

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

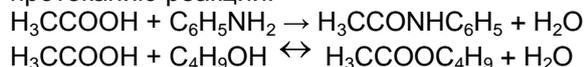
И.В. Сеселкин, Л.А. Кормина

*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

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

качестве азеотропного агента использовался водный слой гетерогенного дистиллята состава (масс.%): В 96,2; БС 3,6; БА 0,2. Проведено две серии опытов. Результаты первой серии опытов, когда добавка вводилась с исходной смесью, представлены в таблице 1. При определении параметров находилась эффективность колонны, место ввода питания, количество добавки.

Эффективность разделения исходной смеси на УК и водные азеотропы спирта и эфира в большой степени зависит от количества добавленного в смесь азеотропного агента (Q). Недостаток водного слоя, подаваемого с питанием, приводит к тому, что в кубе колонны наряду с УК появляются БС и БА, которые должны были уйти в дистиллят. Наоборот, избыток воды приводит к разбавлению УК в кубе колонны.

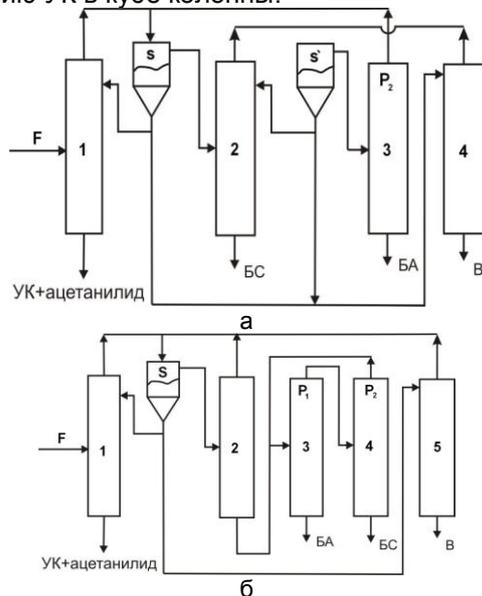


Рисунок 1. Технологические схемы разделения смеси В-БС-УК-БА-АН: а – вариант 1, б – вариант 2

Естественно, что оптимальным является точно стехиометрическое количество воды в соответствии с содержанием в исходной смеси веществ, образующих азеотропы с водой. Поскольку такое ведение процесса требует стабилизации многих параметров, что весьма затруднительно, и состав реальной смеси всегда колеблется в определенных пределах, то предпочтителен некоторый избыток воды.

Таблица 1

Влияние количества азеотропного агента на состав продуктов разделения при совместном вводе добавки и питания

Состав дистиллята, масс.%					Отношение питания к добавке
В	БС	УК	БА	АН	
30,80	21,99	1,17	46,04	-	1:0,3
34,35	28,94	0,18	36,53	-	1:0,4
34,49	29,07	-	36,44	-	1:0,41
Состав куба, масс.%					Отношение питания к добавке
В	БС	УК	БА	АН	
3,63	27,21	2,91	42,07	24,18	1:0,3
2,20	-	69,66	-	28,14	1:0,4
6,16	-	67,16	-	26,68	1:0,41

Примечание. Содержание анилина рассчитано в пересчете на ацетанилид.

Во второй серии опытов водный слой гетерогенного дистиллята подавали на 18 теоретическую тарелку (т.т., счет тарелок от куба). Этим решался вопрос о подавлении нежелательного в данном случае процесса этерификации УК с БС, кроме того, при орошении колонны водным слоем равновесие реакции смещается в область гидролиза БА. Основные параметры работы колонны: эффективность 18 т.т., подача исходной смеси 50 г/ч, подача азеотропной добавки 19,5 г/ч, отбор дистиллята 60,5 г/ч, отбор кубового продукта 9 г/ч, место подачи исходной смеси 9 т.т., место подачи добавки 18 т.т., температура паров 91,0 - 91,5 °С, температура в кубе 117,9-118,2 °С, давление в колонне 760 мм рт.ст. Распределение компонентов по высоте колонны представлено в таблице 2.

Таблица 2

Распределение компонентов по высоте колонны при подаче добавки на 18 т.т.

Уровень отбора проб	Состав фракций, масс.%					Связывается ацетанилид
	В	БС	УК	БА	АН	
Дистиллят	34,49	28,25	-	37,26		В
1 тарга	43,75	27,72	2,83	25,70		
2 тарга	41,84	8,72	40,38	9,51		
3 тарга	3,10	-	96,70	0,20		
Куб	1,35	-	98,65	-		

Для исключения проскока УК в область постоянного состава дистиллята, как следует из результатов эксперимента, достаточна разделительная ступень в 8 теоретических тарелок.

