

**ВЫСШЕЕ**

**ОБРАЗОВАНИЕ**

В. П. Перевалов  
Г. И. Колдобский

# ТОНКИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ  
И ОБРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ**

2-е издание

**В. П. Перевалов, Г. И. Колдобский**

# **ТОНКИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**

## **ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ**

2-е издание, переработанное и дополненное

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

УДК 66.011(075.8)

ББК 35.61я73

П27

**Авторы:**

**Перевалов Валерий Павлович** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей факультета нефтегазохимии и полимерных материалов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

**Колдобский Григорий Исакович** — доктор химических наук, профессор.

**Рецензенты:**

*Крупин В. С.* — заместитель генерального директора НПО «НИОПИК»;

*Шапошников Г. П.* — доктор химических наук, профессор.

**Перевалов, В. П.**

П27

Тонкий органический синтез: проектирование и оборудование производств : учебное пособие для вузов / В. П. Перевалов, Г. И. Колдобский. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 312 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-11860-5

В данном учебном пособии рассмотрены современные подходы к разработке и проектированию химико-технологических процессов производств тонкого органического синтеза, в том числе освещаются вопросы применения методов математического моделирования. Даны новые технологические решения аппаратурного оформления типовых процессов тонкого органического синтеза и основ проектирования. Изучаются вопросы синтеза и анализа химико-технологических систем.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

*Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям.*

УДК 66.011(075.8)

ББК 35.61я73

Разыскиваем правообладателей и наследников Колдобского Г. И.:

<https://www.biblio-online.ru/inform@>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12;

e-mail: [expert@urait.ru](mailto:expert@urait.ru)

ISBN 978-5-534-11860-5

© Перевалов В. П., Колдобский Г. И., 1997

© Перевалов В. П., Колдобский Г. И.,  
2018, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

## Оглавление

Предисловие .....	6
<b>Глава 1. Химико-технологический процесс и химико-технологическая система.....</b>	<b>9</b>
1.1. Основные понятия.....	9
1.2. Современные тенденции развития химической технологии .....	10
1.3. Факторы, обуславливающие выбор химического реактора .....	12
<b>Глава 2. Математическое моделирование химико-технологических процессов.....</b>	<b>18</b>
2.1. Математическая модель химической системы .....	18
2.2. Моделирование реакторов периодического действия.....	20
2.3. Моделирование реакторов полупериодического действия .....	29
2.4. Моделирование реакторов непрерывного действия .....	33
2.5. Моделирование отклонений гидродинамики реактора непрерывного действия от идеальных моделей .....	45
2.6. Составление математической модели структуры потока по экспериментальным данным .....	50
<b>Глава 3. Основы проектирования.....</b>	<b>58</b>
3.1. Организация проектирования.....	58
3.2. Предпроектная разработка .....	60
3.3. Выполнение рабочего проекта .....	63
3.4. Разработка технологической схемы производства .....	65
3.5. Расчеты, выполняемые при проектировании .....	73
3.6. Участие специалистов-смежников в разработке технологической части проекта.....	92
<b>Глава 4. Система автоматизированного проектирования производств .....</b>	<b>99</b>
4.1. Процесс проектирования как объект автоматизации .....	99
4.2. Функциональная структура и состав САПР .....	101
4.3. Технологическое и общее инженерное проектирование .....	103
4.4. Информационное обеспечение САПР .....	105
4.5. Прикладное математическое обеспечение САПР .....	108
<b>Глава 5. Синтез и анализ химико-технологических систем ....</b>	<b>111</b>
5.1. Синтез многоассортиментных химико-технологических систем .....	112

5.1.1. Подобие технологических стадий .....	113
5.1.2. Подобие двух многостадийных ХТП.....	116
5.1.3. Классификация ХТП с использованием попарных мер подобия .....	119
5.1.4. Расчет числа единиц и производительности оборудования для совмещенных технологических схем .....	123
5.2. Анализ химико-технологических систем в промышленности тонкого органического синтеза .....	125
5.2.1. Размещение ХТП в ХТС без учета ограничений системы ....	126
5.2.2. Реализуемые варианты размещения ХТП в ХТС .....	131

**Глава 6. Аппаратурно-технологическое оформление типовых химических процессов..... 135**

6.1. Теплообмен в емкостных реакционных аппаратах.....	135
6.2. Перемешивание в емкостных аппаратах .....	143
6.3. Процессы сульфирования ароматических соединений .....	145
6.3.1. Условия сульфирования и выбор основного оборудования.....	146
6.3.2. Аппаратурное оформление непрерывных процессов сульфирования.....	148
6.3.3. Моделирование процесса сульфирования 2-нафтола.....	151
6.3.4. Аппаратурное оформление стадий выделения ароматических сульфокислот.....	163
6.3.5. Особенности материальных и тепловых расчетов сульфирования и выделения сульфокислот.....	164
6.4. Процессы нитрования ароматических соединений.....	166
6.4.1. Условия процессов нитрования и выбор основного оборудования.....	166
6.4.2. Организация непрерывных процессов нитрования .....	172
6.4.3. Особенности материальных и тепловых расчетов процессов нитрования.....	174
6.5. Процессы хлорирования .....	177
6.5.1. Условия процессов и выбор оборудования .....	177
6.5.2. Аппаратурное оформление непрерывного процесса хлорирования бензола .....	179
6.5.3. Математическая модель процесса хлорирования бензола по Беркману .....	183
6.6. Процессы щелочного плавления.....	186
6.6.1. Условия процессов и выбор основного оборудования.....	187
6.6.2. Особенности материального и теплового расчетов процессов щелочного плавления .....	190
6.7. Процессы восстановления ароматических нитросоединений.....	192
6.7.1. Условия процессов и выбор оборудования.....	193
6.7.2. Моделирование процесса восстановления нитросоединений в колонне на катализаторе.....	204
6.8. Процессы диазотирования и азосочетания.....	208

6.8.1. Условия процессов и выбор основного оборудования.....	208
6.8.2. Особенности материальных и тепловых расчетов диазотирования .....	212
6.9. Процессы конденсации .....	213
6.9.1. Условия и оборудование процессов карбоксилирования солей ароматических гидроксисоединений .....	214
6.9.2. Оборудование процессов конденсации в присутствии конденсирующих агентов .....	217
6.10. Процессы, проводимые под давлением .....	219
6.10.1. Выбор оборудования и его конструктивные особенности .....	220
6.10.2. Периодическая и непрерывная организация процессов, проводимых под давлением .....	225
6.11. Контактно-каталитические процессы .....	228
6.11.1. Требования, предъявляемые к катализатору .....	229
6.11.2. Условия проведения контактно-каталитических процессов .....	229
6.11.3. Оборудование основных стадий контактно- каталитических процессов .....	230
6.11.4. Оборудование для стадий контактирования .....	236
<b>Глава 7. Аппаратурно-технологическое оформление стадий подготовки сырья и выпуска готовой продукции .....</b>	<b>253</b>
7.1. Транспортировка, хранение, дозировка сырья .....	253
7.2. Упаковка готовой продукции .....	259
7.3. Получение выпускных форм органических красителей .....	261
<b>Глава 8. Удаление, улавливание и утилизация отходов производств органического синтеза .....</b>	<b>277</b>
8.1. Улавливание и обезвреживание отходящих газов .....	278
8.2. Очистка сточных вод .....	286
8.2.1. Механическая очистка стоков .....	286
8.2.2. Очистка сточных вод регенерационными методами .....	290
8.2.3. Деструктивные методы обезвреживания сточных вод .....	301
8.2.4. Биологическая очистка сточных вод .....	306
<b>Библиографический список .....</b>	<b>311</b>

## Предисловие

Производства продуктов тонкого органического синтеза, к которым относятся органические красители и промежуточные продукты, необходимые для их получения, характеризуются:

- разнообразным широким ассортиментом;
- небольшим годовым тоннажом большинства целевых продуктов;
- многостадийностью реализуемых химико-технологических процессов.

Эти особенности учитываются при выборе технологического оборудования, которое должно обеспечить необходимые условия протекания индивидуальных технологических стадий, при разработке аппаратурно-технологических схем, при проектировании и организации производств. Техническая документация, необходимая для создания промышленного производства продуктов органического синтеза, является результатом проектирования, которое осуществляется на основе исходных данных, получаемых на этапах разработки соответствующих химико-технологических процессов.

Целесообразным является изложение в одном учебном издании вопросов применения методов математического моделирования для разработки химико-технологических процессов, современных подходов к организации малотоннажных органических производств, новых технологических решений аппаратурного оформления типовых процессов тонкого органического синтеза и основ проектирования.

Материал, представленный в учебнике, базируется на знаниях дисциплин по процессам и аппаратам химической технологии, общей химической технологии и специальных дисциплин по теории химикотехнологических процессов, по технологии органических веществ, химии и технологии органических красителей.

Учебник рассчитан на подготовку бакалавров и специалистов, разделы, посвященные методам математического моделирования, входят в программу подготовки магистров по направлению «Химическая технология» для профиля «Технология тонкого органического синтеза». В рамках каждой квалификации будущие специалисты получают необходимые знания, предусмотренные учебными и рабочими программами, в сложившейся системе компетенций.

В результате полного изучения материалов студенты должны: **знать**

- суть системного подхода при разработке химико-технологического процесса;
- основные математические модели, описывающие структуру потока в химических реакторах, и способы учета отклонения структуры потока в реальных химических системах от идеальных моделей;
- методы определения структуры потока в реальных системах;
- математическое описание условий теплообмена в зависимости от организации процесса, структуры потока и режимов теплообмена;
- подходы к учету особенностей массообмена для гетерогенных процессов;
- последовательность и содержание этапов выполнения технологической части при проектировании аппаратурно-технологических схем;
- алгоритм решения задач анализа и синтеза химико-технологических систем для продуктов тонкого органического синтеза;

**уметь**

- оценивать необходимость математического моделирования для конкретного химического превращения и проводить определение математической модели структуры потока на основании экспериментальных данных метода индикаторного возмущения;
- проводить оценку эффективности химического превращения в зависимости от организации процесса и математической модели структуры потока;
- рассчитывать необходимую поверхность теплопередачи для реакторов непрерывного, периодического и полупериодического действия;
- выбирать и обосновывать конструкцию технологического оборудования для стадий химических превращения в производстве продуктов тонкого органического синтеза;
- выполнять материальные, тепловые расчеты, расчет числа единиц и производительности оборудования при проектировании аппаратурно-технологической схемы;

**владеть**

- общей методологией математического описания химического процесса для различных способов его реализации;
- методами расчетов оценки эффективности химического реактора на основании математических моделей;
- подходами, позволяющими при разработке химико-технологического процесса осуществить выбор организации процесса и потенциального химического реактора;
- методологией разработки мобильных совмещенных схем для производства продуктов тонкого органического синтеза и разме-

щения нового химико-технологического процесса на существующей химикотехнологической системе.

При написании учебного пособия использован многолетний опыт преподавания дисциплины «Основы проектирования и оборудование производств тонкого органического синтеза» на кафедре технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Объем и глубина освоения информации, изложенной в учебнике, должны задаваться соответствующими учебными и рабочими программами с учетом профиля подготовки.

# Глава 1

## ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

### 1.1. Основные понятия

Промышленное производство химического продукта осуществляется в ходе химико-технологического процесса (ХТП). Химико-технологический процесс — это совокупность технологических стадий для получения определенного конечного продукта заданного качества и в установленном объеме.

Химическое производство представляет собой следующую иерархическую структуру (по горизонтали): подготовка сырья, химическое превращение, выделение целевых продуктов. Каждая из стадий может содержать произвольное число разнородных процессов, различающихся природой определяющих явлений, а именно: а) механические процессы: измельчение твердых веществ и их транспортирование, сепарирование сыпучих веществ; б) гидродинамические процессы: перемещение жидкостей и газов в трубопроводах и аппаратах; получение и разделение неоднородных систем газ — жидкость (туманы), газ — твердое вещество (пыли), жидкость — твердое вещество (суспензии), жидкость — жидкость (эмульсии); в) тепловые процессы: теплообмен, испарение и конденсация, кипение, выпаривание; г) массообменные (диффузионные) процессы: экстракция, абсорбция, адсорбция, кристаллизация, мембранные процессы, ректификация и т. д.; д) химические процессы: химические превращения в реакторах; е) биохимические процессы: биохимические превращения в реакторах, аэротенках и т. д.

Описание типовых процессов химической технологии можно представить в виде совокупности отдельных составляющих (рис. 1.1).

На каждой стадии любого химико-технологического процесса протекают обычно различные типовые процессы. Например, на стадии подготовки сырья — наиболее разнородная группа типовых процессов, в зависимости от агрегатного состояния и степени подготовленности сырья: массообменные, гидродинамические, механические процессы и др.



Рис. 1.1. Составляющие типовых процессов химической технологии

Химико-технологическому процессу и каждой его стадии соответствует определенный аппаратный эквивалент — технологическое оборудование. Минимальная совокупность основного и вспомогательного оборудования, необходимого для реализации стадии ХТП, называется технологическим узлом (агрегатом). Последовательность технологических узлов, связанных в соответствии со стадиями ХТП, представляет собой технологическую схему производства химического продукта или химико-технологическую систему (ХТС) определенного уровня иерархии (отделение, цех, завод, отрасль).

## 1.2. Современные тенденции развития химической технологии

При разработке нового современного химико-технологического процесса необходимо учитывать основные тенденции развития химической технологии. К ним относятся: а) создание агрегатов большой единичной мощности; б) разработка экологически чистых

технологий; в) использование совмещенных мобильных технологических схем при производстве малотоннажных продуктов; г) повышение энергетической эффективности химических производств; д) применение математического моделирования. Рассмотрим подробнее некоторые из них.

Необходимость увеличения мощности единичных технологических агрегатов связана с ростом потребности народного хозяйства в большинстве видов химической продукции и ограничением площадей для размещения химических производств. При этом обеспечивается сокращение капитальных затрат, уменьшение амортизационных отчислений в себестоимость продукта, увеличение производительности труда, сокращение численности обслуживающего персонала и заработной платы (на единицу готовой продукции), снижение расходов на ремонт оборудования. Использование в технологических схемах агрегатов большой мощности увеличивает возможности размещения технологического оборудования на открытых площадках, а также повышения энергетической эффективности производств за счет тепла высокотемпературных экзотермических процессов.

Реализация этой тенденции развития химической технологии наиболее характерна для многотоннажных непрерывных производств, однако увеличение мощности основного оборудования происходит и в производствах периодического действия.

Ниже приведены данные, иллюстрирующие относительное снижение себестоимости фталевого ангидрида в зависимости от увеличения мощности основных агрегатов — трубчатых конверторов — для контактно-каталитического окисления *o*-ксилола воздухом:

Увеличение мощности агрегата	2	2,5	4
Снижение себестоимости фталевого ангидрида	1,3	1,4	1,6

Для производств органических красителей и промежуточных продуктов (как и для многих производств тонкого органического синтеза) характерны чрезмерно большие показатели материального индекса (до 100 т/г готового продукта), что свидетельствует не только о технологической сложности производств, но и об их несовершенстве, приводящем к удалению из технологических схем большого количества отходов. Последние делятся на газообразные (отходящие газы), жидкие (сточные воды) и твердые. Рассмотрим кратко пути их образования и возможные способы решения задачи создания безотходных или малоотходных технологий (исключающих или уменьшающих загрязнение окружающей среды).

Образование отходов возможно в следующих случаях: а) в ходе основной реакции, приводящей к получению готового продукта [например, оксидов железа(II) и (III) при восстановлении ароматических нитросоединений чугунной стружкой в присутствии электролита]; б) в ходе побочных реакций (1,8-дibenзоилнафталин в производстве

1,5-добензоилнафталина из нафталина и бензоилхлорида); в) при использовании избытка реагента, необходимого для проведения процесса (избыток сульфурющего агента при жидкофазном сульфировании); г) на стадиях выделения основного продукта (высаливание сульфокислот, кислотных и прямых красителей); д) на стадиях очистки готового продукта (кубовые остатки при перегонке и ректификации, фильтраты после кристаллизации), и т. д.

В совершенных технологиях практически исключается образование отходов на стадиях химического превращения (что, например, достигнуто при каталитическом восстановлении нитросоединений водородом — вместо восстановления чугунной стружкой или сульфидами натрия).

Некоторые побочные продукты, образующиеся при синтезе основного продукта, нашли промышленное применение — например, 1-аминонафталин-5-сульфокислоту, образующуюся в производстве 1-аминонафталин-8-сульфокислоты (лерм-кислоты), используют для получения азокрасителей; ацетон, образующийся при производстве фенола кумольным методом, служит сырьем для получения дикетена и важным растворителем.

Значительное уменьшение расхода сульфурющего агента достигнуто при переходе от жидкофазного к парофазному сульфированию бензола. Аналогично сульфированию бензола в парах возможно организовать его нитрование (что перспективно при решении проблемы отработанной серной кислоты).

Горючие отходы, получаемые на стадиях перегонки, используют как топливо, что повышает энергетическую эффективность производств.

Важной задачей является разработка эффективных способов обезвреживания или уничтожения отходов (при улавливании отходящих газов, для органических и неорганических примесей, находящихся в сточных водах).

Для производств тонкого органического синтеза характерны небольшой тоннаж, разнообразный ассортимент выпускаемой продукции и достаточно частая его смена, что определяет целесообразность применения совмещенных технологических схем, рассчитанных для последовательной наработки ряда продуктов. Так, в производстве органических красителей и промежуточных продуктов, из которых 90 % организованы периодическим способом, эксплуатируется около 600 технологических схем для выпуска продуктов примерно 1300 наименований.

### **1.3. Факторы, обуславливающие выбор химического реактора**

При производстве требуемого продукта качество его определяется строгим соблюдением условий проведения каждой стадии химико-технологического процесса, что, с одной стороны, обеспечива-

ется правильным выбором оборудования, а с другой — определяет этот выбор.

При выборе и расчете химических реакторов — основных аппаратов, предназначенных для проведения химических реакций, определяют в первую очередь тип, производительность и число устанавливаемых аппаратов. Остальное оборудование, входящее в технологическую схему, должно обеспечить бесперебойную работу основного аппарата.

Ниже приведены факторы, обуславливающие выбор химического реактора и его конструктивные особенности.

<i>Фактор</i>	<i>Что он определяет</i>
Температура и тепловой эффект процесса	Конструкцию элементов поверхности теплообмена
Давление	Материал и тип реактора
Среда (кислотная, щелочная, нейтральная)	Материал реактора, способ защиты его от коррозии
Состояние реагирующих веществ и реакционных масс	Способ организации процесса, интенсивность перемешивания, конструкцию мешалки
Кинетика (скорость) реакции	Способ организации процесса
Способ организации процесса	Тип реактора

Скорость реакции можно увеличить, повысив температуру и концентрацию реагирующих веществ (повышением давления для реакций, протекающих в газовой фазе; снижением содержания инертных примесей в реакционной массе). В реакторе вступают во взаимодействие большие массы веществ, которые даже при условии их полной взаимной растворимости необходимо смешать и нагреть (охладить) до температуры, обеспечивающей приемлемую для промышленного процесса скорость химической реакции.

Многие химические реакции в промышленности. тонкого органического синтеза осуществляются в гетерогенной среде. При этом требуется обеспечить массообмен между фазами в течение всего процесса, что достигается перемешиванием, эмульгированием, созданием развитой поверхности твердых тел, участвующих в реакции, применением специальных насадок, на которых протекают тонкие слои жидкости с большой поверхностью, и другими способами.

Большинство химических процессов происходит с выделением или поглощением тепла. При этом в отличие от микрокинетических процессов важное значение имеет не только тепловой эффект собственно химической реакции, но и затраты тепла на подогрев и испарение реагентов, выделение и поглощение тепла в процессе растворения веществ, при кристаллизации и т. д. Для осуществления химических реакций в промышленных реакторах необходим непре-

рывный или периодический отвод или подвод тепла. Интенсивность протекающего в реакторе процесса обратно пропорциональна его продолжительности. В любом реакторе одновременно происходит несколько процессов: смешение реагентов (массообмен), химические реакции, теплообмен. Необходимое время пребывания реакционной массы в аппарате определяется скоростью наиболее медленно протекающего процесса.

По способу организации процессы делятся на непрерывные, периодические, полунепрерывные (полупериодические). Соответственно для проведения стадий, связанных с химическими превращениями в этих процессах, используют реакторы непрерывного, периодического и полупериодического действия.

Основными факторами, определяющими способ организации процесса, являются его производительность, скорость протекающей реакции (необходимое время пребывания), состояние реагирующих веществ и консистенция реакционных масс.

При периодическом процессе исходные вещества перерабатываются порциями. Процесс ведется по заданному температурному графику (рис. 1.2), на котором отражаются все элементарные стадии (загрузка исходных веществ, нагревание, охлаждение, выдержка, разгрузка реактора и др.) технологической операции. Промежуток времени от начала загрузки сырья в реактор до полного освобождения аппарата называют продолжительностью операции. Она складывается из продолжительности самой реакции и непроизводительных затрат времени (загрузка компонентов, нагревание или охлаждение до начала реакции и после нее, разгрузка реактора). Химическая реакция протекает в соответствии с уравнениями кинетики, чаще всего при интенсивном перемешивании реакционной массы на стадиях загрузки последнего исходного компонента и выдержки.

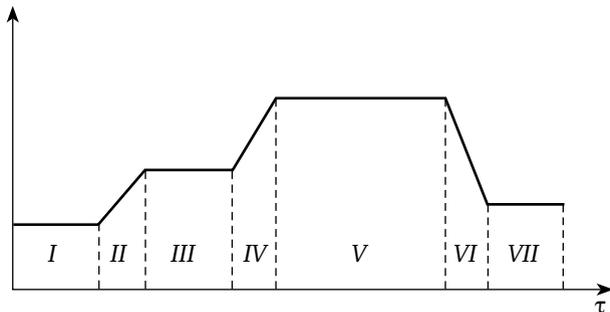


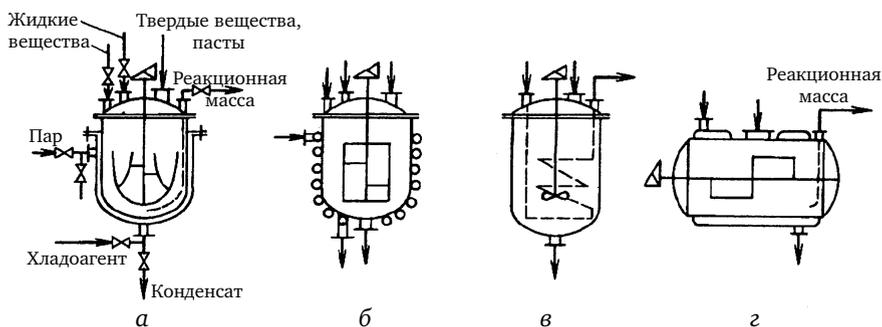
Рис. 1.2. Температурный график работы химического реактора периодического действия:

- I — стадия загрузки компонента А; II — нагревание; III — стадия загрузки компонента В; IV — нагревание до температуры выдержки;
- V — выдержка; VI — охлаждение реакционной массы конечного состава;
- VII — разгрузка реактора

Организация химико-технологических процессов периодическим способом используется обычно для производства малотоннажных продуктов. Основаниями для организации периодических процессов являются также невысокая скорость химических реакций, специфические свойства перерабатываемых веществ и реакционных масс, затрудняющие или исключают постоянный транспорт веществ через систему, жесткие условия проведения процесса (например, совместное влияние сильной коррозии и высокой температуры).

Для периодических ХТП требуются несложное по конструкции технологическое оборудование, доступные и простые контрольно-измерительные приборы. Соответствующие технологические схемы достаточно просто пускать, останавливать и обслуживать; имеется возможность проведения в одном агрегате нескольких технологических стадий, на одной технологической схеме — нескольких ХТП.

Химические реакторы периодического действия представляют собой емкостные аппараты (рис. 1.3), снабженные мешалками, теплообменными элементами, устройствами для загрузки и разгрузки.



**Рис. 1.3. Некоторые типы химических реакторов периодического действия:**

- а — емкостный аппарат с рубашкой и якорной мешалкой; б — аппарат с приварными змеевиками и рамной мешалкой; в — аппарат с внутренним змеевиком и пропеллерной мешалкой; г — горизонтальный аппарат с рубашкой и рамной мешалкой

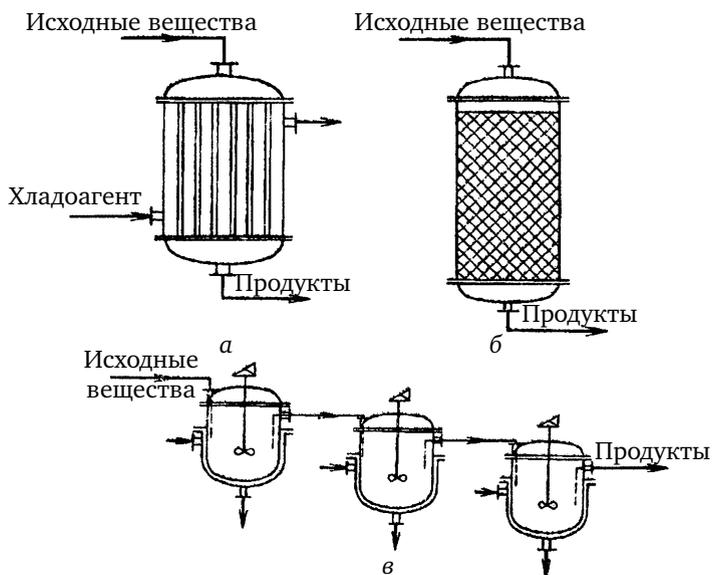
К недостаткам периодических процессов относятся невысокая производительность, обусловленная скоростью химических реакций и большим вкладом времени непроизводительных затрат во время операции; изменение параметров процесса во времени, что влияет на качество продукта, которое может быть различным для разных операций, и затрудняет полную автоматизацию процесса.

В отличие от реакторов периодического действия в реакторах полупериодического действия сначала загружаются необходимые порции исходных веществ за исключением одного, которое затем непрерывно дозируется в зону реакции, или загружаются все исходные вещества, и по мере протекания реакции непрерывно выво-

дятся продукты реакции (или один из них). По окончании реакции производится полная разгрузка реактора.

Непрерывные процессы применяют для производства много-тоннажных продуктов; в их основе лежат химические реакции, протекающие с достаточно высокими скоростями. В реакторе непрерывного действия осуществляются постоянная подача исходных компонентов (веществ) и постоянный вывод конечных продуктов (или реакционной смеси конечного состава).

Характерная особенность непрерывных процессов — постоянный транспорт реакционных масс через систему, структура потока в которой описывается уравнениями гидродинамики. В зависимости от скорости химических реакций, консистенции реакционных масс применяют три типа реакторов непрерывного действия: трубчатые, колонные, емкостные аппараты (рис. 1.4).



**Рис. 1.4. Некоторые типы химических реакторов непрерывного действия:**

*а* — трубчатый реактор с подачей теплоносителя в межтрубное пространство; *б* — колонный реактор (адиабатический) с инертной насадкой или катализатором; *в* — каскад емкостных аппаратов

Преимущества непрерывных процессов по сравнению с другими — высокая производительность и стабилизация параметров во времени, что определяет возможность полной автоматизации и постоянное качество получаемого продукта. В то же время пуск, вывод процесса на установившийся режим, его остановка являются сложными этапами его функционирования. Для непрерывных процессов применяется сложное технологическое оборудование, обеспечивающее непрерывную подачу, дозировку, регулирование,

контроль параметров. Значительно дороже по сравнению с периодическими процессами обходится ввод их в действие.

Ниже рассмотрены показатели сравнительной эффективности реакторов непрерывного и периодического действия.

Геометрические размеры химических реакторов и интенсивность протекающих в них процессов определяются по Беркману удерживающей способностью аппаратов:

для реакторов непрерывного действия

$$V_{\text{н}} = G_{\text{ч}} \sum_1^n V_{\text{т}} \tau; \quad (1.1)$$

для реакторов периодического действия

$$V_{\text{п}} = G_{\text{ч}} V_{\text{т}} \sum_1^n \tau; \quad (1.2)$$

где  $V_{\text{н}}$  и  $V_{\text{п}}$  — удерживающая способность агрегата соответственно непрерывного и периодического действия, м<sup>3</sup>;  $G_{\text{ч}}$  — заданная производительность агрегата по готовому продукту, кг/ч;  $V_{\text{т}}$  — объем реакционной массы, приходящейся на 1 кг готового продукта, м<sup>3</sup>/кг;  $\tau$  — необходимое время пребывания реакционной массы в аппарате, ч;  $n$  — число аппаратов в технологическом агрегате.

Число аппаратов, необходимых для обеспечения заданной производительности,

$$n = V / V_{\text{п}}, \quad (1.3)$$

где  $V$  — удерживающая способность агрегата, определенная по уравнениям (1.1) и (1.2), м<sup>3</sup>,  $V_{\text{п}}$  — объем реакционной массы в одном аппарате с учетом коэффициента заполнения, м<sup>3</sup>.

Эффективность химических реакторов непрерывного действия по сравнению с периодически действующими аппаратами оценивается степенью интенсификации процесса ( $j$ ) и отношением ( $l$ ) числа аппаратов периодического действия к числу заменяющих их аппаратов непрерывного действия:

$$j = V_{\text{п}} / V_{\text{н}} \quad (1.4)$$

и

$$l = n_{\text{п}} / n_{\text{н}} \quad (1.5)$$

## Глава 2

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 2.1. Математическая модель химической системы

Разработка многостадийных химико-технологических процессов проводится по отдельным стадиям. При этом совокупность преобразований, происходящих на стадии, и средства для их реализации (основное, вспомогательное оборудование, средства контроля и автоматизации) представляются в виде химической системы. Такая система имеет входные и выходные параметры, параметры возмущения и регулирования (рис. 2.1).

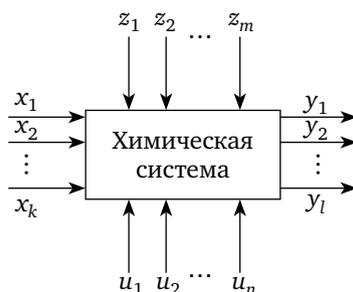


Рис. 2.1. Представление химической системы с параметрами (см. в тексте)

К входным параметрам относятся характеристики веществ и реакционных масс, входящих в систему, их соотношение. В результате химических, физико-химических преобразований в системе получаются реакционные массы, конечные продукты, свойства которых, соотношение и состав являются выходными параметрами. Система подвергается возмущениям, которые могут отклонять выходные параметры от заданных значений. К возмущающим параметрам относятся, например, тепловой эффект процесса, изменение соотношения компонентов на входе, интенсивность перемешивания и т. д. Для того чтобы компенсировать возмущающие параметры и получить необходимые параметры на выходе, используются параметры управления. К ним, в частности, относятся расход, температура, тип теплоносителя (хладагента), применяемого для регулирования

температуры в реакторе, изменяющейся за счет теплового эффекта процесса; тип реактора и др.

Если определены вектора входных  $[X(x_1, x_2, \dots, x_k)]$ , выходных  $[Y(y_1, y_2, \dots, y_l)]$  возмущающих  $[Z(z_1, z_2, \dots, z_m)]$  и управляющих  $[U(u_1, u_2, \dots, u_n)]$  параметров, то для количественного описания химической системы может быть использована математическая модель, которая представляет собой совокупность уравнений, отражающих сущность явлений, протекающих в системе и связывающих выходные параметры с входными, возмущающими, управляющими параметрами и конструктивными характеристиками оборудования.

В математическую модель химической системы входят следующие основные уравнения: 1) гидродинамики (структуры потока) и кинетики реакций; 2) теплообмена (теплового баланса); 3) массообмена для гетерогенных систем.

Моделирование включает в себя составление уравнений, адекватных объекту (системе), разработку алгоритма решения математической модели, решение модели и оптимизацию системы. В результате находят оптимальные параметры управления, позволяющие получить высокие заданные значения выходных показателей процесса (степень превращения, выход целевого продукта, селективность).

Определяющее значение в математическом описании химической системы имеют уравнения гидродинамики. В реакторах периодического и полупериодического действия стремятся к реализации режима, близкого к идеальному смешению, который обеспечивается организацией интенсивного перемешивания в реакционном объеме аппарата. При необходимости для достаточно вязких реакционных масс учитывается наличие застойных зон в реакционном объеме.

В реакторах непрерывного действия в зависимости от конкретной конструкции, свойств реакционной массы (консистенции, агрегатного состояния ее компонентов, объемного расхода) структура потоков может описываться различными математическими моделями, среди которых предельные варианты представлены идеальным смешением и идеальным вытеснением.

Математическое моделирование проводится обычно на этапе разработки процесса, получившем название «опытный реактор», перед которым уже решены вопросы о способе организации процесса, получены кинетические закономерности, определены рабочие диапазоны температуры, давления, изучен химизм процесса, подобраны растворители, катализатор и выбран тип реактора для реализации процесса в промышленных условиях.

Получение адекватной математической модели позволяет сократить сроки разработки химико-технологического процесса в среднем с 10—12 до 3—4 лет для новых крупных производств и в ряде случаев перейти к созданию типовой промышленной установки,

минуя этапы разработки, связанные с созданием и освоением пилотных и опытно-промышленных установок, на которых при отсутствии математической модели последовательно достигается увеличение объема и производительности технологических узлов, а также проверяются и уточняются условия проведения стадий ХТП.

## 2.2. Моделирование реакторов периодического действия

Наиболее часто реакторы периодического или полупериодического действия представляют собой емкостные аппараты, снабженные механическими перемешивающими устройствами (мешалками) и элементами поверхности теплообмена, необходимыми для поддержания определенного температурного режима. Для реакционных масс на основе ньютоновских жидкостей с низкой и средней вязкостью ( $\mu$  от  $10^{-3}$  до  $10^1$  Па · с) возможно интенсивное перемешивание по всему объему при выполнении условий  $dT / dV = 0$  и  $dc / dV = 0$ , что позволяет использовать кинетическое описание процесса для расчета времени  $\tau_r$ , в течение которого осуществляется собственно химическая реакция. Общая продолжительность одной операции в аппарате периодического или полупериодического действия складывается из времени  $\tau_r$  и времени непроизводительных затрат до и после химической реакции ( $\tau_H$ ).

Для химической реакции имеем

$$-\frac{dn_A}{d\tau} \frac{1}{V_p} = r_A, \quad (2.1)$$

где  $n_A$  — число моль основного исходного вещества  $A$  в реакционном объеме  $V_p$ ;  $r_A$  — скорость химической реакции в соответствии с уравнением кинетики.

При постоянном объеме  $V_p$  (что характерно для периодических жидкофазных процессов)

$$-d(n_A / V_p) / d\tau = -\frac{dc_A}{d\tau} = r_A. \quad (2.2)$$

Отсюда

$$\tau_r = - \int_{c_{A0}}^{c_A} dc_A / r_A. \quad (2.3)$$

Дальнейшее решение для определения времени  $\tau_r$  зависит от температурного режима процесса.

Для *изотермических процессов*, когда при химическом превращении  $T = \text{const}$  (что наиболее характерно для реакций с удельным тепловым эффектом, близким к нулю), продолжительность реакции

рассчитывается после подстановки конкретного выражения для кинетики в уравнение (2.3).

При *неизотермических условиях* расчет времени реакции непосредственно из кинетического уравнения невозможен из-за того, что оно является функцией не только концентрации веществ, участвующих в реакции, но и температуры.

В этом случае величина  $\tau$ , может быть найдена при совместном решении кинетического уравнения и уравнения теплового баланса. Кроме того, в промышленных реакторах большого объема реально достижимая скорость теплопередачи ограничена и большое значение приобретают вопросы кинетики теплопередачи.

При составлении теплового баланса химического реактора с учетом кинетики нужно знать основные данные: зависимость констант скоростей реакций от температуры; теплоту химической реакции как функцию температуры; теплофизические характеристики веществ, реакционных масс (теплоемкости, теплота фазовых переходов); коэффициенты теплопередачи.

Входящие в математическую модель уравнения, описывающие условия теплообмена, представляются в форме теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6, \quad (2.4)$$

где  $Q_1$  — теплосодержание (энтальпия) реакционных смесей и исходных веществ в начальной стадии химического превращения периодического процесса;  $Q_2$  — отвод или подвод тепла за счет хладагента или теплоносителя;  $Q_3$  — тепловой эффект процесса;  $Q_4$  — теплосодержание реакционных смесей, конечных продуктов реакции в конце стадии процесса;  $Q_5$  — тепло, расходуемое на нагрев аппарата или отводимое от него;  $Q_6$  — потери тепла в окружающую среду (для высокотемпературных процессов).

#### **Уравнение теплового баланса для адиабатических условий.**

При отсутствии теплообмена с окружающей средой для реакций, сопровождающихся существенным тепловым эффектом, реализуется адиабатический режим.

Рассмотрим тепловой баланс в дифференциальной форме для реакции  $\nu_A A + \nu_Y Y = \nu_B B + \nu_C C$  за промежуток времени  $dt$ . Фазовые переходы в системе отсутствуют.

Тепловой эффект реакции ( $\Delta H_A$ ), отнесенный к 1 моль основную исходного вещества  $A$ , рассчитывают по формуле

$$(\Delta H_A) = (\nu_C / \nu_A) H_C + (\nu_B / \nu_A) H_B - H_A - (\nu_Y / \nu_A) H_Y, \quad (2.5)$$

где  $H_i$  — энтальпия образования  $i$ -го вещества.

Для адиабатического процесса тепловой баланс будет иметь вид

$$Q_4 - Q_1 - Q_3 + Q_5 = 0. \quad (2.6)$$

При определении энтальпии (теплосодержания) реакционных масс, тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов, протекающих в реакторе, выбирают некоторый температурный уровень, от которого ведут все тепловые расчеты. Поскольку энтальпия является функцией состояния системы и не зависит от пути процесса, то при расчетах удобно полагать, что химическая реакция протекает при начальной температуре  $T_0$ , а затем реакционная смесь конечного состава, определяемого для простой реакции значением степени превращения  $x_A$ , нагревается до конечной температуры  $T$ .

Для данного примера запишем тепловой баланс в дифференциальной форме за промежуток времени  $dt$ :

$$(n_A C_{pA} + n_Y C_{pY} + n_B C_{pB} + n_C C_{pC} + n_{\text{ин}} C_{p\text{ин}}) dT \pm \pm (\Delta H_A)_{T_0} dn_A + G_{\text{ап}} C_{p\text{ап}}^M dT = 0, \quad (2.7)$$

где  $n_i$  — количество  $i$ -го вещества, кмоль;  $dn_A$  — изменение количества вещества  $A$  в результате реакции за промежуток времени  $dt$ ;  $C_{p i}$  — мольная теплоемкость  $i$ -го вещества, кДж/(кмоль · К);  $G_{\text{ап}}$  — масса реактора, кг;  $C_{p\text{ап}}^M$  — массовая теплоемкость материала аппарата, кДж/(кг · К);  $(\Delta H_A)_{T_0}$  — тепловой эффект реакции, отнесенный к 1 кмоль реагента  $A$  и определенный при температуре  $T_0$ , кДж/кмоль  $A$ .

При известной зависимости  $C_{p i}(T)$  уравнение теплового баланса интегрируется. Если  $C_{p i} = \text{const}$ , тогда будем иметь выражение

$$\pm (\Delta H_A)_{T_0} (n_{A0} - n_A) = (n_A C_{pA} + n_Y C_{pY} + n_B C_{pB} + \pm n_C C_{pC} + n_{\text{ин}} C_{p\text{ин}} + G_{\text{ап}} C_{p\text{ап}}^M) (T - T_0) \quad (2.8)$$

где  $T$  — конечная температура, при которой количество вещества  $A$  составляет  $n_A$ .

Используя данные стехиометрического уравнения реакции и соотношения  $\beta_i = n_{i0} / n_{A0}$  в начале процесса, выразим количества  $n_i$  через  $n_{A0}$  и  $x_A$ :

$$n_A = n_{A0}(1 - x_A);$$

$$n_i = n_{i0} \pm \frac{v_i}{v_A} n_A x_A = \beta_i n_{A0} \pm \frac{v_i}{v_A} n_A x_A = n_{A0} \left( \beta_i \pm \frac{v_i}{v_A} x_A \right).$$

Получим

$$\begin{aligned} \pm (\Delta H_A)_{T_0} n_{A0} x = & [n_{A0}(1 - x_A) C_{pA} + \\ & + n_{A0} \left( \beta_Y - \frac{v_Y}{v_A} x_A \right) C_{pY} + n_{A0} \left( \beta_B + \frac{v_B}{v_A} x_A \right) C_{pB} + \\ & + n_{A0} \left( \beta_C + \frac{v_C}{v_A} x_A \right) C_{pC} + n_{A0} \beta_{\text{ин}} C_{p\text{ин}} + G_{\text{ап}} C_{p\text{ап}}^M] (T - T_0). \end{aligned} \quad (2.9)$$

После сокращения на  $n_{A0}$  имеем

$$\begin{aligned} \pm(\Delta H_A)_{T_0} x_A = & [(1-x_A)C_{pA} + \left(\beta_Y + \frac{v_Y}{v_A} x_A\right)C_{pY} + \\ & + \left(\beta_B \pm \frac{v_B}{v_A} x_A\right)C_{pB} + \left(\beta_C \pm \frac{v_C}{v_A} x_A\right)C_{pC} + \beta_{\text{ин}}C_{p\text{ин}} + \\ & + \frac{G_{\text{ап}}}{n_{A0}} C_{p\text{ап}}^M](T - T_0). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Выражение в квадратных скобках правой части уравнения (2.10) обозначим через  $C_p^*$ , что позволяет записать уравнение зависимости температуры в адиабатическом реакторе от степени превращения  $x_A$ :

$$T = T_0 \pm (\Delta H_A)_{T_0} x_A / C_p^* \quad (2.11)$$

Продолжительность реакции находится при совместном решении уравнения (2.11) и уравнения кинетики  $C_{A0} \frac{dx_A}{d\tau} = r_A$ , что, как правило, осуществляется численными методами с использованием ЭВМ.

Положим, что в реакторе периодического действия, работающем в адиабатическом режиме, протекает реакция  $A + Y = B + C$  до заданной степени превращения реагента  $A$ ,  $x_A$ .

Известны  $C_{A0}, C_{Y0}, (-\Delta H_A)_{T_0}, C_p^*, T_0$ ; уравнение кинетики  $r_A = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) c_A c_Y$ .

