

проведении опыта. Искусственно приготовленный мирабилит промывался этанолом, для удаления сорбированной влаги, затем помещался в стакан, заливался раствором и термостатировался в течение 6 часов. Затем суспензия разделялась на фильтре, твердая фаза промывалась этанолом, и в ней определялось содержание кристаллизационной воды [5], по которой рассчитывалось количество оставшегося мирабилита. Уменьшение массы мирабилита после опыта свидетельствовало о его плавлении. Опыты были проведены при температурах, °С: 25; 22; 20; 18; 17; 16,8; 16,7. В результате минимальная температура, при которой наблюдалось плавление мирабилита, составила 16,8°С.

Если на линзе мирабилита-стеклеца находится значительный слой покровных отложений (как это было в 1982 году), препятствующий ее растворению, то температура плавления мирабилита будет определяться составом рапы, находящейся в зоне их соприкосновения, которая может отличаться от поверхностной. В лабораторных условиях сделана попытка определить тенденцию изменения состава рапы в зоне контакта мирабилита со слоем из смеси галита, тенардита и мирабилита. Для этого в цилиндр диаметром 60мм был насыпан мирабилит высотой 150мм, затем слой смеси галита, тенардита и мирабилита в соотношении 1:1:1 высотой 100мм. Цилиндр заполнялся раствором высотой 400мм (состав его указан выше). Через 10 суток выдержки при температуре 25°С состав раствора в зоне контакта слоев соответствовал, % масс.: NaCl-7,45; MgCl₂-2,5; NaSO₄-14,78. Изменение состава жидкой фазы свидетельствует о том, что при плавлении мирабилита происходит выдавливание исходного раствора через слой покровных отложений, понижение концентрации хлоридов натрия и магния в зоне контакта и, следовательно, изменение температуры тенар-

дитизации мирабилита. Для состава раствора полученного после 10 суток выдержки была определена температура плавления мирабилита, по выше изложенной методике, которая составила 17,1°С.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что восстановление сульфат-иона в рапе озера Кучук может происходить не только за счет растворения линзы мирабилита-стеклеца (когда она не покрыта слоем отложений), но и за счет его инконгруэнтного плавления (когда покровный слой препятствует диффузионному растворению) при достижении соответствующей температуры. Периодически возникающий на линзе слой отложений приводит к повышению температуры плавления мирабилита, но не блокирует этот процесс и не представляет угрозы существующему геотехнологическому способу извлечения сульфата натрия из рапы озера Кучук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство сульфата натрия из рассолов озера Кучук. / Под ред. Е.Е. Фроловского. - СПб.: Изд-во С – Петерб. ун-та, 2001 – с. 444.
2. Багринцева В.В. Исследование водно-солевого баланса озера Кучук – сырьевой базы производства сульфата натрия.// Автореф. кандидат. дис. – С – Петерб., 2007 – с. 20.
3. Пельш А.Д. Политерма растворимости хлорида и сульфата натрия в интервале – 10 ÷ 35°С. / А.Д. Пельш // Труды / ВНИИГ. – Ленинград, 1949, - Вып. 21. – с.145 – 159.
4. Кашкаров О.Д. Садка солей в соляных озерах. / О.Д. Кашкаров // Труды / ВНИИГ. – Ленинград, 1956, - Вып. 32. – с. 3 - 33.
5. Методы анализа рассолов и солей. / Под ред. Ю.В. Морачевского и Е.М. Петровой. – М – Л.: Изд-во Химия, 1965 – с. 403.

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тарасова М.Н., Лазуткина Ю.С., Комарова Л.Ф., Горелова О.М.

Основная причина загрязнения биосферы – ресурсоемкие и загрязняющие технологии переработки и использования сырья.

Именно эти, так называемые традиционные технологии, приводят к огромному накоплению отходов и к необходимости очистки сточ-

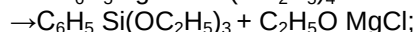
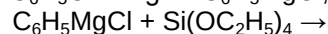
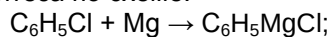
ных вод и утилизации твердых отходов [1].

