образующейся на одной из стадий производства витамина В<sub>2</sub> (рибофлавина). В состав смеси входит (масс. %): вода (В) 2,8; н-бутиловый спирт (БС) 33,7; н-бутилацетат (БА) 44,0; уксусная кислота (УК) 15,8; анилин (АН) 3,7. Смесь полиазеотропна, в ней обнаружены два тройных и пять бинарных азеотропов. Кроме того, наличие реакционноспособной УК, в определенных условиях, приводит к протеканию реакций:



Впоследствии это обстоятельство несколько затрудняло изучение смесей, содержащих УК.

Термодинамико-топологический анализ составляющих системы, результаты обработки литературных и экспериментальных данных по фазовым равновесиям жидкость-пар и жидкость-жидкость при 20 °С и температурах кипения в бинарных и тройных составах по уравнениям "локальных составов" были опубликованы ранее [1]. В этой же работе предложены два варианта разделения исходной смеси. Варианты разделения данной смеси с применением первапорации представлены в работе [2].

Целью настоящей работы является исследование работоспособности выбранных вариантов разделения путем проведения натурного и машинного экспериментов, а также определение параметров работы аппаратов, расчет энергетических затрат.

Основное внимание при проверке работоспособности во всех рассматриваемых вариантах было уделено колонне автоазеотропной ректификации (колонна 1; рисунок 1, 2). Исследования проводили на лабораторной установке непрерывного действия с автоматическим ведением и регистрацией процесса разделения. На питание колонны подавалась смесь, состав которой указан выше, в