Определить продолжительность реакции  $\tau_r$ .

Кинетическое уравнение записывается в виде

$$c_{A0} \frac{dx_A}{d\tau} = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) c_{A0}^2 (1-x_A)(\beta_Y - x_A) \quad (2.12)$$

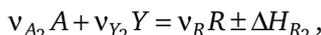
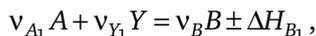
или

$$\begin{aligned} \frac{dx_A}{d\tau} = & k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) c_{A0} (1-x_A)(\beta_Y - x_A) = \\ = & k_0 \exp\left[-\frac{\Delta E}{R(T_0 - (\Delta H_A)_{T_0} x_A / C_p^*)}\right] c_{A0} (1-x_A) \times \\ & \times (\beta_Y - x_A). \end{aligned} \quad (2.13)$$

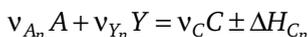
После интегрирования получим выражение для определения времени  $\tau_r$ :

$$\tau_r = \frac{1}{k_0 C_{A0}} \int_0^{x_A^k} dx_A / \left\{ (1 - x_A) (\beta_Y - x_A) \exp \left[ - \frac{\Delta E}{R (T_0 - (\Delta H_A)_{T_0} x_A / C_p^*)} \right] \right\}. \quad (2.14)$$

При составлении теплового баланса для параллельных реакций с одинаковыми исходными реагентами используют методику расчета с учетом селективностей по ключевым продуктам. Например, в аппарате периодического действия протекают реакции



.....



Тепловой баланс в дифференциальной форме в этом случае записывается в виде

$$\sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{Aj})_{T_0} \varphi_j^A n_{A0} dx_A = \left( \sum_{i=1}^m n_i C_{pi} + n_{ин} C_{p ин} + G_{ап} C_{p ап}^M \right) dT. \quad (2.15)$$

В левой части уравнения (2.15) суммируется тепловой эффект всех  $n$  параллельных реакций. С учетом того, что

$$\Delta H_{Aj} = \Delta H_{пр j} (n_{пр j} / v_{Aj}),$$

получим выражение

$$\sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{пр j})_{T_0} \frac{v_{пр j}}{v_{Aj}} \varphi_j^A n_{A0} dx_A = \left( \sum_{i=1}^m n_i C_{pi} + n_{ин} C_{p ин} + G_{ап} C_{p ап}^M \right) dT. \quad (2.16)$$

В уравнениях (2.15) и (2.16)  $\pm (\Delta H_{Aj})$  и  $\pm (\Delta H_{пр j})$  — тепловые эффекты  $j$ -й реакции, отнесенные к 1 кмоль соответственно исходного вещества  $A$  и продукта, кДж/кмоль;  $\varphi_j^A$  — дифференциальная селективность образования продукта в  $j$ -й реакции, которая является функцией  $x_A$  и  $T$ .

Дифференциальную селективность рассчитывают на основании кинетических данных по формуле

$$\varphi_j^A = r_j / \sum_{j=1}^n r_j.$$

Разделив левую и правую части уравнения теплового баланса (2.16) на  $V$ , получим

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{\text{пр } j})_{T_0} \frac{v_{\text{пр } j}}{v_{A j}} \varphi_j^A c_{A0} dx_A = \\ = \left( \sum_{i=1}^m c_i C_{p i} + c_{\text{ин}} C_{p \text{ ин}} + \frac{G_{\text{ап}}}{V} C_{p \text{ ап}} \right) dT. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Кинетическое уравнение в общем виде запишется следующим образом:

$$c_{A0} (dx_A / d\tau) = \sum_{j=1}^n r_j. \quad (2.19)$$

Уравнение, характеризующее зависимость температуры в адиабатических условиях от степени превращения ключевого исходного вещества  $A$ , для параллельных реакций будет следующим:

$$T = T_0 \pm \sum_{j=1}^n (\Delta H_{A j}) \varphi_j^A x_A / C_p^*. \quad (2.20)$$

Решая систему уравнений (2.18)—(2.20) на ЭВМ, находят зависимости степени превращения  $x_A$  и температуры реакционной смеси  $T$  от времени реакции. Для заданной конечной степени превращения определяют полное время реакции  $x_A^k$  и конечную температуру  $T_k$ .

**Уравнение теплового баланса при организации внешнего теплообмена.** При проведении процесса в адиабатических условиях для реакций с большим удельным тепловым эффектом перепад температур может превышать допустимые значения, и возникает необходимость регулирования температуры в пределах заданного интервала, что достигается организацией внешнего теплообмена. В этом случае в тепловом балансе учитывается тепло, передаваемое через поверхность теплопередачи, которое в дифференциальном виде записывается как  $Qdt$  (где  $Q$  — скорость теплопередачи, кВт).

В реакторах периодического действия теплопередача наиболее часто осуществляется через стенку элементов поверхности теплообмена. Скорость этого процесса зависит от физических свойств реакционной смеси и теплоносителя (или хладагента), интенсивности перемешивания, материала и толщины стенки аппарата или же элементов поверхности теплообмена, находящихся в нем, а также от размера этой поверхности. Теплопередача может осу-

ществляться излучением, теплопроводностью, конвекцией. В том случае, когда тепло передается в основном за счет вынужденной конвекции и теплопроводности, скорость теплопередачи описывается известным уравнением

$$Q = S_T K_T (T - T_T), \quad (2.21)$$

где  $S_T$  — реальная поверхность теплообмена (поверхность, с которой непосредственно контактирует реакционная масса);  $K_T$  — коэффициент теплопередачи;  $T$  и  $T_T$  — температуры соответственно реакционной массы и теплоносителя (хладагента) в некоторый момент времени.

Уравнение теплового баланса в дифференциальной форме с учетом теплообмена имеет вид

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* V d\tau \pm Q d\tau = \\ & = \left( \sum_{i=1}^m n_i C_{pi} + n_{ин} C_{p ин} + G_{ап} C_{p ап} \right) dT. \end{aligned} \quad (2.22)$$

После деления на  $V$  получим

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* d\tau \pm Q d\tau / V = \\ & = \left( \sum_{i=1}^m c_i C_{pi} + c_{ин} C_{p ин} + G_{ап} C_{p ап} / V \right) dT. \end{aligned} \quad (2.23)$$

С учетом выражения для скорости теплопередачи

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* d\tau \pm \frac{S_T}{V} K_T (T - T_T) d\tau = \\ & = \left( \sum_{i=1}^m c_i C_{pi} + c_{ин} C_{p ин} + \frac{G_{ап}}{V} C_{p ап} / V \right) dT, \end{aligned} \quad (2.24)$$

где  $(\Delta H_{rj})_{T_0}$  — удельный тепловой эффект  $j$ -й реакции;  $r_j^*$  — инвариантная скорость  $j$ -й реакции;  $n$  — число химических реакций.

При подводе или отводе тепла за счет фазового перехода теплоносителя (или хладагента) температура  $T_T = \text{const}$ . В случае жидких теплоносителей (хладагентов) добиться этого условия можно при их больших расходах. Если в уравнении теплового баланса (2.24)  $T_T = \text{const}$ , его решают по той же методике, что и в случае адиабатического режима. Если  $T_T \neq \text{const}$ , для его решения кроме кинетических уравнений скоростей превращения ключевых веществ необходимо использовать уравнение теплового баланса, составленное только для теплоносителя (хладагента).

Если пространство, в котором движется теплоноситель, можно рассматривать как зону идеального смешения (что возможно в рубашке аппарата при определенных условиях), то тепловой баланс выражается уравнением

$$G_T C_{pT} (T_T - T_T^0) = S_T K_T (T - T_T), \quad (2.25)$$

где  $G_T$  — массовый расход теплоносителя, кг/с;  $C_{pT}$  — массовая теплоемкость теплоносителя, кДж/(кг · К);  $T_T, T_T^0$  — температуры теплоносителя (хладагента) соответственно на выходе из зоны идеального смешения и на входе в нее, К.

Уравнение (2.25) решается относительно температуры  $T_T$ :

$$T_T = (S_T K_T T + G_T C_{pT} T_T^0) / (G_T C_{pT} + K_T S_T). \quad (2.26)$$

В том случае, когда гидродинамика теплоносителя (хладагента) не соответствует идеальному смешению, тепловой баланс имеет вид

$$G_T C_{pT} (T_T^K - T_T^0) = S_T K_T (T - T_T), \quad (2.27)$$

где  $T_T$  — средняя температура теплоносителя между температурой его на входе в элементы поверхности теплообмена  $T_T^0$  и температурой на выходе из них  $T_T^K$ :

$$T_T = (T_T^K - T_T^0) / 2 \quad (2.28)$$

или

$$T_T = (T_T^K - T_T^0) / \ln(T_T^K / T_T^0). \quad (2.29)$$

При использовании для расчета  $T_T$  выражения (2.28) получим

$$T_T^K = (2G_T C_{pT} T_T^0 + K_T S_T T) / (2G_T C_{pT} + K_T S_T). \quad (2.30)$$

Рассмотрим тепловой баланс реактора периодического действия с внешним теплообменом для реакции  $\nu_A A + \nu_Y Y = \nu_B B + \nu_C C$ .

В итоге запишем:

$$\pm(\Delta H_A)_{T_0} n_{A0} dx_A \pm S_T K_T (T - T_T) d\tau = (n_A C_{pA} + n_Y C_{pY} + n_B C_{pB} + n_C C_{pC} + n_{\text{ин}} C_{p\text{ин}} + G_{\text{ап}} C_{p\text{ап}}^M) dT. \quad (2.31)$$

Поскольку

$$d\tau = n_{A0} \frac{1}{V} \frac{dx_A}{r_A}, \quad (2.32)$$

перепишем уравнение (2.31) в виде

$$\pm(\Delta H_A)_{T_0} dx_A \pm \frac{S_T}{V} K_T (T - T_T) \frac{dx_A}{r_A} = C_p^* dT. \quad (2.33)$$

При осуществлении внешнего теплообмена в начальный период скорость тепловыделения (для экзотермической реакции) превышает скорость теплоотвода, так как скорость реакции высока ввиду большой концентрации реагентов. По мере протекания реакции скорости тепловыделения и теплоотвода вначале выравниваются, а затем теплоотвод превышает тепловыделение, и температура реакционной смеси стремится во времени к своему пределу  $T_T$ .

Для многих химических процессов, реализованных периодическим способом, наилучшими являются изотермические условия, создание которых в реальной обстановке требует программируемого подвода тепла извне или его отвода. Для изотермических условий в любой момент времени справедливы следующие равенства:

$$\sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* V d\tau = \pm K_T S_T (T - T_T) d\tau = \pm G_T C_{pT} (T_T^K - T_T^0) d\tau; \quad (2.34)$$

$$\sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* V = \pm K_T S_T (T - T_T) = \pm G_T C_{pT} (T_T^K - T_T^0). \quad (2.35)$$

Возможны два случая обеспечения изотермических условий: 1) с фазовым переходом теплоносителя (хладагента); 2) при отсутствии такого фазового перехода.

Фазовый переход происходит, например, при использовании в качестве теплоносителя насыщенного водяного пара. Температура фазового перехода регулируется по определенной программе изменением давления пара в рубашке аппарата или в змеевике:

$$T_T = T \pm \sum_{j=1}^n (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* V / (S_T K_T). \quad (2.36)$$

При отсутствии фазового перехода происходит только изменение температуры теплоносителя (хладагента), что варьируется во времени его расходом:

$$G_T = \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* V / [C_{pT} (T_T^K - T_T^0)]. \quad (2.37)$$

Уравнения (2.36) и (2.37) решают совместно с кинетическими уравнениями.

При расчете реакторов периодического действия, применяемых для реакций с большим удельным тепловым эффектом, тепловая нагрузка является максимальной в момент времени  $\tau = 0$ , что определяет необходимость расчета минимально достаточной поверхности теплообмена  $S_T$ :

$$S_T = \sum_{j=1}^n (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* V / [K_T (T_T - T)]. \quad (2.38)$$

### 2.3. Моделирование реакторов полупериодического действия

Реакторы полупериодического действия (рис. 2.2) применяют, например, для быстрых реакций с высоким тепловым эффектом. В этом случае постепенная подача одного из реагентов определяет скорость процесса и тепловую нагрузку реактора.

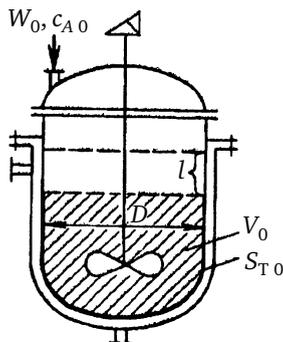


Рис. 2.2. К моделированию химического реактора полупериодического действия

Составим материальный баланс реактора полупериодического действия в дифференциальном виде по  $j$ -му компоненту:

$$dn_j = \pm F_{j0} d\tau \pm Vr_j d\tau = (\pm W_0 c_{j0} \pm Vr_j) d\tau, \quad (2.39)$$

где  $F_{j0}$  — мольный поток  $j$ -го вещества, вводимого в реактор (+) или выводимого из него (-);  $c_{j0}$  — концентрация этого вещества в потоке;  $W_0$  — объемный расход вводимого потока; слагаемое  $Vr_j d\tau$  — количество  $j$ -го компонента, которое расходуется (-) или образуется (+) в реакторе за счет химических реакций.

Для полупериодических процессов рабочий объем (объем реакционной массы в аппарате) — переменная величина:

$$V = V_0 \pm \int_0^{\tau} W_0 d\tau. \quad (2.40)$$

Интегрирование уравнения (2.40) возможно, если известна функциональная зависимость объемного расхода  $W_0$  от потока, вводимого в реактор или выводимого из него, от времени. Если  $W_0 = \text{const}$ , то

$$V = V_0 \pm W_0 \tau. \quad (2.41)$$

Уравнение материального баланса полупериодического реактора имеет аналитическое решение для изотермических условий и реакции первого порядка. Рассмотрим алгоритм решения такого уравнения.

В реактор загружают растворитель и реагент Y, по которому реакция имеет нулевой порядок. После загрузки суммарный объем равен  $V_0$ . С некоторого момента при  $T = \text{const}$  в аппарат дозируют реагент A, имеющий концентрацию в потоке  $c_{A0}$  с объемной скоростью  $W_0$ . Необходимо найти зависимость степени превращения основного реагента  $x_A$  от времени  $\tau$ , которое требуется для прибавления реагента.

На основании уравнения материального баланса за промежуток времени  $d\tau$  будем иметь

$$dn_A = W_0 c_{A0} d\tau - Vr_A d\tau = (W_0 c_{A0} - Vr_A) d\tau. \quad (2.42)$$

Для реакции первого порядка можно записать:

$$dn_A = (W_0 c_{A0} - V k_A \frac{n_A}{V}) d\tau = (W_0 c_{A0} - k_A n_A) d\tau. \quad (2.43)$$

За время  $d\tau$  во всем объеме реагирует  $dn_A k_A$  вещества A. Для реакции первого порядка то же количество вещества A будет равно  $-d(W_0 c_{A0} - k_A n_A)$ . В итоге справедливо уравнение

$$dn_A = -\frac{1}{k_A} d(W_0 c_{A0} - k_A n_A). \quad (2.44)$$

Сопоставляя уравнения (2.43) и (2.44), получим

$$d\tau = -\frac{1}{k_A} \frac{d(W_0 c_{A0} - k_A n_A)}{W_0 c_{A0} - k_A n_A}. \quad (2.45)$$

Интегрируя в интервале от 0 до  $\tau$ , имеем

$$\tau = -\frac{1}{k_A} \ln(W_0 c_{A0} - k_A n_A) \Big|_0^{n_A}. \quad (2.46)$$

Поскольку при  $\tau = 0$ ,  $n_A = 0$  частное решение имеет вид

$$\tau = -\frac{1}{k_A} \ln \frac{W_0 c_{A0} - k_A n_A}{W_0 c_{A0}} \quad (2.47)$$

или

$$n_A = \frac{W_0 c_{A0}}{k_A} [1 - \exp(-k_A \tau)]. \quad (2.48)$$

Степень превращения ключевого реагента A определяется из соотношения

$$x_A = (n_{A0} - n_A) / n_A, \quad (2.49)$$

где  $n_{A0} = W_0 c_{A0} \tau$ . Значение  $\tau$  находим из условия заполнения рабочего объема аппарата при полупериодическом процессе:

$$V_{\text{ан}}\phi = V_0 + W_0\tau; \quad \tau = (V_{\text{ан}}\phi - V_0) / n_{A0}, \quad (2.50)$$

где  $\phi$  — коэффициент заполнения реактора.

Уравнение, связывающее степень превращения  $x_A$  с объемным расходом потока вещества  $A$  и временем его подачи (временем реакции для быстрых реакций), будет иметь вид

$$x_A = \frac{W_0 c_{A0} - (W_0 c_{A0} / k_A) [1 - \exp(-k_A \tau)]}{W_0 c_{A0} \phi}. \quad (2.51)$$

Количество и концентрация вещества  $A$  в реакторе полупериодического действия сначала нарастают, проходят через максимум и затем падают. Однако интервал изменения  $n_A$  не бывает большим, что позволяет значительно проще, чем в реакторе периодического действия, регулировать температуру (например, изменяя скорость прибавления потока вещества  $A$ ), поддерживая режим, близкий к изотермическому.

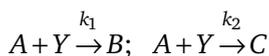
Тепловой баланс реактора полупериодического действия выражается уравнением

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* V d\tau &= \pm S_T K_T (T - T_T) d\tau = \\ &= \left( \sum_{i=1}^m n_i C_{pi} + n_{\text{ин}} C_{p\text{ин}} + G_{\text{ан}} C_{p\text{ан}} \right) dT. \end{aligned} \quad (2.52)$$

При этом переменными во времени являются величины  $V$  и  $S_T$ . Считается, что вся масса аппарата  $G_{\text{ан}}$  нагревается равномерно вследствие хорошей теплопроводности материала аппарата и постоянного заполнения рубашки теплоносителем (хладагентом). При расчете  $n_i$  учитывают то, как загружается соответствующий компонент (порцией до начала реакции или постоянно во время реакции) или отводится из реактора.

Методику расчета проиллюстрируем на следующем примере.

Пусть в реакторе полупериодического действия протекают параллельные реакции вида



Кинетические уравнения имеют вид

$$r_B = k_1 c_A = k_{01} \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{RT}\right) \frac{n_A}{V}; \quad (2.53)$$

$$r_C = k_2 c_A^2 = k_{02} \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{RT}\right) \frac{n_A^2}{V^2}. \quad (2.54)$$

Известны  $V_{\text{ан}}, V_0, W_0 = \text{const}, S_{T0}, K_T, n_{\text{ин}0}, c_{\text{ин}0}, n_{Y0}, C_{pA} = C_{pB} = C_{pY} = C_{pC}, C_{p\text{ин}}, C_{p\text{ан}}, T_0, T_T = \text{const}, (-\Delta H_1)_{298}, (-\Delta H_2)_{298}, c_{A0}, G_{\text{ан}}$ ; определить  $x_A$ .

Уравнения материального и теплового баланса соответственно будут иметь следующий вид:

$$dn_A = \left[ W_0 c_{A0} - V \left( k_1 \frac{n_A}{V} + k_2 \frac{n_A^2}{V^2} \right) \right] d\tau; \quad (2.55)$$

$$\left[ -(\Delta H_1)_{298} k_1 \frac{n_A}{V} - (\Delta H_2)_{298} k_2 \frac{n_A^2}{V^2} \right] V d\tau - K_T S_T (T - T_T) d\tau = \\ = [(W_0 c_{A0} \tau + n_{Y0}) C_{pA} + (n_{ин0} + W_0 C_{ин0} \tau) C_{pин} + C_{ап} C_{pап}^M] d\tau \quad (2.56)$$

Рабочий объем реактора и поверхность теплопередачи зависят от времени. Очевидно, что

$$V = V_0 + W_0 \tau = V_0 + \pi D^2 l / 4, \quad (2.57)$$

где  $D$  — диаметр цилиндрической части емкостного аппарата;  $l$  — переменная высота от уровня, соответствующего началу подачи вещества  $A$  в аппарат, до уровня, соответствующего ее окончанию (см. рис. 2.2). Данная высота связана с продолжительностью подачи вещества  $A$  выражением

$$l = 4W_0 \tau / (\pi D^2). \quad (2.58)$$

Переменная поверхность теплопередачи  $S_T$  от минимального значения  $S_{T0}$  (соответствующего для аппарата с рубашкой поверхности соприкосновения с массой первоначальной загрузки) возрастает по мере добавления потока, содержащего компонент  $A$ :

$$S_T = S_{T0} + \pi / D = S_{T0} + \pi D \cdot 4W_0 \tau / (\pi D^2) = S_{T0} + W_0 \tau / D. \quad (2.59)$$

Уравнения материального и теплового балансов (2.55) и (2.56) решают совместно численными методами. Полученное значение  $n_A$  используют для определения  $x_A$ .

Как отмечалось выше, использование реакторов полупериодического действия наиболее целесообразно для проведения быстрых реакций с высоким значением теплового эффекта. Скорость подачи реагента регулируют так, чтобы в течение всей операции обеспечить температуру реакции (с одновременным отводом тепла с помощью хладагента), близкую к постоянной. В этом случае скорость реакции и, следовательно, скорость тепловыделения определяются скоростью подачи реагента  $F_{A0}$ . Для быстрых реакций можно считать, что в аппарате будут находиться только первоначально загруженный реагент и конечные продукты, и принять скорость тепловыделения равной  $\pm(\Delta H_A)_{T_0} F_{A0}$ .

Уравнение

$$\pm(\Delta H_A)_{T_0} F_{A0} = K_T S_T (T - T_T)$$

позволяет оценить необходимую поверхность теплопередачи:

$$S_T = \pm(\Delta H_A)_{T_0} F_{A0} / [K_T(T - T_T)]. \quad (2.60)$$

## 2.4. Моделирование реакторов непрерывного действия

При разработке химических стадий ХТП определение структуры потока в реакторах непрерывного действия является очень важной задачей, от правильного решения которой зависят конечные результаты разработки ХТП.

Для экспериментального определения структуры потока используют метод индикаторного возмущения, при котором в поток, поступающий в систему, подается индикатор (трассер). На выходе из системы индикатор регистрируется, и при анализе зависимости его концентрации от времени делается вывод о структуре потоков в реакторе.

К индикатору предъявляют следующие требования: 1) он не должен вступать в химическую реакцию с содержимым потока, то есть количество индикатора на входе и выходе аппарата должно быть неизменным; 2) количество индикатора не должно влиять на структуру потока; 3) он должен легко фиксироваться (количественно определяться) на выходе из реактора. Таким требованиям отвечают органические красители с высокой интенсивностью поглощения, которые применяются на «холодных» объектах. В этом случае среда моделирует реакционную массу и не реагирует с индикатором.

Концентрация индикатора (трассера) изменяется во времени по определенному закону. Наиболее часто используют импульсное и ступенчатое возмущение на входе; применяют также гармоническое изменение концентрации. Зависимость концентрации трассера от времени на выходе из реактора называют откликом системы на возмущение.

Импульсное возмущение ( $\delta$ -функция, или функция Дирака) представлено на рис. 2.3. В поток на входе за очень ограниченный промежуток времени подают конечное количество индикатора; при этом на выходе получают  $C$ -кривую отклика. Основным свойством теоретической  $\delta$ -функции является

$$\int_0^{\infty} \delta(\tau - \tau_0) d\tau = 1, \quad (2.61)$$

поэтому для  $C$ -отклика справедливо выражение

$$\int_0^{\infty} C(\tau) d\tau = 1. \quad (2.62)$$

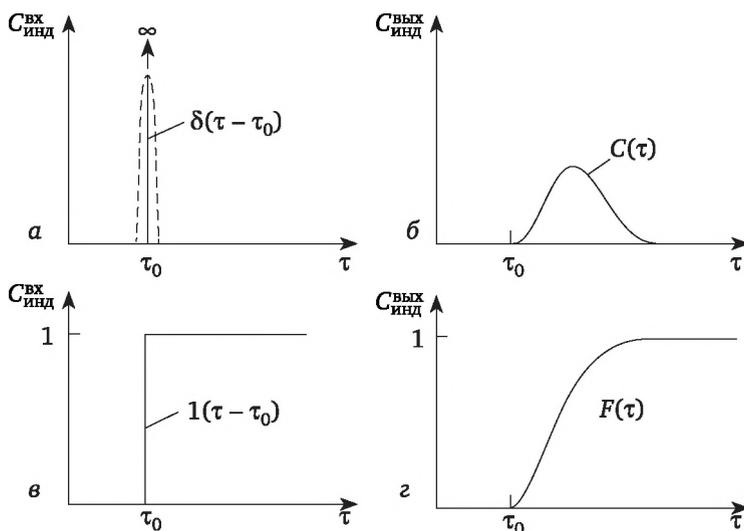


Рис. 2.3. Основные законы изменения входной концентрации индикатора и кривые отклика на возмущения:

а — импульсное возмущение; б —  $C(\tau)$ -кривая отклика;  
 в — ступенчатое возмущение; з —  $F(\tau)$ -кривая отклика

Тем же свойством обладает дифференциальная функция распределения непрерывной случайной величины  $x$ , заданной в интервале  $AB$ :

$$\int_A^B E(x) dx = 1. \quad (2.63)$$

Таким образом, при подаче импульсного индикаторного возмущения на вход в реактор непрерывного действия на выходе получают  $C$ -кривую, являющуюся дифференциальной функцией распределения времени пребывания частиц (элементарных объемов) в реакторе.

При ступенчатом возмущении, которое обозначается как функция  $1(\tau - \tau_0)$ , до момента времени  $\tau_0$  индикатор во входной поток не подается, а в момент времени  $\tau_0$  концентрация индикатора мгновенно достигает определенного значения и далее поддерживается постоянной во времени. Функция ступенчатого возмущения имеет аналитическую связь с  $\delta$ -функцией:

$$1(\tau - \tau_0) = \int_0^{\tau} \delta(\tau - \tau_0) d\tau, \quad (2.64)$$

поэтому кривая отклика на ступенчатое возмущение, называемая  $F$ -кривой, связана с  $C$ -кривой выражением

$$F(\tau) = \int_0^{\tau} C(\tau) d\tau. \quad (2.65)$$

Следовательно, при подаче на вход в реактор ступенчатого возмущения на выходе получают интегральную функцию распределения времени пребывания.

Рассмотрим, как реагируют системы, гидродинамика которых описывается моделями идеального смешения и идеального вытеснения, на введение импульсного возмущения во входной поток. Напомним, что в идеальных моделях на структуру потока накладываются определенные допущения.

**Решение модели идеального смешения с использованием передаточной функции.** Идеальное смешение (ИС) представляется моделью емкостного реактора с интенсивным перемешиванием, при этом предполагается мгновенное и полное смешение входного потока со всем содержимым аппарата. Если  $c_i(\tau)$  — текущая концентрация  $i$ -го компонента в объеме аппарата и  $c_i^K(\tau)$  — текущая концентрация на выходе из аппарата, то для идеального смешения в данный момент времени справедливо соотношение  $c_i(\tau) = c_i^K(\tau)$ , и уравнение модели ИС для неустановившегося режима будет иметь следующий вид:

$$\bar{\tau} \frac{dc_i(\tau)}{d\tau} = c_i^0(\tau) - c_i(\tau) - r_i \bar{\tau}, \quad (2.66)$$

где  $\bar{\tau}$  — среднее время пребывания в аппарате,  $\bar{\tau} = V/W$ ;  $V$  — рабочий объем аппарата;  $W$  — объемный расход потока (обе величины для конкретной модели равны const);  $r_i$  — скорость химической реакции.

При анализе структуры потока модели для индикатора  $r_i = 0$ . Кроме того, проводится переход от размерного текущего времени  $\tau$  к безразмерному времени:  $\theta = \tau/\bar{\tau}$ . В соответствии с этим получим следующие уравнения идеального смешения для индикатора:

$$\bar{\tau} \frac{dc_i(\tau)}{d\tau} = c_i^0(\tau) - c_i(\tau); \quad (2.67)$$

$$dc_i(\theta) / d\theta = c_i^0 - c_i(\theta). \quad (2.68)$$

Чтобы найти выражение дифференциальной функции распределения времени пребывания ( $C$ -кривой), уравнения решают в комплексной области, переход в которую осуществляется с помощью преобразований Лапласа. При переходе действительному аргументу  $\tau$  ставится в соответствие комплексная переменная  $p$ , а аргументу  $\theta$  — комплексная переменная  $q$ . Функции действительного переменного  $c_i(\tau)$ , которая называется оригиналом, в комплексной области соответствует изображение  $\tilde{c}_i(p)$ , которое получается по уравнению

$$L[c(\tau)] = \tilde{c}(p) = \int_0^{\infty} c(\tau) e^{-p\tau} d\tau. \quad (2.69)$$

Использование преобразований Лапласа позволяет перейти от решения дифференциальных уравнений к решению алгебраических, так как преобразование для первой производной действительной функции при переходе в область комплексного переменного приводит к произведению  $p\tilde{c}(p)$ .

Чтобы решить задачу определения дифференциальных функций распределения времени пребывания для различных моделей структуры потока, необходимо использовать некоторые свойства преобразований Лапласа.

В комплексной области при решении уравнения модели структуры потока находят передаточную функцию модели:

$$\tilde{W}(p) = \tilde{c}_{\text{вых}}(p) / \tilde{c}_{\text{вх}}(p), \quad (2.70)$$

где  $\tilde{c}_{\text{вых}}(p)$  и  $\tilde{c}_{\text{вх}}(p)$  — соответственно выходной и входной сигналы системы (концентрации индикатора), преобразованные по Лапласу.

Передаточной функции в области действительного переменного соответствует аналитическое выражение  $S$ -кривой отклика:

$$L^{-1}[\tilde{W}(p)] = C(\tau). \quad (2.71)$$

Кроме того, важными свойствами преобразований Лапласа являются две теоремы о сдвиге:

1. Если функции действительного переменного  $f(\tau)$  в комплексной области соответствует оригинал  $F(p)$ , то функции  $f(\tau + a)$ , где  $a = \text{const}$ , соответствует оригинал  $f(p)\exp(-pa)$ .

2. Если оригиналу  $F(p)$  соответствует функция  $f(\tau)$ , то оригиналу  $F(p + b)$ , где  $b = \text{const}$ , соответствует функция действительного переменного  $f(\tau)\exp(-b\tau)$ .

Для модели идеального смешения, используя приведенные выше закономерности, найдем передаточные функции

$$\tilde{W}(p) = \tilde{c}_i(p) / \tilde{c}_i^0(p) = 1 / (1 + p\bar{\tau}); \quad (2.72)$$

$$\tilde{W}(q) = 1 / (1 + q). \quad (2.73)$$

Чтобы получить аналитическое выражение  $C(\tau)$ , осуществим переход в действительную область на основании табличных данных преобразований Лапласа.

Известно, что

$$b \frac{1}{p-a} \doteq b e^{a\tau}. \quad (2.73)$$

Поэтому

$$\tilde{W}(p) = \frac{1}{1 + p\bar{\tau}} \doteq C(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} e^{-\tau/\bar{\tau}}. \quad (2.74)$$

Аналогично

$$\tilde{W}(p) = 1 / (1 + q) \doteq C(\theta) = e^{-\theta}. \quad (2.75)$$

С учетом того, что  $\theta = \tau / \bar{\tau}$ , получим соотношение

$$C(\theta) = \bar{\tau} C(\tau), \quad (2.76)$$

справедливое для любой модели структуры потока.

Модель идеального смешения реализуется на практике в емкостных аппаратах с мешалками при развитом турбулентном режиме для  $Re \geq 10^5$ . Критерий Рейнольдса

$$Re = n_m d_m^2 \rho / \mu, \quad (2.77)$$

где  $n_m$  — число оборотов мешалки;  $d_m$  — диаметр лопастей мешалки;  $\rho$  и  $\mu$  — плотность и вязкость среды.

**Модели идеального вытеснения.** Такая модель представляется в виде трубки длиной  $L$  с постоянным сечением  $S$  (диаметром  $d$ ). Предполагается, что в трубке реализуется поршневой режим движения потока, каждое сечение которого движется строго параллельно самому себе; отсутствует перемешивание между сечениями; существует идеальное смешение в элементарном объеме.

Концентрация  $i$ -го компонента в потоке для данной модели изменяется во времени и по длине трубки:  $C_i(\tau, l)$ .

После рассмотрения материального баланса для  $i$ -го компонента в элементарном объеме аппарата за промежуток времени  $d\tau$  получают уравнение модели идеального вытеснения для неустановившегося режима с учетом химической реакции:

$$\frac{\partial C_i(\tau, l)}{\partial \tau} = \frac{\partial C_i(\tau, l)}{\partial \tau} - r_i; \quad \frac{\partial C_i(\tau, l)}{\partial \tau} = \frac{\partial C_i(\tau, l)}{\partial l} u - r_i, \quad (2.78)$$

где  $u$  — линейная скорость потока в трубке.

Уравнение для анализа гидродинамики модели

$$\frac{\partial C_i(\tau, l)}{\partial \tau} = \frac{\partial C_i(\tau, l)}{\partial l} u. \quad (2.79)$$

Для этого уравнения выполняют переход в комплексную область. При этом действительной переменной  $\tau$  ставят в соответствие комплексную переменную  $p$  и получают однородное дифференциальное уравнение первого порядка

$$p \tilde{C}_i(p, l) = - \frac{d p \tilde{C}_i(p, l)}{d l} u. \quad (2.80)$$

Общее решение однородных дифференциальных уравнений имеет вид  $\tilde{C}_i(p, l) = \lambda e^{kl}$  (где  $\lambda$  — постоянная интегрирования,  $k$  — корень характеристического уравнения).

Общее решение подставляют в уравнение модели (2.80):

$$p\lambda e^{k l} = -u\lambda k e^{k l} \text{ и } k = -p/u. \quad (2.81).$$

Рассматриваются решения уравнения при граничных условиях: на входе в трубку ( $l = 0$ ):

$$\bar{C}^{\text{вх}}(p, 0) = \lambda e^{k \cdot 0}; \quad \lambda = \bar{C}^{\text{вх}}(p, 0) \quad (2.82)$$

на выходе из трубки ( $l = L$ ):

$$\bar{C}^{\text{вых}}(p, L) = \lambda e^{k L} = \bar{C}^{\text{вх}}(p, 0) e^{-pL/u}; \quad (2.83)$$

$$\bar{C}^{\text{вых}}(p, L) = \bar{C}^{\text{вх}}(p, 0) e^{-p\bar{\tau}}. \quad (2.84)$$

В соответствии с теоремой о сдвиге

$$C^{\text{вых}}(\tau) = C^{\text{вх}}(\tau + \bar{\tau}). \quad (2.85)$$

Таким образом, для модели идеального вытеснения выходной сигнал индикатора полностью аналогичен входному сигналу, но смещен по времени на полное время пребывания ( $\bar{\tau}$ ) в модели.

Идеальное вытеснение реализуется на практике для трубчатых реакторов при развитом турбулентном режиме и отношении  $L/d > 50$ .

На рис. 2.4 представлены дифференциальные функции распределения времени пребывания (С-кривые отклика на импульсное возмущение) в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения.

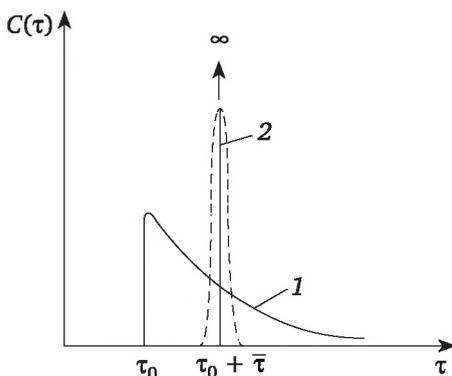


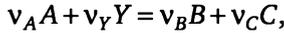
Рис. 2.4. С(τ)-кривые отклика на импульсное возмущение для реакторов идеального смешения (1) и идеального вытеснения (2)

**Тепловой баланс реактора непрерывного действия.** Как отмечалось, в математическую модель химического процесса входят уравнения, описывающие условия теплообмена, которые представляются в форме теплового баланса

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

где для непрерывного процесса  $Q_1$  — энтальпия входных потоков;  $Q_4$  — энтальпия потоков, выходящих из реактора;  $Q_3$  — тепловой эффект процесса;  $Q_2$  — количество тепла, отведенного (подведенного) за счет хладагента (теплоносителя);  $Q_5$  — количество тепла, расходуемое на нагрев аппарата или отводимое от него (в установившемся режиме для реакторов непрерывного действия  $Q_5 = 0$ );  $Q_6$  — потери тепла в окружающую среду.

Рассмотрим тепловой баланс для простой реакции



проводимой в адиабатических условиях в реакторе непрерывного действия без фазовых переходов и в отсутствие инертных разбавителей (растворителей, веществ, не вступающих в химическую реакцию).

Для данного примера он будет иметь вид (см. также рис. 2.5)

$$Q_4 - Q_1 - Q_3 = 0 \quad (Q_2 = 0). \quad (2.86)$$

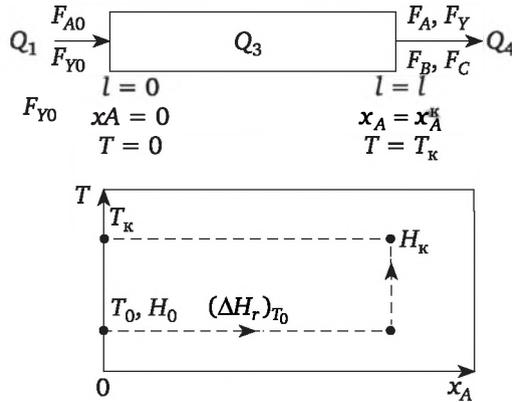


Рис. 2.5. К расчету теплового баланса реактора непрерывного действия в адиабатических условиях ( $Q_2 = 0$ )

Подставив значения  $Q$ , получим

$$\begin{aligned} 0 = Q_4 - Q_1 - Q_3 &= \int_{T_0}^{T_k} (F_A C_{pA} + F_Y C_{pY} + F_B C_{pB} + F_C C_{pC}) dT + \\ &+ \int_0^{x_A^k} \frac{\Delta H_r}{\nu_A} F_{A0} dx_A = \frac{(DH_r)_{T_0}}{\nu_A} F_{A0} x_A^k + \\ &+ \int_{T_0}^{T_k} (F_A C_{pA} + F_Y C_{pY} + F_B C_{pB} + F_C C_{pC}) dT. \end{aligned} \quad (2.87)$$

В технических расчетах полагают, что  $\Delta H_r$  не зависит от давления; тогда можно рассматривать зависимость теплового эффекта реакции только от температуры (закон Кирхгофа):

$$(\Delta H_r)_{T_0} = (\Delta H_r)_{298} + \int_{298}^{T_0} \Delta C dT, \quad (2.88)$$

где

$$\Delta C_p = \nu_B C_{pB} + \nu_C C_{pC} - \nu_A C_{pA} - \nu_Y C_{pY}. \quad (2.89)$$

Выразим в уравнении (2.87) мольные потоки веществ А, Y, В, С через  $F_{A0}$ . Получим

$$F_A^k = F_{A0}(1 - x_A^k); C = F_{A0} \left( \beta - \frac{\nu_Y}{\nu_A} x_A^k \right);$$

$$F_B^k = F_{A0} \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A^k; F_C^k = F_{A0} \frac{\nu_C}{\nu_A} x_A^k.$$

Тогда

$$0 = \frac{(\Delta H_r)_{T_0}}{\nu_A} x_A^k + \int_{T_0}^{T_k} \left[ (1 - x_A^k) C_{pA} + \left( \beta - \frac{\nu_Y}{\nu_A} x_A^k \right) C_{pY} + \frac{\nu_B}{\nu_A} C_{pB} x_A^k + \frac{\nu_C}{\nu_A} C_{pC} x_A^k \right] dT. \quad (2.90)$$

Следует учесть, что  $(\Delta H_r)_{T_0} / \nu_A = (\Delta H_A)_{T_0}$ .

В технических расчетах часто используют среднеинтегральную величину теплоемкости, постоянную ( $C_{p_i} = \text{const}$ ) в температурном интервале  $T_0 - T_k$ . В этом случае имеем

$$0 = (\Delta H_A)_{T_0} x_A^k + \left[ (1 - x_A^k) C_{pA} + \left( \beta - \frac{\nu_Y}{\nu_A} x_A^k \right) C_{pY} + \frac{\nu_B}{\nu_A} C_{pB} x_A^k + \frac{\nu_C}{\nu_A} C_{pC} x_A^k \right] (T_k - T_0). \quad (2.91)$$

Часто в качестве температуры отсчета ( $T_{\text{осч}}$ ) выбирают 298 К, что позволяет использовать табличные значения тепловых эффектов реакции. В этом случае уравнение теплового баланса можно записать в виде

$$0 = (\Delta H_A)_{298} x_A^k + \left[ (1 - x_A^k) C_{pA} + \left( \beta - \frac{\nu_Y}{\nu_A} x_A^k \right) C_{pY} + \frac{\nu_B}{\nu_A} C_{pB} x_A^k + \frac{\nu_C}{\nu_A} C_{pC} x_A^k \right] (T_k - 298) - (C_{pA} + \beta C_{pY}) (T_0 - 298). \quad (2.92)$$

Рассмотрим тепловой баланс реактора непрерывного действия в режиме идеального вытеснения с учетом организованного теплообмена, который в общем виде представляется уравнением

$$Q_2 + Q_3 = Q_4 - Q_1. \quad (2.93)$$

В дифференциальном виде для элемента объема реакционной зоны и сложной химической реакции тепловой баланс запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* dV \pm K_T (T - T_T) dS_T = \\ = \sum_{i=1}^m (F_i C_{pi} + F_{ин} C_{p ин}) dT, \end{aligned} \quad (2.94)$$

где  $r_j^*$  — инвариантные скорости химических реакций;  $n$  — число реакций;  $K_T$  — коэффициент теплопередачи;  $T$  — температура реакционной смеси;  $T_T$  — температура теплоносителя (хладагента);  $dS_T$  — поверхность теплообмена, соответствующая элементарному объему  $dV$ ;  $F_i$  — мольные расходы компонентов, вступающих в реакцию и образующихся в реакции;  $F_{ин}$  — мольные расходы инертных компонентов;  $C_{p ин}$  — соответствующие теплоемкости.