Целью исследований является разработка малоотходной технологии разделения смеси растворителей, образующейся в производстве кремнийорганических эмалей (КОЭ). Эмали марок КО-174, КО-1163 и КО-1164 применяют в строительной технике в качестве атмосферостойких декоративных покрытий изделий из бетона, асбоцемента, а также для отделки наружных и внутренних элементов зданий и сооружений.

Процесс получения эмали марки КО-174 состоит из следующих стадий:

- образование реакционной смеси путем смешения тетраэтоксисилана, хлорбензола и бромэтила;

- получение финишной пасты в реакторе путем синтеза по схеме:



- получение силанола в результате гидролиза финишной пасты при добавлении соляной кислоты, толуола и бутанола;

- разделение силанола на растворитель БСТ (бутанольно-толуольная смесь) и смолу Ф-9К,

- получение лака КО-85 путем смешения смолы Ф-9К с толуолом, этилацетатом, бутилацетатом, смолой БМК-5 и ацетоном;

- образование эмали КО-174 при перемешивании лака КО-85 и диоксида титана.

Таким образом, при производстве кремнийорганических эмалей, на стадии отгонки растворителя образуется смесь БСТ, состоящая из следующих компонентов (масс. %): этанол (ЭС) – 72,4, вода (В) – 6,6, бутанол (БС) – 9,7, толуол (Т) – 6,8 и хлорбензол (ХБ) – 4,5.

В рассматриваемом производстве кремнийорганических эмалей ежегодно образуется около 1500 т растворителей, подвергаемых термической деструкции.

Основным способом разделения сложных органических смесей является процесс ректификации.

Для расчета процесса ректификации необходимо иметь набор параметров бинарного взаимодействия между составляющими реакционной смеси. Для этого нами было экспериментально изучено равновесие жидкость-пар. Оно позволяет, прежде всего, выявить характер и степень отклонений системы от законов поведения идеальных растворов, оценить взаимовлияние компонентов. На основе фазовых равновесий в бинарных составах могут быть получены фазовые

равновесия в любых n-компонентных системах, определен их фазовый портрет [2].

В изучаемой системе возможно образование 10 бинарных систем, из которых для семи систем данные по парожидкостному равновесию (ПЖР) были найдены в литературных источниках, для остальных систем изучены экспериментально в изобарических условиях при атмосферном давлении в циркуляционном приборе Джилеспи.

Опытные и литературные данные подвергались математическому описанию с помощью уравнения Вильсона в программной реализации НИИНЕФТЕХИМа, г. Уфа [3]:

$$\lambda_{ijL} = VF / V_i \exp(-\lambda_{ij} / RT)$$

где F-поправка;

V-мольный объем индивидуального компонента;

λ_{ij} -параметры уравнения.

При выборе указанной модели руководствовались рекомендациями и спецификой используемых в дальнейшем программ. Ввиду неполных данных (X - T - P) использовали функции минимизации вида:

$$\Phi_1 = \sum (T_{кип}^э - T_{кип}^p)$$

$$\Phi_2 = \sum [(T_{кип}^э - T_{кип}^p) / T_{кип}^э]$$

где $T_{кип}^э$, $T_{кип}^p$ - экспериментальные и расчетные температуры кипения смеси, °С;

n - количество точек.

Однако уравнение Вильсона применяется только для гомогенных растворов. Учитывая, что в исходной смеси существует расслаивание, одновременно определяли параметры уравнение NRTL в программной реализации НИФХИ им Л.Я Карпова, г. Москва [4]:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [\tau_{21} (G_{21} / x_1 + G_{21})^2 + \tau_{12} G_{12} / (x_2 + x_1 G_{12})^2];$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [\tau_{12} (G_{12} / x_2 + x_1 G_{12})^2 + \tau_{21} G_{21} / (x_1 + x_2 G_{21})^2];$$

$$\tau_{12} = \Delta g_{12} / RT;$$

$$\tau_{21} = \Delta g_{21} / RT;$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12};$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21};$$

где γ_1 , γ_2 - коэффициенты активности уравнения NRTL;

τ - эмпирическая константа;

G - полная избыточная энергия Гиббса;

x - мольная доля компонента в жидкой фазе;

α_{12} - летучесть;

Δg_{12} , Δg_{21} - параметры бинарного взаимодействия.