Параметры остальных колонн получены при расчете на ПК, при этом были использованы программы, разработанные в МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Таблица 3

Статические параметры ректификационных колонн и мембранных аппаратов для разделения смеси В-БС-УК-БА-АН при P = 760 мм.рт.ст.

Статические параметры		Величина параметра			
Вариант 1 (рисунок 1а)					
Суммарные энергетические затраты, ккал/ч		5765,0	2584,0	242,9	
Температура, °С	верха	88,2	111,2	92,9	
	низа	115,4	126,2	100,3	
R		2,65	1,50	2,50	
N <sub>f</sub>		12	14	6	
N		14	20	7	
Номер колонны ТСР		2	3	4	
Вариант 2					
Суммарные энергетические затраты, ккал/ч		573,0	2812,0	3780,0	242,9
Температура, °С	верха	91,4	117,1	66,2	92,9
	низа	117,1	125,8	70,2	100,3
R		0,25	1,25	2,00	2,50
N <sub>f</sub>		7	14	20	6
N		8	18	25	7
Номер колонны ТСР		2	3	4*	5
Вариант 1 (рисунок 2а)					
Суммарные энергетические затраты, ккал/ч		2812,0	242,9	3911,0	
Температура, °С	верха	117,0	92,9	70	
	низа	125,8	100,3	70	
R		1,25	2,50	-	
N <sub>f</sub>		14	6	-	
N		18	7	-	
Номер колонны ТСР		2	3	4**(мем.)	
Вариант 2					
Суммарные энергетические затраты, ккал/ч		242,9	1604,0	3965,9	
Температура, °С	верха	92,9	70	70	
	низа	100,3	70	70	
R		2,5	-	-	
N <sub>f</sub>		6	-	-	
N		7	-	-	
Номер колонны ТСР		3	4* (мем.с)	4**(мем.)	

\* - P = 100 мм.рт.ст.

\*\* - P = 40 мм.рт.ст.

Определению статических параметров ректификационных колонн предшествовала большая работа по выбору наиболее приемлемой модели описания парожидкостного равновесия в бинарных составляющих изучаемой системы. Как уже отмечалось [1], модели NRTL, Цубоки-Катаямы, UNIQUAC удовлетворительно описывают парожидкостное равновесие, но по результатам моделирования равновесия жидкость-пар в трехкомпонентных системах, несколько лучшие результаты были получены при использовании уравнения UNIQUAC. Параметры этого урав-

нения и были применены для расчета ректификационных колонн.

Программа была реализована в проверочном варианте, т.е. когда при заданном разделении варьируемыми параметрами являлись: эффективность колонны (N), тарелка питания (N<sub>f</sub>), флегмовое число (R).

Результаты расчета по всем рассматриваемым вариантам представлены в таблице 3. В расчет энергетических затрат не включены затраты на ректификационную колонну 1, являющуюся одинаковой для всех вариантов. Подача добавки на 10 т.т., соотношение F:Q = 1:0,3.

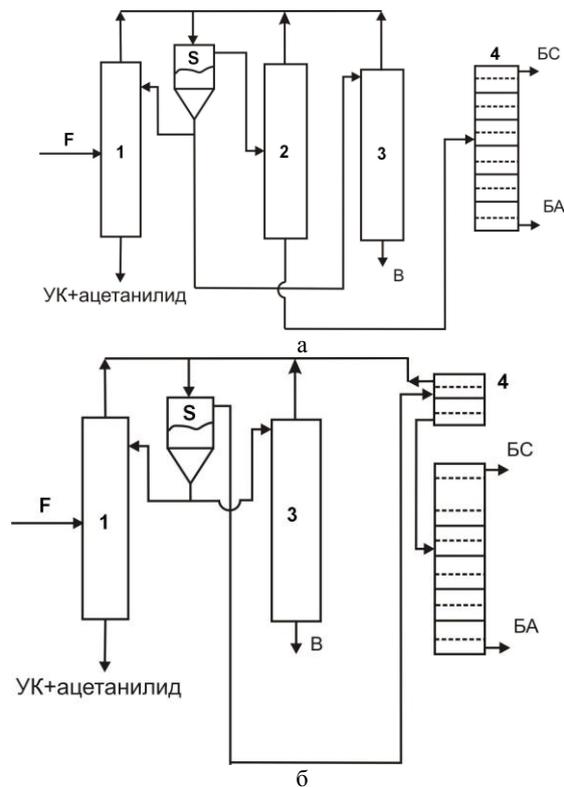


Рисунок 2. Варианты разделения смеси В-БС-УК-БА-АН сочетанием ректификации и перапарации: а – вариант 1, б – вариант 2