Если  $S$  — сечение реактора (трубки),  $l$  — переменная длина,  $\Pi$  — периметр, то  $dV = Sdl$ ;  $dS_T = \Pi dl$ .

Для труб круглого сечения  $\Pi/S = 4/d$ ;  $F_i/S = WC_i/S = uC_i$  (где  $d$  — диаметр, м;  $u$  — средняя линейная скорость).

Подставив эти значения в уравнение (2.94), получим итоговое уравнение теплового баланса трубчатого реактора идеального вытеснения:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* dl \pm \frac{\Pi}{S} K_T (T - T_T) dl = \\ = \left( \sum_{i=1}^m F_i C_{pi} / S + F_{ин} C_{p ин} / S \right) dT; \end{aligned} \quad (2.95)$$

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{rj})_{T_0} r_j^* dl \pm \frac{4K_T}{d} (T - T_T) dl = \\ = \left( \sum_{i=1}^m u C_i C_{pi} + u C_{ин} C_{p ин} \right) dT. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Уравнение решается, если известны кинетические уравнения, описывающие изменение концентраций ключевых компонентов по длине реактора, и температура теплоносителя (хладагента) не изменяется по длине  $l$ . Если же такое изменение происходит, со-

ставляют еще одно уравнение, описывающее тепловой баланс для теплоносителя:

$$\pm G_{\text{п}} C_{p \text{ Т}} dT_{\text{Т}} = \pm K_{\text{Т}} (T - T_{\text{Т}}) \Pi dl, \quad (2.97)$$

где  $G_{\text{Т}}$  — расход теплоносителя;  $C_{p \text{ Т}}$  — теплоемкость теплоносителя.

В уравнении (2.97) возможна любая комбинация знаков в зависимости от экзо- или эндотермичности реакции и прямотока или противотока реакционной смеси и теплоносителя (хладагента).

Применительно к реакторам непрерывного действия в режиме идеального смешения, когда  $dT/dV = 0$ , рассматривают тепловой баланс для всего реакционного объема и записывают его в виде уравнения

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \pm (\Delta H_{r j})_{T_0} r_j^* V \pm K_{\text{Т}} S_{\text{Т}} (T - T_{\text{Т}}) = \\ & = \left( \sum_{i=1}^m F_i C_{p i} + F_{\text{ин}} C_{p \text{ ин}} \right) (T - T_0) = \\ & = \left( \sum_{i=1}^m W c_i C_{p i} + W c_{\text{ин}} C_{p \text{ ин}} \right) (T - T_0), \end{aligned} \quad (2.98)$$

где  $W$  — объемный расход реакционной массы, м<sup>3</sup>/с.

**Ячеечная модель.** Кривые отклика на импульсное возмущение индикатора (см. рис. 2.4) свидетельствуют о том, что дифференциальные функции распределения времени пребывания частиц в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения существенно различаются. Соответствующие модели реализуют предельные варианты структуры потока в реакторах непрерывного действия. Более универсальной для моделирования является ячейчатая модель, которая представляется в виде последовательно соединенных ячеек идеального смешения (рис. 2.6). Для любой  $k$ -й ячейки модели справедливо уравнение

$$\bar{\tau}_k \frac{dc_i^k}{d\tau} = C_i^{k-1} - C_i^k - r_i^k \bar{\tau}_k, \quad (2.99)$$

где  $\bar{\tau}_k$  — время пребывания в  $k$ -й ячейке;  $C_i^k$  — концентрация  $i$ -го компонента в  $k$ -й ячейке;  $C_i^{k-1}$  — концентрация  $i$ -го компонента в  $(k - 1)$ -й ячейке и на входе в  $k$ -ю ячейку;  $r_i^k$  — скорость реакции в  $k$ -й ячейке.

Кроме указанных, принимают также следующие обозначения:  $V$  — объем всей модели;  $\bar{\tau}$  — среднее время пребывания в модели;  $W$  — объемный расход потока через систему;  $N$  — число ячеек идеального смешения. Считают, что все ячейки имеют одинаковый объем, т. е.

$$V_k = V/N, \quad \bar{\tau}_k = \bar{\tau}/N.$$

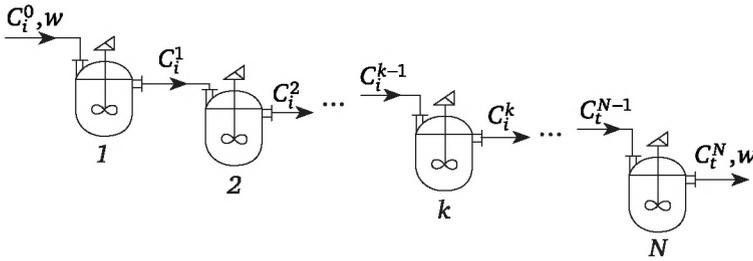


Рис. 2.6. К представлению ячеечной модели структуры потока

Требуется найти общую передаточную функцию ячеечной модели  $\bar{W}_{\text{общ}}(p)$  или  $\bar{W}_{\text{общ}}(q)$  дифференциальную функцию распределения времени пребывания.

Общая передаточная функция последовательно соединенных ячеек (звеньев) равна произведению передаточных функций этих ячеек. Для одной ячейки идеального смешения

$$\bar{W}_k(p) = 1 / (1 + p\bar{\tau}_k) = 1 / (1 + p\bar{\tau}/N); \quad (2.100)$$

$$W_k(q) = 1 / (1 + q / N). \quad (2.101)$$

Следовательно, общие передаточные функции ячеечной модели соответственно равны

$$\bar{W}_{\text{общ}}(p) = \prod_{k=1}^N \bar{W}_k(p) = 1 / (1 + p\bar{\tau}/N)^N, \quad (2.102)$$

$$\bar{W}_{\text{общ}}(q) = 1 / (1 + q / N)^N = N^N / (q + N)^N. \quad (2.103)$$

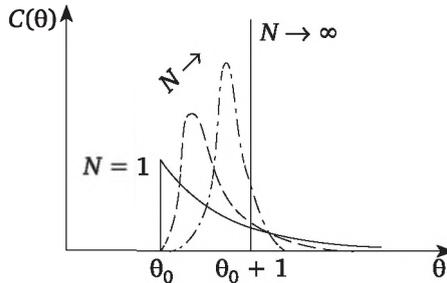


Рис. 2.7.  $C(\theta)$ -кривые отклика ячеечной модели в зависимости от числа ячеек

Аналитическое выражение дифференциальной функции распределения времени пребывания в ячеечной модели получим с использованием обратного преобразования Лапласа для  $\bar{W}_{\text{общ}}(q)$

$$C(\theta) = L^{-1} \frac{N^N}{(q + N)^N} = N^N L^{-1} \frac{1}{(q + N)^N}. \quad (2.104)$$

В таблице преобразований изображению  $1/q^N$  соответствует оригинал  $\theta^{N-1} / (N-1)!$ . Функция под знаком обратного преобразования Лапласа (2.104) отличается от табличной тем, что к комплексному аргументу  $q$  прибавлена постоянная величина  $N$ . В соответствии с теоремой о сдвиге переход от передаточной функции ячеечной модели приводит к выражению

$$N^N \theta^{N-1} e^{-\theta N} / (N-1)!,$$

которое является  $C(\theta)$ -функцией ячеечной модели и зависит от числа ячеек  $N$  — параметра модели (рис. 2.7).

Если  $N = 1$ , то  $C(\theta) = e^{-\theta}$ , что, очевидно, является дифференциальной функцией распределения времени пребывания для идеального смешения. Для анализа второго предельного случая ( $N \rightarrow \infty$ ) рассматриваем предел передаточной функции —  $\lim W_{\text{общ}}(p)$ :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{(1 + p\bar{\tau}/N)^N} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{(1 + 1/x)^{p\bar{\tau}}} = \frac{1}{e^{p\bar{\tau}}} = e^{-p\bar{\tau}}. \quad (2.105)$$

В итоге получим выражение передаточной функции модели идеального вытеснения. Таким образом,  $C(\theta)$ -кривая отклика ячеечной модели зависит от числа ячеек, а два предельных случая ( $N = 1$  и  $N \rightarrow \infty$ ) соответствуют структуре потока идеального смешения и идеального вытеснения.

**Влияние структуры потоков в реакторе непрерывного действия на конечные результаты процесса.** Это влияние иллюстрируется расчетом зависимости степени превращения  $x_A$  от времени пребывания  $\bar{\tau}$  для простой реакции типа  $A \rightarrow B$  первого порядка в установившемся режиме:

*для идеального смешения*

$$\begin{aligned} C_A^0 - C_A - r_A \bar{\tau} &= 0; \quad C_A^0 - C_A - k C_A \bar{\tau} = 0; \\ C_A / C_A^0 &= 1 / (1 + k\bar{\tau}); \quad x_A = 1 - C_A / C_A^0 = k\bar{\tau} / (1 + k\bar{\tau}); \end{aligned} \quad (2.106)$$

*для идеального вытеснения*

$$\begin{aligned} -dC_A / d\bar{\tau} - r_A &= 0; \quad -dC_A / d\bar{\tau} - kC_A = 0; \\ \ln(C_A / C_A^0) &= -k\bar{\tau}; \quad C_A / C_A^0 = \exp(-k\bar{\tau}); \\ x_A &= 1 - \exp(-k\bar{\tau}). \end{aligned} \quad (2.107)$$

Приведенные данные иллюстрируют преимущества идеального вытеснения перед идеальным смешением: для  $k\bar{\tau} = \text{const}$  в режиме вытеснения достигается более высокая степень превращения; при  $x_A = \text{const}$  для режима идеального вытеснения значительно меньше величина  $k\bar{\tau}$  и, следовательно, требуется меньший рабочий объем реактора.

Различия в конечных результатах процесса, полученных в режимах идеального смешения и идеального вытеснения, увеличиваются с ростом порядка химической реакции.

Таким образом, при организации непрерывных процессов целесообразно стремиться к режиму вытеснения, что в зависимости от необходимого времени пребывания достигается использованием трубчатых аппаратов, колонных аппаратов или каскада емкостных аппаратов.

Необходимо отметить, что существует однозначная связь между выражениями  $C_A / C_A^0$ , полученными выше, и передаточными функциями моделей структуры потока:

для идеального смешения:

$$C_A / C_A^0 = 1 / (1 + k\bar{\tau}); \quad \bar{C}_i(p) / \bar{C}_i^0(p) = 1 / (1 + p\bar{\tau});$$

для идеального вытеснения:

$$C_A / C_A^0 = e^{-k\bar{\tau}}; \quad \bar{C}_i(p) / \bar{C}_i^0(p) = e^{-p\bar{\tau}}.$$

На этом соответствии основан кинетический метод анализа структуры потока в реакторе непрерывного действия, в котором проводится в установившемся режиме модельная реакция первого порядка. При соответствующей обработке экспериментальных результатов получают сведения о гидродинамике системы.

Масштаб установки, конструктивные изменения и изменения объемного расхода при переходе от лабораторных установок к промышленным агрегатам могут заметно сказываться на структуре потока, что часто приводит к снижению эффективности процесса (например, к снижению степени превращения).

## 2.5. Моделирование отклонений гидродинамики реактора непрерывного действия от идеальных моделей

Гидродинамика реальных реакторов может сильно отличаться от идеального смешения или вытеснения, о чем свидетельствует сравнение кривых отклика на импульсное возмущение. Причины отклонения — наличие застойных зон; проскок (байпас) потока со входа реактора на выход, минуя зону перемешивания в емкостных аппаратах; отсутствие развитого турбулентного режима, необходимого для реализации идеальных моделей; наличие продольного перемешивания в трубчатых и колонных реакторах и некоторые другие.

Для того чтобы получить адекватные модели структуры потока реальных аппаратов непрерывного действия, необходимо правильно моделировать указанные причины.

Например, в реакторе вытеснения линейная скорость элементов потока у стенки всегда меньше, чем в центральной части. Следовательно, время пребывания и степень превращения больше у стенки, чем по оси потока. Так, в трубчатом реакторе с ламинарным потоком вязкой жидкости происходит параболическое распределение линейных скоростей потока по радиусу, если пренебречь продольной и поперечной диффузией. Поток через такую систему представляется движением бесконечного числа концентрических колец жидкости с радиусами  $R$  и  $R + dR$  (где  $R$  — переменная величина).

Для нахождения функции распределения при ламинарном потоке  $C(\tau)$  рассматривается связь между переменными  $R$  и  $\tau$ . Согласно закону Стокса,

$$u = u_0[(R^{*2} - R^2) / R^{*2}], \quad (2.108)$$

где  $u$  — линейная скорость потока в кольцевом зазоре с радиусами  $R$  и  $R + dR$ ;  $u_0$  — линейная скорость потока по оси трубки;  $R$  — радиус трубки.

С учетом того, что  $u = L/\tau$  и  $u_0 = L/\tau_0$ , имеем

$$\tau_0 / \tau = (R^{*2} - R^2) / R^{*2}; \quad R^{*2}\tau_0 / \tau = R^{*2} - R^2.$$

После дифференцирования получим выражение

$$R^{*2}\tau_0 / \tau^2 = 2R dR. \quad (2.109)$$

Объемная скорость потока  $dW$  в кольцевом сечении модели равна произведению его площади  $dS$  на линейную скорость потока  $u$ . Площадь сечения рассчитываем по формуле

$$dS = \pi[(R + dR)^2 - R^2]$$

Пренебрегая вторым порядком малости переменного радиуса, получим  $dS = 2\pi R dR$ . Тогда объемная скорость потока

$$dW = 2\pi R dR u = 2\pi R dR L / \tau = \pi L R^{*2} \tau_0 / \tau^3. \quad (2.110)$$

После интегрирования получим

$$W = \int_{\tau_0}^{\infty} \pi L R^{*2} \tau_0 d\tau / \tau^3 = \pi R^{*2} L / 2\tau_0. \quad (2.111)$$

Долю жидкости, имеющей время пребывания от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ , находим делением  $dW$  на  $W$ :

$$dW / W = 2\tau_0^2 d\tau / \tau^3. \quad (2.112)$$

Очевидно, что  $2\tau_0^2 / \tau^3$  — дифференциальная функция времени пребывания, т. е.  $C(\tau)$ -кривая, не зависящая ни от радиуса трубки,

ни от ее длины. Это значит, что при переходе от лабораторного реактора с ламинарным режимом движения жидкости к полупромышленному или промышленному аппаратам распределение времени пребывания не изменяется (при принятых допущениях), если реакторы обеспечивают одинаковые значения  $\tau_0$  или  $\bar{\tau}$ .

Часто для учета причин отклонения от идеальных моделей используют комбинированные модели.

Например, модель смешения при наличии застойной зоны (рис. 2.8, а) имеет интегральную функцию времени пребывания

$$F(\theta) = 1 - \exp\left(-\frac{V_{\text{ап}}}{V_{\text{см}}} \theta\right) \quad (2.113)$$

и дифференциальную функцию распределения

$$C(\theta) = \frac{V_{\text{ап}}}{V_{\text{см}}} \exp\left(-\frac{V_{\text{ап}}}{V_{\text{см}}} \theta\right) \quad (2.114)$$

где  $V_{\text{ап}}$  — общий объем аппарата;  $V_{\text{см}}$  — объем зоны идеального смешения.

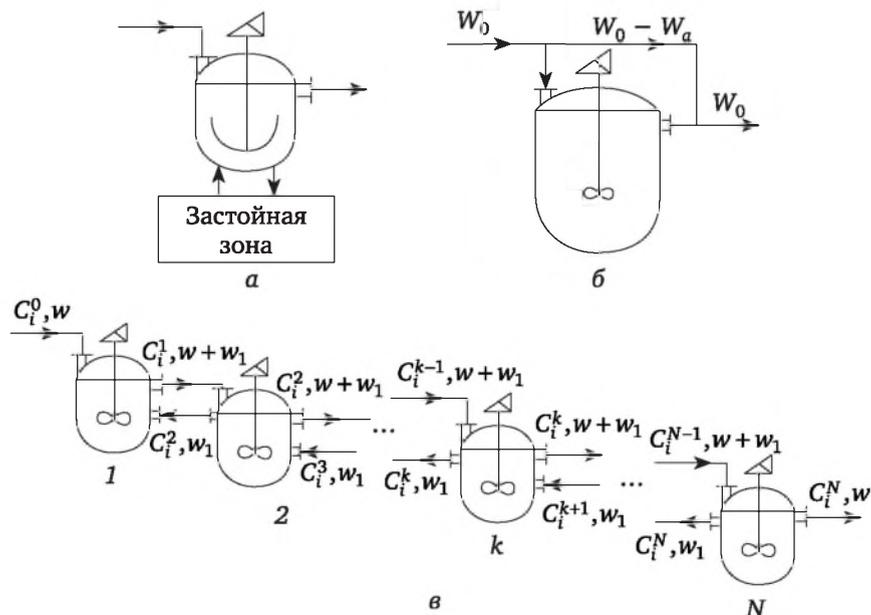


Рис. 2.8. Комбинированные модели структуры потока:

а — модель смешения с застойной зоной; б — модель смешения при наличии байпасного потока; в — ячеечная модель с обратными потоками

Модель смешения при наличии байпасного потока (рис. 2.8, б) характеризуется интегральной функцией распределения времени пребывания

$$F(\theta) = 1 - \frac{W_{\text{ап}}}{W_0} \exp\left(-\frac{W_{\text{ап}}}{W_0} \theta\right), \quad (2.115)$$

где  $W_{\text{ап}}$  — объемная скорость потока, проходящего через аппарат;  $W_0$  — общая объемная скорость потока.

Наличие продольного перемешивания в реакторах колонного и трубчатого типов учитывается ячеечной моделью с обратными потоками и диффузионной моделью.

**Ячеечная модель с обратными потоками.** Такая модель имеет  $N$  ячеек, каждая из них описывается моделью идеального смешения. В 1-ю ячейку входят прямой поток (концентрация  $i$ -го компонента  $c_i^0$ , объемный расход  $W$ ) и обратный поток из 2-й ячейки (концентрация  $i$ -го компонента  $c_i^2$ ). Объем ячейки постоянный, поэтому расход потока, выходящего из 1-й ячейки (концентрация  $c_i^1$ ), равен  $W + W_1$ , что сохраняется для всех ячеек модели, кроме последней,  $N$ -й ячейки, из которой поток концентрацией  $c_i^N$  выходит с расходом  $W$ . Подробно структура ячеечной модели с обратными потоками и распределение концентраций  $i$ -го компонента приведены на рис. 2.8, в.

Рассмотрим уравнения, описывающие ячеечную модель с обратными потоками. Для ячейки идеального смешения, имеющей один входной поток и один выходной, справедливо уравнение (2.66). Поделив его на  $\bar{\tau}$ , получим

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{C_i^0}{\bar{\tau}} - \frac{C_i}{\bar{\tau}} - r_i, \quad (2.116)$$

где первое слагаемое в правой части уравнения описывает вход в ячейку (имеет знак «+»), а второе слагаемое — выход из ячейки (знак «-»). В соответствии с этим, а также с организацией потоков и распределением концентрации  $i$ -го компонента в потоках уравнения для 1-й, любой промежуточной  $k$ -й и  $N$ -й ячейки рассматриваемой модели запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dC_i^1}{d\tau} &= \frac{C_i^0 W}{V_k} + \frac{C_i^2 W}{V_k} - \frac{C_i^1 (W + W_1)}{V_k} - r_i^1; \\ \frac{dC_i^k}{d\tau} &= \frac{C_i^{k-1} (W + W_1)}{V_k} + \frac{C_i^{k+1} W_1}{V_k} - \frac{C_i^k (W + 2W_1)}{V_k} - r_i^k; \\ \frac{dC_i^N}{d\tau} &= \frac{C_i^{N-1} (W + W_1)}{V_k} - \frac{C_i^N (W + W_1)}{V_k} - r_i^N. \end{aligned} \quad (2.117)$$

Ячеечная модель с обратными потоками имеет два параметра:  $N$  — число ячеек и  $f$  — доля обратного потока ( $f = W_1/W$ ). От них зависят передаточная функция и функция распределения времени пребывания. Последняя имеет очень сложный вид, что затрудняет

анализ модели. Поэтому для анализа структуры потока применяют диффузионную модель.

**Диффузионная модель.** Под диффузией понимают перенос частиц вещества, части жидкости или газа под влиянием градиента концентраций, независимо от механизма переноса. В общем случае возможны: молекулярная и турбулентная диффузия; перемешивание, вызванное пульсациями потока или наличием насадки в реакторе; конвективный перенос, вызванный градиентом температур.

Рассмотрим модель, в которой учитывается влияние обратного перемешивания (продольной диффузии) на режим идеального вытеснения. Как и процесс молекулярной диффузии, это явление описывается уравнением, аналогичным по виду уравнению, соответствующему закону Фика. Но в первом уравнении вместо коэффициента молекулярной диффузии используют эффективный коэффициент продольного переноса  $D_L$ , характеризующий степень осевого смешения в потоке. Этот коэффициент в общем случае изменяется по длине реактора, и при расчете используют его среднее значение  $\bar{D}_L$ .

Пусть в трубчатом реакторе длиной  $L$  движется поток с осевым перемешиванием вещества. Для элементарного объема  $dV = Sdl$  запишем уравнение материального баланса за промежуток времени  $d\tau$ . К прямому потоку, описываемому уравнением идеального вытеснения, добавим осевой диффузионный поток (в уравнение вводится слагаемое, отвечающее за обратное перемешивание):  $\bar{D}_L(\partial^2 C_i / \partial l^2)$ .

В итоге получим уравнение диффузионной модели для неустановившегося режима в «размерных» координатах  $l, \tau$ :

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{\partial C_i}{\partial \tau} - \bar{D}_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2} - r_i \quad (2.118)$$

Для случая, когда  $i$ -й компонент — индикатор, имеем

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{\partial C_i}{\partial l} u - D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2} \quad (2.119)$$

Для определения параметра диффузионной модели, от которого зависят передаточная функция и дифференциальная функция распределения времени пребывания, осуществляется переход к безразмерным координатам  $x$  и  $\theta$ :  $x = l/L, \theta = \tau / \bar{\tau}$ . Следовательно:

$$dl = Ldx ; \quad \partial l^2 = L^2 \partial x^2 ; \quad \partial \tau = \bar{\tau} \partial \theta = L \partial \theta / u.$$

После подстановки в исходное уравнение получим

$$\frac{u}{L} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} = \frac{u}{L} \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{D_L}{L^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial \theta} = \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{D_L}{uL} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (2.120)$$

Выражение  $uL/D_l = Pe$  — безразмерный критерий Пекле (характеризующий соотношение прямого потока и обратного перемешивания) — является параметром диффузионной модели.

Решение уравнения диффузионной модели возможно, если известны граничные условия. Учитывая непрерывность переноса вещества, получим

$$l=0, uC_{i0} = uC_i - D_L dC_i / dl; \quad (2.121)$$

$$l=L, dC_i / dl=0. \quad (2.122)$$

Аналитическое решение уравнения диффузионной модели даже для установившегося режима с учетом граничных условий возможно только в отдельных случаях. Например, для реакции первого порядка решение будет иметь следующий вид:

$$\frac{C_A^k}{C_A^0} = 4q / (1+q)^2 \exp[-(Pe/2)(1-q)] \times \times (1+q)^2 \exp[-(Pe/2)(1+q)] \quad (2.123)$$

Аналитическое выражение дифференциальной функции распределения времени пребывания [ $C(\theta)$ -кривой] имеет вид

$$C(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi\theta}} \exp\left(-\frac{Pe}{2} + \frac{Pe\theta}{4} - \frac{Pe}{40}\right) \quad (2.124)$$

что позволяет анализировать модель в зависимости от значений  $Pe$ .

Экспериментально установлена связь между параметрами ячеечной модели с обратными потоками и параметром диффузионной модели при  $N \geq 5$ :

$$Pe = 2N(1 + 2f). \quad (2.125)$$

## 2.6. Составление математической модели структуры потока по экспериментальным данным

**Моменты распределения времени пребывания.** Из изложенного следует, что кривые отклика реакторов на импульсное возмущение являются дифференциальными функциями распределения времени пребывания и функциями параметров модели.

Дальнейшая задача состоит в определении типа и параметров модели по кривым отклика на индикаторное возмущение. Для этой цели используют числовые характеристики случайной величины (моменты распределения), которые рассчитывают, если известны дифференциальные функции распределения случайной величины.

Различают начальные и центральные моменты распределения.

Если непрерывная случайная величина  $x$  задана в интервале  $AB$  и известна ее дифференциальная функция распределения  $E(x)$ , то начальным моментом распределения  $s$ -го порядка этой случайной величины называют число, авное

$$v_s(x) = \int_A^B x^s E(x) dx, \quad s = 1, 2, 3 \dots \quad (2.126)$$

Начальный момент первого порядка называют математическим ожиданием случайной величины  $M(x)$  или ее средним значением  $\bar{x}$ .

При известном математическом ожидании  $M(x)$  рассчитывают центральные моменты распределения  $\mu_s(x)$ :

$$\mu_s(x) = \int_A^B [x - M(x)]^s E(x) dx. \quad (2.127)$$

Центральные моменты распределения имеют смысл, когда  $s \geq 2$ . При этом чем больше порядок момента, тем меньшую информацию об особенностях распределения дает этот момент.

При наличии функций  $C(\tau)$  и  $C(\theta)$  могут быть рассчитаны моменты распределения случайных величин  $\tau$  и  $\theta$ :

$$v_s(\tau) = \int_0^{\infty} \tau^s C(\tau) d\tau; \quad v_s(\theta) = \int_0^{\infty} \theta^s C(\theta) d\theta; \quad (2.128)$$

$$\mu_s(\tau) = \int_0^{\infty} (\tau - v_1)^s C(\tau) d\tau = \int_0^{\infty} (\tau - \bar{\tau})^s C(\tau) d\tau;$$

$$\mu_s(\theta) = \int_0^{\infty} (\theta - v_1)^s C(\theta) d\theta = \int_0^{\infty} (\theta - 1)^s C(\theta) d\theta. \quad (2.129)$$

По приведенным выше формулам рассчитывают моменты распределения времени пребывания, если имеется аналитическое выражение  $C$ -функций. Решая задачу определения типа и параметров модели структуры потока, на практике получают не аналитическую непрерывную функцию распределения, а численную дискретную функцию. Чтобы осуществить переход от экспериментальной функции распределения к теоретической, вводят масштабный коэффициент  $M$ . Тогда справедливо равенство

$$C(\tau)^{\circ} / M = C(\tau). \quad (2.130)$$

Используя свойство  $C(\tau)$ -функции, определим масштабный коэффициент:

$$\int_0^{\infty} \tilde{N}(\tau) d\tau = \int_0^{\infty} \frac{C(\tau)^{\circ}}{M} d\tau = 1; \quad M = \int_0^{\infty} C(\tau)^{\circ} d\tau. \quad (2.131)$$

Начальные моменты распределения времени пребывания рассчитывают по формуле

$$v_s(\tau) = \int_0^{\infty} \tau^s C(\tau)^s d\tau / \int_0^{\infty} C(\tau)^s d\tau. \quad (2.132)$$

Затем интегрирование заменяют суммированием, что позволяет использовать дискретные значения  $C(\tau)^s$ , и при ступенчатой аппроксимации определяют

$$v_s(\tau) = \frac{\sum_1^m \tau_j^s C_j(\tau)^s \Delta\tau_j}{\sum_1^m C_j(\tau)^s \Delta\tau_j} = \frac{\sum_1^m \tau_j^s C_j(\tau)^s}{\sum_1^m C_j(\tau)^s}, \quad (2.133)$$

где  $m$  — число участков, на которые разделена шкала  $\tau$ .

**Анализ ячеечной модели по моментам распределения времени пребывания.** Для ячеечной модели дифференциальная функция распределения времени пребывания зависит от параметра модели, числа ячеек  $N$ . Анализ этой модели может быть проведен с помощью моментов распределения. В формулу для расчета начальных моментов распределения времени пребывания подставляют аналитическое выражение для дифференциальной функции распределения ячеечной модели:

$$C(\theta) = N^N \theta^{N-1} e^{-\theta N} / (N-1)!; \quad (2.134)$$

$$v_s(\theta) = \int_0^{\infty} \theta^s C(\theta) d\theta = \frac{N^N}{(N-1)!} \int_0^{\infty} \theta^{s+N-1} e^{-\theta N} d\theta. \quad (2.135)$$

Общая формула (2.135) для расчета  $v_s(\theta)$  включает интеграл типа  $\int \theta^a e^{b\theta} d\theta$ , который преобразуется методом интегрирования по частям:

$$\int_0^{\infty} \theta^a e^{b\theta} d\theta = \frac{1}{b} \int_0^{\infty} \theta^a e^{b\theta} db\theta = \frac{1}{b} \int_0^{\infty} \theta^a d e^{b\theta} = \frac{1}{b} \theta^a d e^{b\theta} \Big|_0^{\infty} - \frac{a}{b} \int_0^{\infty} \theta^{a-1} e^{b\theta} d\theta.$$

Таким образом, происходит понижение показателя степени у функции  $\theta^a$  при каждом последующем интегрировании по частям. В итоге получают знакочередующийся сходящийся ряд. После математической обработки получают общее выражение для расчета начальных моментов распределения времени пребывания для ячеечной модели:

$$v_s(\theta) = (s+N-1)! / (N! N^{s-1}). \quad (2.136)$$

Отсюда

$$s=1: v_1 = \frac{N!}{N!} = 1; \quad s=2: v_2 = \frac{(N+1)}{N!N} = \frac{N+1}{N}; \quad (2.137)$$

$$s=3: v_3 = \frac{(N+2)}{N!N^2} = \frac{(N+1)(N+2)}{N^2}, \text{ и т. д.} \quad (2.138)$$

Следовательно, начальные моменты  $v_s(\theta)$  при  $s \geq 2$  для ячеечной модели однозначно связаны с числом ячеек.

Центральные моменты рассчитывают, если определены начальные моменты распределения. Например,

$$\begin{aligned} \mu_2(\theta) &= \int_0^{\infty} (\theta-1)^2 C(\theta) d\theta = \int_0^{\infty} (\theta^2 - 2\theta - 1) C(\theta) d\theta = \\ &= \int_0^{\infty} \theta^2 C(\theta) d\theta - 2 \int_0^{\infty} \theta C(\theta) d\theta + \int_0^{\infty} C(\theta) d\theta = \quad . \quad (2.139) \\ &= v_2(\theta) - 2v_1(\theta) + 1 = (N+1) / N - 1 = 1 / N \end{aligned}$$

Второй центральный момент распределения случайной величины называют дисперсией распределения. Он характеризует среднеквадратичное отклонение случайной величины от центра распределения (математического ожидания). Дисперсию обозначают  $\sigma^2(\theta)$  или  $D_\theta$ ; корень квадратный из нее называют стандартом распределения. Для ячеечной модели дисперсия обратно пропорциональна числу ячеек. Например, для идеального вытеснения, когда  $N \rightarrow \infty$ , дисперсия распределения равна 0, и все частицы имеют одинаковое время пребывания в системе  $\bar{\tau}$ . Максимальный разброс времени пребывания частиц характерен для идеального смешения (см. рис. 2.7):

$$\begin{aligned} \mu_3(\theta) &= \int_0^{\infty} (\theta-1)^3 C(\theta) d\theta = \int_0^{\infty} (\theta^3 - 3\theta^2 + 3\theta - 1) d\theta = \\ &= v_3(\theta) - 3v_2(\theta) + 3v_1(\theta) - 1 = (N+1)(N+2) / N^2 - \\ &\quad - 3(N+1) / N + 2 = 2 / N^2 \end{aligned} \quad (2.140)$$

Отношение третьего центрального момента распределения к кубу стандарта распределения называют коэффициентом асимметрии распределения:

$$A = \mu_3(\theta) / \sigma^3(\theta). \quad (2.141)$$

При нормальном симметричном распределении случайной величины  $\mu_3(\theta) = 0$  и  $A = 0$ . Для моделей структуры потока (кроме идеального вытеснения) правый склон кривой дифференциальной функции распределения времени пребывания более пологий, чем левый, и коэффициент асимметрии больше 0. В случае ячеечной модели  $A = 2N^{3/2} / N^2 = 2N^{1/2}$ , откуда идеальное смешение имеет самое несимметричное распределение времени пребывания; симметричность кривой распределения увеличивается с ростом числа ячеек, и при идеальном вытеснении  $A = 0$ .

Таким образом, для ячеечной модели второй, третий и последующие центральные моменты распределения времени пребывания характеризуют  $C(\theta)$ -кривую и связаны с параметром модели  $N$ . Для диффузионной модели моменты распределения имеют однозначную связь с критерием Пекле.

**Последовательность определения математической модели структуры потока.** Модель реактора непрерывного действия определяют экспериментально в приведенной ниже последовательности.

1. На вход реактора подают импульсное возмущение индикатора и получают на выходе дискретные значения экспериментальной  $C(\tau)$ -кривой отклика.

2. Рассчитывают первый начальный момент распределения — среднее время пребывания — и пересчитывают данные  $C^3(\tau)$  в  $C^3(\theta)$ .

3. По экспериментальным данным  $C^3(\theta)$  определяют моменты распределения времени пребывания при  $s = 2, 3$  и  $4$ .

4. Предполагают, что структура потока реактора описывается ячеечной моделью, и определяют число ячеек, используя их связь с моментами распределения. Модель считается адекватной, если по большинству моментов распределения получают примерно одинаковое число ячеек.

5. Если ячеечная модель неадекватна, то предполагают, что структура потока соответствует диффузионной модели, и рассчитывают критерий  $Pe$  по моментам распределения.

6. Если адекватна диффузионная модель, то для дальнейших расчетов осуществляют переход к ячеечной модели с обратными потоками, применяя уравнение (2.125). При этом используют число ячеек  $N$ , определенное из  $\mu_2(\theta)$  для ячеечной модели.

7. Проводят решение модели с учетом кинетических закономерностей, особенностей тепло- и массообмена.

Рассмотрим определение типа модели структуры потока и ее параметров на конкретном примере. После подачи импульсного возмущения индикатора на вход в реактор непрерывного действия получены значения концентрации индикатора на выходе (см. табл. 2.1). Необходимо определить тип математической модели структуры потока и ее параметры. Промежуточные результаты расчетов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Экспериментальные данные для определения типа модели структуры потока**

Экспериментальные данные	$\tau_j$ , мин.								Сумма
	0	5	10	15	20	25	30	35	
$c_j^3(\tau)$ , г/л	0	3	5	5	4	2	1	0	20
$c_j^3(\theta)$	0	45	75	75	60	30	15	0	300

Экспериментальные данные	$\tau_j$ , мин.								Сумма
	0	5	10	15	20	25	30	35	
$\theta_j$	0	1/3	2/3	1	4/3	5/3	2	7/3	—
$\theta_j^2 c_j^3(\theta)$	0	5	33	75	107	83	60	0	363
$\theta_j^3 c_j^3(\theta)$	0	1,7	22	75	142	138	120	0	500,7

Из сравнения полученных данных  $c_j^{экл}(\tau)$  с  $C(\tau)$ -кривыми отклика идеального смешения и вытеснения следует, что эти модели не описывают структуру потока данного реактора.

Определим среднее время пребывания в реакторе:

$$v_1(\tau) = \bar{\tau} = \frac{\sum \tau c^3(\tau)}{\sum c^3(\tau)} = \frac{5 \cdot 3 + 10 \cdot 5 + 15 \cdot 5 + 20 \cdot 4 + 25 \cdot 2 + 30 \cdot 1}{20} = 15 \text{ мин.}$$

Рассчитаем  $c_j^3(\theta) = \bar{\tau} c_j^3(\tau)$  и  $\theta_j = \tau_j / \bar{\tau}$  (см. табл. 2.1).

По формуле (2.133)  $v_s(\theta) = \sum \theta_j^s c_j(\theta)^s / \sum c_j(\theta)^s$  рассчитаем второй и третий начальные моменты распределения времени  $\theta$ . Необходимые для этого слагаемые  $\theta_j^2 c_j(\theta)^s$  и  $\theta_j^3 c_j(\theta)^s$  приведены в табл. 2.1:  $v_2(\theta) = 363 / 300 = 1,21$ ;  $v_3(\theta) = 500,7 / 300 = 1,67$ .

В предположении, что гидродинамика может быть представлена ячеечной моделью, определим число ячеек  $N$ , используя их связь с моментами распределения времени пребывания:

$$1,21 = N / (N + 1) \rightarrow N \approx 5; \quad 1,67 = (N + 1)(N + 2) / N^2.$$

Отсюда следует уравнение

$$0,67N^2 - 3N - 2 = 0$$

при решении которого определены корни:  $N = 3 \pm \sqrt{14,4} / (2 \cdot 0,67) \rightarrow N = 5$ ; второй корень уравнения отрицательный и смысла не имеет.

При обработке экспериментальных данных было установлено, что структура потока реактора описывается ячеечной моделью с  $N = 5$ .

При решении конкретной задачи необходимо знать уравнение кинетики, тип реактора (колонный, трубчатый или каскад емкостных аппаратов) и данные для теплового расчета. В общем случае для  $N$  ячеек составляют материальный баланс по каждому  $i$ -му компоненту для каждой  $k$ -й ячейки идеального смешения, имеющей объем  $V_k$ :

$$\begin{aligned} V_k / W &= (C_i^0 - C_i^1) / r_{i1}; \\ &\dots\dots\dots \\ V_k / W &= (C_i^{k-1} - C_i^k) / r_{ik}; \\ V_k / W &= (C_i^{N-1} - C_i^N) / r_{iN}. \end{aligned} \tag{2.149}$$

В этой системе уравнений в зависимости от начальных условий неизвестными могут быть объем одной ячейки  $V_k$  и  $N - 1$  концен-



концентрации  $C_i^k$  (кроме  $C_i^N$ , которую рассчитывают предварительно при решении материального баланса для всей системы в целом) и объем одной ячейки  $V_k$ . Рабочий объем проектируемого реактора  $V = V_k N$ .

## Глава 3

# ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ

### 3.1. Организация проектирования

Рациональное и экономное использование капитальных вложений в строительство в значительной степени зависит от качества проектирования и уровня разработки проектно-сметной документации для строительства. В ходе проектирования закладываются основы экономической эффективности будущего производства. Проектные и изыскательские организации специализированы.

Проектирование промышленного объекта (предприятия, цеха, установки, отделения) — это процесс переработки исходной информации, полученной в результате экспериментов, в конечную информацию, необходимую для создания (строительства и монтажа) промышленного объекта. В итоге получают проектно-сметную документацию, представляющую собой сумму текстовых и графических материалов, которые описывают и изображают с минимально необходимой степенью детализации будущий объект в целом и его составные части.

Проектирование предприятий химической промышленности осуществляется проектными организациями по заданиям заказчиков. Заказчиком является организация, которой предоставлено право капитальных вложений в создание новых предприятий, зданий и сооружений на земельном участке, отведенном ей по государственному акту, а также право капитальных вложений в реконструкцию и техническое перевооружение действующих предприятий.

Заказчик готовит, согласует и выдает проектировщику утвержденное задание на проектирование. Проектировщик заключает договоры на выполнение проектно-изыскательских работ с заказчиком и, если необходимо, — с субподрядными проектными организациями.

На основе проектно-сметной документации строительско-монтажные организации осуществляют строительство промышленных объектов.

Промышленное капитальное строительство подразделяется на строительство нового предприятия, расширение действующего, реконструкцию и техническое перевооружение производства.

Новым строительством называют сооружение нового завода или последующих его очередей. К новому строительству прибегают только в тех случаях, если необходимая продукция (по ассортименту, количеству и качеству) не может быть получена в результате реконструкции или технического перевооружения действующих предприятий.

Расширение также является новым строительством. Его осуществляют для увеличения мощности действующего предприятия с одновременным улучшением технико-экономических показателей, которые не могут быть достигнуты путем реконструкции или технического перевооружения. При расширении действующего предприятия осуществляется строительство второй и последующих его очередей; дополнительных производств; новых цехов (или расширение действующих цехов) основного производственного назначения; новых объектов вспомогательного и обслуживающего назначения, необходимых для дополнительных производств, новых или расширяющихся действующих цехов основного производства.

Реконструкция состоит в полном или частичном переоборудовании производств на базе новой техники и технологии, но без строительства новых или расширения действующих цехов основного производственного назначения. При реконструкции заменяют изношенное и, морально устаревшее оборудование, средства автоматизации, механизации и т. п.

Кроме того, к реконструкции относятся работы по изменению профиля предприятия и организации производства новой продукции на существующих производственных площадях; строительство новых объектов той же мощности и того же назначения взамен ликвидируемых объектов, дальнейшая эксплуатация которых признана нецелесообразной.

*Реконструкция предприятий* имеет следующие преимущества по сравнению со строительством новых аналогичных предприятий или расширением действующих: 1) отсутствие необходимости освоения нового района или площадки строительства; 2) возможность использования существующих зданий, инженерных сооружений и коммуникаций; 3) сокращение продолжительности и сметной стоимости строительства за счет меньшего объема работ; 4) наличие коллектива квалифицированных работников; 5) сокращение сроков ввода в действие и освоения производственных мощностей.

*Техническое перевооружение* действующих предприятий осуществляется без увеличения производственных площадей и без модернизации объектов основного производственного назначения, если в результате последней возникает необходимость изменения профиля предприятия и строительства новых объектов той же мощности и того же назначения взамен ликвидируемых.

## 3.2. Предпроектная разработка

В проектировании химических производств ведущая роль принадлежит инженеру-технологу. Он разрабатывает технологическую схему производства, выбирает оборудование, рассчитывает материальные потоки, их соотношения и т. п., выдает задание специалистам на разработку общепромышленных разделов проекта (строительная, электротехническая, сантехническая части и т. д.), согласовывает результаты выполнения этих заданий с проектными решениями по технологической части, принимает участие в обсуждении и оценке специализированных и общепромышленных разделов проекта. Для координации и увязки всех разделов проекта назначается главный инженер проекта. Он является техническим руководителем проекта в период его разработки и реализации и несет ответственность за правильность решений, сроки выполнения и технико-экономические показатели. Эти функции обычно возлагают на инженера-технолога.

Первая стадия проектных работ может быть названа предпроектной разработкой. Она включает технико-экономическое обоснование (ТЭО), выбор площадки (если это необходимо), подготовку задания на проектирование.