Параметры бинарного взаимодействия определяли в предположении идеальности паровой фазы.

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Результат математической обработки – параметры бинарного взаимодействия (λ_{12} , λ_{21}) для всех двухкомпонентных систем исследуемой смеси представлены в таблицах 1 и 2.

Параметры бинарного взаимодействия может служить моделирование ПЖР в тройных системах и сопоставление результатов моделирования с независимо полученными экспериментальными данными.

Критерием надежности полученных па-

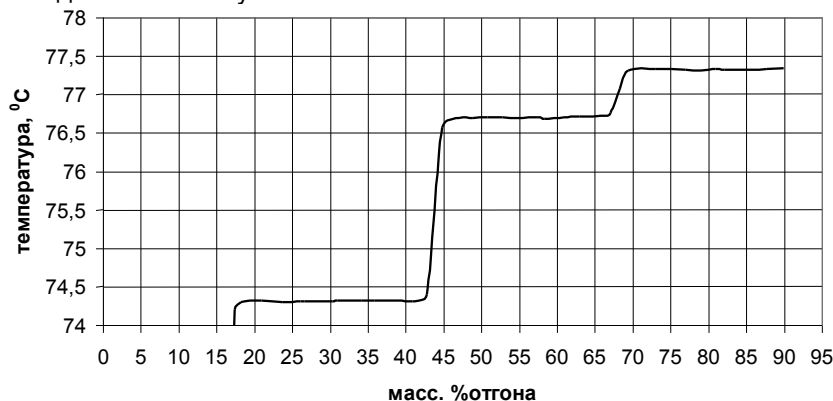
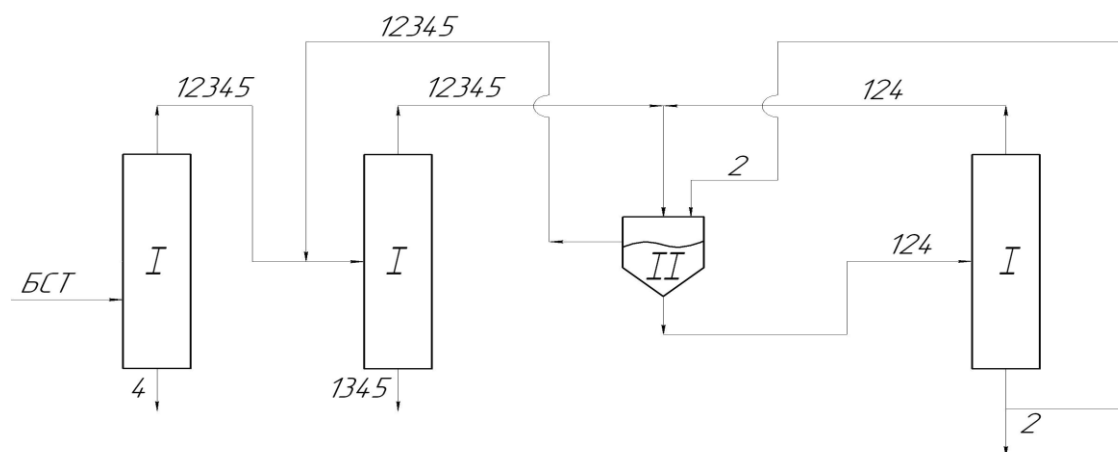
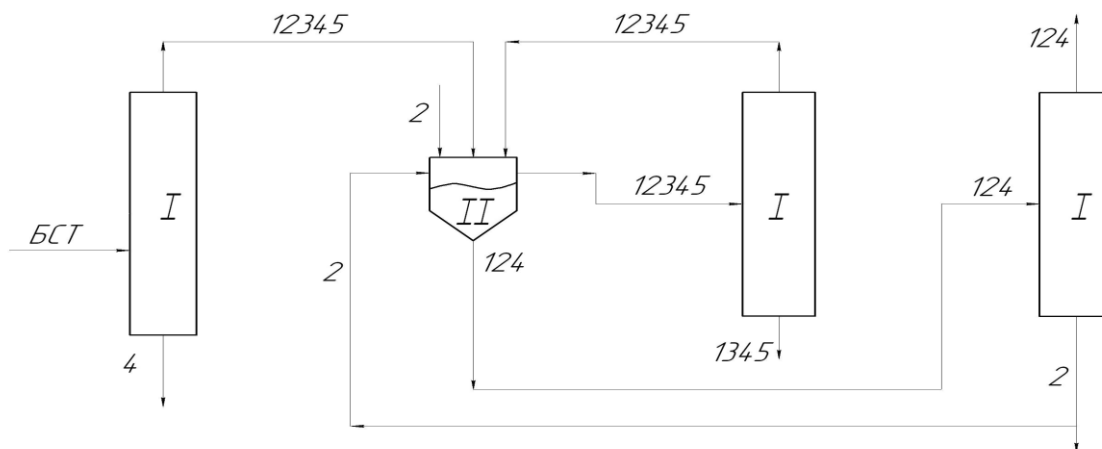