Варианты разделения исходной смеси с использованием ректификации и перапарации представлены на рисунок 2. По одному из вариантов (рисунок 2а) разделение смеси БС-БА осуществляется многоэлементный мембранным аппаратом 4. Еще более упростить технологическую схему можно, заменив колонну обезвоживания на дополнительную мембранную секцию (рисунок 2б).

Проведенными ранее исследованиями [2] показана возможность использования полимерных мембран из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с содержанием гельфракции 54-65% и толщиной 70-150 мкм.

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

Наилучшие результаты при разделении были получены при температуре 70 °С и давлении 100 мм.рт.ст. (для смеси В-БС-БА) и 40 мм рт.ст. (для смеси БС-БА).

По результатам проведенных исследований для промышленного опробования рекомендуются технологическая схема разделения с применением ректификации и первапорации (рисунок 2). Благодаря использованию мембранных аппаратов удалось упро-

стить схему разделения, а также значительно снизить энергетические затраты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сесёлкин И.В., Комарова Л. Ф., Гарбер Ю.Н., Елагина Е.Н., Береговых В.В. // Хим.-фарм. журнал № 12, 1990, С. 63 - 67.
2. Сесёлкин И.В., Комарова Л. Ф., Гарбер Ю.Н., Капустян Н.А., Береговых В.В. // Хим.-фарм. журнал, № 11-12, 1992, с. 83 - 85.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ТОЛУОЛСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова, И.В. Лондаренко

*Исследован процесс очистки воды от толуола с применением активированного угля АГ-3. Получены зависимости эффективности очистки при различных скоростях и высотах слоя загрузки. Проведена математическая обработка экспериментальных данных, позволяющая определять технологические параметры извлечения толуола из воды.*

### ВВЕДЕНИЕ

Антропогенная нагрузка на биосферу грозит необратимым нарушением равновесия в экологических системах и ставит под вопрос безопасное существование человечества. В связи с чем, вопросам охраны окружающей среды необходимо уделять постоянное внимание, развивать водное хозяйство, совершенствовать системы очистки сточных вод промышленных предприятий и городов, разрабатывать новые более эффективные методы очистки воды.

Предприятие ОАО «Алтайхимпром» является одним из химических комплексов Алтайского края, расположенных в рекреационной зоне. Его работа связана с образованием большого количества жидких токсичных отходов, часть из которых может попасть в природные воды. В частности, в ходе производства кремнийорганических жидкостей, сточные воды существенно загрязняются толуолом. Для предотвращения попадания толуола в водный объект предлагается создать на предприятии замкнутый водооборотный цикл. Такая возможность появляется при использовании на завершающей стадии очистки, одного из перспективных методов – сорбции, который позволяет существенно снизить содержание органических веществ в воде [1].

Создание водооборотного цикла в производстве кремнийорганических жидкостей на

ОАО «Алтайхимпром» позволит снизить затраты за пользование водой, уменьшить нагрузку на окружающую среду, а также увеличить выход целевого продукта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью нашей работы является разработка технологии очистки сточных вод расходом 10 м<sup>3</sup>/сут и концентрацией толуола 600 мг/л.

Для определения толуола в воде нами использовался ИК – спектрофотометрический метод на концентратометре КН-2м. Данный прибор оказался достаточно чувствительным при содержании толуола в воде от 0,05 мг/л до 1000 мг/л.

Изучение процесса сорбции толуола из воды проводилось на модельных растворах с концентрацией от 550 до 570 мг/л, близкой к растворимости (500 мг/л) [2], при температуре 25±1°С.

Для проведения эксперимента нами была собрана лабораторная установка, представленная на рисунке 1.

Эксперимент проводился следующим образом: модельный раствор из емкости 1 объемом 5 литров самотеком поступал сверху на сорбционную колонку 3 диаметром 28 мм, заполненную активированным углем АГ-3 с размерами частиц от 2 до 3 мм. Расход исходной смеси регулировался вентилем