**Технико-экономическое обоснование.** Главной задачей при составлении ТЭО является определение экономической целесообразности и технической необходимости создания данного объекта. К основным вопросам, разрабатываемым в ТЭО, в первую очередь относятся: определение и обоснование мощности производства, номенклатуры и качества продукции; выбор метода производства, выявление потребности в сырье, уточнение технических требований к нему и источников его поступления, проблемы кооперирования с другими предприятиями, обеспечение чистоты водного и воздушного бассейнов и др. ТЭО является также исходным документом для выдачи заданий на разработку новых видов оборудования и составления программ научно-исследовательских работ.

При выполнении ТЭО уточняют выбор площадки для строительства и определяют расчетную стоимость строительства и основные технико-экономические показатели предприятия (производства).

В ТЭО дается краткое описание технологического процесса, основные данные по генеральному плану, сведения о строительных, архитектурно-планировочных и конструктивных решениях зданий и сооружений, о складском хозяйстве, ремонтной службе, о мероприятиях по охране окружающей среды. Приводятся основные решения по организации строительства и выполняется расчет его стоимости. Определенные в ТЭО затраты не могут быть превышены при последующем проектировании.

В ТЭО рассчитывают следующие показатели: себестоимость продукции; годовой выпуск товарной продукции (в действующих оп-

товых ценах и по полной себестоимости); прибыль; численность персонала (в том числе рабочего); годовой фонд заработной платы; производительность труда одного работающего (в том числе рабочего); общую сметную стоимость строительства, в том числе на промышленное строительство, оборудование и жилищное строительство; удельные капитальные вложения; производственные фонды (в том числе основные и оборотные); рентабельность фондов (%); срок окупаемости капитальных вложений (число лет); фондоотдача; годовую потребность в основных видах сырья (тыс. т); потребность в энергоресурсах — электроэнергии (тыс. кВт · ч в год), паре (тыс. т в год), оборотной воде (м<sup>3</sup>/ч), речной воде (м<sup>3</sup>/ч); грузооборот по прибытию и по отправлению (тыс. т в год); потребность в территории (га).

**Выбор площадки строительства объекта.** Проектированию нового предприятия предшествует выбор площадки строительства. При расширении действующего предприятия выбор площадки проводится, если расширяемая часть не вписывается в ранее отведенный предприятию земельный участок.

Ответственным за организацию выбора площадки строительства является заказчик проекта. Проектировщик по поручению заказчика осуществляет предварительный выбор нескольких вариантов размещения предприятия. В комплекс работ по выбору вариантов входят:

- 1) инженерные обследования и в необходимых случаях — изыскания в объеме, требуемом для выбора площадки;
- 2) получение у заинтересованных организаций предварительных условий на подключение объекта к инженерным и транспортным коммуникациям;
- 3) разработка проектных предложений по технологической схеме и составу завода, схеме генерального плана, энерго- и водоснабжению, транспорту сырья и готовой продукции, защите окружающей среды, жилищно-гражданскому строительству;
- 4) технико-экономическое сравнение выбранных вариантов с предложением оптимального варианта.

После выбора площадки строительства на основании ТЭО разрабатывается задание на проектирование (ПЗ).

**Задание на проектирование.** Ответственным за разработку проектного задания является заказчик проекта. Непосредственная разработка задания на проектирование проводится генеральным проектировщиком по поручению заказчика.

Задание на проектирование должно содержать следующие сведения:

- наименование производства и предприятия;
- наименование организации, являющейся генеральным проектировщиком;

- основание для разработки проекта (постановление директивных органов, приказ министерства);
- ссылку на утвержденное ТЭО (ТЭР);
- число очередей строительства объекта (одна или несколько); наименования объектов-аналогов, с показателями которых сравниваются принимаемые технико-экономические показатели;
- пункт строительства, данные о проектной мощности, методе производства, технологической схеме производства; требования по внедрению нового прогрессивного оборудования, по размещению технологического оборудования вне зданий и в неотопливаемых зданиях;
- режим работы производства (непрерывный, периодический); необходимость разработки АСУП и АСУ ТП;
- основные технико-экономические показатели, которые должны быть достигнуты в соответствии с проектом;
- основные источники снабжения производства сырьем, водой, топливом, газом, электроэнергией;
- кооперирование и производственные связи с другими предприятиями;
- требования по снижению материалоемкости строительства и проектируемого производства, по экономии тепло- и электроэнергии (в процентах по сравнению с объектом-аналогом);
- требования по разработке вариантов проекта;
- необходимость разработки проекта с применением макетно-модельного метода проектирования;
- намечаемый размер капитальных вложений на промышленное и жилищно-гражданское строительство;
- генеральный подрядчик по строительству (наименование организации);
- намеченные сроки строительства;
- стадийность проектирования.

**Исходные данные для проектирования.** Вся информация, полученная на стадии предпроектной проработки (включая данные технико-экономического расчета), составляет необходимые исходные данные для проектирования. Объем их зависит от характера намечаемого строительства (новостройка, расширение, реконструкция) и состава проектируемого объекта.

При строительстве нового объекта к основным исходным данным относятся:

- утвержденная схема развития отрасли и схема развития и размещения производительных сил района предполагаемого строительства объекта;
- утвержденное задание на проектирование;
- технологический регламент научно-исследовательского института, связанного с разработкой новых процессов на проектируемом предприятии;

- утвержденный акт выбора площадки строительства;
  - акт об отводе земельного участка;
  - данные органов Госнаadzора о состоянии атмосферы, водоемов, почв в районе площади строительства;
  - технические условия на присоединение проектируемого предприятия к источникам энерго- и водоснабжения, транспортным и инженерным коммуникациям;
  - отчет об инженерных изысканиях, проведенных на площадках строительства;
  - каталоги на оборудование, изделия, конструкции, приборы; сведения о генеральной подрядной организации.
- При реконструкции и техническом перевооружении действующего предприятия дополнительно необходимо иметь:
- описание действующих производств или проектную документацию, на основании которой эти производства были построены, с указанием изменений, внесенных в процессе строительства и эксплуатации;
  - обмерные чертежи (в необходимых случаях) зданий и сооружений; заключение о техническом состоянии оборудования, зданий, сооружений и коммуникаций.

### 3.3. Выполнение рабочего проекта

В зависимости от технической сложности промышленных объектов проектирование может быть одно- или двухстадийным. Проектирование технически несложных объектов, а также тех объектов, строительство которых будет вестись по типовым и повторно применяемым проектам, осуществляется в одну стадию: «Рабочий проект со сводным сметным расчетом стоимости». Проектирование крупных и сложных объектов проводится в две стадии: первая — «Проект со сводным сметным расчетом стоимости», вторая — «Рабочая документация со сметами».

Рабочий проект на строительство технически несложных объектов более трудоемок, чем такие же проекты на строительство по типовым и повторно применяемым проектам или на техническое перевооружение объекта без расширения территории предприятия, и состоит из шести разделов.

Раздел I — «Общая пояснительная записка» — содержит краткое изложение основных решений по всем частям проекта, исходные данные на проектирование, характеристику объекта, сведения о соблюдении норм, правил, инструкций и государственных стандартов. В технико-экономической части записки проводится анализ эффективности капитальных вложений, эксплуатационных затрат, сопоставление технико-экономических показателей проекта с соответствующими показателями, утвержденными в генеральной схе-

ме развития отрасли. Далее дается краткая характеристика района и площадки строительства, оценка оптимальности варианта ее размещения, данные по транспорту с определением грузооборота и выбором транспортных средств, решения о защите почв от загрязнений. В этот раздел включаются основные решения по технологии производства.

К пояснительной записке прилагаются следующие чертежи: ситуационный план размещения объекта на генплане предприятия с указанием инженерных и транспортных коммуникаций; принципиальная схема технологического процесса; компоновка объекта с указанием размещения оборудования, зданий и сооружений; схема контроля и автоматизации производственного процесса (может выполняться совместно с технологической схемой); схемы электро-снабжения и паротеплоснабжения; чертежи тепловой изоляции.

Раздел II — «*Основные строительные решения с чертежами*» (планы, разрезы и фасады индивидуальных зданий и сооружений) — содержит краткое описание и обоснование основных архитектурно-строительных решений; обоснование принципиальных решений по освещенности рабочих мест, снижению производственных шумов и вибраций, санитарному и бытовому обслуживанию персонала; мероприятия по взрыво- и пожаробезопасности; решения по защите строительных конструкций от коррозии. Приводятся сведения о потребностях в воде и возможностях их удовлетворения, о количестве и составе производственных, ливневых и бытовых стоков; решения по водоснабжению, канализации, очистке, утилизации и сбросу сточных вод. Включаются сведения о потребном количестве теплоты и электроэнергии для отопления и вентиляции; основные решения по отоплению, вентиляции и кондиционированию.

В разработке раздела участвуют архитекторы и инженеры-строители, инженеры по водоснабжению и канализации, инженеры по отоплению, вентиляции и кондиционированию воздуха.

Раздел III — «*Проект организации строительства*» — содержит сведения о генеральном подрядчике; категорию строительной сложности объекта; сведения о потребностях в строительных конструкциях, изделиях, деталях, материалах и оборудовании для строительства; сведения об объемах строительно-монтажных работ; календарный план производства работ; сведения о потребностях в рабочей силе, в строительных машинах и механизмах.

Раздел IV — «*Сметная документация*» — включает сводный сметный расчет, объектные и локальные сметные расчеты, сметы на проектные и изыскательские работы, ведомость сметной стоимости строительства объектов.

Раздел V — «*Паспорт проекта*» — составляется по утвержденной форме и комплексно характеризует технико-экономические

параметры будущего объекта. В нем отражаются производственные мощности, потребности в сырье, топливе и энергоресурсах; ассортимент и качество продукции; сметная стоимость строительства. Паспорт разрабатывается после утверждения проекта.

Раздел VI — «Рабочая документация со сметами» — включает рабочие чертежи; ведомости объемов строительных и монтажных работ; ведомости и сводные ведомости потребности в материалах поставки подрядчика; заказные спецификации на оборудование, изделия и материалы поставки заказчика; опросные листы и габаритные чертежи на отдельные виды оборудования, чертежи этого оборудования; паспорта строительных рабочих чертежей зданий и сооружений; сметы; ведомость сметной стоимости строительства объектов; ведомость сметной стоимости товарной строительной продукции; расчеты показателей изменения сметной стоимости строительно-монтажных работ, затрат труда и расхода основных строительных материалов при применении достижений науки, техники и передового опыта.

Рабочая документация разрабатывается в соответствии с государственными стандартами «Системы проектной документации для строительства».

Заказные спецификации на оборудование, изделия и материалы поставки заказчика разрабатываются по утвержденной форме. К поставке заказчика относится практически все оборудование, приборы, кабели, большая часть трубопроводной арматуры, легированные трубы и металлы.

Составляются сметы трех видов: 1) локальная — на строительные работы; 2) локальная — на приобретение и монтаж оборудования; 3) объектная — суммирующая две предыдущие сметы.

Проектировщики должны стремиться к сокращению длительности проектирования и по возможности — к одностадийному проектированию, широко используя типовые и повторно применяемые проекты вместо индивидуальных разработок, а также унифицируя проектные решения. Ответственным за правильное определение продолжительности проектирования является главный инженер проекта.

### **3.4. Разработка технологической схемы производства**

Наиболее важный этап проектирования — разработка рациональной технологической схемы (с подбором технологического оборудования) на основании технологического регламента производства. Последний является основным документом для разработки проекта нового технологического процесса, его состав и объем определены эталоном. Отвечает за составление и выдачу техноло-

гического регламента отраслевой научно-исследовательский институт, который при необходимости привлекает к составлению регламента другие организации.

*Регламент для проектирования химико-технологических процессов содержит следующие сведения:*

— литературные данные о процессе и сведения об аналогичных производствах за рубежом; обзор научно-исследовательских работ по отдельным стадиям процесса; описание технологических схем опытных и полужаводских установок, на которых отработывался процесс, и изложение полученных при этом результатов;

— техническую характеристику исходного сырья, основных продуктов и вспомогательных материалов (включая воду, сжатый воздух и азот для технологических целей, теплоносители и хладагенты); области применения основных продуктов;

— физико-химические константы и свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов;

— химизм процесса по стадиям; физико-химические основы процесса; принципиальную технологическую схему производства;

— рабочие технологические параметры (нормы технологического режима);

— материальный баланс производства по стадиям процесса (в виде таблиц);

— характеристику побочных продуктов и отходов; направление на утилизацию;

— математическое описание технологических стадий;

— рекомендации для проектирования системы автоматизации процесса;

— рекомендации по проведению аналитического контроля;

— методы и технологические параметры очистки сточных вод, обезвреживания газовых выбросов, ликвидации вредных отходов;

— мероприятия по технике безопасности, промышленной санитарии и противопожарной профилактике;

— патентный формуляр, определяющий патентную чистоту процесса в России и в промышленно развитых странах;

— экономическое обоснование процесса, включающее прогнозы потребности в товарном продукте и обеспечение производства сырьем на перспективу.

Технологическая схема — это графическое изображение совокупности операций, составляющих законченный химико-технологический процесс. Она является главным документом, на основании которого осуществляется дальнейшее проектирование. Схема должна полностью отражать технологический процесс, т. е. включать все его стадии, начиная с поступления сырья в цех и кончая упаковкой готовой продукции. Технологические решения, принимаемые при разработке схемы, должны быть проверены экспериментально или

подтверждены расчетами. Практика показывает, что при освоении процессов, разработка которых ограничивалась лишь лабораторными исследованиями, без проверки на опытных установках, возникают значительные сложности.

*Разработка технологической схемы включает следующие этапы:* сравнительный анализ и обоснование выбранного метода производства в соответствии с конкретными условиями;

— анализ составов, свойств сырья, готового продукта, промежуточных продуктов;

— определение основных и вспомогательных стадий (операций) и их последовательности;

— составление вариантов принципиальных технологических схем; расчет материальных балансов по стадиям;

— расчет и выбор технологического оборудования;

— определение путей и методов удаления, переработки и утилизации отходов производства;

— решения по механизации и автоматизации процессов;

— проектирование обвязки трубопроводов, выбор труб и трубопроводной арматуры;

— вычерчивание технологической схемы совместно со схемой контрольно-измерительных приборов и средств автоматизации.

Задача анализа и обоснования выбранного метода производства в настоящее время упрощается тем, что метод производства рекомендуется в технологическом регламенте или научно-исследовательских данных, заменяющих его. Тем не менее целесообразно привести критерии оценки метода производства, которые необходимо учитывать при проектировании. К ним относятся технико-экономические показатели метода; возможности обеспечения сырьем, организация доставки продукта, сырья и вывоза готовой продукции; наличие оборудования для промышленной реализации метода; обеспечение заданной мощности и качества продукции; соблюдение санитарно-гигиенических условий труда на производстве; вопросы экологии.

Знание составов и свойств сырья, готового продукта, промежуточных продуктов, реакционных масс требуется для понимания сущности процессов, выбора необходимого оборудования и выполнения расчетов. Качество большинства продуктов регламентировано стандартами (ГОСТ, ОСТ, РСТ, СТП); при их отсутствии на отдельные виды продукции разрабатываются технические условия (ТУ). В стандартах указывают и способы упаковки и транспортировки продукта, от которых (а также от свойств сырья и готовой продукции) зависят технологическое оформление стадий приема сырья в цех, дозировки, загрузки его в аппараты.

При выборе сырья следует обратить особое внимание на его состав, от которого может зависеть качество получаемого продукта.

При изучении свойств сырья и готового продукта нужно обязательно выяснить показатели пожаро- и взрывоопасности, токсичности перерабатываемых и получаемых продуктов, влияющие на технические решения в проекте, и в первую очередь — на выбор типа оборудования и конструкцию сооружения.

Токсичные, пожаро- и взрывоопасные производства трудны в эксплуатации, а при их строительстве приходится затрачивать дополнительные средства на осуществление мероприятий, связанных с выполнением требований охраны труда, техники безопасности и промышленной санитарии. Вредность производства определяет и размеры санитарной зоны для предприятий и отдельных зданий химических производств. Характер и количество вредных веществ, выделяемых в окружающую среду, является одной из характеристик метода производства.

В соответствии с «Санитарными нормами проектирования промышленных предприятий» была принята *санитарная классификация производств, включающая пять классов — от I до V*. Основными критериями, определяющими класс производства, являются свойства готового продукта, сырья и мощность производства.

Например, к классу I относятся производства нитробензола, анилина, нитроанилинов, хлорбензола, фенола и т. п. при суммарной мощности более 1000 т/год; те же производства при суммарной мощности менее 1000 т/год относятся к классу II.

Производства 2-нафтола, аш-кислоты, антрахинона, фталевого ангидрида при суммарной мощности более 2000 т/год относятся к классу I, а при суммарной мощности менее 2000 т/год — к классу II.

Для производств класса I размер санитарной защитной зоны составляет 1000 м, класса II — 500 м, III — 300 м, IV 100 м, V — 50 м.

В соответствии с документом «Строительные нормы и правила. Производственные здания промышленных предприятий. Нормы проектирования. СНиП 2.09.02—85» *производства подразделяются по пожарной опасности на шесть категорий — от А до Е*.

К категории А относятся взрыво- и пожароопасные производства, связанные с переработкой, применением и получением жидкостей с температурой вспышки паров 28° С и ниже, газов с нижним пределом взрываемости 10 % (об.) и ниже, а также веществ, взрыв и воспламенение которых могут произойти при контакте их с водой или кислородом воздуха.

К категории Б относятся взрыво- и пожароопасные производства, связанные с переработкой, применением или получением жидкостей с температурой вспышки от 28 до 61° С, газов с нижним пределом взрываемости выше 10 % (об.), а также производства, в которых могут образовываться взрывоопасные пылевоздушные смеси.

К категории В относятся пожароопасные производства, связанные с обработкой, применением или получением жидкостей с тем-

пературой вспышки паров выше  $61^{\circ}\text{C}$  или твердых сгораемых веществ.

К категории Г относятся производства, связанные с обработкой несгораемых веществ и материалов в горячем или расплавленном состоянии.

К категории Д относятся производства, связанные с обработкой несгораемых веществ в холодном состоянии.

К категории Е относятся производства, связанные с переработкой веществ, способных взрываться без последующего горения.

В соответствии с «Правилами устройства электроустановок (ПУЭ)» при выборе электрооборудования *производственные помещения и установки делятся на две категории — пожароопасные и взрывоопасные*, каждая из которых включает несколько классов, в зависимости от свойств применяемых и получаемых веществ.

Пожароопасными называют помещения или установки (наружные) в которых перерабатываются или производятся горючие вещества. Взрывоопасными называют помещения или наружные установки, в которых могут образовываться взрывоопасные смеси газов или паров с воздухом и другими окислителями-газами или же смеси горючих пылей или волокон с воздухом.

Используя исходные данные для проектирования и выбрав метод производства, технолог-проектировщик определяет перечень и назначение технологических стадий (операций) и их последовательность. Здесь выявляются основные и побочные химические реакции, степень превращения исходных веществ, выходы от теоретического на всех стадиях, наличие математического описания для отдельных стадий. Эти сведения являются необходимыми для выполнения материальных, энергетических (тепловых) расчетов.

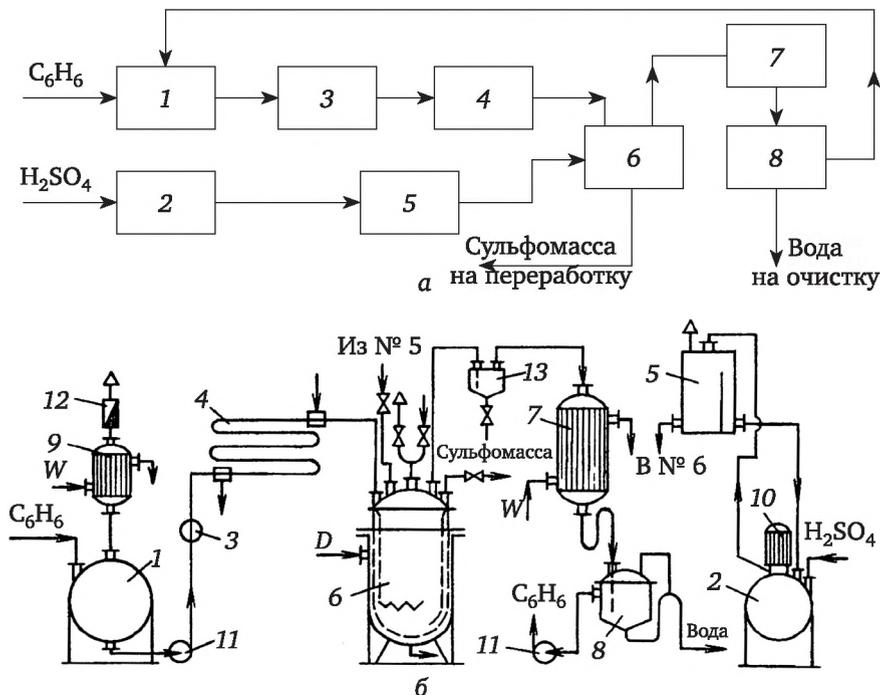
Для новых сложных производств часто составляют блок-схему, на которой показывают основные технологические стадии и материальные потоки между ними. Выявляют технологические стадии, подлежащие усовершенствованию. Принимаемые решения должны быть направлены на улучшение технико-экономических показателей процесса, санитарно-гигиенических условий труда, экономию общественного труда, сохранение природных ресурсов, улучшение экологических показателей производства. После этого последовательность стадий (операций) производства изображают в виде принципиальной технологической схемы.

В качестве примера на рис. 3.1, а, б показаны блок-схема и принципиальная технологическая схема сульфирования бензола в парах.

При разработке технологической части проекта в соответствии с существующими требованиями и нормами необходимо предусмотреть:

— первичную очистку сточных вод на локальных установках путем извлечения, регенерации, утилизации ценных продуктов, из-

влечения пожаро- и взрывоопасных веществ, масел, смол, токсичных и других вредных веществ до пределов, допустимых для сброса стоков на биологические очистные сооружения;



**Рис. 3.1. Сульфирование бензола в парах:**

- a* — блок-схема процесса: 1 — хранилище бензола; 2 — хранилище серной кислоты; 3 — измерение расхода бензола; 4 — испарение бензола; 5 — измерение количества серной кислоты; 6 — сульфирование; 7 — охлаждение паров бензола и воды; 8 — разделение бензола и воды; *б* — принципиальная технологическая схема процесса: 1 — хранилище бензола; 2 — хранилище серной кислоты; 3 — расходомер бензола; 4 — теплообменник «труба в трубе»; 5 — мерник серной кислоты; 6 — сульфуратор; 7 — кожухотрубный теплообменник; 8 — сепаратор (флорентийский сосуд); 9 — обратный холодильник; 10 — погружной насос; 11 — насосы; 12 — огнепреградитель; 13 — брызгоотбойник; *D* — водяной пар; *W* — хладагент (вода) — здесь и далее

— очистку газовых выбросов от токсичных продуктов перед выпуском их в атмосферу или возвращением в систему;

— трубопроводный транспорт для подачи сжатых, сжиженных газов, жидкостей, расплавов, суспензий, пневматический транспорт для перемещения сухих неслипающихся продуктов;

— замену пламенного нагрева электрическим;

— механизацию и автоматизацию производственных процессов для обеспечения безопасности их проведения и возможности кон-

троля и регулирования технологического процесса, а также автоматическую сигнализацию о ходе отдельных процессов и операций, связанных с возможностью выделения вредностей;

— механизацию перемещения сырья, полупродуктов, материалов и готовой продукции;

— применение типового серийно выпускаемого оборудования;

— применение для агрессивных сред аппаратов, изготовленных из стойких или защищенных противокоррозионными покрытиями материалов.

Предварительный вариант технологической схемы вычерчивают с соблюдением определенных правил.

Масштаб (М 1:50, 1:100 в зависимости от размеров оборудования) выдерживается при изображении оборудования и его расположении по вертикали; по горизонтали аппаратуру располагают последовательно в соответствии со стадиями процесса. Расстояние между аппаратами на схеме должно быть таким, чтобы она удобно читалась.

Каждый аппарат показывается в виде упрощенного эскиза, отражающего принципиальное устройство аппарата. При установке на стадии нескольких однотипных аппаратов, работающих параллельно, изображают один (для непрерывных процессов при использовании каскада изображают все аппараты), а число их указывают в спецификации на оборудование.

Основные (материальные) потоки изображают четкими сплошными линиями с указанием направления потока, вспомогательные потоки (теплоносители, хладагенты, сжатые газы и т. д.) — тонкими сплошными линиями с соответствующей нумерацией, расшифровка которой проводится в правом верхнем углу схемы.

Каждый аппарат на схеме должен иметь номер, который сохраняется во всех частях проекта (технологической, строительной, электротехнической, экономической и т. д.). Аппараты на схеме нумеруют слева направо с учетом технологической последовательности, обязательно указывая привязку к этажу (площадке) и расстояние между этажами.

По технологическим трубопроводам транспортируют газообразные, жидкие, сыпучие вещества и их смеси. Неагрессивной считается среда, вызывающая коррозию стенок трубы менее 0,1 мм в год, среднеагрессивной — 0,1—0,5 мм в год, высокоагрессивной — выше 0,5 мм в год. В зависимости от агрессивности среды трубопроводы могут быть изготовлены из металлических материалов (углеродистые и легированные стали, цветные металлы и их сплавы, чугун), металлических материалов с внутренним покрытием (резина, эмаль, полимеры, биметалл), неметаллических материалов (полиэтилен, поливинилхлорид, полипропилен, фторопласт, стекло, графит, керамика).

Скорость транспортируемых веществ в трубопроводе обычно принимают для воды и маловязких жидкостей (спирт, ацетон, бензол, неконцентрированные растворы кислот и щелочей) — 1—2,5 м/с, для жидкостей с большой вязкостью и суспензий — 0,5—1,5 м/с, для сжатых газов и насыщенного пара — 20—30 м/с.

На линиях основных и вспомогательных потоков изображают стандартными условными обозначениями арматуру.

Во избежание тепловпотерь и для обеспечения условий техники безопасности оборудование и трубопроводы, связанные с переработкой и транспортированием продуктов при повышенной или пониженной температуре, должны быть теплоизолированы. Температура на поверхности изоляции нормируется, ее требуется принимать:

— для оборудования и трубопроводов, находящихся в помещении с температурой вещества более 100° С, — не выше 45° С;

— для оборудования и трубопроводов, находящихся в помещении с температурой вещества 100° С и менее, — не выше 35° С;

— для оборудования и трубопроводов, расположенных на открытом воздухе вблизи мест пребывания обслуживающего персонала, при покровном слое из металла — не выше 55° С, а при других видах покровных слоев — не выше 60° С.

В качестве теплоизоляционных материалов используют маты из минеральной ваты, маты и полосы из стекловолокна, плиты из тех же материалов на синтетическом связующем, пенопласты, шнур и ткань из асбеста. У аппаратов, подлежащих изоляции, предусматриваются специальные приспособления для крепления изоляции.

Для увеличения срока службы теплоизоляции, снижения коэффициента излучения теплоизолированные аппараты и трубопроводы защищают покровными материалами. Для этой цели применяют тонколистовые оцинкованную сталь, алюминий и его сплавы, стеклопластик и его модификации.

На технологической схеме обязательно показывают, откуда и как поступает в цех сырье, вспомогательные материалы, куда и каким способом удаляются готовая продукция, отходы, сточные воды. При большом расходе сырья целесообразно организовать его прием на цеховой склад, минуя общезаводской; в этом случае изображают схему приема сырья в цех (исходная тара — способ разгрузки — приемная емкость). Если для транспортировки сырья или готовой продукции предусмотрен напольный транспорт, это указывают на технологической схеме.

На технологическую схему наносят оборудование не только основных, но и вспомогательных операций — таких, как дозировка (отмеривание) и подготовка (измельчение, растворение, суспензирование и т. п.) сырья, промежуточное хранение продуктов, по-

глошение отходящих газов и т. п. При этом необходимо исключить лишние операции по перемещению сырья, промежуточных продуктов, реакционных масс внутри производства; не следует усложнять схему приема, дозировки сырья.

В процессе разработки технологической схемы производят выбор типа оборудования, который уточняют при последующих расчетах и компоновке оборудования. На конструкцию аппарата, способ передачи реакционной массы влияет поэтажное расположение оборудования. Например, при вертикальной компоновке можно использовать аппараты с нижним спуском (не рекомендуется для агрессивных сред) и самотек реакционной массы.

Разработка технологической схемы тесно связана с выбором методов контроля и регулирования производственных процессов. Для получения информации о значении параметров технологического процесса (температура, давление, расход жидкости или газа, уровень жидкости, кислотность среды и др.), необходимой для принятия мер (вручную или автоматически) в случае отклонения от регламентного показателя, предназначены контрольно-измерительные приборы.

Автоматизация технологической схемы или ее отдельных узлов должна обеспечить контроль, регулирование параметров процесса, сигнализацию о предельных значениях регулируемых параметров и — в случае необходимости — блокировку и остановку агрегата в автоматических режимах.

Для принятия правильных решений о контроле и регулировании процесса необходимо выяснить, какие параметры влияют на протекание процесса и с помощью какого управления можно поддерживать их в регламентных пределах.

В ходе проектирования в технологическую схему могут вноситься изменения и дополнения. Окончательное ее оформление производится после принятия основных проектных решений и выяснения вопросов, связанных с размещением и взаимным расположением аппаратов в цехе (компоновка оборудования).

### **3.5. Расчеты, выполняемые при проектировании**

Руководствуясь предварительным вариантом технологической схемы, проектировщик приступает к расчетам. К ним относятся материальный расчет, расчет числа единиц и производительности оборудования, энергетический (тепловой) расчет.

**Материальные расчеты.** Материальные расчеты выполняют для каждой стадии процесса в форме материального баланса. Назначение расчета — определение затрат сырья для получения заданного количества конечного продукта; объемов и составов реакционных

масс на каждой стадии процесса; количеств и составов отходов, сточных вод и газовыделений; определение расходных коэффициентов по сырью, объема реакционной массы на данной стадии, необходимого для получения 1 т готового продукта.

Материальные расчеты стадий, связанных с химическими превращениями, проводят на основании стехиометрических уравнений реакций.

Исходными данными для проведения материального расчета являются: технологическая схема стадии производства с указанием основных и побочных реакций, степени превращения и выходов от теоретического; состав исходных веществ и состав реакционной массы, поступающей с предыдущей стадии; данные регламента о соотношении реагирующих веществ для стадий, связанных с химическими превращениями, и составе получаемых фракций (потоков) для стадий фильтрации, сушки, ректификации и т. п.

Материальный расчет проводят на основании закона сохранения масс:  $\sum G_{\text{исх}} = \sum G_{\text{кон}}$  (где  $\sum G_{\text{исх}}$  и  $\sum G_{\text{кон}}$  — сумма масс исходных и полученных веществ).

При выполнении материального расчета необходимо учитывать все компоненты, загружаемые в аппарат и выходящие из аппарата в ходе процесса (исходные реагенты, продукты реакции, растворители, катализаторы, примеси в исходном сырье и растворителях, примеси, образующиеся в ходе реакций, и т. д.).

При составлении материального баланса стадий, на которых протекают химические реакции, в соответствии с линейными соотношениями между количеством прореагировавших и образовавшихся веществ удобно использовать следующее соотношение:

$$G_i = G_{i0} \pm \sum_{j=1}^n \frac{\nu_{ij}}{\nu_{Aj}} G_{A0} x_A \Phi_i^A \frac{M_i}{M_A} = G_{i0} \pm \sum_{j=1}^n \frac{\nu_{ij}}{\nu_{Aj}} \eta_i^A G_{A0} \frac{M_i}{M_A}, \quad (3.1)$$

где  $G_i$ ,  $G_{i0}$  — массы (или массовые потоки)  $i$ -го вещества соответственно на входе в реактор и на выходе из него, кг или кг/ч;  $G_{A0}$  — масса (или массовый поток) вещества  $A$ , из которого в  $j$ -й реакции получается  $i$ -е вещество;  $\nu_{ij}$  — стехиометрический коэффициент  $i$ -го вещества в  $j$ -й реакции;  $M_i$  — молекулярные массы веществ;  $x_A$  — степень превращения основного реагента  $A$ ;  $\eta_i^A$  и  $\Phi_i^A$  — соответственно выходы и интегральные селективности ключевых продуктов реакции;  $n$  — число реакций, в которых участвует  $i$ -е вещество; знак «+» соответствует образованию вещества, знак «-» — его расходованию в реакциях.

Материальный расчет можно проводить двумя способами:

1-й способ — расчет на 1 т готового продукта. При этом получают расходные коэффициенты по сырью, объемы реакционных масс, приходящиеся на 1 т готового продукта. Данные по реальным за-

грузкам в аппараты, объемам реакционных масс, расходам на каждой стадии получают после пересчета.

При проведении расчета первоначально определяют общий выход от теоретического для всего процесса:

$$\eta_{\text{общ}} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \dots \cdot \eta_k \cdot \dots \cdot \eta_N,$$

где  $\eta_k$  — выход от теоретического на  $k$ -й стадии процесса;  $N$  — число стадий химико-технологического процесса.

Используя общий выход и стехиометрическое соотношение конечного продукта и основного сырья, определяют его количество (расходный коэффициент) на первой стадии. Далее с учетом исходных данных проводят последовательно материальный расчет для всех стадий процесса.

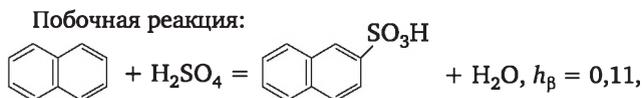
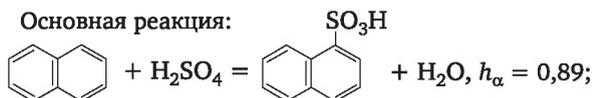
2-й способ — расчет на одну операцию для периодического процесса и часовую производительность — для непрерывного. В этом случае получают реальные загрузки в аппараты и объемы реакционных масс.

При проведении расчета для периодического процесса вначале обоснованно выбирают объем первого реактора, который считается основным и определяет объем операции. В дальнейшем расчет проводят последовательно для всех стадий с учетом объема и производительности оборудования.

Для производства с рециркуляцией сырья, растворителей, промывных вод рецикл учитывается при выполнении материального расчета, в том числе при определении расходных коэффициентов.

---

**Пример.** Для обеспечения заданной производительности по аминокислоте на стадии сульфирования нафталина установлены сульфураторы емкостью 4000 л. По технологическому регламенту сульфирование нафталина проводят в одном аппарате последовательно: сначала — моногидратом до нафталинсульфокислот:



затем — олеумом до нафталиндисульфокислот.

1. Сульфирование моногидратом. Объем аппарата ( $V_{\text{ан}}$ ) 4000 л, коэффициент заполнения ( $\varphi$ ) 0,75. Объем реакционной массы в сульфураторе в конце второго сульфирования  $V_p = 4000 \cdot 0,75 = 3000$  л ( $\text{дм}^3$ ). По технологическому регламенту, объему реакционной массы в конце второго сульфирования (3428 л, или  $\text{дм}^3$ ) соответствует загрузка технического

(99%-го) нафталина — 995 кг (регламентные данные на 1 т готового продукта).

Загрузка нафталина при объеме реакционной массы 3000 л составит  $G_{\text{н}}^{\text{техн}} = 995 \cdot 3000/3428 = 870$  кг технического нафталина. Его состав: нафталин  $G_{\text{н}} = 870 \cdot 0,99 = 861$  кг, примеси  $G_{\text{пр}} = 870 - 861 = 9$  кг.

По данным регламента, для моносulfирования 985 кг 100%-го нафталина расходуется 2282 кг 98%-й серной кислоты.

Загрузка серной кислоты на 861 кг нафталина составит  $G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{техн}} = 2282 \cdot 861/985 = 1994$  кг. Ее состав:  $G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1994 \cdot 0,98 = 1854$  кг,  $G_{\text{H}_2\text{O}} = 1994 \cdot 0,02 = 40$  кг.

Дальнейшие расчеты проводят на основании стехиометрических уравнений основной и побочной реакций и выходов от теоретического  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафталин-сульфокислот.

Для получения  $\alpha$ -нафталинсульфокислоты требуется серной кислоты  $G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\alpha} = G_{\text{н}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \eta_{\alpha} / M_{\text{н}} = 861 \cdot 98 \cdot 0,89/128 = 587$  кг.

При этом образуются  $\alpha$ -нафталинсульфокислота и вода в количестве  $G_{\alpha} = G_{\text{н}} M_{\alpha} \eta_{\alpha} / M_{\text{н}} = 861 \cdot 208 \cdot 0,89/128 = 1245$  кг;  $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha} = G_{\text{н}} M_{\text{H}_2\text{O}} \eta_{\alpha} / M_{\text{н}} = 861 \cdot 18 \cdot 0,89/128 = 108$  кг.

Для получения  $\beta$ -нафталинсульфокислоты требуется серной кислоты  $G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\beta} = G_{\text{н}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \eta_{\beta} / M_{\text{н}} = 861 \cdot 98 \cdot 0,11/128 = 72$  кг.

При этом образуются  $\beta$ -нафталинсульфокислота и вода в количестве  $G_{\beta} = G_{\text{н}} M_{\beta} \eta_{\beta} / M_{\text{н}} = 861 \cdot 208 \cdot 0,11/128 = 154$  кг;  $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta} = G_{\text{н}} M_{\text{H}_2\text{O}} \eta_{\beta} / M_{\text{н}} = 861 \cdot 18 \cdot 0,11/128 = 13$  кг.

Всего воды в реакционной массе после первого sulfирования  $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{о}} = G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha} + G_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta} = 40 + 108 + 13 = 161$  кг.

Остается серной кислоты в реакционной массе  $G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{о}} = G_{\text{H}_2\text{SO}_4} - G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\alpha} - G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\beta} = 1954 - 587 - 72 = 1295$  кг.

Результаты материального расчета сведены в таблицу (3.1).

Таблица 3.1

**Материальный баланс sulfирования нафталина**

Наименование	С, %	Масса, кг		Плотность, кг/дм <sup>3</sup>	Объем, л (дм <sup>3</sup> )
		100%-го	техн.		
<i>Загружено</i>					
Нафталин технический:	99		870	0,75	1160
нафталин		861			
примеси		9			
Моногидрат:	98		1994	1,85	1078
серная кислота		1954			
вода		40			
<b>Итого:</b>		2864	2864		
<i>Получено</i>					
Сульфомасса:			2864	1,56	1836

Наименование	С, %	Масса, кг		Плотность, кг/дм <sup>3</sup>	Объем, л (дм <sup>3</sup> )
		100%-го	техн.		
α-нафталинсульфокислота	42,6	1245			
β-нафталинсульфокислота	5,2	154			
Серная кислота	46,5	1295			
Вода	5,5	161			
Примеси	0,3	9			
<i>Итого:</i>	100,0	2864	2864	1,56	1836

2. Сульфирование олеумом. Материальный расчет проводят, используя данные регламента о соотношении количеств α-нафталинсульфокислоты и 65%-го олеума, об основной и побочных реакциях и о выходах от теоретического для этих реакций. Так как известно, что в ходе второго сульфирования образуются примеси неустановленного состава, то при расчете их молекулярную массу условно принимают равной массе нафталинсульфокислот и считают, что серный ангидрид и серная кислота в образовании этих примесей участия не принимают.

Материальный расчет каждой стадии процесса на операцию заканчивается определением расходных коэффициентов по сырью и объема реакционной массы, приходящегося на 1 т готового продукта. Это делается на основании стехиометрической связи между сырьем и конечным продуктом и данных по общему выходу готового продукта.

Для данного примера

$$\eta_{\text{общ}} = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \dots = 0,89 \cdot 0,722 \cdot 0,98 \dots = 0,40$$

Теоретически из 1 моль нафталина ( $M_n = 128$ ) можно получить 1 моль кислой натриевой соли 2-аминонафталин-4,8-дисульфокислоты ( $M = 325,2$ ). Отсюда для производства 1000 кг готового продукта необходимо  $128 \cdot 1000 \cdot 0,40 / 325,2 = 984$  кг 100%-го нафталина, что является расходным коэффициентом по 100%-му нафталину.

Исходя из загрузки нафталина на операцию и расходного коэффициента определяют коэффициент пересчета  $K_n = 984 / 861 = 1,143$ , необходимый для расчета расходных коэффициентов по всем видам сырья при условии, что размер операции при периодической организации процесса не изменяется.

Расходные коэффициенты по сырью для стадии сульфирования составят: по моногидрату  $1994 K_n = 1994 \cdot 1,143 = 2279$  кг; по олеуму  $1829 K_n = 1829 \cdot 1,143 = 2091$  кг.

При использовании на разных стадиях процесса одноименного сырья общий коэффициент по данному сырью находят суммированием частных расходных коэффициентов.

Из приведенных выше данных следует, что конечному объему реакционной массы с одной операции сульфирования 3000 л (дм) соответствует  $1000 / K_n$  кг готового продукта. Таким образом, объем реакционной массы

на этой стадии, соответствующий получению 1 т готового продукта, будет равен  $V_T(1) = V_p K_n = 3000 \cdot 1,143 = 3429$  л/т (где  $V_p$  — рабочий объем аппарата).

**Расчет числа единиц и производительности оборудования.** После выполнения материального расчета для всех технологических стадий проводят расчет числа единиц и производительности оборудования, необходимого для обеспечения заданной мощности по готовому продукту.

Мощность производства представляет собой годовую производительность, которую должно обеспечить оборудование в условиях нормальной эксплуатации, и выражается в единицах массы готового технического продукта или в пересчете на 100 %-ное вещество. С учетом затрат времени на капитальный ремонт продолжительность работы оборудования принимают равной 330 сут. в течение года. С учетом остановок на текущие и планово-предупредительные ремонты для непрерывных процессов продолжительность работы оборудования уменьшают до 300 сут.; для периодических процессов вводят запас производительности оборудования ( $z$ ), компенсирующий простои во время ремонтов и зависящий от типа аппаратуры.

В случае применения емкостных аппаратов учитывают коэффициент заполнения, т. е. отношение объема реакционной массы в аппарате (рабочего объема аппарата  $V_p$ ) к объему аппарата по ГОСТу:  $\phi = V_p/V_{ап}$ . Он зависит от особенностей процесса: при кипении, вспенивании реакционной массы коэффициент заполнения составляет 0,3—0,5, при перемешивании — 0,5—0,8, для стадий хранения жидкостей — 0,9.