Рисунок 1. Ректификационный анализ БСТ



Вариант 1



Вариант 2

I – ректификационная колонна, II – расслаиватель
1 – этиловый спирт, 2 – вода, 3 – толуол, 4 – бутиловый спирт, 5 – хлорбензол

Рисунок 2. Разделение смеси БСТ по вариантам 1 и 2

Таким образом, в результате математического описания данных по ПЖР в бинарных подсистемах, получена математическая модель равновесия в виде набора параметров бинарного взаимодействия, которая адекватно воспроизводит особенности фазового пространства исходной пятикомпонентной смеси и позволяет моделировать процесс ректификации изучаемой смеси. Полученные экспериментальные данные по ПЖР могут использоваться для расчета процесса ректификации при оптимизации предложенных нами принципиальных технологических схем разделения БСТ.

Таблица 1

Параметры уравнения Вильсона для бинарных составляющих исходной смеси

Система	Параметры	
	λ_{12}	λ_{21}
ЭС-ХБ	0,3803	0,3383
Т-ХБ	0,4514	1,5150
ЭС-Т	0,3450	0,2808
ЭС-В	0,0413	0,5576
В-БС	0,3203	0,0787
БС-Т	0,7443	0,3732
БС-ХБ	0,4149	0,7121
ЭС-БС	0,6449	1,5500
В-ХБ	0,0019	0,0042
В-Т	0,0776	0,0783

Для разработки возможных вариантов разделения исследуемой смеси необходимо изучить распределение компонентов по фракциям, для чего был проведен ректификационный анализ на лабораторной насадочной колонне периодического действия с числом теоретических тарелок 20. Исследования проводились при атмосферном давлении. В куб колонны загружалась модельная смесь весом 120 г, по составу отвечающая промышленной. Распределение компонентов по ИТК (истинным температурам кипения) БСТ приведено на рисунке 1.

По результатам разгонки по ИТК устано-

вили, что первая фракция (I), отбираемая до температуры 74,4°C, соответствует тройному гетерогенному азеотропу этанол-вода-толуол. Далее в дистиллат при температуре 76,6°C отгонялась вторая фракция (II), по составу соответствующая азеотропу этанол-толуол.