Для технологического расчета оборудования периодических процессов необходимо знать общую продолжительность операции ( $\tau_{оп}$ ), которая определяется режимом работы аппарата. Данные по продолжительности процесса на каждой технологической стадии берут из регламента производства и оставляют без изменения при установке аппаратов с регламентной производительностью (объемом). Если при проектировании увеличивают объем аппарата с рубашкой по сравнению с регламентированным объемом, то пересчитывают продолжительность стадий операции, связанных с теплообменом, а затем и общую продолжительность операции. Это обусловлено тем, что с увеличением объема подобных аппаратов поверхность теплообмена рубашки увеличивается в меньшей степени.

Продолжительность стадий теплообмена в регламентном и проектируемом аппаратах при условии сохранения коэффициента теплопередачи и средней полезной разности температур между теплоносителем (хладагентом) и реакционной массой связаны соотношением

$$\tau_2 = S_1 V_{p2} \tau_1 / S_1 V_{p1},$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — продолжительность стадии теплообмена по регламенту и в проектируемом аппарате соответственно;  $V_{p1}$  и  $V_{p2}$  — объемы реакционных масс соответственно;  $S_1$  и  $S_2$  — поверхности теплообмена (поверхностью теплообмена считается поверхность, которая смачивается реакционной массой при данном коэффициенте заполнения аппаратов) соответственно.

Необходимое число аппаратов на стадии процесса для выполнения заданной мощности по готовому продукту определяется уравнением

$$n(i) = G_c [1 + z(i)] / q_c(i),$$

где  $G_c = G/330$ ;  $G$  — годовая мощность производства, т/год;  $G_c$  — суточная мощность производства, т/сут.;  $n(i)$  — число аппаратов на  $i$ -й стадии процесса;  $q_c(i)$  — суточная производительность одного аппарата  $i$ -й стадии в пересчете на готовый продукт, т/сут.

Для емкостных реакционных аппаратов значение  $G_c$  рассчитывают из соотношения

$$G_c = V_c(i) / V_T(i),$$

а  $q_c(i)$  — по уравнению

$$q_c(i) = 24V_p(i) / [V_T(i)\tau_{оп}(i)].$$

В итоге уравнение для расчета числа единиц оборудования на  $i$ -й стадии преобразуется к виду

$$n(i) = V_c(i) [1 + z(i)] \tau_{оп}(i) / [24V_{ап}(i)\phi(i)] \quad (3.2)$$

где  $V_c(i)$  — суточный объем реакционной массы, перерабатываемый на  $i$ -й стадии, м<sup>3</sup>/сут.;  $V_{ап}(i)$  — объем аппарата, м<sup>3</sup>;  $\tau_{оп}(i)$  — продолжительность операции.

При этом вводят два обозначения:  $\beta(i)$  — число операций в одном аппарате  $i$ -й стадии в сутки и  $\alpha(i)$  — число операций на  $i$ -й стадии в сутки:

$$\beta(i) = 24 / \tau_{оп}(i); \quad (3.3)$$

$$\alpha(i) = V_c(i) / [V_{ап}(i)\phi(i)]. \quad (3.4)$$

Для периодических действующих производств число операций в сутки  $\alpha$  рекомендуется сохранять постоянным на всех стадиях производства (если позволяют технологические особенности процесса и объемы оборудования). Это имеет свои преимущества: облегчается контроль за процессом и учет расходуемого сырья; при получении на одной из стадий недоброкачественного продукта исключается возможность смешения испорченной партии с остальными

ми партиями; отпадает необходимость в дополнительной дозировке промежуточных продуктов, которая становится необходимой в случае дробления или укрупнения партий.

При выборе и расчете емкостного оборудования для периодических процессов поступают следующим образом.

1. Выбирают объем основного аппарата  $V_{\text{ап}}(1)$ , используя промышленные данные об объемах аппаратов, применяемых для проведения подобных стадий; по уравнению (3.2) рассчитывают число аппаратов для основной стадии

$$n(1) = V_c(1) [1 + z(1)] \tau_{\text{оп}}(1) / [24V_{\text{ап}}(1)\varphi(1)],$$

где  $V_c(1) = G_c \cdot V_T(1)$ , и округляют полученное значение  $n(1)$  до целого числа в сторону увеличения.

2. По уравнению (3.4) определяют число операций в сутки на основной стадии

$$\alpha(1) = V_c(1) / [V_{\text{ап}}(1)\varphi(1)].$$

3. По уравнению (3.3) определяют число операций в одном аппарате на любой другой стадии процесса.

4. Рассчитывают требуемое число аппаратов на этой стадии

$$n(i) = \alpha(1) [1 + z(i)] / \beta(i).$$

5. Определяют объем аппаратов, которые необходимо установить на  $i$ -й стадии:

$$V_{\text{ап}}(i) = V_c(i) [1 + z(i)] \tau_{\text{оп}}(i) / [24n(i)\varphi(i)], \quad (3.5)$$

где  $V_c(i) = G_c / V_T(i)$ ; при этом в уравнении (3.5) используют  $n(i)$  без округления до целого числа.

6. Подбирают равный или ближайший больший по объему аппарат по существующим ГОСТам или каталогам на емкостное оборудование.

При наличии выпускаемых аппаратов только меньших объемов по сравнению с расчетными приходится увеличивать число операций на данной стадии, что приводит к дроблению первоначальной операции.

При выборе цеховых хранилищ следует в первую очередь установить нормы запасов сырья, промежуточных и готовых продуктов. Так как общезаводские склады в большинстве случаев работают в дневную смену, нижний предел запаса емкости прицеховых хранилищ должен быть рассчитан примерно на 1,5 сут. Число хранилищ рассчитывают по формуле

$$n = V_c K_3 / (V_{\text{ап}} \varphi),$$

где  $V_c$  — суточный расход сырья (реагента), л/сут. или  $m^3$ /сут.;  $K_3$  — коэффициент запаса сырья, сут.;  $V_{ап}$  — объем аппарата, л или  $m^3$ .

Нормы запасов хранения промежуточных продуктов зависят от технологии производства. Такие хранилища играют важную роль в производствах, где осуществляется переход от периодической стадии к непрерывной (и наоборот): они должны обеспечить бесперебойную работу оборудования до и после себя. В периодических процессах хранилища промежуточных продуктов или реакционных масс (например, сборники фильтрата, промежуточные емкости перед той стадией, загрузка для которой проводится продолжительное время) рассчитывают, исходя из объема соответствующей (одной) операции, чтобы не изменять величину  $\alpha$ .

В производстве органических красителей и промежуточных продуктов распространены стадии фильтрации, технологический расчет которых заключается в определении размера фильтрующей поверхности и числа фильтратов. Расчет проводится на основании данных о производительности стадии фильтрации ( $G_{оп}$ , кг за 1 операцию, или  $G_c$ , кг/сут.), продолжительности фильтрования ( $\tau_\phi$ , ч) и производительности фильтра ( $q_\phi$ , кг/( $m^2 \cdot ч$ )). Последняя величина зависит от типа фильтра, материала фильтрующей поверхности, природы фильтруемой суспензии; определяется экспериментально и/или приводится в исходных материалах для проектирования.

Расчет стадии фильтрации проводят в такой последовательности:

$$\beta = 24 / \tau_\phi; n = \alpha(1)(1 + z) / \beta;$$

$$S = G_{оп} / (q_\phi \tau_\phi n) \text{ или } S = G_c / (24q_\phi n).$$

Затем подбирают по каталогу необходимый фильтр. При очистной фильтрации расчет проводят, исходя из объема фильтрата и производительности оборудования по фильтрату.

Для непрерывных процессов объем оборудования рассчитывают на основании данных о часовой производительности ( $G_c$ , кг готового продукта/ч, или  $W$ ,  $m^3$  реакц. массы/ч) и среднем времени пребывания ( $\tau$ , ч). Время пребывания регламентируется (так как определяет степень превращения реагентов, выход продуктов реакции) и при проектировании сохраняется, если при переходе к аппаратам большего объема остается неизменным гидродинамический режим реактора (например, критерий Рейнольдса). Объем аппарата рассчитывают по формуле  $V_{ап} = W\tau/\varphi$  с учетом того, что  $W = G_c V_\tau$ .

При использовании каскада реакторов число аппаратов принимают таким, какое указано в регламенте.

---

**Пример.** В этом примере использованы данные материального расчета из примера, приведенного выше.

Годовая мощность производства  $G = 450$  т/год (100%-го продукта).  
Число рабочих дней в году — 330. Суточная мощность производства  $G_c = 450/330 = 1,364$  т/сут.

1. Сульфирование. Объем реакционной массы на стадии на 1 т готового продукта  $V_T = 3229$  л/т (данные материального расчета).

Объем реакционной массы на стадии в сутки

$$V_{c1} = V_T G_c = 3229 \cdot 1,364 = 4677 \text{ л/сут.}$$

Продолжительность стадии сульфирования  $\tau_{оп1} = 24,84$  ч (данные технологического регламента).

В промышленности хорошо освоено сульфирование нафталина в аппаратах объемом до 6300 л. Следовательно, к установке в проектируемом производстве можно принять аппарат, у которого  $V_{ап} = 6300$  л,  $\varphi = 0,75$ .

Необходимое число сульфураторов

$$n_1 = 4677(1 + 0,1)24,84 / (6300 \cdot 0,75 \cdot 24) = 1,12.$$

Расчет показывает, что при установке сульфуратора, имеющего  $V_{ап} = 6300$  л, один аппарат не может обеспечить заданную производительность по аминок-кислоте, а два аппарата будут работать с невысоким коэффициентом использования оборудования. На основании этого можно принять к установке сульфураторы, у которых  $V_{ап1} = 4000$  л,  $\varphi_1 = 0,75$ . Тогда

$$n_1 = 4677(1 + 0,1)24,84 / (4000 \cdot 0,75 \cdot 24) = 1,81.$$

Таким образом, на стадии сульфирования в производстве аминок-кислоты нужно установить два чугунных аппарата, имеющих  $V_{ап} = 4000$  л.

2. Нитрование. Объем реакционной массы на стадии на 1 т готового продукта  $V_{T2} = 4000$  л/т. Суточный объем реакционной массы на стадии

$$V_{c2} = V_{T2} G_c = 4000 \cdot 1,364 = 5456 \text{ л/сут.}$$

Число операций в сутки на основной стадии (сульфирование)

$$\alpha_1 = V_{c1} / V_{ап1} \varphi_1 = 4677 / (4000 \cdot 0,75) = 1,56.$$

Число операций, проводимых в одном нитраторе в сутки

$$\beta_2 = 24 / \tau_{оп2} = 24 / 27,75 = 0,86,$$

где 27,75 ч — продолжительность операции нитрования по регламенту.

Требуемое число аппаратов на стадии нитрования

$$n_2 = \alpha_1(1 + z_2)\tau_{оп2} = 1,56(1 + 0,1) / 0,86 = 1,99.$$

Необходимый объем одного аппарата

$$V_{ап2} = V_{c2} [1 + z_2] \tau_{оп2} / (24 n_2 \varphi_2) = 5456 \cdot 1,1 \cdot 27,75 / (24 \cdot 1,99 \cdot 0,75) = 4623 \text{ л.}$$

Таким образом, на стадии нитрования в производстве аминок-кислоты нужно установить два чугунных аппарата, имеющих  $V_{ап} = 5000$  л.

---

**Энергетические расчеты оборудования.** При проектировании производства основной задачей энергетических расчетов является расчет расходов различных видов энергии, используемой для

проведения процессов, с определением расходных коэффициентов на единицу массы готовой продукции, а также расчет поверхности теплообмена оборудования и мощности нагревательных устройств.

Важным параметром большинства технологических стадий является температура. Обеспечение заданного регламентного температурного режима достигается организацией теплообмена, что требует точного учета тепла, участвующего в производственных процессах. Это достигается тепловыми расчетами оборудования, выполняемыми в виде теплового баланса.

Дифференциальные формы теплового баланса периодического, полупериодического и непрерывного процессов, их совместное решение с уравнениями кинетики и гидродинамики рассмотрены в части 2.

При отсутствии данных о кинетике химических реакций тепловой баланс химического реактора составляют в интегральной форме на основе эмпирических данных.

*Исходными данными для теплового расчета* являются данные материального баланса стадий процесса; сведения о температурном режиме процесса; химическая схема синтеза с указанием основной и побочных реакций, степени превращения, выходов (по отношению к теоретическому); сведения о степени протекания реакций на стадиях, подлежащих тепловому расчету, и о физико-химических процессах, сопровождающих химические реакции или протекающих самостоятельно; тепловые характеристики исходных веществ, реакционных масс или их компонентов, теплоносителей и хладагентов.

Уравнение теплового баланса обычно представляют в общем виде:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

где  $Q_1$  — тепло, вносимое в аппарат с исходными веществами (для непрерывного процесса), или энтальпия (теплосодержание) веществ в аппарате в начале стадии (зоны) теплообмена (для периодического процесса);  $Q_2$  — тепло, отдаваемое теплоносителем перерабатываемым веществам и аппарату или отнимаемое от них хладагентом;  $Q_3$  — тепловой эффект процесса;  $Q_4$  — тепло, уносимое из аппарата конечными продуктами (для непрерывного процесса), или энтальпия веществ в аппарате в конце стадии (зоны) теплообмена (для периодического процесса);  $Q_5$  — тепло, расходуемое на нагревание отдельных деталей аппарата или отнимаемое от них хладагентом;  $Q_6$  — тепло, теряемое аппаратом в окружающую среду или получаемое им из нее.

Размерности слагаемых  $Q_i$  теплового баланса для непрерывного процесса — кВт, для периодического — кДж.

В случае непрерывного процесса тепловой расчет проводят на 1 ч работы аппарата, в случае периодического процесса — на одну операцию для всех стадий (зон), связанных с теплообменом. К ним относятся нагревание, охлаждение, а также стадии, на которых происходят химические реакции или физико-химические процессы (растворение, кристаллизация, изменение агрегатного состояния веществ и т. п.).

В основе теплового расчета периодического процесса лежит температурный график — зависимость температуры в аппарате от времени, по которому определяют зоны теплообмена.

Ниже приведены формулы расчета составляющих теплового баланса:

$$Q_1 = \sum G_i^H C_{pH} T_H,$$

где  $G_i^H$  — расход исходного вещества или компонента реакционной массы для непрерывного процесса, кг/ч; масса вещества в начале зоны теплообмена или масса вещества, загружаемого в аппарат в начале этой зоны, для периодического процесса, кг;  $C_{pH}$  — теплоемкости соответствующих веществ или компонентов при  $T_H$ , кДж/(кг · К);  $T_H$  — температура исходного вещества или компонента реакционной массы на входе в аппарат — для непрерывного процесса или же начальная температура стадии теплообмена либо температура вещества, загружаемого в аппарат на этой стадии, — для периодического процесса, К;

$$Q_4 = \sum G_i^K C_{pK} T_K,$$

где  $G_i^K$  — расход продукта или компонента реакционной массы на выходе из аппарата — для непрерывного процесса, кг/ч; масса вещества или компонента реакционной массы в конце стадии теплообмена — для периодического процесса, кг;  $T_K$  — температура продукта или компонента реакционной массы на выходе из аппарата — для непрерывного процесса или же температура реакционной массы в конце зоны теплообмена — для периодического процесса, К;  $C_{pK}$  — теплоемкость вещества при  $T_K$ , кДж/(кг · К).

При расчете слагаемых  $Q_1$  и  $Q_4$  массы веществ  $G_i$  берут по данным материального расчета.

Тепловой эффект процесса  $Q_3$  представляет собой суммарное количество тепла, которое выделяется или поглощается при протекающих химических реакциях и физико-химических процессах:

$$Q_3 = \sum Q_p + Q_{ф-х.п},$$

где  $Q_p$  — тепловой эффект химической реакции;  $Q_{ф-х.п}$  — тепловой эффект физико-химических процессов.

Общий тепловой эффект реакции рассчитывают с использованием удельного теплового эффекта реакции  $\Delta H_r$ , кДж/моль конечного

продукта. При инженерных расчетах часто используют термодинамические величины (тогда  $q_p = -\Delta H_r$ ), которые для простых реакций могут быть найдены в справочной литературе. При их отсутствии величину  $q_p$  определяют с использованием теплот образования из элементов реагирующих и образующихся веществ по закону Гесса.

Для реакции вида  $aA + bB = cC + dD$  имеем

$$q_p = q_c^o + \frac{d}{c} q_D^o - \frac{a}{c} q_A^o - \frac{b}{c} q_B^o, \text{ кДж/моль } C;$$

$$q_i^o = -\Delta H_i,$$

где  $q_i^o$  — теплота образования  $i$ -го реагента.

Теплоты образования (энтальпии образования) соединений могут быть найдены в справочниках физико-химических величин. При отсутствии необходимых данных их можно вычислить по теплотам сгорания как разность между теплотой сгорания элементов, входящих в состав соединения, и теплотой сгорания самого соединения:

$$q_i^o = \sum n q_S^{cr} - q_C^{cr},$$

где  $q_C^{cr}$  — теплота образования соединения;  $n$  — число одноименных атомов в молекуле соединения;  $q_S^{cr}$  — теплота сгорания элемента, кДж/г · атом (ккал/г · атом);  $q_C^{cr}$  — теплота сгорания соединения, кДж/моль (ккал/моль).

При отсутствии экспериментальных данных о теплотах сгорания органических соединений их определяют расчетным путем.

Теплоты сгорания  $q_C^{cr}$  жидких органических соединений могут быть определены по формуле Караша

$$q_C^{cr} = 26,05m + \sum \Delta q$$

где  $m$  — число электронов, перемещающихся при сгорании молекулы соединения;  $\Delta$  — тепловая поправка на изменение структуры соединения или на введение заместителя;  $\xi$  — число одноименных поправок.

Данный метод расчета основан на предположении, что теплота сгорания является функцией числа электронов, переходящих при горении от сгорающего вещества к кислороду, а каждый заместитель изменяет значение теплоты сгорания на некоторую постоянную величину.

---

Рассмотрим применение формулы Караша на примерах расчета теплоты сгорания бензола и фенола.

При полном окислении бензола образуются диоксид углерода и вода. При этом у каждого атома углерода перемещается четыре электрона, а у каждого атома водорода — один электрон. Таким образом, при сгорании бензола  $m = 6 \cdot 4 + 6 \cdot 1 = 30$ ;  $q_C^{cr} = 26,05 \cdot 30 = 781,5$  ккал/моль. Экспериментальное значение  $q_C^{cr}$  (бензола) = 783,2 ккал/моль.

В отличие от бензола молекула фенола содержит гидроксильную группу. Поправка на гидроксильную группу в ароматическом ядре составляет 3,5 ккал/моль. Введение кислородсодержащего заместителя в молекулу приводит к тому, что у атомов, связанных с кислородом (окислителем), перемещается на 1 электрон меньше, чем у соединения, не имеющего подобного заместителя. Тогда для фенола число перемещающихся электронов  $m = 5 \cdot 4 + 1 \cdot 3 + 5 \cdot 1 = 28$ .

Теплота сгорания фенола  $q_c^{\text{г}} = 26,05 \cdot 30 + 3,5 = 732,9$  ккал/моль.

---

Практически найденное значение  $q = 729,5$  ккал/моль.

По формуле Караша определяют теплоту сгорания органических соединений в жидком состоянии. Если требуется вычислить теплоту сгорания органических соединений, находящихся в других агрегатных состояниях, необходимо ввести соответствующие поправки, учитывающие теплоты плавления, испарения или растворения. Эти же физико-химические процессы могут сопровождать химические реакции или протекать самостоятельно на стадиях ХТП.

С учетом поправки на агрегатное состояние  $q_c^{\text{аг}}$  теплота образования соединения

$$q_c^{\text{о}} = \sum n q_{\text{в}}^{\text{г}} - q_c^{\text{г}} + q_c^{\text{аг}}.$$

Значения теплот испарения и плавления, отсутствующие в справочной литературе, могут быть вычислены с помощью теоретических и эмпирических формул.

Для вычисления теплоты испарения (кДж/кг) в зависимости от имеющихся данных могут быть использованы следующие выражения:

*уравнение Клаузиуса — Клапейрона*

$$q^{\text{ис}} = 19,04 \lg(P_2 / P_1) / [(1 / T_1 - 1 / T_2) / M],$$

где  $P_1$  и  $P_2$  — парциальное давление паров жидкости при температуре (К) соответственно  $T_1$  и  $T_2$ , Па;  $M$  — молекулярная масса испаряющейся жидкости;

*уравнение Нернста*

$$q^{\text{ис}} = 4,16T(9,5 \lg T + 0,007T) / M,$$

где  $T$  — температура кипения жидкости, К;  $M$  — молекулярная масса жидкости;

*правило Трутона*

$$q^{\text{ис}} = KT / M,$$

где  $K$  — коэффициент, для большинства жидкостей равный 80—90;  $T$  — температура кипения, К;  $M$  — молекулярная масса жидкости.

Для определения теплоты плавления в большинстве случаев пользуются формулой Вальдена:

$$q^{ис} = 56,1T_{пл} / M,$$

где  $T_{пл}$  — температура плавления, К;  $M$  — молекулярная масса соединения.

Для органических соединений существует эмпирическая связь между теплотами плавления и испарения:  $q^{пл} = 0,356q^{ис}$ .

Теплоту растворения (кДж/кг) твердых веществ, обладающих небольшой растворимостью, определяют по формуле

$$q = 19,04T_1T_2 \lg(c_1 / c_2) / [(T_1 - T_2)M],$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — растворимость вещества при температуре (К) соответственно  $T_1$  и  $T_2$ ;  $M$  — молекулярная масса растворенного вещества.

Для непрерывного процесса в установившемся режиме слагаемое теплового баланса  $Q_5$  равно 0.

Для периодического процесса количество тепла, необходимое для нагревания отдельных частей аппарата, находят по формуле

$$Q_5 = G_{ап} C_{р ап} (T_{ап}^к - T_{ап}^н),$$

где  $G_{ап}$  — масса отдельных запчастей аппарата, кг;  $C_{р ап}$  — теплоемкости отдельных частей аппарата, кДж/(кг · К);  $T_{ап}^к$  и  $T_{ап}^н$  — средняя температура отдельных частей аппарата в конце и начале нагревания, К.

В конце нагревания (охлаждения) среднюю температуру отдельных частей аппарата определяют как среднюю арифметическую между температурами стенок со стороны теплоносителя (хладагента) и обрабатываемых материалов, соответствующими конечному моменту теплового процесса. Если в этот момент температура теплоносителя  $T_1$ , температура реакционной массы  $T_2$  и известны коэффициенты теплоотдачи от более нагретой среды к стенке ( $\alpha_1$ ), от менее нагретой среды к стенке ( $\alpha_2$ ) и коэффициент теплопередачи ( $K_T$ ), то температуры стенок определяют по формулам

$$T_1^к = T_1 - K_T(T_1 - T_2) / \alpha_1; \quad T_2^к = T_2 - K_T(T_1 - T_2) / \alpha_2.$$

Следовательно,

$$T_{ап}^к = (T_1^к + T_2^к) / 2 = (T_1 + T_2) - K_T(T_1 - T_2)(1 / \alpha_1 - 1 / \alpha_2) / 2.$$

Количество тепла, необходимое для компенсации тепловых потерь в окружающую среду, рассчитывают по уравнению

$$Q_6 = S_{т.п} \beta_T (T_{ст} - T_{ср}) \tau,$$

где  $S_{т.п}$  — поверхность аппарата, теряющая тепло в окружающую среду;  $\beta_T$  — коэффициент теплоотдачи от нагретой поверхности

к окружающей среде, Вт / (м<sup>2</sup> · К);  $T_{ст}$  — температура стенок поверхности, теряющей тепло в окружающую среду, К;  $T_{ср}$  — температура окружающей среды (воздуха), К;  $\tau$  — продолжительность процесса, с.

Уравнение теплового баланса решают относительно величины которую используют для определения количества теплоносителей (хладагентов), расходуемых на проведение отдельных стадий процесса или на весь процесс в целом.

Расход пара (кг/ч) на нагревание определяют по формуле

$$D = Q_2 / (H_s - C_p k t),$$

где  $H_s$  — энтальпия греющего пара, кДж/кг;  $C_p k$  — теплоемкость конденсата;  $t$  — температура конденсата, К.

Учитывая расход тепла на компенсацию потерь в окружающую среду трубопроводами и арматурой, а также различные неучтенные расходы, средний (часовой или суточный) расход пара увеличивают на основании опытных данных на 20 %. Далее определяют расходный коэффициент по пару  $PK_{п}$ :

$$PK_{п} = D_c / G_c,$$

где  $D_c$  — среднесуточный расход пара, кг;  $G_c$  — суточная производительность по готовому продукту, т/сут.

Расход электроэнергии на нагревание (кВт · ч):

$$E_{н} = Q_2 / (3600 \eta),$$

где  $\eta$  — к.п.д. электронагревательного прибора, принимаемый равным 0,75—0,95.

Расход топлива (газа — м<sup>3</sup>, мазута — кг) при обогреве топочными газами

$$B = Q_2 / (\eta_T Q_T),$$

где  $\eta_T$  — к.п.д. печи, определяемый в результате ее теплового расчета; обычно он колеблется от 0,2 до 0,4;  $Q_T$  — теплота сгорания топлива, кДж/м<sup>3</sup> (кДж/кг).

Наиболее распространенными охлаждающими агентами являются вода, водные рассолы, воздух. Расход их (кг) определяют по формуле

$$W_{охл} = Q_2 / [C_p (T_k - T_n)]$$

где  $C_p$  — теплоемкость охлаждающего агента, кДж/(кг · К);  $T_k$  и  $T_n$  — соответственно конечная и начальная температуры охлаждающего агента.

Величина  $Q_2$  (тепло, которое необходимо подвести к аппарату или отвести от него для протекания процесса в регламентных температурных условиях) связана с теплотехническими характеристиками аппарата. Для непрерывного процесса

$$Q_2 = K_T S_T \Delta T_{cp}, \quad (3.6)$$

где  $K_T$  — коэффициент теплопередачи, Вт / (м<sup>2</sup>· К);  $S_T$  — теплообменная поверхность аппарата, м<sup>2</sup>;  $\Delta T_{cp}$  — средняя полезная разность температур между теплоносителем (хладагентом) и реакционной массой в аппарате.

Уравнение (3.6) решают относительно  $S_T$ ; последующие расчеты зависят от конструкции элементов теплообменной поверхности аппарата. Для аппаратов, у которых поверхность теплообмена лимитирована конструктивными особенностями (аппараты с рубашками, трубчатки), величину  $S_T$  сравнивают с фактической поверхностью теплообмена  $S_\phi$ . При этом возможны два случая:

а)  $S_T \leq S_\phi$ ; условия теплообмена удовлетворительные, производительность аппарата не лимитируется скоростью теплообмена;

б)  $S_T > S_\phi$ ; условия теплообмена неудовлетворительные, производительность аппарата при данных теплотехнических характеристиках лимитируется скоростью теплообмена; в этом случае следует рассмотреть возможности увеличения  $S$ ,  $K_T$ ,  $\Delta T_{cp}$  с учетом особенностей процесса и конструкции оборудования.

Если аппарат снабжен элементами теплообмена, поверхность которых можно изменить, то, исходя из величины  $S_T$ , определяют размеры элементов и их число. Например, для змеевиков определяют число витков, принимая диаметр трубки и диаметр витка змеевика.

Для стадий охлаждения и нагревания периодических процессов используют уравнение теплопередачи

$$Q_2 = K_T S_T \Delta T_{cp} \tau_i, \quad (3.7)$$

где  $K_T$ ,  $S_T$ ,  $\Delta T_{cp}$  — то же, что и в уравнении (3.6);  $\tau$  — продолжительность стадии теплообмена. Теплотехнические характеристики  $K_T$  и  $\Delta T_{cp}$  предварительно определяют для каждой стадии. Следует учитывать, что увеличение средней полезной разности температур  $\Delta T_{cp}$  допустимо только в узких пределах. Большое повышение (или понижение) температуры стенки аппарата, соприкасающейся с реакционной массой, может вызвать нежелательные возмущения — местные перегревы (или переохлаждения), в результате чего снижается выход готового продукта. Кроме того, при большой разности температур затруднено регулирование процесса в реакторе.

Для стадий процесса, связанных с химическими превращениями, необходимую поверхность теплообмена рассчитывают по формуле (2.38) в нулевой момент времени, когда тепловая нагрузка макси-

мальна. Из всех рассчитанных значений  $S_T$  выбирают максимальное и сравнивают его с фактической поверхностью теплообмена.

Для стадий, характеризующихся условием  $S_T > S_{\phi}$ , по уравнению (3.7) пересчитывают продолжительность стадий теплообмена, а затем продолжительность всей операции и еще раз проводят расчет числа единиц и производительности оборудования.

Затраты энергии в производстве необходимы не только для обеспечения теплообмена, но и для осуществления технологических стадий — приведения в движение различных механизмов, транспортирования реакционных масс, перемешивания, фильтрации, создания вакуума и т. д.

Расход электроэнергии (кВт · ч) на приведение в движение различных механизмов

$$E_g = N\tau,$$

где  $N$  — мощность электродвигателя, приводящего в движение механизм, кВт;  $\tau$  — продолжительность работы, ч.

Сжатый воздух в химических производствах используют для перекачивания жидкостей, продувки осадков на фильтр-прессах, перемешивания при барботировании, отдувки газов из реакционных масс. Расход сжатого воздуха (или инертного газа для легковоспламеняющихся жидкостей) на перекачивание жидкостей

$$V = V_b P / 1,013 \cdot 10^5$$

где  $V$  — расход сжатого воздуха на одну операцию, м<sup>3</sup>;  $V_b$  — объем воздуха в аппарате в конце перекачивания, м<sup>3</sup>;  $P$  — давление воздуха, Па.

Давление, создаваемое в аппарате при перекачивании, определяют по уравнению

$$P = 10,13[H\rho + \rho u^2(1 + \sum \xi) / (2g)] + P_0,$$

где  $P_0$  — давление в пространстве, куда подается жидкость, Па;  $H$  — статическая высота подачи (расстояние по вертикали между аппаратами), м;  $u$  — скорость жидкости в трубопроводе, м/с;  $\sum \xi$  — сумма всех местных сопротивлений;  $\rho$  — плотность перекачиваемой жидкости, кг/м<sup>3</sup>.

На основании опытных данных можно считать, что потеря напора составляет от 20 до 50 % от статической высоты подачи.

Расход сжатого воздуха на продувку фильтр-прессов (м/сут.) равен

$$V = K_b S_{\phi} \tau_n \alpha,$$

где  $K_b$  — удельный расход сжатого воздуха; по опытным данным значение  $K_b$  может быть принято 3 м<sup>3</sup> / (ч · м<sup>2</sup>) при давлении сжа-

того воздуха 0,2—0,4 МПа (2—4 кгс/см<sup>2</sup>);  $S_{\phi}$  — суммарная поверхность рам фильтр-пресса, м<sup>2</sup>;  $\tau_{\Pi}$  — продолжительность продувки, ч;  $\alpha$  — число операций продувки в сутки.

Давление воздуха, поступающего в аппарат для перемешивания барботированием, на окисление в жидкой фазе и на десорбцию газов из жидкости, определяют по уравнению

$$P = 10,13[H\rho_2 + \rho_1 u^2(1 + \sum \xi) / (2g)] + P_0,$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотность соответственно воздуха и перемешиваемой жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $u$  — скорость воздуха в трубопроводе (20—40 м/с);  $H$  — высота столба перемешиваемой жидкости, м;  $P_0$  — давление над жидкостью, Па.

Количество воздуха (м<sup>3</sup> на операцию) имеющего давление  $P$ , которое расходуется при перемешивании, может быть определено по формуле

$$W = K_p S \tau,$$

где  $S$  — зеркало перемешиваемой жидкости, м<sup>2</sup>;  $\tau$  — продолжительность одной операции перемешивания, ч;  $K_p$  — расход сжатого воздуха при барботировании на 1 м<sup>2</sup> зеркала поверхности жидкости, в зависимости от необходимой интенсивности перемешивания. Согласно опытным данным,  $K_p$  равен: при энергичном перемешивании — 60, при среднем — 48, при слабом — 24 м/(м<sup>2</sup> · ч).

В пересчете на атмосферное давление расход воздуха (м<sup>3</sup>) на одну операцию  $W_{\text{оп}} = K_p S \tau P$ ; часовой расход  $W_{\text{ч}} = K_p S P$ ; суточный расход  $W_{\text{с}} = \alpha K_p S P$  (где  $P$  — давление сжатого воздуха, атм;  $\alpha$  — число операций в сутки).

Вакуум в химических производствах применяют для транспортирования жидкостей, пневмотранспорта твердых частиц, фильтрования на вакуум-фильтрах, для сушки, перегонки, упаривания жидкостей.

Объем воздуха, который надо удалить с помощью вакуума при транспортировании жидкостей, можно без большой погрешности принять равным объему воздуха, содержащегося в аппарате, в который поступает жидкость.

Объем воздуха, удаляемого при фильтровании на вакуум-фильтрах, на основании опытных данных может быть принят равным 17 м<sup>3</sup> воздуха на 1 м<sup>2</sup> фильтрующей поверхности в час.

Количество воздуха, отсасываемого при сушке или перегонке под вакуумом, на основании опытных данных может быть принято равным 0,1—0,2 м<sup>3</sup> на 1 кг испаряемой жидкости.

Учитывая подсос воздуха через неплотности аппаратов и коммуникаций, следует увеличить среднее необходимое количество отсасываемого воздуха на 25% по сравнению с расчетной величиной.

Расход энергии, как правило, определяется на 1 т 100%-го готового продукта. Расход сжатого воздуха, вакуума и холода может быть представлен в виде соответствующего расхода электроэнергии. При этом приняты следующие значения пересчетных коэффициентов: 1 м<sup>3</sup> сжатого воздуха (в пересчете на нормальные условия) — 0,1 кВт · ч; 1 м<sup>3</sup> удаляемого воздуха (с помощью вакуума) — 0,0225 кВт · ч; 1 кДж холода, выработанный компрессором, — 0,0001—0,00015 кВт · ч.

Расходные коэффициенты по энергии характеризуют технический уровень производства и служат исходными данными для расчета себестоимости готовой продукции.

### **3.6. Участие специалистов-смежников в разработке технологической части проекта**

В разработке технологической части проекта принимают участие инженеры-проектировщики различных специальностей: монтажники, строители, теплотехники, электротехники, специалисты по водоснабжению и канализации, отоплению и вентиляции, автоматизации и контрольно-измерительным приборам, конструкторы нестандартного оборудования (при необходимости), экономисты-сметчики. Работа большинства специалистов-смежников над проектом начинается после получения соответствующих заданий от проектировщиков-технологов.

Такая организация работ требует от технологов-проектировщиков определенных знаний в смежных областях для правильной подготовки необходимой информации.

Специалисты по монтажному проектированию получают задание от технологов в виде технологической схемы, на которой показано все оборудование и относительное высотное расположение его или же рекомендуемые отметки для размещения отдельных аппаратов. Указываются характеристики трубопроводов (диаметр, рабочие и максимально возможные давления и температуры), запорные устройства, первичные контрольно-измерительные приборы. Технологи определяют и представляют категории производств по взрыво- и пожароопасности.

На основании технологического задания разрабатывают *компоновку оборудования и монтажные чертежи*.

Основная задача компоновки оборудования — размещение его в цехе, обеспечивающее правильную организацию технологического процесса. При компоновке учитывают требования технологии, техники безопасности и охраны труда, санитарные, строительные, противопожарные нормы.

В результате компоновки выявляют конфигурацию, размеры сооружений, этажность, нагрузки на межэтажные перекрытия, число

и расположение лестниц и другие необходимые данные для разработки строительной части проекта.

Важным вопросом, который необходимо решить предварительно, является вопрос о размещении оборудования — в здании или на открытых площадках. Размещение оборудования на открытых площадках обеспечивает улучшение условий труда на производствах с большими количествами токсичных, огнеопасных веществ; позволяет снизить капиталовложения за счет уменьшения объемов строящихся зданий и расходов на вентиляцию, а также сократить сроки сдачи объектов в эксплуатацию. При решении вопроса о выносе оборудования на открытые площадки руководствуются «Перечнем технологического оборудования химической промышленности, установленного на открытых площадках».

В здании оборудование можно размещать на этажах, площадках, этажерках. Высота этажей промышленного здания кратна 0,6 м, наиболее часто ее принимают равной 6,0 и 7,2 м. Площадка представляет собой одноярусное сооружение (в здании или вне его), опирающееся на самостоятельные опоры или конструкции здания, на оборудование. Отметки площадок (по высоте) также должны быть кратны 0,6 м. Этажерка — это сооружение с самостоятельными опорами, двух- и многоярусное, размещаемое в здании или вне его. Высота ярусов этажерок должна быть кратна 1,2 м, но не менее 4,8 м.

При проектировании принимается сетка несущих колонн для зданий  $6 \times 6$  м, для этажерок —  $6 \times 6$  и  $9 \times 6$  м.

В подавляющем большинстве случаев для размещения оборудования выбирают здание прямоугольной формы; его высоту, размеры, расстояние между этажами определяют в ходе компоновки. Первые решения по компоновке оборудования принимает технолог-проектировщик при разработке технологической схемы, когда решаются вопросы о способах загрузки, передачи промежуточных продуктов и реакционных масс, об относительном расположении оборудования по высоте.

Выбор принципа компоновки (единый зал, разделение цеха на помещения) зависит от числа производств в цехе, токсичности, огне- и взрывоопасности производств.

Если позволяют требования технологии, то производства, наиболее опасные в отношении взрыва или пожара, следует размещать в одноэтажных зданиях у наружных стен, в многоэтажных зданиях — на верхних этажах.

Объемно-планировочные решения помещений с производствами категорий А, Б, Е и помещений, где возможно выделение взрывоопасных и токсичных веществ, должны исключать вероятность проникновения этих веществ в производственные помещения других категорий.

Производства, где имеются выделения вредных веществ, следует размещать в высоких помещениях, с повышенным соотношением строительного объема к объему аппаратов.

Цеховые хранилища больших количеств токсичных, огне- и взрывоопасных веществ целесообразно размещать вне зданий цеха. При этом хранилища не должны затемнять световые проемы, затруднять доступ к цеху.

Сосуды, работающие под давлением, нужно устанавливать на открытых площадках, в отдельных зданиях или помещениях, примыкающих к производственным зданиям и отделенных от них капитальной стеной.

При компоновке оборудования нужно обеспечить рациональную организацию рабочих мест, стремиться к уменьшению фронта обслуживания оборудования. Аппаратуру целесообразно располагать по ходу технологической схемы в ряд вдоль продольных осей здания, избегая пересечения и удлинения материальных потоков. Каждый аппарат необходимо устанавливать таким образом, чтобы его можно было легко обслуживать, проводить наружный осмотр, текущий ремонт, достаточно просто монтировать и демонтировать. Люк аппарата должен находиться примерно на 1 м от пола этажа или площадки для обслуживания.

При установке оборудования необходимо предусмотреть следующее:

— основные проходы в местах постоянного пребывания работающих, а также по фронту обслуживания щитов управления — шириной не менее 2 м; рабочие проходы по фронту обслуживания машин (компрессоров, насосов, газодувок и т. п.) и аппаратов, имеющих ручное управление, местные контрольно-измерительные приборы, — шириной не менее 1,5 м;

— проходы между аппаратами, а также между аппаратами и стенами помещения — не менее 1 м;

— проходы у оконных проемов, доступных с уровня пола или площадки, — не менее 1 м;

— ремонтные площадки для разборки и чистки аппаратов и их частей без загромождения рабочих проходов, основных и запасных выходов и площадок лестниц.

На первом этаже, как правило, размещают сырьевые емкости, аппараты для растворения, подготовки сырья, отделения упаковки и хранения готовой продукции. Сырьевые емкости, представляющие собой большей частью тяжелые аппараты, устанавливают на фундаментах. При установке на верхних этажах аппаратуры с провисанием через перекрытие ее располагают ближе к оси колонны, но так, чтобы аппарат не попал на балку-ригель и на находящееся под ним оборудование.

В цехах категорий А, Б, Е не допускается устройство подвалов, прямков для оборудования. Такие устройства в виде исключения допускаются в том случае, если без них невозможно организовать технологический процесс. В таких случаях подвалы и прямки должны быть обеспечены непрерывно действующей приточно-вытяжной вентиляцией.

В многоэтажных производственных зданиях предусматриваются проемы (6×6 и 6×12 м) для поднятия оборудования на верхние этажи и улучшения аэрации. Проемы рекомендуется размещать по возможности равномерно по длине помещения в центральной части перекрытия или у глухих стен. На площадь первого этажа под монтажным проемом оборудование не устанавливают. В цехе необходимо предусмотреть ворота стандартного размера рядом с монтажным проемом и отделением упаковки и хранения готовой продукции.

Каждое производственное помещение должно иметь два выхода. Не допускаются эвакуационные выходы через помещения, где расположены производства категорий А, Б и Е.

При объемно-планировочных решениях здания цеха необходимо предусмотреть вспомогательные помещения (вентиляционные камеры, электросборки, цеховую ремонтно-механическую мастерскую, пульт управления со щитами контрольно-измерительных приборов и средств автоматизации) с учетом категоричности производства.

Для производств разной категории необходимо предусмотреть соответствующие вентиляционные системы. Их следует располагать вблизи наружных стен, в помещениях, легко доступных и достаточно свободных для проведения работ по ремонту, монтажу и демонтажу. Не допускается размещение приточных и вытяжных вентиляционных агрегатов в одной камере.

Для производств категорий А, Б, Е, в которых возможно выделение больших количеств взрывоопасных или ядовитых паров и газов, необходимо предусмотреть аварийную вытяжную вентиляцию.

Административно-хозяйственные и бытовые помещения следует располагать в отдельно стоящих зданиях или в пристройках к производственным помещениям, отделенным от них капитальной стеной. В последнем случае связь производственных отделений с административно-хозяйственными и бытовыми помещениями должна осуществляться через лестничную клетку или тамбур.

Номенклатура и размеры административно-хозяйственных и бытовых помещений определяются действующими нормативами («Строительные нормы и правила. Вспомогательные здания и помещения промышленных предприятий»).

Компоновочные решения представляют в виде планов и разрезов. Планы каждого этажа (площадки) вычерчивают отдельно,

на них наносят все оборудование в виде наружных контуров с ориентацией относительно осей здания и привязкой к осям колонн, стенам здания. Разрезы выполняют по сечениям, наиболее нагруженным по высоте, чтобы обосновать выбор расстояния между этажами.

При решении вопроса о выносе оборудования на открытые площадки большое значение имеет мощность установки. Предпочтительны установки большой мощности, обладающие высокой тепловой инерцией.

При размещении оборудования на открытых площадках должны быть обеспечены дистанционный контроль, регулирование и управление работой оборудования с центрального пульта, расположенного в специальном помещении; соответствующая теплоизоляция, а при необходимости — обогрев технологических аппаратов, трубопроводов, арматуры, контрольно-измерительных приборов для предотвращения застывания или замерзания транспортируемых продуктов; широкое использование аппаратуры в качестве несущих конструкций для рабочих площадок и лестниц.

*В задании на теплоснабжение и теплоизоляцию* технолог-проектировщик представляет следующие сведения: наименование, число единиц каждого вида и число работы часов теплопотребляющего оборудования, наименование рекомендуемого теплоносителя или хладагента и требуемые их параметры, максимальный и средний часовые расходы теплоносителя (хладагента) на единицу оборудования, сведения о суммарном расходе теплоносителя (хладагента), о параметрах продукта или реакционной массы в теплопотребляющем аппарате. В заданиях на теплоизоляцию указывается, с какой целью предусматривается изоляция аппаратов и трубопроводов: для предотвращения теплопотерь, для защиты от термических ожогов или обморожения вследствие пониженной температуры в аппарате или трубопроводе.

*В задании по проектированию энергоснабжения производства* инженер-технолог определяет характеристики механизмов с электроприводом — насосов, компрессоров, аппаратов с перемешивающими устройствами. Рассчитывает и приводит потребную мощность на валу двигателя и рекомендуемую мощность двигателя. В задании на электроснабжение технолог обязательно указывает особенности окружающей среды (нормальная, пожароопасная, взрывоопасная, коррозионная, жаркая, пыльная, влажная, сырая), а также приводит характеристику помещений, в которых будет размещено электрооборудование в соответствии с ПУЭ. В зависимости от класса и группы выбирает соответствующее электрооборудование. При использовании электрообогрева в здании указывают способ электрообогрева, предполагаемую конструкцию и мощность электроустановки.

*В задании на водоснабжение и канализацию* приводятся сведения о потреблении воды на охлаждение аппаратов и сбросе стоков в канализацию, характеристика охлаждаемых продуктов, расход и температура холодной и горячей воды. Указывается, из какой системы оборотного водоснабжения должна подаваться охлаждающая вода: приводится потребность проектируемого производства в свежей воде. Следует иметь в виду, что использование свежей воды для технологических нужд допускается в исключительных случаях.

Для проектирования канализационных систем технолог приводит часовой, суточный, годовой расходы стоков для каждого источника и дает характеристику загрязнений, а также соображения о том, в какую систему канализации должен быть направлен сток. Достоверность сведений о загрязнениях и их составе позволяет правильно выбрать направление сброса стоков, рационально спроектировать системы водоснабжения и канализации. В задании приводится также информация о необходимости бесперебойной подачи воды и последствиях внезапного прекращения ее подачи, о возможности загрязнения сбрасываемой воды при неисправности технологической аппаратуры, сведения о том, в каких помещениях следует предусмотреть смыв полов. В этом задании сообщаются сведения, необходимые для проектирования систем обеспечения водой производственного персонала: численность работающих и пользующихся душем по сменам, место размещения аварийных душев.

*Задание на проектирование отопления и вентиляции* выдается обычно после разработки компоновочных решений. В нем указывают класс взрыво- и пожароопасности помещения, категорию и группу по ПУЭ, характеристику вредностей, сопутствующих технологическому процессу (наличие газов, избыточной теплоты, пыли, влаги, химический состав парогазовых смесей), данные об источниках выделения вредностей, площадь и температуру поверхностей аппаратов и оборудования, площадь открытых поверхностей, вид тепловой изоляции оборудования.

Когда по условиям технологического процесса для предотвращения выделения вредностей следует предусмотреть местные отсосы от аппаратов, компрессоров, насосов и другого оборудования, приводится характеристика продукта, который необходимо удалять.

*Задание на проектирование средств контроля и автоматизации* технологического процесса технолог-проектировщик разрабатывает после выбора параметров контроля, схем регулирования и определения необходимости тех или иных блокировок. В состав задания входят технологическая схема с указанием точек контроля и регулирования параметров, основные данные для выбора и расчета средств автоматизации, блокировки и предупредительной сигнализации.

Для того чтобы специалист по КИПиА мог провести расчет и выбор приборов, он должен располагать информацией о свойствах и параметрах эксплуатации регулируемых сред. Поэтому в технологическом задании на КИПиА приводятся рабочая и максимальная температуры; давление — рабочее, максимальное, до клапана, после клапана (при сбросе давления), давление насыщенных паров при рабочей температуре; расход — минимальный, нормальный, максимальный; уровень — максимальный, нормальный, минимальный; плотность при рабочих условиях и при 20° С; вязкость при рабочих условиях; влажность и коэффициент сжимаемости газа; характеристики корродирующего действия среды; показатель рН для водных сред.

Для определения стоимости оборудования технологи выдают специалистам по расчету смет спецификации аппаратуры и оборудования.

*Задание на составление технико-экономической части проекта* включает сводный товарный баланс производства, сведения о качестве продукции, данные о расходе реагентов, вспомогательных материалов, сжатого воздуха, азота, тепла, холода. Смежные специалисты выдают данные о потреблении воды, тепловой и электрической энергии.

Проектировщики-экономисты должны приступать к работе над проектом на первых этапах. При этом рассматривают комплекс вопросов, связанных с экономической эффективностью предложенной технологической схемы, выбором сырья, обосновывают мощность производства, определяют эффективность капитальных вложений.

После разработки технологами технологической схемы и составления товарного баланса производства экономисты рассчитывают стоимость товарной продукции и определяют по средневзвешенным нормативам технико-экономические показатели. Устанавливают, какой должна быть сметная стоимость строительства, чтобы не произошло ухудшения технико-экономических показателей по сравнению с ранее утвержденными, и сообщают затем выводы и рекомендации, которые следует учитывать при дальнейшем проектировании.

## Глава 4

# СИСТЕМА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВ

### 4.1. Процесс проектирования как объект автоматизации

Длительность этапа традиционного проектирования сложного химического производства такова, что зачастую спроектированное производство может морально устареть уже ко времени окончания его проектирования. Поэтому необходим пересмотр существующей практики проектирования, что сегодня находит отражение в развитии и внедрении автоматизированного проектирования. Автоматизированное проектирование — это взаимодействие инженера-проектировщика с комплексом технических средств с целью разработки, анализа, усовершенствования или оптимизации проектных решений. При этом процесс переработки информации осуществляется при взаимодействии человека с ЭВМ в режиме активного диалога с использованием языков программирования.

Создание систем автоматизированного проектирования (САПР) технологических процессов состоит не только в автоматизации процессов сбора, накопления и обработки информации, изготовлении текстовой и графической документации (что само по себе существенно ускоряет сроки проектирования), но и (что более важно) в применении теории и методологии системного проектирования. Последнее заключается в комплексном рассмотрении проблемы с детализацией на каждом уровне и этапе проектирования и в учете взаимосвязей между ними.

Очевидно, что при традиционном проектировании, когда в большинстве случаев проектировщики идут по пути упрощения задачи путем априорного отсеивания части связей на основе опыта и интуиции, очень сложно не только учесть, но и оценить такой объем данных. Это можно сделать только при использовании развитых САПР.

В качестве объекта автоматизации процесс проектирования химических производств представляет собой сложную кибернетическую систему сбора и целенаправленной переработки входной научно-технической информации в выходную информацию в виде проекта нового производства.

Традиционный подход к проектированию имеет следующие недостатки: а) не всегда используются новейшие достижения науки и техники в области технологии и организации строительства ввиду сложности поиска и анализа соответствующих разделов научной информации; б) недостаточно прорабатываются вопросы повышения производительности труда и снижения расходов материальных и энергетических ресурсов из-за сложности анализа всего многообразия технологических и иных проектных решений, что приводит к необходимости доработки принятых проектных решений на действующих производствах; в) невозможны просмотр альтернативных вариантов организации технологического процесса и соответственно выбор оптимальных решений; г) отсутствует оптимизация функционирования отдельных процессов и производств в целом, что затрудняет создание рециклических схем и схем с использованием вторичных материальных и энергетических ресурсов; д) невозможны полный сбор, обработка и учет статистики отказов оборудования, аварийных случаев, что не позволяет гарантировать надежность функционирования технологической схемы; е) длительные сроки разработки процесса, проектирования и вывода на проектную мощность не позволяют создавать производства, отвечающие уровню развития технологии к моменту их освоения; ж) система инженерных расчетов, излагаемая в методических рекомендациях по проектированию, обычно базируется на упрощенных методиках и не предусматривает широкого применения экономико-математических методов; при этом рекомендуемые методы проектных расчетов не предусматривают совместного решения смежных задач, а окончательный вариант проекта принимается на основе аналогий и опыта проектировщика.

Исследования действий отдельных проектировщиков и целых коллективов в процессе создания проекта показали, что 30—40 % времени тратится на согласование отдельных частей проекта, около 50—60 % — на выполнение эскизов, чертежей, расчетов, составление проектной документации, и только 10—20 % — на творческое осмысление задачи. Кроме того, решения принимаются без вариантной проработки, а в основе расчетов и согласований обычно лежат укрупненные показатели, на базе которых и выполняется корректировка решений по совокупности показателей. При такой практике проектирования получение технологически и экономически оптимального проекта проблематично.

Один из радикальных способов решения проблем, стоящих перед проектными организациями, — автоматизация проектирования.

Выделены три основных этапа (уровня) автоматизации проектирования, качественно отличающихся друг от друга:

- 1) автоматизация отдельных рутинных работ и небольших инженерных расчетов;

2) автоматизация сложных задач и их комплексов, решение задач по оптимизации, хранение массивов информации в памяти ЭВМ (соответственно — информационное обеспечение традиционного проектирования), создание библиотек программ различной направленности;

3) создание САПР, которые на основе соответствующего математического обеспечения позволяют автоматически принимать решения по многим вопросам стратегии проектирования и выбора адекватных методов решения из имеющихся библиотек.

## 4.2. Функциональная структура и состав САПР

В современной постановке проблема автоматизированного проектирования представляется как целенаправленный поиск оптимального варианта проекта на основе максимального использования достижений науки и техники, совершенствования прикладного математического обеспечения, средств вычислительной техники и информационной базы.

САПР — это объединение соответствующей вычислительной техники и модулей программного обеспечения с целью решения проектных задач в конкретной области, т. е. это программно-машинный комплекс, состоящий из технических средств (технического обеспечения), системного обеспечения, прикладного математического обеспечения и средств ведения диалога.

Исходя из традиционной практики проектирования можно выделить четыре этапа проектирования, выполняемых с использованием ЭВМ.

1. *Концептуальное проектирование.* Оно предполагает определение потребности в продукции на основании рыночных данных и планового развития отрасли и включает процессы разработки и принятия решений, ведущих к описанию проекта в общих чертах. На этом этапе основное внимание уделяется анализу ранее известной аналогичной или конкурирующей продукции, анализу патентов, стандартов, оценке источников сырья, рынков сбыта. Этот этап является самым ответственным, так как основывается на современном уровне развития технологии, состоянии научных разработок, интуиции проектировщиков. На этом этапе по существу происходит разработка задания на проектирование.

2. *Проектный анализ.* Это анализ методов получения продуктов. Здесь требуется точное определение состава объекта, параметров сырья и конечного продукта, источников энергии и т. д. Аналоги производства или экспериментальные данные лабораторных исследований, данные регламента являются базовыми для формирования технологической схемы производства. Однако при многовариант-

ности ее реализации оптимальный выбор может быть сделан только с использованием ЭВМ. На этом этапе во многих случаях эффективным является наличие возможности непосредственного изменения схемы в диалоговом режиме. Этот этап можно интерпретировать как предварительную проработку проекта.

3. *Детальное проектирование* состоит в проектировании всех аппаратов и установок, необходимых для производства продукции. На этом этапе определяют конструкционные характеристики оборудования, взаимосвязи между отдельными стадиями производства; оценивают возможности рециклов, энергетических потоков, т. е. формируется окончательный вариант технологической схемы.

Этапы 2 и 3 тесно взаимосвязаны и часто выполняются как один, особенно при ограниченном числе вариантов технологических схем.

4. *Подготовка проектной документации* состоит в увязке разработок предыдущих стадий в виде выходной документации.

Рассмотренная технология проектирования по числу этапов отличается от традиционной, однако охватывает весь спектр вопросов, которые необходимо решать.

В процессе разработки проекта последовательность выделенных этапов проектирования может меняться: на каждом из них может потребоваться возврат к предыдущим этапам для уточнения или изменения данных или частных решений.

Точность решения задач на каждом из выделенных этапов определяется совершенством математического обеспечения.

Использование САПР изменяет содержание работы проектировщика. Если традиционно проектировщик принимал решения на всех уровнях подготовки проекта, то теперь он освобождается от обдумывания результатов промежуточных решений, эту функцию выполняет ЭВМ.

Анализ функций и содержания частей проекта позволяет выделить несколько групп проектных работ, обладающих общими признаками или сходным характером операций, а именно: технологическое, общинженерное, строительное и сантехническое, технико-экономическое проектирование.

При разработке САПР целесообразно принять декомпозицию процесса проектирования на два этапа — *технологическое* и *общинженерное* проектирование. Для первого характерно создание *индивидуальных подсистем*, ориентированных на автоматизацию проектирования конкретных технологических процессов. На втором этапе создаются *общинженерные подсистемы*, практически типовые для любого вида технологических производств (например, водоснабжение и канализация, электрообеспечение и т. д.).

В свою очередь, каждая из подсистем состоит из нескольких частей. Например, подсистема «Физикохимия» (входящая в структуру

технологического проектирования), основной функцией которой является выдача требуемых характеристик, свойств, параметров веществ и их смесей, должна содержать базы данных по свойствам, комплексы программ для расчета и прогнозирования свойств и т. д.

### 4.3. Технологическое и общинженерное проектирование

**Технологическое проектирование.** Цель его — синтез оптимальной технологической схемы, расчет материальных и тепловых балансов объекта, выбор типа и расчет параметров аппаратов и машин, разработка систем управления производством.

Основу технологического проектирования в САПР составляют математические модели (модули). Благодаря модульному принципу построения подсистем можно использовать типовые решения на отдельных этапах проектирования, строить разветвленные и гибкие вычислительные схемы.

Этап технологического проектирования — наиболее динамичный в САПР, поскольку математические модели отдельных ХТП, методы анализа и синтеза технологических схем постоянно совершенствуются по мере развития теоретических основ химической технологии, методов вычислительной математики. Это позволяет оперативно вносить изменения в разрабатываемые проекты и в действующие производства на этапе их реконструкции.

Основу структуры САПР технологического проектирования составляют: банк данных — информационное обеспечение, содержащее данные о свойствах перерабатываемых веществ, получаемых веществ, параметрах оборудования и схем, экономические и технико-экономические показатели последних, информационно-справочные данные и т. д.; пакеты прикладных программ общего и специального назначения (алгоритмы решения задач оптимизации, модели аппаратов и технологических схем); алгоритмы синтеза технологических схем; алгоритмы конструкционного расчета и выбора оборудования, размещения оборудования; алгоритмы синтеза систем управления.

**Общинженерное проектирование.** В процессе проектирования современного производства доля рутинного труда достигает 50 %, и при решении задач этого этапа речь идет не только об автоматизации, но и о механизации проектных работ.

Конечным результатом процесса проектирования является комплект документов, чертежей, смет и спецификаций. При традиционном изготовлении этих материалов затрачивается труд большого коллектива проектировщиков. Поэтому первые разработки САПР были ориентированы на механизацию этой части проекта и в большей степени — на составление спецификаций и комплектование

оборудования. С внедрением графических устройств стало возможным изготовление чертежной документации при помощи ЭВМ.

Упорядочение вопросов документообразования в САПР позволяет существенно сократить сроки их изготовления, повысить качество и снизить трудовые затраты.

Решение большинства задач этапа общепромышленного проектирования связано с объемным представлением объекта. Это компоновка оборудования, архитектурно-строительное проектирование, разработка генерального плана, трассировка основных и вспомогательных коммуникаций. Благодаря применению ЭВМ совершенствуется метод макетирования при проектировании, развивается техника диалоговой графики.

**Макетирование и машинная графика.** Макеты — это объемные прототипы объектов.

К основным преимуществам макетов по сравнению с графическим изображением относятся следующие: а) благодаря наглядности улучшается взаимосвязь между проектировщиками разных специальностей, заказчиками и исполнителями, что ускоряет принятие решений, способствует улучшению координации работ и качества проектов; б) появляется возможность увязки и согласования частей проекта, внесения изменений до начала строительно-монтажных работ, получения исходной информации для автоматизированного проектирования; в) наглядное представление о назначении отдельных узлов помогает проработать вопросы обслуживания и ремонта оборудования; г) при проведении строительно-монтажных работ макет цеха (производства) служит эталоном и постоянным справочным материалом.

При проектировании промышленных объектов в химической промышленности используют макеты, по существу заменяющие графическое сопровождение проекта. Различают макеты ситуационных планов, компоновочные и проектные.

*Макет ситуационного плана* позволяет получить общую оценку промышленной площадки и при проработке вариантов увязать проектируемые объекты с природными факторами (водоемы, рельеф местности, транспортные коммуникации и т. д.). Он обычно не требует подробной детализации, выполняется в масштабе 1:100 и мельче, на нем изображаются находящиеся на данной территории мосты, железные и автомобильные дороги, водоемы и все основные строения, примыкающие к проектируемому производству.

*Компоновочные макеты* используют для рационального выбора зданий и сооружений в соответствии с технологическим процессом.

*Проектные макеты* отличает более тщательная проработка элементов схемы. На них устанавливают модели технологического оборудования, емкостей, трубопроводов, электрических коммуникаций, средств отопления, вентиляции, контрольно-измерительных

приборов. На этом макете прорабатывается оптимальная трассировка трубопроводов при минимальном количестве графической документации.

Макетный метод в традиционной форме не позволяет количественно оценить качество полученного проектно-конструкторского решения, так как при этом, как правило, используют лишь некоторые экспертные оценки, основанные на опыте проектировщиков.

Макетирование не относится к средствам автоматизации проектирования. Развитием метода макетного проектирования является выполнение детализованных чертежей в изометрии с помощью ЭВМ. Для этого на макете должны быть проставлены все необходимые типоразмеры, требуемые привязки (координаты) узлов (аппаратов) в плане и по высоте. На базе этой информации ЭВМ с помощью определенных программ генерирует изометрическое изображение проектируемого объекта. Если такому изображению сопоставить программы оценки затрат на строительные-монтажные работы, трубопроводы, эстакады, дополнительное оборудование (в зависимости от варианта компоновки), то можно выбрать оптимальный вариант компоновки, например, по критерию приведенных затрат.

Системы машинной графики (в двух- и трехмерном пространствах), в отличие от макетирования, позволяют в значительной степени автоматизировать процесс изготовления чертежной документации. Основу этих систем составляют графические дисплеи и графопостроители. Соответствующее программное обеспечение позволяет не только получать изображение проектируемых объектов на экране дисплея или в виде чертежа, но и проводить оптимизацию компоновочных решений.

В распоряжении проектировщика обычно имеется набор графических элементов, соответствующих различным типам оборудования, строительным конструкциям, фрагментам технологических схем. Поэтому проектировщик в диалоговом режиме, используя соответствующее программное обеспечение, имеет возможность формировать необходимую технологическую схему, корректировать ее на основе получаемых оценок, проводить компоновку оборудования.

#### **4.4. Информационное обеспечение САПР**

В химической технологии более 50 % исходных данных на проектирование и оптимизацию составляют физико-химические и теплофизические свойства веществ. Причем точность этих значений оказывает решающее влияние на определение параметров процесса. Другим видом информации, необходимой для работы САПР, являются данные о технологическом оборудовании. Данные по оборудо-

ванию необходимы для работы подсистемы конструкционного расчета, а стоимостные характеристики — для оценки эффективности реализации процесса. Третий вид информации связан с типовыми решениями, составляющими своего рода «память», или «опыт» системы. Эта информация может ускорить разработку проекта за счет использования готовых решений на различных этапах создания новой технологической схемы.

Применительно к задачам химической технологии все данные обычно подразделяют на несколько баз данных. Основными из них являются базы «Физико-химические, термодинамические и теплофизические свойства компонентов и смесей», «Оборудование» и «Технологические решения».

База данных «Физико-химические свойства» обычно содержит свойства чистых компонентов, представляемые константами или функциями. К данным этой базы предъявляют следующие требования: а) свойства, не зависящие от температуры, давления и состава, должны храниться в виде отдельных величин (например, молекулярная масса, критические параметры и т. д.); б) свойства, значения которых зависят от температуры, давления и состава, должны представляться в виде коэффициентов соответствующих зависимостей (например, давление пара чистых компонентов описывается уравнением Рейделя:  $P = A_1 + (A_2/T) + A_3T + A_4 \ln T$ , и хранению подлежат коэффициенты  $A_i$ ); в) желательно иметь свойства веществ для определенных, например нормальных, условий (температура кипения, теплота испарения и т. д.); г) для функциональных зависимостей должен быть указан интервал определения параметров; д) для всех данных необходимо иметь ссылку на источник (литература, эксперимент, расчет); е) для всех данных необходимо хранить величину погрешности определения; ж) вносимые данные должны быть лучшими по точности и области определения, следовательно, они должны периодически обновляться; з) база должна быть загружена полностью; свойства, которые отсутствуют в литературе, должны определяться экспериментально или рассчитываться в процессе заполнения базы.

Ниже приведены некоторые базовые формулы для определения свойств чистых веществ при расчете и проектировании массообменных процессов:

$$\begin{aligned}T_{кр} &= T_{кип} \cdot 10^{1,59\sqrt{M}}; & P_{кр} &= 4,053 \cdot 10^5 \cdot T_{кип} / \sqrt{MN}; \\H_{исп.к.} &= 88T_{кип}; & H_{исп.} &= H_{исп.к.} [(1-\tau) / (1-\tau_{кип})]^{0,38}; \\ \rho_L &= \rho_V + 1050(1-\tau)^{0,3}; & \rho_V &= [M / (82,06 \cdot T_{кип})] \cdot 10^{(5\tau-2)}; \\ \mu_L &= 0,399 \cdot 10^6 (\rho_L / M) \exp((H_{исп.} / 8,32 - T_{кип}) \cdot 0,408T),\end{aligned}$$

где  $T_{кр}$  — критическая температура, К;  $M$  — молекулярная масса;  $P_{кр}$  — критическое давление, Па;  $N$  — число атомов в молекуле;

$H_{исп.к}$  — энтальпия испарения при температуре кипения, Дж/моль;  $T_{пл}$  — температура плавления, К;  $H_{исп}$  — энтальпия испарения, Дж/моль;  $\tau = T/T_{кр}$ ;  $\tau_{кип} = T_{кип}/T_{кр}$ ;  $\rho_L$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_V$  — плотность пара, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_L$  — вязкость жидкости, Па · с.

База данных «Оборудование» характеризуется большим количеством разнородной информации и может иметь структуру, представленную на рис. 4.1. При формировании этой базы используют характеристические (поисковые) признаки. Приведенная структура дает общее представление о способах формализации описания. Например, при описании тарельчатой ректификационной колонны: вид оборудования — колонна; тип — тарельчатая; определяющая характеристика — диаметр; единица измерения — мм. Значение определяющей характеристики — 1000; название характеристики — высота, и т. д.



Рис. 4.1. Обобщенная схема базы данных «Технологическое оборудование»

База данных «Технологические решения» содержит данные об известных технологических решениях как по отдельным стадиям производства, так и по целым схемам. Необходимость в таких базах возникает всегда, когда полученный вариант схемы сравнивают с известными по показателям эффективности, оригинальности, патентной чистоты.

В простейшем случае работа с базой данных «Технологические решения» может быть легко организована в режиме диалога, если по соответствующим признакам выбирают нужную схему вместе

с описанием ее основных характеристик. Такой режим работы организуют с использованием дисплейной техники.

Определение числа баз проводится на основе обобщения опыта проектирования в данной отрасли.

#### **4.5. Прикладное математическое обеспечение САПР**

Переработка исходной информации, заключенной в базах данных, осуществляется с помощью методов математического моделирования, позволяющих не только исследовать явления, недоступные физическому моделированию, но и обобщать результаты на основе многократного использования модели и делать прогнозы о возможном поведении процесса при изменении определяющих параметров.

Математическое описание типовых процессов химической технологии обычно выражается определенными классами уравнений. Это часто позволяет формализовать процесс его составления и существенно облегчает задачу разработки алгоритмов.

Прикладное математическое обеспечение является фундаментом решения проблемы. От того, насколько совершенны его содержание и организация, зависит эффективность решения задачи. Комплекс программ, предназначенный для решения определенной задачи или класса задач (проектной процедуры или класса процедур), вместе с документацией, необходимой для его установки и эксплуатации, называют пакетом программ. Функциональная схема пакета прикладных программ общего назначения приведена на рис. 4.2. В общей задаче моделирования химико-технологического процесса функции пользователя ограничиваются постановкой задачи моделирования и составлением математического описания в виде, пригодном для ввода в систему (в матричном виде).

Основу математической модели процесса составляет его математическое обеспечение, формулируемое на базе фундаментальных исследований в области термодинамики, химической кинетики, явлений переноса, статистических методов обработки экспериментальных данных. Модели проектирования типовых процессов, синтеза схемы, выбора оборудования и т. д. составляют прикладное математическое обеспечение.

Система проектирования может быть представлена в виде отдельных подсистем, которые являются реализацией этапов разработки технологической схемы и содержат логически взаимосвязанные подмножества алгоритмов программно-математического обеспечения. К ним можно отнести следующие подсистемы: а) информационного обеспечения (содержащую алгоритмы расчета свойств веществ и их смесей); б) выбора типового оборудования и техноло-

гических схем; в) технологического расчета единиц оборудования и их комплексов в проектном и проверочном вариантах; г) синтеза стадий производства и технологической схемы в целом; д) конструкционного расчета оборудования (содержащую модули типов-размеров оборудования, алгоритмы выбора оборудования из рядов стандартов); е) оценки (экономической, термодинамической и т. д.) варианта схемы, способа реализации процесса.



Рис. 4.2. Структура пакета программ общего назначения

Помимо определенных таким образом подмножеств в рамках системы целесообразно выделить подмножество модулей, общих для различных подсистем, которые составляют библиотеку специальных программ и стандартных алгоритмов. К ним можно отнести статистические методы обработки данных, методы оптимизации, стандартные методы вычислительной математики. Состав прикладного математического обеспечения, необходимого при разработке технологической схемы, приведен на рис. 4.3.



Рис. 4.3. Состав прикладного математического обеспечения САПР

## Глава 5

# СИНТЕЗ И АНАЛИЗ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В промышленности тонкого органического синтеза, выпускающей красители, химико-фармацевтические препараты, компоненты для кинофотоматериалов, добавки к полимерным материалам и т. п., а также промежуточные продукты для их производства, эксплуатируются как индивидуальные, так и совмещенные технологические схемы.

Индивидуальные технологические схемы используют для получения непрерывным способом многотоннажных продуктов (нитробензол, анилин, фталевый ангидрид, антрахинон), а также для производства периодическим способом продуктов, которые трудно или невозможно получить непрерывным способом ввиду сложности, многостадийности, уникальности технологии (2-нафтол, аш-, гамма-, и-кислоты, кубовые полициклохиноновые и индигоидные красители и т. д.).

Характеризуются такие схемы наличием *жесткой связи* между узлами (агрегатами). Это обстоятельство значительно уменьшает или полностью исключает возможность их использования для наработки нескольких видов продукции, а в случае сокращения потребности в продукте, нарабатываемом по индивидуальной схеме, приводит к значительным простоям технологического оборудования и к увеличению капитальных затрат.

Совмещенные технологические схемы мобильны и практически лишены указанных недостатков. Они позволяют на одной системе технологического оборудования получать последовательно несколько продуктов, что обеспечивает высокий коэффициент использования оборудования, снижение удельных капитальных затрат, расходов на заработную плату и в итоге — себестоимости готовой продукции. В таких схемах можно применять аппараты (узлы) большой единичной мощности. Недостатки совмещенных технологических схем состоят в необходимости остановок оборудования для мытья и чистки при переходе с одного получаемого продукта на другой; в возможности загрязнения продукта и его потерях при смене ассортимента; в трудностях подбора ассортимента получае-

мых на одной схеме продуктов, подбора оборудования из-за различия в параметрах (условиях) процессов при производстве разных конечных продуктов.

И все же использование рационально организованных совмещенных схем для производства малотоннажных продуктов несомненно экономически выгодно, поэтому их успешно применяют в производствах органических красителей и промежуточных продуктов. Согласно статистическим данным, из 575 обследованных схем этой подотрасли 383 (67 %) организованы как индивидуальные и 192 (33 %) — как совмещенные. На совмещенных технологических схемах вырабатывается 786 продуктов (больше половины от общего ассортимента), что составляет в среднем по четыре продукта на каждую схему.

При создании совмещенных технологических схем решается задача *синтеза химико-технологической системы* (ХТС), пригодной для последовательного размещения ряда химико-технологических процессов (ХТП).

При размещении ХТП в существующей ХТС (в случае использования освободившегося оборудования для наработки новых видов продукции и при смене ассортимента получаемых красителей и промежуточных продуктов) решается *задача анализа химико-технологической системы*.

## **5.1. Синтез многоассортиментных химико-технологических систем**

Такая задача возникает при создании многовариантных совмещенных технологических схем. Ее решение неоднозначно по следующим причинам. С одной стороны, разнообразие типов химических превращений и физико-химических процессов, применяемых для получения органических красителей и промежуточных продуктов, требует создания практически для каждого производства индивидуальной технологической схемы, аппаратурное оформление которой максимально отражает все технологические особенности данного ХТП. С другой стороны, малотоннажность большинства производств промышленности тонкого органического синтеза и значительное изменение ассортимента во времени делают экономически целесообразными максимально универсальные схемы с возможностью выпуска большого числа продуктов в режиме совмещения. Эти две особенности приводят к необходимости сочетать преимущества специализации и универсальности и ориентироваться при проектировании на технологические схемы, пригодные для реализации определенного класса ХТП, близких в технологическом отношении.

Основным этапом синтеза многоассортиментных ХТС на уровне цеха или группы цехов является распределение ХТП по технологическим схемам, т. е. разделение множества процессов проектируемого ассортимента на классы. При рациональном распределении достигаются следующие цели:

- максимальная загрузка совмещенных схем, когда при переходе от продукта к продукту практически нет простоев оборудования;
- сокращение до минимума внутрицеховых материальных и энергетических коммуникаций;
- специализация обслуживания технологических схем и группировка по схемам продуктов, близких по цвету или другим физико-химическим свойствам, для сокращения времени перехода от одного ХТП к другому.

### 5.1.1. Подобие технологических стадий

**Характеристические признаки.** Характеристическими, или поисковыми, признаками являются показатели, характеризующие условия проведения технологической стадии, функционально-конструктивные элементы оборудования (его физические элементы и свойства), в котором может быть реализована данная стадия ХТП. К таким признакам относятся следующие:

- 1) тип оборудования, необходимого для проведения стадии (или установленного в химико-технологической системе);
- 2) материал оборудования, обеспечивающий его устойчивость к коррозии;
- 3) рабочий диапазон температур;
- 4) рабочий диапазон давлений;
- 5) условия перемешивания реакционной массы (тип мешалки, число оборотов, критерий Рейнольдса);
- 6) конструкция элементов поверхности теплообмена, интенсивность теплообмена;
- 7) способы загрузки сырья в аппараты и передачи реакционных масс (самотек, перекачивание насосом, передавливание).

**Мера подобия двух технологических стадий.** Подобие многостадийных ХТП определяется сходством их стадий. Для построения критерия сходства  $i$ -й и  $j$ -й технологических стадий используют следующие понятия и обозначения:

$S$  — число совпадающих ненулевых характеристических признаков  $i$ -й и  $j$ -й стадий;

$U$  — число характеристических признаков, ненулевых для  $i$ -й стадии и нулевых для  $j$ -й стадии;

$V$  — число характеристических признаков, нулевых для  $i$ -й стадии и ненулевых для  $j$ -й стадии.

Если определены характеристические признаки, описывающие все свойства стадий ХТП, то с учетом указанных обозначений мерой

подобия двух произвольных технологических стадий будет величина (коэффициент)  $a_{ij}$ , что может быть представлено рис. 5.1 и формулой

$$a_{ij} = S / (S + U + V). \quad (5.1)$$

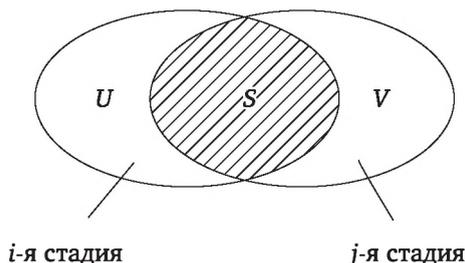


Рис. 5.1. Представление меры подобия  $i$ -й и  $j$ -й технологических стадий

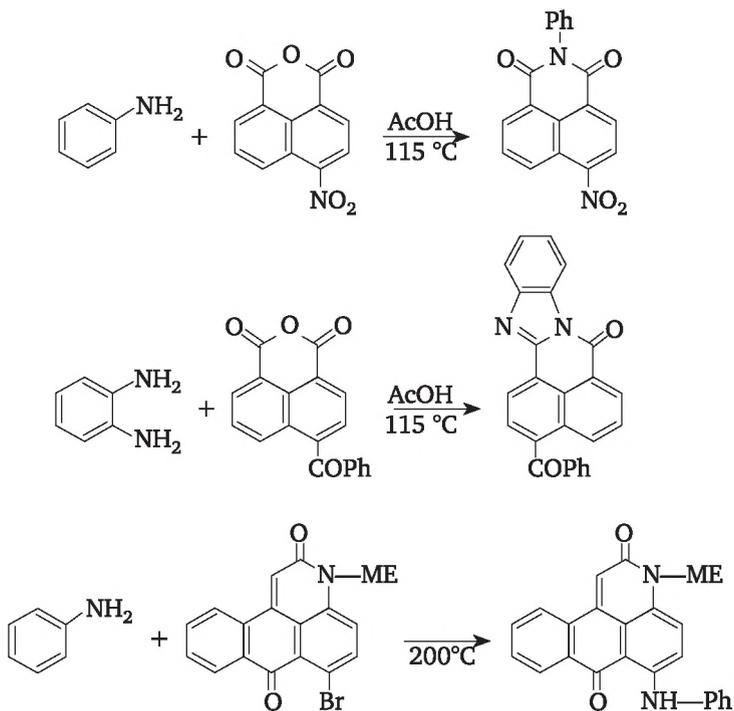
Для того чтобы количественно оценить меру подобия двух технологических стадий, для любого  $k$ -го характеристического признака вводится его вес  $\Psi_k$ , масштабирующий технологическую значимость признака. При известных  $\Psi_k$  выражение для определения меры подобия двух стадий принимает вид

$$a_{ij} = \sum_{k \in S} \Psi_k / \left( \sum_{k \in S} \Psi_k + \sum_{k \in U} \Psi_k + \sum_{k \in V} \Psi_k \right), \quad (5.2)$$

где  $k \in S$  означает, что  $k$ -й признак принадлежит совокупности  $S$ , и т. д.

Наибольший вес имеют признаки, называемые *основными*, или *информативно существенными*. Отсутствие такого признака у одной из стадий при сравнении двух стадий значительно уменьшает меру их технологического подобия, что свидетельствует о несовместимости стадий (например, ректификация и фильтрация). К основным признакам относятся тип оборудования, необходимого для реализации стадии, его материал, условия теплообмена и т. д. Значения в промышленности органических красителей и промежуточных продуктов приняты в результате специального анализа влияния технологических факторов на возможность реализации стадии типовых процессов.

Для иллюстрации рассмотрим пример определения меры подобия технологических стадий. Сравним стадию ацилирования в производстве  $N$ -фенилимида 4-аминонафталевой кислоты и стадию циклизации в производстве красителя дисперсного желтого 43 полиэфирного, а также названную стадию ацилирования и стадию араминирования в производстве красителя дисперсного рубинового 2С:



Данные, необходимые для определения меры подобия указанных стадий, приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

**Определение меры подобия стадий химико-технологических процессов**

Характеристические признаки	Циклизация и ацилирование			Ацилирование и арамирование		
	<i>S</i>	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>U</i>	<i>V</i>
Реактор (емкостный аппарат)	200	—	—	200	—	—
Рубашка	50	—	—	50	—	—
Змеевик	—	—	—	—	—	50
Сталь/эмаль	200	—	—	200	—	—
Мешалка якорная, 50 об/мин	60	—	—	60	—	—
	40	—	—	40	—	—
Пар, 0,4 МПа	20	—	—	20	—	—
Охлаждающая вода	20	—	—	20	—	—
ВОГ	—	—	—	—	—	300
Сжатый азот	20	—	—	20	—	—
Кожухотрубный теплообменник	40	—	—	40	—	—

Характеристические признаки	Циклизация и ацилирование			Ацилирование и арамирование		
	S	U	V	S	U	V
Вакуум	20	—	—	20	—	—
Приемник отгона	20	—	—	20	—	—
Анилин	—	—	40	40	—	—
Уксусная кислота	40	—	—	—	40	—
o-Фенилендиамин	—	40	—	—	—	—
4-Нитронафталевый ангидрид	—	—	20	—	20	—
4-Бензоилнафталевый ангидрид	—	20	—	—	—	—
4-Бром-N-метилантрапирон-1,9	—	—	—	—	—	10
Сода кальцинированная	—	—	—	—	—	10
ИТОГО	730	60	60	730	60	370

Мера подобия стадий ацилирования и циклизации

$$a_{ij} = 730 / (730 + 60 + 60) = 0,859.$$

Мера подобия стадий ацилирования и арамирования

$$a_{ij} = 730 / (730 + 60 + 370) = 0,629.$$

Уменьшение меры подобия стадий во втором случае обусловлено различием в конструкциях элементов поверхности теплообмена применяемых аппаратов и в типах теплоносителей. Ацилирование анилина ангидридом 4-нитронафталевой кислоты в уксусной кислоте происходит при 393 К, что достигается подачей пара давлением 0,4 МПа в рубашку аппарата. Арамирование в производстве дисперсного рубинового 2С проводят при температуре около 473 К. Исходные вещества загружают в реактор и нагревают сначала паром (0,4 МПа) через рубашку, а затем — подачей жидкого высокотемпературного теплоносителя (ВОТ) в змеевик аппарата. Как характеристический признак ВОТ имеет большой вес  $\Psi_k$ , поскольку позволяет достичь температур, доступных только для этого теплоносителя, а подготовка ВОТ (нагревание и испарение) требует создания специальных печей и существенных капитальных затрат.

### 5.1.2. Подобие двух многостадийных ХТП

Сложной задачей является выбор меры сходства двух многостадийных ХТП, каждая пара стадий которых имеет различный уровень технологического подобия ( $a_{ij}$ ).

Пусть  $i$ -я стадия принадлежит ХТП «К»,  $i = (1, 2, \dots, n)$ , а  $j$ -я стадия принадлежит ХТП «L»,  $j = (1, 2, \dots, n)$ . Если процессы имеют неодинаковое число стадий, то оно выравнивается введением «фиктивных» стадий, меры подобия которых корректируются в зависимости от результатов последующих операций по определению меры подобия двух ХТП.

По выражению (5.1) для  $a_{ij}$  вычисляют элементы квадратной матрицы порядка  $n$  мер подобия стадий химико-технологических процессов «К» и «L», в которой индексы строк соответствуют номерам стадий процесса «К», а индексы столбцов — номерам стадий процесса «L».

Для определения меры подобия двух ХТП из всех полученных значений выбирают такие, которые обеспечивают максимальное значение выражения  $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij}$ . При формировании этой суммы используют только по одному значению  $a_{ij}$  из каждой строки и каждого столбца матрицы. Этим обеспечивается однозначное соответствие  $i$ -й стадии процесса «К» и  $j$ -й стадии процесса «L», т. е. условие непересекаемости стадий ХТП. В качестве меры подобия двух ХТП принимают выражение

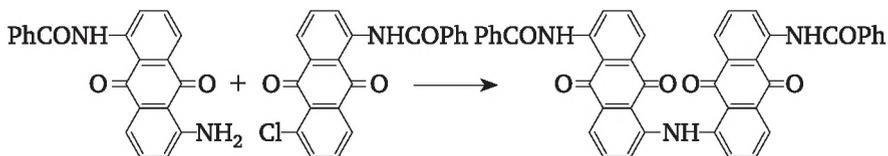
$$B_{KL} = \frac{1}{n} \max \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij}. \quad (5.3)$$

Рассмотрим определение  $B_{KL}(\bar{a}_{ij})$  для процессов получения красителей кубового золотисто-оранжевого 2Ж (процесс «К») и дисперсного желтого 43 полиэфирного (процесс «L»).

Ниже дана краткая характеристика стадий обоих ХТП.

Стадии процесса получения кубового золотисто-оранжевого 2Ж:

1) араминирование в нитробензоле в присутствии соды и хлорной меди:

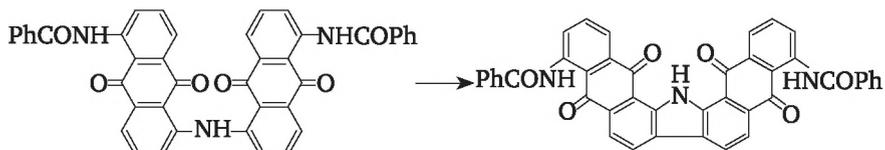


2) кристаллизация полученного промежуточного продукта;

3) фильтрация и промывка промежуточного продукта;

4) сушка;

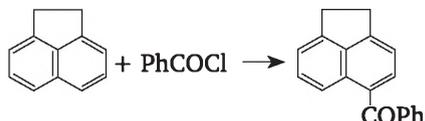
5) карбазолирование в концентрированной серной кислоте:



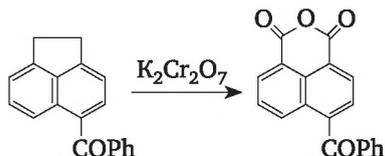
- 6) выделение красителя при разбавлении водой;
- 7) фильтрация красителя;
- 8) очистка красителя кристаллизацией;
- 9) фильтрация красителя;
- 10) сушка красителя.