Таблица 2

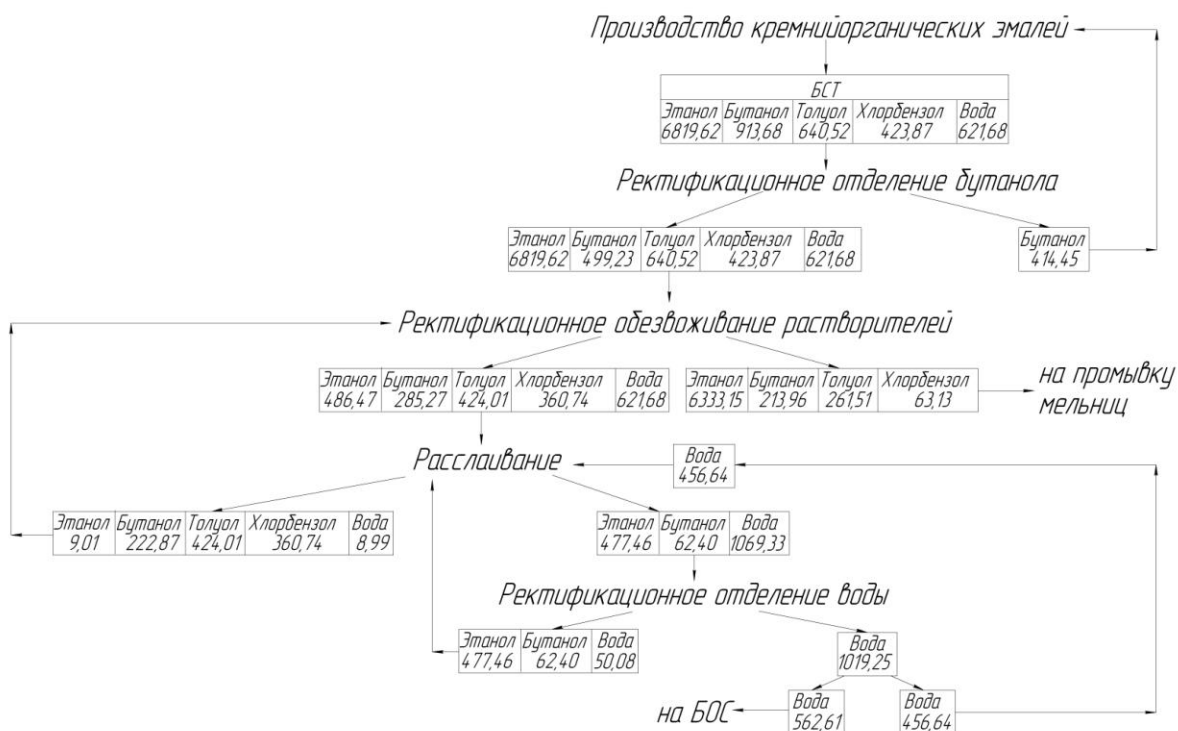
Параметры NRTL для бинарных составляющих исходной смеси

Система	Параметры		
	λ_{12}	λ_{21}	α
ЭС-ХБ	0,9325	0,8563	0,3
Т-ХБ	-0,6505	1,0640	0,3
ЭС-Т	0,4760	0,4941	0,3
ЭС-В	4,8280	3,1880	0,3
В-БС	2,6840	5,3380	0,3
БС-Т	1,0740	1,1294	0,3
БС-ХБ	0,2088	0,9296	0,3
ЭС-БС	-0,4789	0,4483	0,3
В-ХБ	6,6770	1,4230	0,3
В-Т	0,8036	3,0000	0,3