Стадии процесса получения дисперсного желтого 43 полиэфирного:

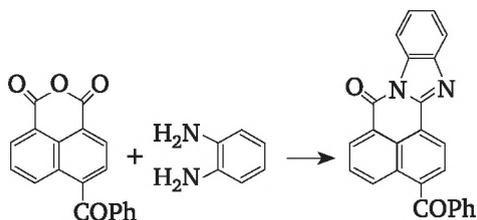
- 1) приготовление комплекса бензоилхлорида и хлорида алюминия в хлорбензоле;
- 2) бензоилирование аценафтена:



- 3) отгонка хлорбензола и разложение комплекса водой в кислой среде;
- 4) разделение органического и водного слоев;
- 5) окисление 1-бензоилаценафтена в уксусной кислоте:



- 6) фильтрация 4-бензоилфталевого ангидрида;
- 7) взаимодействие 4-бензоилфталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином в уксусной кислоте:



- 8) фильтрация красителя;
- 9) сушка красителя;
- 10) регенерация уксусной кислоты.

В результате определения попарного подобия стадий ХТП получения обоих красителей построена матрица (табл. 5.2), при анализе которой найдена совокупность значений  $a_{ij}$ , определяющих максимум выражения  $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij}$  (соответствующие значения в табл. 5.2 подчеркнуты). Значение  $a_{ij}$ , близкое к нулю, свидетельствует о полном

отсутствии сходства данных стадий. Например, стадия разделения в производстве дисперсного желтого 43 не может быть реализована на оборудовании ни одной из стадий получения кубового золотисто-оранжевого красителя. Выбор низкого значения  $a_{i, 10}$  ( $a_{7, 10}$ ) для формирования указанной суммы определен соблюдением условия, обеспечивающего непересечение стадий ХТП. При выборе, например, максимального элемента этого столбца  $a_{2, 10} = 0,782$  пришлось бы заменить значение  $a_{2, 5} = 0,865$  на  $a_{7, 5} = 0,020$ , что привело бы к уменьшению  $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij}$ , так как  $a_{2, 5} + a_{7, 10}$  больше, чем  $a_{2, 10} + a_{7, 5}$ .

Мера подобия рассматриваемых процессов  $B_{KL} = (0,500 + 0,865 + 0,985 + 0,022 + 0,841 + 0,798 + 0,985 + 0,853 + 0,023 + 0,0998)/10 = 0,6969$ .

Таблица 5.2

**Матрица подобия стадий ХТП получения красителей дисперсного желтого 43 полиэфирного (II) и кубового золотисто-оранжевого 2Ж (I)**

Кубовый золотисто-оранжевый 2Ж	Дисперсный желтый 43 полиэфирный									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,401	0,452	<u>0,500</u>	0,015	0,395	0,001	0,491	0,001	0,018	0,371
2	0,853	0,831	0,800	0,050	<u>0,865</u>	0,007	0,830	0,007	0,062	0,782
3	0,012	0,013	0,021	0,002	0,020	<u>0,985</u>	0,021	0,985	0,008	0,023
4	0,009	0,011	0,012	<u>0,022</u>	0,013	0,028	0,010	0,028	0,998	0,011
5	0,731	<u>0,841</u>	0,706	0,011	0,752	0,016	0,792	0,016	0,022	0,682
6	0,764	0,751	0,723	0,041	0,726	0,011	<u>0,798</u>	0,011	0,041	0,706
7	0,012	0,013	0,021	0,002	0,020	0,985	0,021	0,985	0,008	<u>0,023</u>
8	<u>0,853</u>	0,831	0,800	0,050	0,865	0,007	0,830	0,007	0,062	0,782
9	0,012	0,013	0,021	0,002	0,020	0,985	0,021	<u>0,985</u>	0,008	0,023
10	0,009	0,011	0,012	0,022	0,013	0,028	0,010	0,028	<u>0,998</u>	0,011

Примечание. Подчеркнуты значения, определяющие максимум выражения  $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij}$

### 5.1.3. Классификация ХТП с использованием попарных мер подобия

Попарные меры подобия процессов используют для определения возможности реализации ХТП на совмещенных технологических схемах. Пусть имеется  $t$  проектируемых ХТП. Необходимо прове-

сти их классификацию и распределить по технологическим схемам. Сначала рассчитывают меры подобия  $B_{KL}$  и составляют матрицу подобия всех пар проектируемых ХТП. Это квадратная матрица размерности « $m$ », симметричная относительно главной диагонали, так как  $B_{KL} = B_{LK}$  и  $B_{KK} = 1$ . Матрица подобия многостадийных ХТП является совокупностью базовых данных для их классификации.

Рассмотрим проведение такой классификации на численном примере. Исходная матрица подобия восьми ХТП представлена в табл. 5.3. В исходной матрице подобия находят элемент  $B_{KL}$ , имеющий максимальное значение; в данном примере  $B_{3,4} = 0,9981$ . Поэтому процессы, соответствующие получению продуктов № 3 и 4, объединяются в один усредненный ХТП {3, 4}.

Таблица 5.3

Исходная матрица подобия восьми многостадийных ХТП

№ ХТП	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,0							
2	0,9941	1,0						
3	0,9941	0,9961	1,0					
4	0,9960	0,9980	<u>0,9981*</u>	1,0				
5	0,8945	0,8978	0,8943	0,8978	1,0			
6	0,9543	0,9815	0,9518	0,9549	0,9206	1,0		
7	0,9005	0,8990	0,8990	0,9005	0,9685	0,9233	1,0	
8	0,6317	0,6312	0,6312	0,6317	0,6377	0,6414	0,6399	1,0

\* См. примечание к табл. 5.2

Далее рассчитывают уровни подобия этого усредненного процесса всем остальным, представленным в матрице, как полусуммы значений уровней подобия каждого процесса процессам № 3 и 4:

$$B_{1, \{3,4\}} = (B_{1,3} + B_{1,4}) / 2 = (0,9941 + 0,9961) / 2 = 0,9950;$$

$$B_{2, \{3,4\}} = (B_{2,3} + B_{2,4}) / 2 = (0,9961 + 0,9980) / 2 = 0,9970;$$

$$B_{5, \{3,4\}} = (B_{5,3} + B_{5,4}) / 2 = (0,8943 + 0,8978) / 2 = 0,8960, \text{ и т. д.}$$

Остальные элементы  $B_{KL}$  остаются без изменения.

После объединения ХТП № 3 и 4 и пересчета  $B_{KL}$  получают новую (промежуточную) матрицу подобия, размерность которой на единицу меньше размерности исходной матрицы:

№ ХТП	1	2	{3 + 4}	5	6	7
1	1,0					
2	0,9941	1,0				
{3 + 4}	0,9950	<u>0,9970*</u>	1,0			

Окончание таблицы

№ ХТП	1	2	{3 + 4}	5	6	7
5	0,8945	0,8978	0,8960	1,0		
6	0,9549	0,9518	0,9535	0,9206	1,0	
7	0,9005	0,8900	0,8998	0,9685	0,9233	1,0
8	0,6317	0,6312	0,6314	0,6377	0,6414	0,6399

\* См. примечание к табл. 5.2

Максимальное значение в данной матрице имеет  $B_{2, \{3, 4\}} = 0,9970$ . Поэтому процесс № 2 присоединяют к классу, уже образованному процессами № 3 и 4. Коэффициенты подобия полученного класса {2, 3, 4} оставшимся ХТП рассчитывают путем усреднения мер подобия  $B_{KL}$ , взятых из основной матрицы подобия (табл. 5.3).

Например,  $B_{\{2, 3, 4\}, 6} = (B_{2,6} + B_{3,6} + B_{4,6})/3 = (0,9815 + 0,9518 + 0,9458)/3 = 0,9528$  и т. д. В результате образуется новая промежуточная матрица подобия, в которой присутствует усредненный процесс {2, 3, 4}:

№ ХТП	1	{2 + 3 + 4}	5	6	7	8
1	1,0					
{2 + 3 + 4}	<u>0,9947*</u>	1,0				
5	0,8945	0,8966	1,0			
6	0,9549	0,9528	0,9206	1,0		
7	0,9005	0,8995	0,9685	0,9233	1,0	
8	0,6317	0,6314	0,6377	0,6414	0,6399	1,0

\* См. примечание к табл. 5.2

В этом случае максимальный коэффициент  $B_{KL} = B_{1 \{2,3,4\}} = 0,9947$ , что позволяет получить новый объединенный класс химико-технологических процессов {1, 2, 3, 4}. По изложенной выше методике проводится переход к новой матрице подобия, в которой максимальное значение имеет элемент  $B_{5, 7}$ :

№ ХТП	{1 + 2 + 3 + 4}	5	6	7	8
{1+2 + 3 + 4}	1,0				
5	0,8961	1,0			
6	0,9334	0,9206	1,0		
7	0,8998	<u>0,9685*</u>	0,9233	1,0	
8	0,6315	0,6377	0,6414	0,6395	1,0

\* См. примечание к табл. 5.2

Это приводит к формированию класса процессов {5, 7}. Далее проводят объединение соответствующих столбцов и строк послед-

ней матрицы и усреднением значений  $B_{KL}$  основной (исходной) матрицы подобия находят значения  $B_{\{1,2,3,4\},L}$  и  $B_{\{5,7\},L}$ . Следующий этап классификации исходных ХТП приводит к результатам, представленным ниже:

№ ХТП	{1+2 + 3 + 4}	{5 + 7}	6	8
{1 + 2 + 3 + 4}	1,0			
{5 + 7}	0,8985	1,0		
6	<u>0,9534*</u>	0,9220	1,0	
8	0,6315	0,6388	0,6414	1,0

\* См. примечание к табл. 5.2

И, наконец, получают итоговую матрицу подобия ХТП:

№ ХТП	{1+2 + 3 + 4 + 6}	{5 + 7}	8
{1 + 2 + 3 + 4+6}	1,0		
{5 + 7}	0,9032	1,0	
8	0,6336	0,6388	1,0

В результате восемь проектируемых производств оказываются разбитыми на три класса, близких в технологическом отношении: к первому классу относятся химико-технологические процессы № 1, 2, 3, 4 и 6; второй класс образуют процессы № 5 и 7; процесс № 8 имеет невысокие коэффициенты подобия с объединенными ХТП 1—4, 6 (0,6315) и 5, 7 (0,6388), выделяется в отдельный класс и может быть реализован при данной совокупности процессов только на индивидуальной технологической схеме.

Высокое значение меры подобия процессов ( $B_{KL} = 0,99—0,90$ ) свидетельствует о том, что все химико-технологические процессы, относящиеся к такому классу, могут размещаться на технологической схеме, спроектированной для любого ХТП данного класса, без ее существенных изменений.

Более низкие значения мер подобия ХТП (0,9—0,7) свидетельствуют о том, что при реализации процессов на одной схеме необходимо провести определенные организационные и технические мероприятия (внесение в схему нового оборудования, изменение компоновки оборудования по сравнению с индивидуальными схемами). Объем таких мероприятий обратно пропорционален коэффициентам подобия размещаемых процессов.

При значении  $B_{KL}$  ниже 0,60 считается, что размещение таких процессов в одной ХТС нецелесообразно и требуется проверить возможность реализации ХТП на другой схеме или проектировать индивидуальные технологические схемы.

Выше при сравнении химико-технологических процессов получения кубового золотисто-оранжевого 2Ж и дисперсного желто-

го 43 полиэфирного был определен коэффициент  $B_{KL} = 0,7$ . В соответствии с этим рассмотрим, какие изменения нужно внести в технологическую схему кубового красителя (I) для размещения дисперсного красителя (II). На технологической схеме (рис. 5,2) для упрощения не показаны загрузка исходных веществ, вспомогательные потоки, конструкция элементов поверхности теплообмена, перемешивающих устройств, контрольно-измерительные приборы. Нумерация аппаратов совпадает с нумерацией стадий ХТП (например, аппарат 1-I предназначен для проведения 1-й стадии ХТП-I, аппараты 6-I, 7-II — для проведения 6-й стадии ХТП-I и 7-й стадии ХТП-II, и т. п.). Согласно матрице подобия стадий ХТП-I и -II, узел 1-I не может быть использован для проведения ни одной из стадий ХТП-II, так как  $a_{ij}$  имеют низкие значения, а в узлах 2-I, 3-I, 5-I, 6-I, 8-I, 9-I и 10-I размещаются стадии ХТП-II (табл. 5.2), как показано на рис. 5.2. Для реализации оставшихся трех стадий этого процесса требуется внести в схему дополнительное оборудование (узлы 3-II, 4-II и 10-II), а еще два узла (7-I и 4-I) исходной схемы остаются неиспользованными при размещении ХТП-II, так как этот процесс имеет меньшее число стадий фильтрации и сушки, чем ХТП-I.

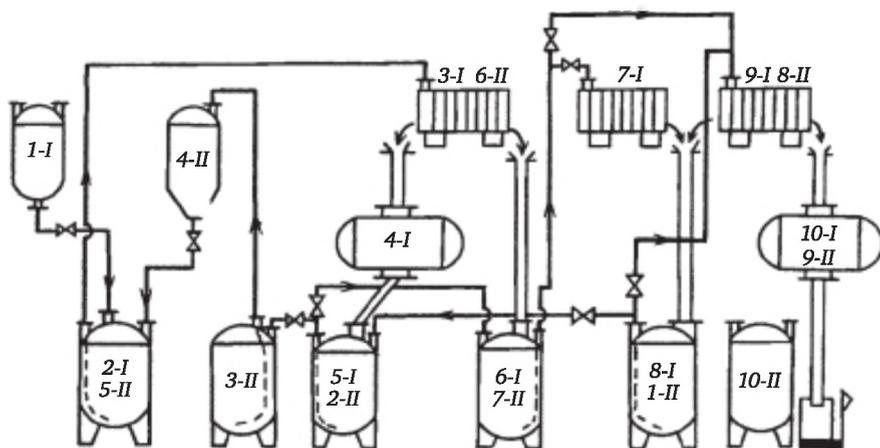


Рис. 5.2. Технологическая схема, необходимая для размещения кубового (I) и дисперсного (II) красителей (см. описание в тексте)

#### 5.1.4. Расчет числа единиц и производительности оборудования для совмещенных технологических схем

После выбора типа оборудования, которое необходимо в совмещенной схеме для реализации всех ХТП, производится расчет его производительности и числа единиц. При этом должны выполняться следующие условия: для каждого  $i$ -го ХТП

$$M_{\max}^i - M_{\min}^i = \min; \quad T_I + T_{II} + \dots + T_N \leq T; \quad (5.4)$$

$$M_{\min}^I T_I + M_{\min}^{II} T_{II} + \dots + M_{\min}^N T_N \geq P_{\text{общ}},$$

где  $T$  — общая продолжительность функционирования совмещенной схемы;  $T_I + T_{II} + \dots + T_N$  — время наработки отдельных продуктов;  $M_{\max}^i$  и  $M_{\min}^i$  — соответственно максимальный и минимальный коэффициенты мощности узла в технологической схеме при наработке  $i$ -го продукта;  $P_{\text{общ}}$  — суммарная производительность схемы по всем продуктам.

В одном технологическом узле могут находиться несколько основных аппаратов, в этом случае коэффициент мощности  $j$ -го узла совмещенной технологической схемы рассчитывают по формуле

$$M_j^i \sum q_{\text{оп}} / \tau_j, \quad (5.5)$$

где  $q_{\text{оп}}$  — съём с одного аппарата технологического узла в пересчете на готовый продукт (кг с операции);  $\tau_j$  — продолжительность операции в одном аппарате.

Для емкостных аппаратов съём с одного аппарата определяется по формуле

$$q_{\text{оп}} = V_{\text{ап}} \varphi / V_T, \quad (5.6)$$

где  $V_{\text{ап}}$  — объем аппарата по ГОСТ;  $\varphi$  — коэффициент заполнения;  $V_T$  — объем реакционной массы на данной стадии, соответствующей получению 1 т готового продукта.

При проектировании совмещенной схемы может оказаться, что для получения размещаемых на ней продуктов в соответствии с данными регламентов используют растворы кислот, щелочей, солей и других распространенных реагентов различных концентраций. Так, анализ регламентов 48 органических красителей показал, что наиболее часто используют водные растворы нитрита натрия, карбоната натрия, гидроксида натрия, хлороводородной кислоты, ацетата натрия. Но в то же время раствор гидроксида натрия применялся восьми концентраций, сода — шести, нитрит натрия — одиннадцати концентраций. Естественно, что такой разноразной неудобен, и до начала проектирования должна быть по возможности проведена унификация сырья и реагентов, заключающаяся в установлении типовых концентраций растворов и использовании минимального числа наименований сырья. Это приводит к сокращению числа единиц оборудования, коммуникаций в схеме и трудовых затрат.

К увеличению возможностей (вероятности) совмещения химико-технологических процессов (что важно при создании эффективных совмещенных схем) приводят использование в определенной степени унифицированного оборудования (т. е. оборудования, способного работать в достаточно широком диапазоне условий) и замена жесткой связи между технологическими узлами на мобильную связь, организуемую в зависимости от технологической необходимости. Так,

стальные эмалированные емкостные аппараты с нижним спуском, снабженные рубашками и змеевиками, позволяют работать при различных режимах и интенсивностях теплообмена, в разных средах, дают возможность организовать в зависимости от свойств реакционной массы ее самотек, перекачивание насосом, передавливание сжатым газом. Барабанные гребковые вакуум-сушилки применяют для сушки, а фильтр-прессы — на стадиях фильтрования большого числа органических красителей и промежуточных продуктов.

При организации мобильных связей между узлами для потоков жидкого сырья, подвижных реакционных масс (растворы, эмульсии, разбавленные суспензии), газов применяют коммутационные щиты, распределенные между технологическими узлами, которые расположены на отдельных площадках. К коммутационным щитам подводят входные и выходные трубопроводы узлов, и в зависимости от конкретной технологии осуществляется связь между ними (рис. 5.3). Большое значение для увеличения вариантности совмещенных схем имеет компоновка оборудования.

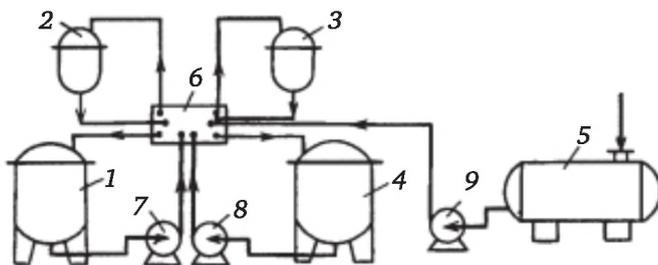


Рис. 5.3. Фрагмент мобильной совмещенной технологической схемы: 1—4 — технологические узлы; 5 — хранилище жидкого реагента (растворителя); 6 — коммутационный щит; 7—9 — насосы

## 5.2. Анализ химико-технологических систем в промышленности тонкого органического синтеза

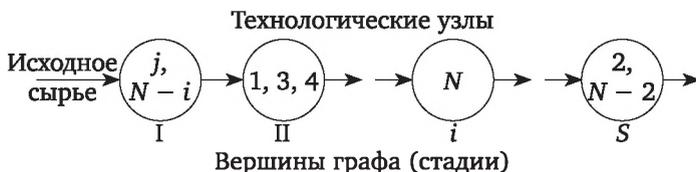
В основе анализа существующей химико-технологической системы лежит задача взаимодействия ХТП и ХТС с целью определения возможности размещения процесса в системе.

Рассмотрим общую задачу. Имеется ХТС, состоящая из  $N$  узлов, в каждом узле находится совокупность технологического оборудования  $R_k$ . В этой системе предполагается разместить несколько ХТП (последовательно), каждый из которых состоит из  $s$  стадий ( $s \leq N$ ). Для проведения одной стадии процесса требуется совокупность оборудования  $R_l$ . Размещение возможно при выполнении следующих условий: 1) стадии ХТП являются непересекающимися, т. е. для реализации двух разных стадий не используется один и тот же техноло-



Размещение процесса в системе с использованием ИЛМ проводится последовательным сравнением каждой строки матрицы ХТП с каждой строкой матрицы ХТС. Если узел имеет все технологические свойства ( $\mu'$ ), необходимые для проведения стадии процесса ( $\mu = 1$ ), то рассматриваемая стадия размещается в данном узле системы.

*Варианты размещения ХТП.* Решение задачи размещения ХТП в ХТС получают в виде ориентированного графа (рис. 5.4), включающего все варианты размещения без учета ограничений, определяемых существованием в ХТС связей между технологическими узлами. Вершины графа соответствуют стадиям ХТП, в вершинах находятся узлы ХТС одинакового технологического назначения (т. е. узлы, в которых данная стадия процесса может проводиться). Граф является ориентированным, так как имеется определенное направление связи между вершинами, обусловленное тем, что переработка сырья в готовую продукцию осуществляется последовательно в соответствии со стадиями ХТП.



**Рис. 5.4. Пример ориентированного графа, включающего варианты размещения ХТП в ХТС (см. описание в тексте)**

Рассмотрим на конкретном примере, как решается задача размещения ХТП в ХТС с использованием ИЛМ. Пусть имеется условная ХТС, состоящая из девяти технологических узлов, в каждом из которых находится по одному аппарату (рис. 5.5). Узлы системы имеют следующие показатели, характеризующие их функционально-конструктивные элементы:

1 — емкостный стальной эмалированный аппарат, снабженный пропеллерной мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения;

2 и 6 — автоматизированные фильтр-прессы, изготовленные из стали;

3 — стальная барабанная вакуум-сушилка, снабженная рамной мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения;

4 и 7 — емкостные стальные эмалированные аппараты, снабженные рамной мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения;

5 — емкостный стальной аппарат, снабженный рамной мешалкой;

8 — емкостный стальной аппарат, снабженный рамной мешалкой и рубашкой для охлаждения и обогрева;

9 — барабанный вакуум-фильтр, изготовленный из стали.

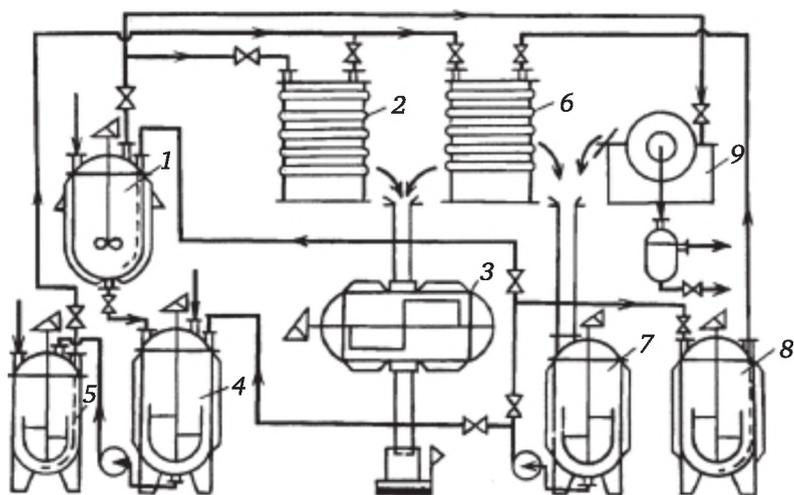
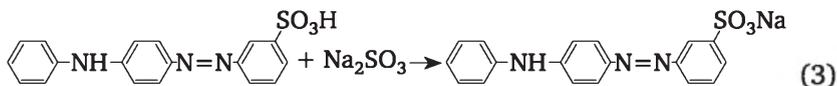
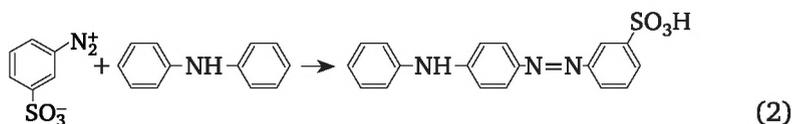
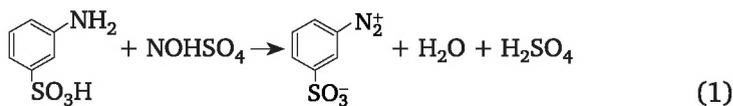


Рис. 5.5. Условная химико-технологическая система:  
1—9 — технологические узлы (описание см. в тексте)

В данной химико-технологической системе предполагается провести процесс получения красителя кислотный желтый метаниловый. При этом необходимо последовательно определить: 1) все варианты размещения ХТП в ХТС; 2) варианты, реализуемые с учетом ограничений системы; 3) оптимальный вариант размещения ХТП в ХТС.

Исходными продуктами для получения красителя кислотный желтый метаниловый являются метаниловая кислота и N,N-дифениламин. Метаниловую кислоту диазотируют нитрозилсерной кислотой, получаемой из нитрита натрия и серной кислоты по реакции (1). При сочетании диазосоединения с дифениламином в кислотной среде получают азокраситель по реакции (2). После этого реакцию массу нейтрализуют содой и выделяют краситель из раствора высаливанием при действии хлорида натрия по реакции (3). Суспензию красителя в виде натриевой соли отфильтровывают, пасту высушивают, краситель измельчают и упаковывают.



Аппараты дня размещения стадий процесса выбирают исходя из условий. Для проведения диазотирования (1) необходимо использовать емкостные реакционные аппараты, имеющие элементы поверхности теплообмена для охлаждения реакционной массы, так как экзотермический процесс диазотирования при периодической организации вследствие неустойчивости диазосоединений протекает при низкой температуре. Реакторы должны быть защищены от коррозии.

Сочетание диазосоединения с дифениламином происходит в кислой среде. Условия процесса (2) близки к диазотированию, поэтому основные аппараты для этой стадии могут быть аналогичны аппаратам для проведения диазотирования метаниловой кислоты. В обоих случаях для интенсификации теплообмена и создания развитой поверхности контакта фаз нужно использовать перемешивание суспензий по всему реакционному объему, что достигается с помощью рамных мешалок. Таким образом, стадии диазотирования и азосочетания могут проводиться в емкостных стальных эмалированных аппаратах, снабженных рамными мешалками и рубашками для отвода тепла. Для данного ХТП совместить эти технологические стадии в одном узле ХТС нельзя, так как при азосочетании диазосоединения с дифениламином суспензия диазосоли постепенно прибавляется к раствору азосоставляющей. Эти стадии являются пересекающимися. В то же время периодическая организация процесса позволяет объединить стадии азосочетания и нейтрализации полученного красителя.

Выделение красителя из раствора высаливанием происходит в нейтральной среде и не сопровождается тепловым эффектом. Поэтому стадию (3) целесообразно проводить в стальном емкостном аппарате (можно использовать и аппарат, изготовленный из другого материала, например стальной эмалированный аппарат, но для упрощения задачи такой вариант не рассматривается), не имеющем теплообменных устройств, снабженном рамной мешалкой для перемешивания получающейся суспензии красителя.

Стадии фильтрации и сушки красителя протекают в отсутствие коррозии и могут быть проведены, соответственно, с использованием фильтр-пресса и барабанной вакуум-сушилки с перемешивающим устройством и рубашкой для обогрева. Это оборудование может быть изготовлено из стали.

Таким образом, ХТП красителя кислотный желтый метаниловый включает следующие технологические стадии: I — диазотирование; II — азосочетание и нейтрализация красителя; III — выделение красителя из раствора; IV — фильтрация; V — сушка красителя.

В данном примере узлы ХТС и стадии ХТП описываются следующими характеристическими признаками: 1 — емкостный аппарат; 2 — фильтр-пресс; 3 — барабанный вакуум-фильтр; 4 — барабанная

вакуум-сушилка; 5 — охлаждение; 6 — обогрев; 7 — пропеллерная мешалка; 8 — рамная мешалка; 9 — сталь; 10 — сталь — эмаль.

Если определены общие характеристические признаки, то можно составить информационно-логические модели (ИЛИМ) ХТС и ХТП (табл. 5.4 и 5.5).

Таблица 5.4

Информационно-логическая модель ХТС

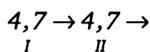
Узлы	Признаки									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	1
2	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0
3	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0
4	1	0	0	0	1	1	0	1	0	1
5	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0
6	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0
7	1	0	0	0	1	1	0	1	0	1
8	1	0	0	0	1	1	0	1	1	0
9	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0

Таблица 5.5

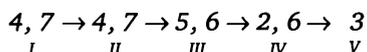
Информационно-логическая модель ХТП

Стадии	Признаки									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	1	0	0	0	1	0	0	1	0	1
II	1	0	0	0	1	0	0	1	0	1
III	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0
IV	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0
V	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0

Размещение ХТП в ХТС производится наложением каждой строки ИЛИМ ХТП (стадии процесса) на каждую строку ИЛИМ ХТС (узел системы). Рассмотрим эту операцию более подробно. Узел 1 ХТС имеет три характеристических признака (1, 5 и 10), необходимые для проведения стадии I ХТП, но признак 8, имеющийся у этой стадии, отсутствует у данного узла, поэтому стадию I нельзя проводить в узле 1. Аналогичная процедура сравнения позволяет установить, что стадия I может быть реализована в узлах 4 и 7 системы. Так как стадия II ХТП (азосочетание и нейтрализация) по характеристическим признакам полностью сходна со стадией I, то первая и вторая вершины ориентированного графа имеют вид



Последовательное наложение третьей строки ИЛИМ ХТП на каждую строку ИЛИМ ХТС позволяет установить, что стадия выделения красителя размещается в узлах 5 и 8, при этом узел 8 имеет характеристические признаки 5 и 6, «лишние» для стадии III. Таким же способом проводится размещение в ХТС и оставшихся стадий ХТП. В результате получается ориентированный граф, включающий все варианты размещения процесса в системе без учета ее ограничений:



Варианты размещения, для реализации которых требуются связи  $4 \rightarrow 4$  и  $7 \rightarrow 7$ , должны быть исключены из дальнейшего анализа, так как в этом случае стадии I и II ХТП будут пересекающимися, а объединение их в одном узле по условиям организации процесса исключается. В итоге остаются следующие 8 вариантов размещения ХТП в ХТС:

	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>
1.	4	$\rightarrow 7$	$\rightarrow 5$	$\rightarrow 2$	$\rightarrow 3$
2.	4	$\rightarrow 7$	$\rightarrow 5$	$\rightarrow 6$	$\rightarrow 3$
3.	7	$\rightarrow 4$	$\rightarrow 5$	$\rightarrow 2$	$\rightarrow 3$
4.	7	$\rightarrow 4$	$\rightarrow 5$	$\rightarrow 6$	$\rightarrow 3$
5.	4	$\rightarrow 7$	$\rightarrow 5$	$\rightarrow 2$	$\rightarrow 3$
6.	4	$\rightarrow 7$	$\rightarrow 8$	$\rightarrow 6$	$\rightarrow 3$
7.	7	$\rightarrow 4$	$\rightarrow 8$	$\rightarrow 2$	$\rightarrow 3$
8.	7	$\rightarrow 4$	$\rightarrow 8$	$\rightarrow 6$	$\rightarrow 3$

Для реализации всех указанных вариантов в химико-технологической системе должны существовать все связи, обозначенные стрелками. Однако имеющаяся система оборудования, в которой проводится размещение процесса, уже обладает определенными связями между технологическими узлами. Чтобы сопоставить связи, необходимые для реализации всех вариантов размещения ХТП в ХТС, и связи, имеющиеся в системе, используют матрицу смежности ориентированного графа и матрицу ограничений системы.

### 5.2.2. Реализуемые варианты размещения ХТП в ХТС

Для выбора реализуемого варианта размещения ХТП в ХТС составляют матрицы смежности ориентированного графа и ограничений ХТС.

Матрица смежности ориентированного графа показывает все связи между узлами ХТС, которые требуются для реализации всех вариантов размещения ХТП в ХТС, полученных при взаимодействии их ИЛМ.

Матрица ограничений химико-технологической системы показывает связи, существующие в действительности между узлами ХТС.

Обе матрицы квадратные, число строк и столбцов в них равно числу узлов в ХТС. Например,  $i$ -я строка матрицы ограничений показывает связи  $i$ -го узла в ХТС со всеми оставшимися узлами. При наличии связи  $i$ -го узла с  $k$ -м узлом элемент матрицы  $x_{ik} = 1$ , при отсутствии такой связи  $x_{ik} = 0$ . Связь между  $i$ -м и  $k$ -м узлом существует, если имеется возможность передачи реакционной массы (по трубопроводам или другими способами) из  $i$ -го узла в  $k$ -ый узел, соответствующей обратной связи может не существовать ( $x_{ki} = 0$ ). Диагональные элементы матриц показывают связь узла с самим собой. Они, например, равны 1, если перемешивание реакционной массы в аппарате осуществляется насосом.

В соответствии с организацией ХТС (см. рис. 5.5) и связями между узлами в ориентированном графе составим матрицу ограничений системы (табл. 5.6) и матрицу смежности графа (табл. 5.7).

Таблица 5.6

Матрица ограничений химико-технологической системы

Узлы	Узлы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	1	0	1	0	0	0	0	1
2	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	1	0	0	0	0
5	0	1	0	0	0	1	0	0	0
6	0	0	1	0	0	0	1	0	0
7	1	0	0	1	0	0	0	1	0
8	0	0	0	0	0	1	0	0	1
9	0	0	0	0	0	0	1	0	0

Таблица 5.7

Матрица смежности ориентированного графа

Узлы	Узлы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	1	0	0	0	0	0	0

Узлы	Узлы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	1	0	1	1	0
5	0	1	0	0	0	1	0	0	0
6	0	0	1	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	1	1	0	0	1	0
8	0	1	0	0	0	1	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0

В матрице смежности графа имеются строки (в данном примере — строки 1 и 9), которым соответствуют технологические узлы, входящие в ХТС, но не используемые для размещения стадий ХТП. Это делается для удобства сравнения матрицы смежности и матрицы ограничений, в частности, при обработке на ЭВМ.

Варианты, которые реализуются с учетом ограничений ХТС, определяются наложением матрицы смежности графа на матрицу ограничений ХТС. При этой операции сопоставляются соответствующие строки матриц (1 и 1, 2 и 2 и т. д.). Сравниваются элементы матрицы смежности ( $x_{ij} = 1$ ) с элементами матрицы ограничений ( $x'_{ij}$ ). Если  $x'_{ij} = 1$ , то связь, необходимая для проведения процесса, имеется в ХТС. Если  $x'_{ij} = 0$ , то необходимая связь отсутствует, и вариант размещения ХТП, включающий эту связь, не может быть реализован в данной ХТС.

Результаты сравнения приведены в табл. 5.6 и 5.7. На матрице ограничений ХТС кружками обозначены связи, которые требуются для размещения ХТП и имеются в ХТС. На матрице смежности ориентированного графа зачеркнуты технологические связи, необходимые для реализации ХТП, но отсутствующие в данной ХТС.

В итоге варианты размещения ХТП в ХТС, для которых требуются связи  $4 \rightarrow 7$ ;  $4 \rightarrow 8$ ;  $7 \rightarrow 5$  и  $8 \rightarrow 2$ , не могут быть реализованы в ХТС, что связано с существованием жестких связей между узлами. Из восьми вариантов размещения ХТП в ХТС, полученных на первом этапе решения задачи, для выбора в дальнейшем оптимального варианта остаются только два:

$$7 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \text{ и } 7 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 3.$$

К увеличению числа вариантов реализации ХТП в существующей ХТС приводят использование унифицированного оборудования и замена жесткой связи между узлами мобильной связью.

*Выбор оптимального варианта размещения.* При наличии нескольких вариантов размещения ХТП в ХТС выбор оптимального

варианта, характеризующегося максимальным коэффициентом использования оборудования, проводится на основе показателей мощности узлов ХТС по готовому продукту. Если они определены, тогда оптимальным вариантом будет такой, при котором разность между максимальным и минимальным коэффициентом мощности узлов, занятых для размещения процесса, будет наименьшей:  $M_{\max} - M_{\min} = \min$ .

Для иллюстрации вышеизложенного рассмотрим пример. Пусть при размещении ХТП в ХТС получен ориентированный граф, включающий все варианты с учетом ограничений системы; рассчитаны коэффициенты мощности технологических узлов, используемых для размещения. Необходимо определить оптимальный вариант.

Процесс включает четыре стадии I—IV, каждая из которых размещается в трех технологических узлах с разными коэффициентами мощности (кг/ч):

I	II	III	IV
1. 100	4. 120	7. 110	10. 150
2. 120	5. 150	8. 100	11. 130
3. 130	6. 140	9. 150	12. 90

В данном случае лучшим вариантом реализации ХТП будет следующий:  $2 \rightarrow 4 \rightarrow 7 \rightarrow 11$ .

Для него  $M_{\max} = 130$  кг/ч,  $M_{\min} = 110$  кг/ч;  $M_{\max} - M_{\min} = 20$  кг/ч, что меньше, чем подобная разность для любого другого варианта.

После определения оптимального варианта размещения ХТП в ХТС при заданном объеме выпуска конечного продукта ( $P_i$ ) находится время, необходимое для его наработки:  $T_i = P_i/M_{\min}$ .

## Глава 6

# АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ТИПОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 6.1. Теплообмен в емкостных реакционных аппаратах

В промышленности тонкого органического синтеза для проведения стадий, связанных с химическими превращениями, получили широкое распространение вертикальные емкостные аппараты, снабженные перемешивающими устройствами (мешалками) и элементами поверхности теплообмена. Стандартные аппараты объемом до 52 м<sup>3</sup>, рассчитанные на работу под давлением 0,6 МПа, имеют эллиптические днища. Аппараты больших объемов (до 100 м<sup>3</sup>), аппараты для проведения химических процессов, когда необходимо перемешивание специальными гребковыми мешалками, а также аппараты, выполненные из титана, имеют плоские днища. Реакторы с плоским днищем рассчитаны на работу «под налив» без избыточного давления.

Как следует из теплового баланса, для проведения процесса в регламентных температурных условиях необходимо организовать подвод или отвод тепла, что достигается использованием теплоносителей или хладагентов.

**Теплоносители.** Применяемые в химической промышленности теплоносители должны отвечать следующим требованиям: достижение высоких температур при собственных низких давлениях; большая термическая устойчивость, определяющая рабочий диапазон температур; отсутствие корродирующего воздействия на материал оборудования; высокий коэффициент теплоотдачи к стенке поверхности теплообмена; высокий коэффициент полезного действия; большая удельная теплота испарения; отсутствие токсичных свойств, взрыво- и пожаробезопасность при эксплуатации; доступность и низкая стоимость теплоносителя.

*Водяной пар.* Это один из наиболее эффективных теплоносителей для нагревания реакционных масс до 160—165 °С. При избыточном давлении 0,81 МПа температура насыщенного пара 175 °С, теплота конденсации 2040 кДж/кг; при давлении 2,0 МПа температура на-

сыщенного пара около 200 °С. Коэффициент теплоотдачи от пара к стенке при конденсации колеблется от 3500 до 11 500 Вт/(м<sup>2</sup> · К) в зависимости от скорости движения пара, его давления и средней разности температур между паром и стенкой.

Из турбин ТЭЦ, как правило, отбирают пар давлением 0,3—0,55 МПа. Пар более высокого давления (до 4,0 МПа) отбирают непосредственно из паровых котлов. В реакционных аппаратах пар высокого давления подают в погружные или приварные змеевики, в рубашки со «вмятинами».

В некоторых случаях (например, в вакуум-вальцовых сушилках для изопропил- и изобутилксантогенатов калия) применяют пар давлением примерно 0,05 МПа, конденсирующийся при 80 °С, что позволяет вести процесс с высокой эффективностью в мягких температурных условиях. Коэффициент теплоотдачи от «вакуумного» пара к стенке составляет 2300—7000 Вт/(м<sup>2</sup> · К).

При использовании насыщенного водяного пара в качестве теплоносителя достигаются легкость и точность регулирования температуры в реакторе выбором необходимых параметров и расхода пара. Высокое значение удельной теплоты конденсации, коэффициента теплоотдачи при конденсации обеспечивает компактность теплообменных устройств. Элементы поверхности теплообмена, в которых используют насыщенный водяной пар, должны быть рассчитаны на избыточное давление, что, в свою очередь, определяет их конструктивное оформление.

В технологии органического синтеза давление применяемого пара ограничено примерно 4,0 МПа и, следовательно, достигаемая при этом температура обогреваемой массы не превышает 220—230 °С. Достижение более высоких температур обеспечивается применением топочных газов, высококипящих органических теплоносителей (ВОТ), нитрит-нитратной смеси (для контактно-каталитических процессов) и электрообогрева.

*Топочные газы.* Их получают сжиганием природного газа, генераторного газа или мазута в токе воздуха в специальных печах, в которых установлены и реакционные аппараты. Температура топочных газов 500—800 °С, температура реакционных смесей в аппаратах — 300—350 °С. При таком большом перепаде температур через стенку возможны местные перегревы и пригорания реакционной массы к стенке аппарата. Чтобы избежать этих нежелательных процессов, аппаратуру часто не устанавливают непосредственно в печи, а помещают в специальный кожух, свободный же объем заполняют свинцово-сурьмяным расплавом.

Большой перепад температур, низкое значение коэффициента теплоотдачи, которое для топочных газов не превышает 25 Вт/(м<sup>2</sup> · К), затрудняют точное регулирование температуры в аппаратах. К недостаткам использования этого теплоносителя относятся также низ-

кий коэффициент полезного действия (0,2—0,3) и необходимость создания специальных печей для получения топочных газов.

*Высоко кипящие органические теплоносители.* В качестве ВОТ применяют органические жидкости, не разлагающиеся при высоких температурах и не образующие смолистых пленок на поверхности теплообмена. В промышленности органического синтеза часто используют эвтектическую смесь бифенила (26 масс. %) и дифенилового эфира (73,5 масс. %), называемую дифенильной смесью (ДФС). Температура ее застывания 12,3 °С; смесь термически устойчива до 380 °С. При температуре 300 °С давление насыщенного пара ДФС равно 0,25 МПа, теплота парообразования 264 кДж/кг; при 350 °С эти показатели составляют соответственно 0,55 МПа и 247 кДж/кг. Для пленки пара ВОТ коэффициент теплоотдачи равен 1750 Вт/(м<sup>2</sup> · К).