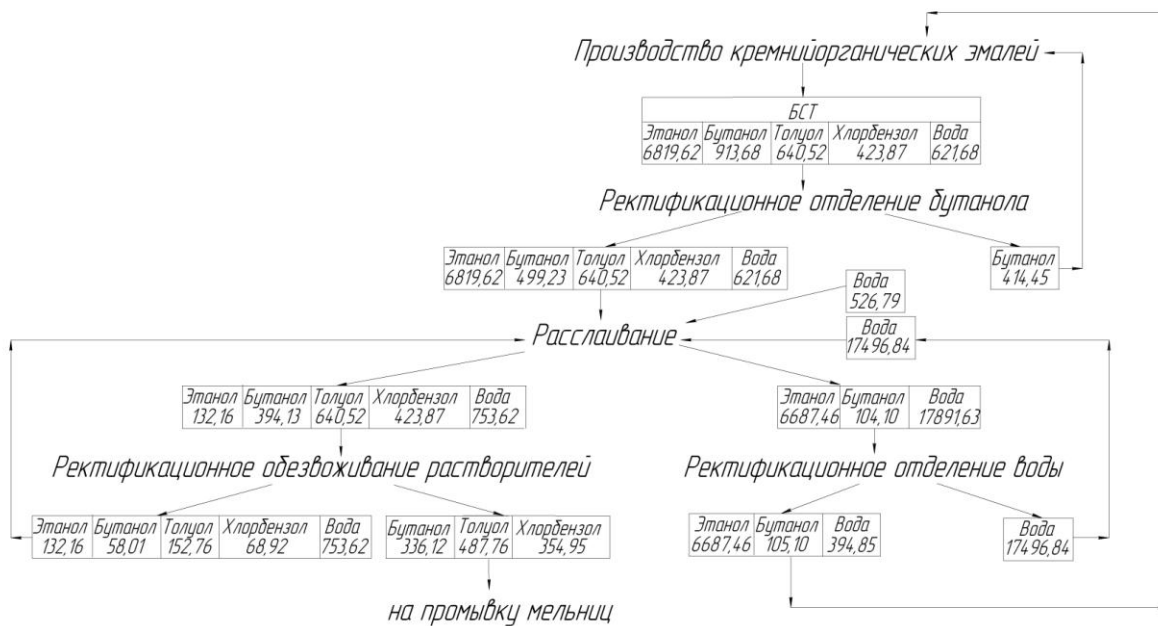
Состав третьей фракции (III) с температурой 77,3°C соответствует тройному азеотропу этанол-вода-хлорбензол. В кубе колонны находится смесь компонентов толуол, бутанол, хлорбензол.

Для предложенных альтернативных схем составлены материальные балансы, которые представлены на рисунке 3. Анализ полученных материальных балансов разделения БСТ показал, что наиболее перспективным по экологическим показателям является вариант 2. Сравнение предложенных вариантов представлено в таблице 3. Способ разделения БСТ на комплексе колонн непрерывного действия по варианту 2 позволяет получить дополнительно 414,45 кг бутанола, 7187,41 кг спирта-ректификата на 1 т кремнийорганических эмалей, тем самым сократить количество потребляемого бутанола на 60%, а спирта на 80%, что приведет дополнительно к получению экономической прибыли.

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Вариант 1



Вариант 2

Рисунок 3. Материальные балансы разделения БСТ (кг на 1 т КОЭ)

Таблица 3

Сопоставление предложенных вариантов разделения БСТ по экологическим критериям

Показатели	Вариант 1	Вариант 2
1. Годовой объем выпуска кремнийорганических эмалей, т	155	155
2. Количество отходов, кг/т эмали	9419,35	9419,35
3. Расход дополнительного количества воды для расслаивания, кг/т эмали	0	526,79
4. Количество бутанола, возвращаемого в производство, кг/т эмали	414,45	414,45
5. Количество обезвоженных растворителей, возвращаемых на промывку мельниц, кг/т эмали		
- этанол	6333,15	-
- бутанол	213,96	336,12
- толуол	216,51	487,76
- хлорбензол	63,13	354,95
6. Количество спирта-ректификата, возвращаемого в производство, кг/т эмали	-	7187,41
7. Количество воды, выделяемое из БСТ, кг/т эмали	1019,25	17496,84

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробкин В.И., Передельский Л.В. Экология. – Ростов н/Д: изд-во Феникс, 2000. – 576 с.
2. Жаров В. Т., Серафимов Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации – Л.: Химия, 1975.- 240 с.
3. Терехин, В.П., Шмелев А.С., Громыхалин С.А. Устойчивый релаксационный метод расчета сложной ректификационной колонны/ В кн. Производство углеводородных растворителей. - М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1979. -С.54-57.
4. Давыдян А.Г. Особенности процессов периодической ректификации в колоннах разного типа: Дисс. ...канд. техн. наук.- М.: НИФХИ, 1991.- 162с.
5. Тарасова М.Н., Лазуткина Ю.С., Комарова Л.Ф. Исследования по созданию экологически безопасной технологии разделения смеси растворителей в производстве эмалей / Известия Самарского научного центра РАН. Специальный выпуск: «Безопасность. Технологии. Управление». Т.1.: Изд-во Самарского научного центра РАН, Самара, 2007. – С. 53-56.