В табл. 6.1 приведены экспериментальные данные эффективности обогрева топочными газами и конденсирующимся паром ВОТ. На рис. 6.1. показана схема обогрева парами ДФС. Применение ВОТ вместо топочных газов, водяного пара высокого давления и электронагрева имеет технико-экономические преимущества.

Таблица 6.1

**Сравнительные показатели обогрева топочными газами и паром ВОТ**

Показатели процесса	Способ обогрева	
	топочными газами	паром ВОТ
Максимальная температура реакционной массы, °С	280	280
Температура теплоносителя, °С:		
на входе	500	310
на выходе	400	300
Полезная разность температур между теплоносителем и реакционной массой	185	43
Коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к стенке, Вт/(м <sup>2</sup> · К)	21,0	1420
Коэффициент теплопередачи, Вт/(м <sup>2</sup> · К)	10,0	106,5
Тепловая нагрузка поверхности теплопередачи, Вт/м <sup>2</sup>	1910	4640
Продолжительность нагрева, ч	8,2	4,4

*Электроэнергия.* Как видно из табл. 6.2, это дорогой вид энергии. Поэтому электронагревательные печи омического или индукционного нагрева применяют в промышленности тонкого органического синтеза в тех случаях, когда требуется строго выдерживать температурный режим при высоких температурах.

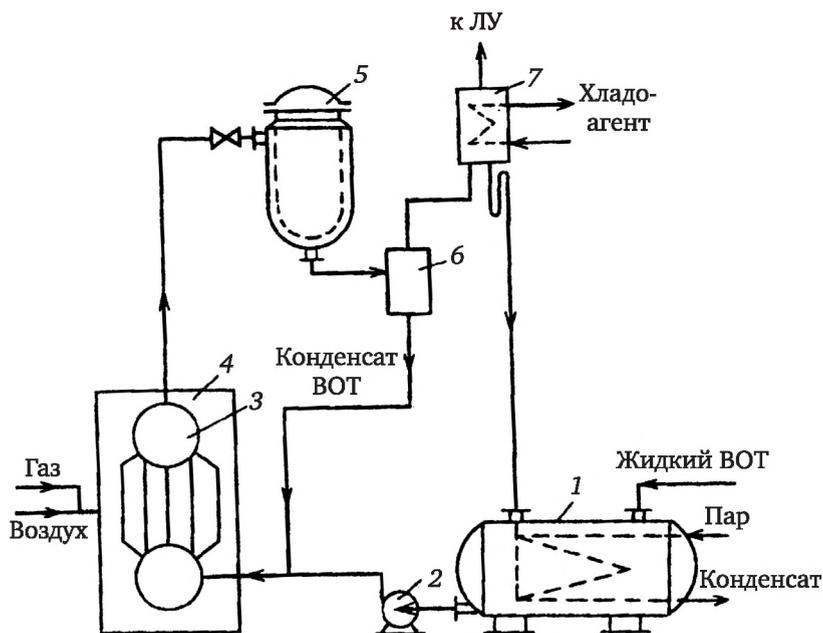


Рис. 6.1. Схема обогрева технологического оборудования парами ВОТ:

- 1 — обогреваемое хранилище; 2 — подпитывающий насос;  
 3 — генератор пара ВОТ; 4 — печь для обогрева; 5 — емкостный аппарат (теплопользователь); 6 — фазоразделитель; 7 — холодильник;  
 ЛУ — локальная установка

Таблица 6.2

**Технико-экономические показатели использования различных теплоносителей**

Источник обогрева	Стоимость 1 ед., усл. ед.	Количество тепла на 1 ед., тыс. ккал	Себестоимость 1 тыс. ккал, усл. ед.
Водяной пар давлением 4,0 МПа	325 за 1 т	500	0,65
Электроэнергия	1 за 1 кВт · ч	0,73	1,37
Пар ДФС, полученный при сжигании:			
1 кг мазута	2	6	0,33
1 м <sup>3</sup> генераторного газа	0,4	0,78	0,52
1 м <sup>3</sup> природного газа	1	3,9	0,25

Использование ВОТ требует создания специальных котельных для нагревания и испарения теплоносителей. При размещении таких котельных следует учитывать, что температура ВОТ значительно выше температуры водяного пара при давлении 0,3—0,9 МПа,

а энтальпия (980—1090 кДж/кг) примерно в 2 раза меньше, поэтому потери тепла в окружающую среду значительно больше при обогреве парами ВОТ. Это обуславливает необходимость приближения котельных ВОТ к потребителям и создания локальных установок для отдельных производств. В отличие от водяного пара пары ВОТ могут проникать через прокладки, сальники и даже через сварные швы. Поэтому при проектировании такого способа теплообмена следует предусматривать минимальное число фланцевых соединений на трубопроводах. На трубах для паров ДФС применяют прокладки толщиной 0,5—1,5 мм из стали, алюминия, меди и паронита специальных марок, устанавливают аммиачные вентили. Для жидкой холодной ДФС применяют стальные бесшовные трубы.

В качестве жидких ВОТ наряду с ДФС применяют дитоллиметан, представляющий собой смесь *o*- и *n*-изомеров в соотношении 7:3, с температурой кипения 289 °С; термостабильное масло НТ марки С, получаемое на основе арилсиликатов (темп. кип. масла 380 °С); тетраарилсиликаты (ТАС) марки ТАС-160 в интервале температур от –18 до 325 °С, марки ТАС-180 — от 10 до 325 °С.

В качестве теплоносителя и хладагента при температурах 300—450 °С широко используют нитрит-нитратную смесь — эквимольную смесь нитрита калия и нитрата натрия. Температура плавления смеси 142—144 °С; при рабочих температурах расплав очень подвижен и при интенсивной циркуляции имеет высокий коэффициент теплоотдачи — 500—800 Вт/(м<sup>2</sup> · К). В условиях эксплуатации нитрит-нитратная смесь должна быть защищена от действия влаги, диоксида углерода, кислорода, что обеспечивается созданием над ней «подушки» из азота.

**Хладагенты.** В качестве хладагентов в промышленности тонкого органического синтеза применяют воду, холодильные рассолы, лед, ВОТ.

Пресная вода рек, озер, специальных запруд до подачи в теплообменную аппаратуру подлежит отстаиванию и фильтрованию от взвешенных в ней ила, песка, механических примесей. Начальная температура пресной воды в зависимости от климатических и погодных условий, характера водоемов колеблется в пределах 4—30 °С. Выходящая из теплообменников вода обычно не сбрасывается в водоем, а поступает в водооборотный цикл. Она охлаждается воздухом в градирнях, отстаивается в бассейнах и возвращается в производство. Температура воды из градирен примерно на 5 °С выше, чем из водоема. Потери воды в водооборотных циклах составляют около 5 %.

Температура воды, охлажденной в парозежекторных или аммиачных холодильных установках, должна быть не ниже 5 °С.

Кипящая вода, применяемая для отвода тепла при высоких температурах, поступает под давлением в котлы-утилизаторы. Давле-

ние в котле зависит от допустимой разности температур теплоносителя и реакционной массы. Если эта разность не лимитирована, давление в котле принимают таким, чтобы образующийся пар мог быть направлен в цеховые сети (избыточное давление 0,3 или 0,9 МПа). Котлы-утилизаторы могут быть встроенными в реакционный аппарат или выносными. Коэффициент теплоотдачи от стенки к кипящей воде в них составляет 2000—5800 Вт/(м<sup>2</sup> · К) в зависимости от диаметра труб, в которых происходит парообразование. Для питания котлов-утилизаторов применяют паровой конденсат, что позволяет избежать отложения солей на теплообменных поверхностях.

Охлаждение реакционных масс до температур 5—10 °С и ниже достигается применением предварительно охлажденных (в холодильных аммиачных или фреоновых установках) холодильных рассолов или органических теплоносителей. Холодильные рассолы — это растворы хлоридов натрия или кальция в воде.

В качестве хладагента, загружаемого непосредственно в реакционную массу при проведении процессов в водной среде, применяют лед. В настоящее время выпускают льдогенераторы, в которых получают чешуированный лед при –9 °С. Такой лед можно подавать пневмотранспортом в бункер, установленный над реактором и снабженный надежной теплоизоляцией.

В качестве хладагентов для высокотемпературных экзотермических процессов применяют кипящие ВОТ. Одна из схем охлаждения контактного трубчатого аппарата кипящей ДФС с рекуперацией тепла и автоматическим регулированием температуры в реакторе показана на рис. 6.2.

Температуру в контактном аппарате 1 можно изменять при помощи заслонки дроссельного вентиля 3, регулирующего сопротивление паров ДФС в трубопроводе, по которому пары теплоносителя поступают в котел-утилизатор 2. При повороте заслонки меняется давление паров в межтрубном пространстве аппарата 1. При этом уровень конденсата ДФС в межтрубном пространстве котла-утилизатора 2 изменится соответственно на высоту  $h_{ж}$ , что, в свою очередь, приводит к изменению поверхности трубок, соприкасающихся с конденсирующимся паром ВОТ, на величину  $F_{ж}$ . Тепловое равновесие системы в новых условиях может быть сохранено только в результате значительного изменения разности температур между ДФС и водой, кипящей в трубках котла-утилизатора, т. е. изменения температуры, а следовательно, и давления ДФС. При этом в аппарате 1 изменится разность температур между кипящей ДФС и контактными газами, движущимися в трубках, что приведет к изменению их температуры. В результате в системе, включающей аппарат 1 и котел-утилизатор 2, устанавливается новое равновесие, соответствующее заданной температуре в трубках контактного аппарата.

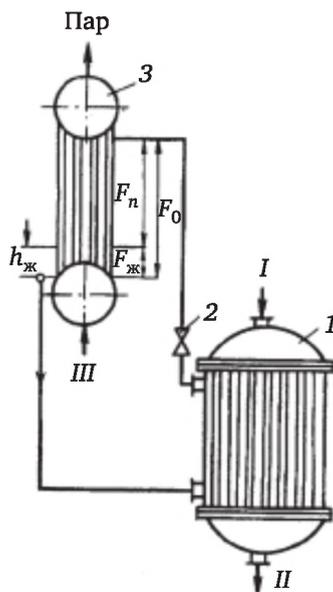


Рис. 6.2. Схема охлаждения контактного аппарата кипящей ДФС:

1 — контактный аппарат; 2 — паровой котел-утилизатор; 3 — дроссельный вентиль; I — парогазовая смесь исходных веществ; II — парогазовая смесь продуктов; III — конденсат водяного пара

**Конструкция элементов поверхности теплообмена.** Выбор конструкции элементов поверхности теплообмена зависит от необходимой интенсивности теплообмена, типа теплоносителя или хладагента, а при установке элементов непосредственно в реакционной массе — от консистенции, вязкости реакционной массы и конструкции перемешивающих устройств.

Стандартные емкостные стальные и чугунные аппараты, а также эмалированные аппараты обычно снабжают рубашками, изготовленными из стали. К стальным аппаратам рубашки приваривают, для чугунных аппаратов используют фланцевое крепление с рубашкой.

По условиям механической прочности давление насыщенного водяного пара, подаваемого в рубашку стального аппарата, не должно превышать 1,1 МПа, в рубашку чугунного аппарата — 0,6 МПа, что, естественно, определяет максимально достигаемую температуру внутри аппарата. Если для обогрева стальных реакторов требуется насыщенный водяной пар давлением выше 1,1 МПа, то аппарат должен иметь рубашку со «вмятинами» или приварные змеевики. Рубашки со «вмятинами» (рис. 6.3) выполняют из стального листа, в котором вырезаны отверстия определенного диаметра. Материал по периметру каждого отверстия отгибается и приваривается к стенке стального реактора. Рубашка со «вмятинами» выполняется двухсекционной: для обечайки и для днища реактора.

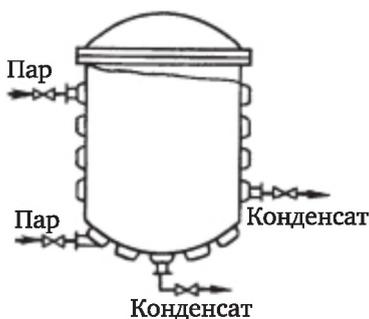


Рис. 6.3. Аппарат, снабженный для обогрева рубашкой со «вмятинами»

В качестве элементов поверхности теплообмена, устанавливаемых непосредственно в реакционной массе (внутри емкостного реактора), применяют змеевики и специальные гильзы (последние — только при использовании жидких хладагентов) в коррозионно-стойком исполнении (рис. 6.4). Используют змеевики из легированных сталей, титана, стальные освинцованные, а в эмалированных аппаратах — эмалированные. Гильзы для охлаждения обычно применяют в средах, вызывающих сильную кислотную коррозию: их выполняют из графитсодержащих материалов.

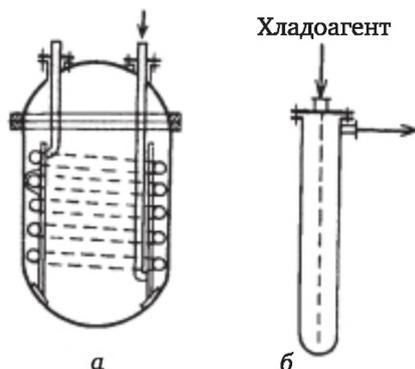
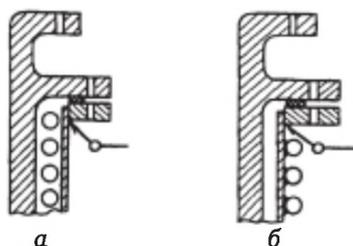


Рис. 6.4. Элементы поверхности теплообмена, устанавливаемые внутри аппарата: а — змеевик; б — гильза

В чугунных реакторах с рубашками применение водяного насыщенного пара давлением до 0,6 МПа позволяет получить температуру около 150 °С. Для процессов, проводимых в чугунных аппаратах при более высоких температурах и обогреве водяным паром, необходимы теплообменные устройства специальных конструкций, представленные на рис. 6.5. В первом случае (рис. 6.5, а) в рубашку помещают змеевик, а свободный объем заполняют свинцово-сурьмяным расплавом или термостабильным маслом. Пар высокого давления подают в змеевик, от которого тепло передается расплаву или

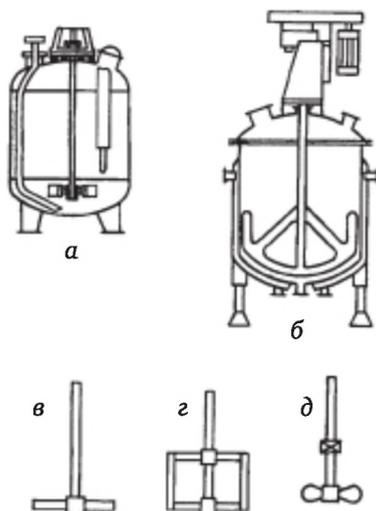
маслу и далее через стенку реактора — реакционной массе. Во втором случае (рис.6.5, б) змеевик приваривают к рубашке, имеющей собственный минимальный объем, заполненный термостабильным маслом или расплавом.



**Рис. 6.5. Конструкция теплообменных устройств чугунных емкостных аппаратов при обогреве водяным паром давлением более 0,6—0,8 МПа:**  
а — со змеевиком, помещенным в рубашку аппарата;  
б — с приварным змеевиком

## 6.2. Перемешивание в емкостных аппаратах

Для интенсификации процессов массо- и теплообмена практически все емкостные аппараты снабжают перемешивающими устройствами — мешалками (рис. 6.6). Выбор конструкции мешалки зависит от необходимой интенсивности перемешивания и консистенции (вязкости) реакционной массы.



**Рис. 6.6. Конструкции перемешивающих устройств емкостных аппаратов:**  
а — реактор с турбинной мешалкой; б — реактор с якорной мешалкой;  
в — лопастная мешалка; г — рамная мешалка; д — пропеллерная мешалка  
(на валу 2 пропеллера)

В случае гетерофазных систем (жидкость — жидкость, жидкость — твердое вещество и т. д.) перемешивание позволяет получить развитую поверхность контакта фаз, что способствует переходу процесса из диффузионной области в кинетическую и увеличению скорости процесса. С ростом интенсивности перемешивания (числа оборотов мешалки) увеличиваются значения критериев Рейнольдса и Нуссельта и, следовательно, значение коэффициента теплоотдачи от стенки к реакционной массе или наоборот. Это позволяет устранить местные перегревы и пригорание реакционной массы к стенкам аппарата.

*Пропеллерные мешалки.* Для интенсивного перемешивания подвижных реакционных масс, позволяющего получить в емкостных аппаратах режим, близкий к идеальному смешению, используют пропеллерные и турбинные мешалки. Пропеллер сообщает жидкости вращательное и поступательное движение. При наличии диффузора в реакторе происходит всасывание, смешение и вытеснение реагентов. Диффузорами могут служить погруженный в аппарат змеевик, стакан или теплообменная трубчатка для охлаждения.

Диаметр пропеллерной мешалки  $d$  принимают равным  $1/3—1/4$  диаметра реактора. Высота жидкости над пропеллером обычно составляет  $3,5d$ , а расстояние от дна реактора до пропеллера равно  $d$ . Частота вращения пропеллера должна быть не менее  $150 \text{ мин.}^{-1}$ . Рекомендуемая частота вращения пропеллерной мешалки —  $400—500 \text{ мин.}^{-1}$ .

Теплоотдача при перемешивании жидкостей в емкостных аппаратах пропеллерными мешалками описывается следующими критериальными уравнениями:

$$\text{Nu} = C \text{Re}^m \text{Pr}^{0,33} (\mu/\mu_{\text{ст}})^{0,14}; \quad (6.1)$$

$$\text{Nu} = \alpha D / \lambda; \quad (6.2)$$

$$\text{Re} = \rho n d^2 / \mu; \quad (6.3)$$

$$\text{Pr} = C_p \mu / \lambda, \quad (6.3)$$

где  $\mu$  и  $\mu_{\text{ст}}$  — вязкость жидкости и жидкости у стенки;  $D$  — диаметр сосуда, м;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  $\lambda$  — теплопроводность жидкости, Вт/(м · К);  $d$  — диаметр лопастей мешалки, м;  $\rho$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $n$  — число оборотов мешалки, с<sup>-1</sup>;  $C_p$  — теплоемкость жидкости, Дж/(кг · К); для аппаратов с рубашками  $C = 0,36$ ,  $m = 0,67$ ; для аппаратов со змеевиками  $C = 0,87$ ,  $m = 0,62$ .

Для несмешивающихся жидкостей в критериальных уравнениях используют свойства жидкости, смачивающей стенку.

В высоких аппаратах на одном валу устанавливают два, а иногда и три пропеллера. При установке второго пропеллера потребля-

емая мешалкой мощность увеличивается в 1,5 раза. Потребляемая мешалкой мощность зависит также от конструкции реактора. Так, при установке в аппарате змеевиков расход мощности на перемешивание пропеллерными мешалками возрастает в 2 раза.

Пропеллеры применяют для перемешивания взаимно растворимых жидкостей, тонких суспензий, содержащих до 10 % взвешенных частиц, и эмульсий (в аппаратах небольших объемов).

*Турбинные мешалки* всасывают жидкость в центре и отбрасывают ее к стенкам реактора. Скорость вращения турбинной мешалки не менее 500—700 мин.<sup>-1</sup>. Их применяют для создания устойчивых эмульсий и перемешивания суспензий, содержащих свыше 10 % твердых частиц. Установка на одном валу второй турбинной мешалки приводит к увеличению потребляемой мощности в 1,7 раза.

При одном и том же числе оборотов в чистой воде турбинная мешалка потребляет в 6 раз больше энергии, чем пропеллерная.

При снижении скорости вращения пропеллерной мешалки до 100—150 об/мин она превращается в простую лопастную мешалку с пониженной эффективностью из-за малой поверхности лопастей и небольшого диаметра.

*Лопастные и рамные мешалки* обеспечивают частоту вращения реакционной массы от 20 до 70 мин.<sup>-1</sup>. Их применяют для перемешивания взаиморастворимых жидкостей, грубого эмульгирования, суспендирования твердых частиц, взмучивания легких осадков, медленного растворения кристаллических и аморфных веществ, для перемешивания при кристаллизации, выравнивания температуры в реакционной массе.

*Якорные мешалки* имеют частоту вращения от 20 до 60 мин.<sup>-1</sup>. Их применяют для перемешивания вязких и тяжелых жидкостей, интенсификации теплообмена, предотвращения выпадения осадков на стенках и днище аппаратов, для суспендирования в вязких средах.

### **6.3. Процессы сульфирования ароматических соединений**

В основе процесса сульфирования лежит реакция между органическим соединением и сульфорирующим агентом, в качестве которого, в зависимости от природы исходного соединения и строения конечного продукта, используют серную кислоту, олеум, хлорсульфоновую кислоту, триоксид серы, а также вещества, содержащие связанный триоксид серы и способные выделять его в ходе процесса (например, пиридинсульфотриоксид).

При сульфировании в ароматическое ядро чаще всего вводят одну (первое сульфирование) или две (второе сульфирование) сульфогруппы; в ряду нафталина получают и трисульфокислоты. Присутствие в молекуле сульфогруппы дезактивирует аромати-

ческое ядро при электрофильном замещении, поэтому константы скоростей первого и второго сульфирования различаются примерно на 3 порядка.

### 6.3.1. Условия сульфирования и выбор основного оборудования

В зависимости от природы исходного соединения и числа вводимых сульфогрупп сульфирование проводят при температурах от  $-20$  до  $200$  °С. Температура не только влияет на скорость процесса, но и определяет место вступления сульфогруппы в ароматическое кольцо. Например, фенол сульфируют в *o*-положение на холоду, а в *p*-положение — при температуре около  $100$  °С. Основным продуктом сульфирования нафталина моногидратом при  $35$ — $60$  °С является нафталин-1-сульфокислота, при  $160$  °С — ее 2-изомер. Превышение температуры по сравнению с устанавливаемой регламентом производства может приводить к вступлению в реакцию нескольких сульфогрупп (полисульфированию), образованию сульфонов; при температурах выше  $200$  °С возможно окисление органического соединения.

Температура процесса в совокупности с тепловым эффектом определяют необходимую интенсивность теплообмена, выбор теплоносителя (хладагента) и конструкцию элементов поверхности теплообмена сульфураторов. Тепловой эффект процесса складывается из теплового эффекта реакции и тепла физико-химических превращений, которое определяется изменением концентрации сульфорирующего агента. В целом сульфирование происходит с выделением тепла. Поэтому в процессах, идущих при низких температурах (от  $-20$  до  $40$  °С), необходимо отводить тепло. Сульфирование при температурах выше  $100$  °С требует подвода тепла; в качестве теплоносителя применяют насыщенный водяной пар.

Для процесса сульфирования большинства ароматических соединений вследствие невысокой скорости реакции требуется выдержка (при периодических процессах) или время пребывания в зоне реакции порядка нескольких часов (при непрерывных процессах), что обеспечивается применением емкостных аппаратов.

Выбор материала сульфураторов зависит от сульфорирующего агента. При использовании серной кислоты в результате реакции выделяется вода, что обуславливает разбавление серной кислоты, которая при концентрации  $70$ — $80$  % (особенно при высоких температурах) вызывает сильную коррозию углеродистой стали. Чугун в этих условиях более стоек, поэтому чаще всего применяют чугунные литые сульфураторы. При сульфировании олеумом отработанный сульфорирующий агент представляет собой либо серную кислоту концентрацией более  $90$ — $95$  %, либо разбавленный олеум, которые не вызывают коррозии стали, что позволяет применять стальные сварные сульфураторы. При сульфировании хлорсульфоновой кислотой в результате реакции выделяется хлористый водород, кото-

рый в присутствии воды (содержащейся обычно в исходном органическом сырье) вызывает сильную кислотную коррозию сплавов на основе железа. В качестве сульфураторов в этом случае применяют эмалированные стальные и чугунные аппараты.

В зависимости от агрегатного состояния исходных веществ возможны следующие варианты процессов сульфирования:

а) жидкость — жидкость (сульфирование жидких ароматических соединений, нерастворимых в жидком сульфирователе). Плотность серной кислоты и олеума выше, чем исходных органических соединений, поэтому требуется интенсивное перемешивание, что достигается использованием в емкостных сульфураторах пропеллерных мешалок, хорошо перемешивающих достаточно подвижную в этих случаях реакционную массу;

б) твердое сырье — жидкий сульфирователь; в этом случае сульфомасса отличается значительной вязкостью, что обуславливает применение якорных мешалок, вращающихся с частотой 30—60 об/мин вблизи стенок и днища аппарата и исключающих установку змеевиков внутри сульфуратора;

в) пар — жидкость; такая система реализуется при сульфировании ароматических соединений (бензол, толуол) в парах серной кислоты; при этом используют избыток исходного ароматического соединения по отношению к сульфирователю, вода отгоняется в виде азеотропа с бензолом или толуолом, что обеспечивает наиболее полное использование серной кислоты; реакционная масса при температуре процесса (150 °С) подвижна, и перемешивание осуществляется за счет барботирования паров органического соединения;

г) газ — жидкость; такая система имеет место, когда для сульфирования жидкого, органического соединения применяют триоксид серы; при его относительно небольшом расходе перемешивание осуществляется пропеллерной мешалкой.

На практике сульфирование олеумом или серной кислотой часто идет в гетерогенной системе, и реакция протекает в фазе сульфирователя. Поэтому на скорость сульфирования влияют растворимость ароматического углеводорода в серной кислоте или олеуме, скорость диффузии и поверхность контакта фаз. Последний фактор, определяющий скорость процесса, наиболее значим при сульфировании твердых исходных соединений.

При использовании чугунных сульфураторов и температуре в аппарате до 160 °С обогрев осуществляется подачей в рубашку пара давлением до 0,6—0,7 МПа. Проведение процесса при температуре выше 160 °С требует применение пара более высокого давления, что по условиям механической прочности чугуна недопустимо. В этом случае водяной пар подают в змеевик, который находится внутри рубашки аппарата, заполненной маслом, или приварен к ней снаружи (см. рис. 6.5).

### 6.3.2. Аппаратурное оформление непрерывных процессов сульфирования

В настоящее время особое внимание уделяется разработке и реализации непрерывных процессов сульфирования. При непрерывном сульфировании нафталина серной кислотой на оформление технологического узла влияет температура процесса. Она обуславливает необходимость загрузки твердого нафталина (температура плавления  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при получении нафталин-1-сульфо кислоты (в производстве *перу*-кислоты) и жидкого нафталина при его сульфировании в положении 2.

Исходным сырьем является очищенный кристаллический нафталин, который в первом случае должен быть измельчен до нужной дисперсности на стадиях подготовки сырья. Поэтому при сульфировании ( $25\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в производстве *перу*-кислоты расплавленный нафталин из обогреваемого хранилища 1 (рис. 6.7) погружным насосом 2 непрерывно подается в напорную емкость 3, из которой поступает в специальный барабанный кристаллизатор 4. В этом аппарате на наружной поверхности барабана нафталин кристаллизуется в виде тонкой пленки, и его чешуйки с развитой поверхностью непрерывно срезаются ножом в бункер 5, откуда через питатель 6 нафталин подается в первый диспергатор 7, снабженный турбинной мешалкой. Сюда же непрерывно поступает вся серная кислота. В каскаде используют 2 диспергатора и 3 сульфуратора с якорными мешалками, в которых температура постепенно увеличивается с  $25$  до  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Из последнего аппарата каскада сульфомасса, содержащая нафталин-1-сульфо кислоту и ее 2-изомер в соотношении примерно  $6:1$ , непрерывно поступает на стадию нитрования.

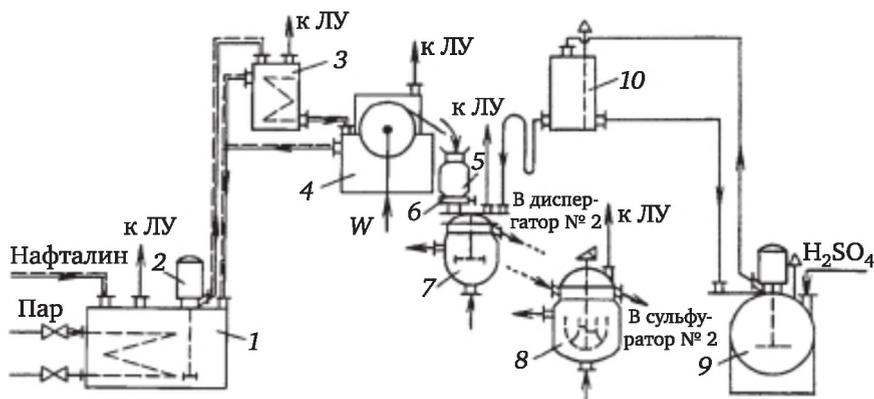


Рис. 6.7. Схема сульфирования нафталина при низких температурах:

- 1 — хранилище нафталина; 2 — погружной насос; 3 — напорная емкость;
- 4 — кристаллизатор; 5 — бункер для нафталина; 6 — питатель; 7 — аппарат-диспергатор; 8 — сульфуратор; 9 — хранилище серной кислоты;
- 10 — напорная емкость для серной кислоты

В случае непрерывного сульфирования при температуре около 160 °С расплавленный нафталин и серная кислота поступают в первый аппарат 1 каскада (рис. 6.8). Сульфураторы 1—3 снабжены якорными мешалками и рубашками для обогрева водяным паром. По окончании процесса сульфомасса поступает на стадию гидролиза для удаления нафталин-1-сульфо кислоты. С этой целью в емкостном аппарате 4 проводится разбавление водой; сульфомасса поступает в верхнюю часть стальной колонны 5, футерованной изнутри кислотоупорной плиткой, навстречу ей подается пар давлением 0,8 МПа. Нафталин, образовавшийся в результате гидролиза нафталин-1-сульфо кислоты, отгоняется с водяным паром и поступает на стадию улавливания. Раствор нафталин-2-сульфо кислоты отводится из нижней части колонны 5.

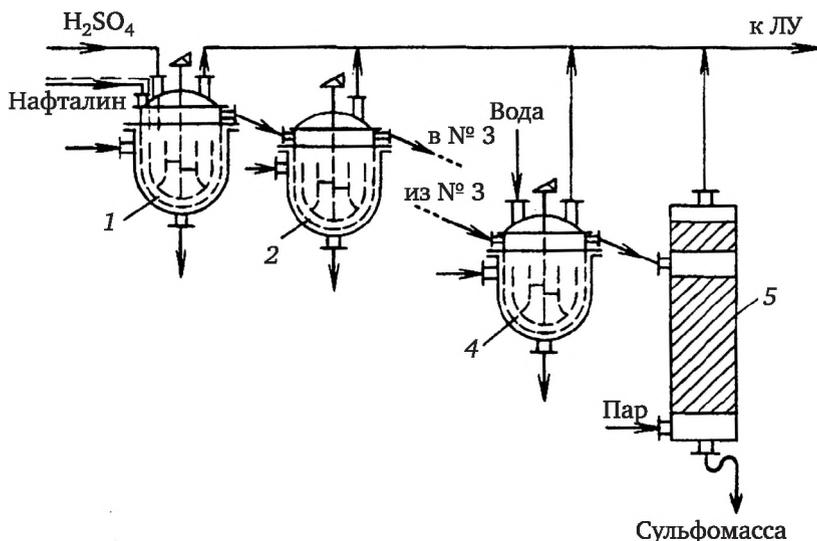


Рис. 6.8. Схема непрерывного сульфирования нафталина при высоких температурах:  
1—3 — сульфураторы; 4 — аппарат для разбавления сульфомассы;  
5 — колонна для гидролиза нафталин-1-сульфо кислоты

Основной проблемой при реализации процесса сульфирования является использование избытка жидкого сульфорирующего агента, определяемого существованием концентрации  $\pi$ -сульфирования.

Сульфирование бензола в парах позволяет значительно сократить (по сравнению с жидкофазным сульфированием) расход серной кислоты, так как вода, разбавляющая сульфорирующий агент, отгоняется в виде азеотропной смеси с исходным ареном. Чтобы обеспечить эффективное удаление воды, используют 6—8-кратный избыток бензола, серную кислоту определенной концентрации (92—93 %); сульфирование, организованное полупериодическим способом (см. рис. 3.1, б), проводят при температуре 150 °С. При

меньшем избытке бензола, снижении температуры процесса и увеличении концентрации серной кислоты удаление воды затруднено.

Сульфуратор изготовлен из чугуна или стали. По сравнению со стандартными аппаратами он характеризуется большим отношением высоты к диаметру, что способствует увеличению времени контактирования бензола с сульфомассой, влияющему на производительность реактора и на степень насыщения паров бензола парами воды; механическое перемешивание не требуется.

В сульфуратор 1 загружают порцию серной кислоты из хранилища 2. Бензол подают в емкость 3, из которой он непрерывно поступает на стадию испарения в теплообменник 4. Применение теплообменника типа «труба в трубе» позволяет при необходимости увеличить поверхность теплообмена добавлением дополнительных элементов. Из теплообменника 4 перегретые пары бензола при температуре 150—160 °С поступают в сульфуратор 1, откуда избыток бензола и пары воды уходят через брызгоотбойник 5 в кожухотрубный теплообменник 6. Эмульсия бензола и воды непрерывно поступает в центральную часть сепаратора 7 типа флорентийского сосуда. Разделение легкой (бензол) и тяжелой (вода) фракций происходит за счет разности их плотностей. Особенностью указанного сепаратора является наличие патрубка, связывающего колена, по которому выводится тяжелая фракция, с верхней частью аппарата. Это позволяет исключить сифонирование остатка в сепараторе после прекращения подачи эмульсии бензола и воды в аппарат 7.

---

Были определены показатели эффективности при организации сульфирования бензола в парах полупериодическим и непрерывным способами.

Полупериодический процесс проводится в чугунных сульфураторах без мешалок, с рубашками (для обогрева паром) и барботером;  $V_p = 8 \text{ м}^3$ ,  $\tau = 14 \text{ ч}$ .

При  $G_q = 2000 \text{ кг/ч}$  бензолсульфоукислоты и  $V_T = 0,0022 \text{ м}^3/\text{кг}$  получим

$$V_n = 2000 \cdot 0,0022 \cdot 14 = 61,6 \text{ м}^3; n_n = 61,6 / 8 \approx 8.$$

При  $G_q = 1000 \text{ кг/ч}$  имеем  $V_n = 30,8 \text{ м}^3$ ,  $n_n = 4$ .

Непрерывный процесс осуществляется в каскаде из четырех чугунных аппаратов с рубашками, барботерами и мешалками. Реакционная масса поступает в аппараты последовательно, пары бензола параллельно подаются в каждый из них. В таком агрегате  $\bar{\tau}_1 = \bar{\tau}_2 = \bar{\tau}_3 = \bar{\tau}_4 = 1,2 \text{ ч}$ . Величины  $V_T$  имеют соответственно следующие значения ( $\text{м}^3$ ):  $V_{T1} = 0,0018$ ;  $V_{T2} = 0,0020$ ;  $V_{T3} = 0,0021$ ;  $V_{T4} = 0,0022$ .

При производительности  $G_q = 2000 \text{ кг/ч}$  имеем

$$V_H = 2000 \cdot 1,2(0,0018 + 0,0020 + 0,0021 + 0,0022) = 19,45 \text{ м}^3.$$

При  $G_q = 1000 \text{ кг/ч}$  имеем  $V_H = 10 \text{ м}^3$ .

Для обоих значений  $G_q$  степень интенсификации процесса равна 3.

При  $G_q = 2000 \text{ кг/ч}$  и непрерывном сульфировании достигается неболь-

шая экономия капитальных затрат (примерно 10%); при  $G_q = 1000$  кг/ч экономия отсутствует. Емкость сульфураторов непрерывного действия в 3 раза меньше, чем полупериодических, но конструкция их сложнее, а изготовление обходится дороже.

Основным преимуществом сульфирования ароматических соединений в парах по сравнению с жидкофазным сульфированием является снижение расхода серной кислоты (в 1,8—1,9 раза). Для малолетучих исходных ароматических веществ в принципе возможно проведение сульфирования в присутствии азеотропирующего агента, с которым отгоняется вода, разбавляющая серную кислоту.

Сульфирование триоксидом серы (серным ангидридом) позволяет провести процесс с использованием эквимольного соотношения ароматического соединения и сульфлирующего агента. Но практическая реализация этого метода осложняется подбором растворителя и образованием значительного количества сульфонов, которые, правда, не получают при сульфировании соединений с электроноакцепторными заместителями. Все это позволило, например, провести сульфирование нитробензола до *m*-нитробензолсульфокислоты триоксидом серы в олеуме и сократить расход олеума (по сравнению с сульфированием нитробензола только 65%-м олеумом).

Процесс осуществляется в каскаде из трех емкостных стальных аппаратов (рис. 6.9), через которые нитробензол, олеум и триоксид серы непрерывно подаются противотоком. Не вступивший в реакцию серный ангидрид поглощается купоросным маслом.

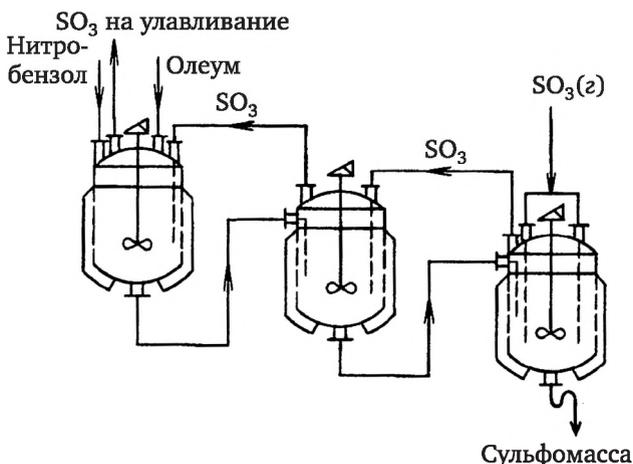


Рис. 6.9. Схема организации непрерывного сульфирования нитробензола

### 6.3.3. Моделирование процесса сульфирования 2-нафтола

При периодическом сульфировании ограничены увеличение мощности производства, возможности автоматизации и повыше-

ния качества целевого продукта, которое колеблется в довольно широких пределах в зависимости от операции (особенно это относится к сульфированию твердых ароматических соединений).

Переход к непрерывному сульфированию возможен на базе математического моделирования, при этом модель включает математическое описание кинетики химических превращений, условий взаимодействия в фазах и между фазами, процессов массо- и теплообмена, распределения времени пребывания элементов потока фаз.

При моделировании непрерывного сульфирования 2-нафтола серной кислотой в производстве 6-гидроксинафталин-2-сульфо кислоты (кислота Шеффера) были выбраны чугунные сульфураторы с тихоходными якорными мешалками, при использовании которых возможно появление застойных зон и циркуляции потока (в гладкостенных аппаратах).

**Гидродинамика процесса.** Для определения гидродинамики выбранного аппарата использован метод индикаторного возмущения. Полученная экспериментально  $C(\theta)$ -кривая была сопоставлена с соответствующими функциями моделей идеального смешения, идеального смешения с застойной зоной (3.3.), двухъячеечной с рециклом, циркуляционной с застойной зоной. Последняя модель изображается схемой (рис. 6.10), а система уравнений, описывающих эту модель, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{d\theta} &= \frac{n}{1-\varphi} [C_0 + rC_n - (1+r)C_1 + r_z(C_{n+1} - C_1)]; \\ \frac{dC_2}{d\theta} &= \frac{n}{1-\varphi} (1+r)(C_1 - C_2); \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dC_{p+1}}{d\theta} &= \frac{n}{1-\varphi} (1+r)(C_p - C_{p+1}); \quad \frac{dC_{p+2}}{d\theta} = \frac{nr}{1-\varphi} (C_{p+2} - C_{p+1}); \quad (6.5) \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dC_n}{d\theta} &= \frac{n}{1-\varphi} [r(C_{n-1} - C_n) + r_z(C_{n+1} - C_n)]; \\ \frac{dC_{n+1}}{d\theta} &= \frac{r_z}{\varphi} (C_1 + C_n - 2C_{n+1}). \end{aligned}$$

Оценка параметров моделей и их адекватности экспериментальным данным проводится с использованием метода наименьших квадратов:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i^{\text{эксп}} - Y_i^{\text{расч}})^2.$$

Полученные значения  $S^2$  равны: для модели идеального смешения — 1,0—4,9; для модели идеального смешения с застойной зо-

ной — 0,8— 3,4; двухъячеечной с рециклом — 0,7—3,0; циркуляционной с застойной зоной — 0,01—0,8.

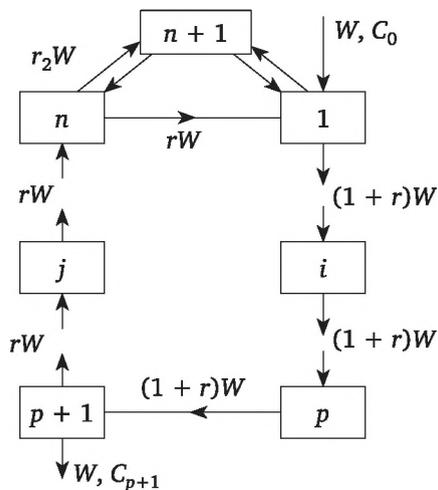


Рис. 6.10. Циркуляционная модель структуры потока с застойной зоной:

$n$  — число ячеек перемешивания;  $r = W_{\text{ц}}/W$  — доля потока рециркулирующей жидкости;  $r_z = W_z/W$  — доля обменного потока основного объема с застойной зоной;  $\varphi = V_{\text{зз}}/V$  — доля объема застойной зоны;  $(p + 1)$  — число ячеек в основном потоке

Интервалы значений  $S^2$  обусловлены тем, что исследования проводились для аппаратов различного масштаба, в широком диапазоне изменения режимных параметров и физических свойств перемешиваемой среды. Наилучшее соответствие экспериментальным данным наблюдается в случае циркуляционной модели с застойной зоной, которая в дальнейшем использована при описании структуры потоков в емкостных аппаратах для жидкофазного непрерывного сульфирования.

Уравнения математической модели кинетики процесса должны содержать описания особенностей химического взаимодействия в каждой из фаз, где протекают химические реакции. При этом система предполагается химически однородной, т. е. идеально перемешанной на микроуровне.

**Кинетика процесса.** При сульфировании твердых ароматических соединений (в том числе 2-нафтола) серной кислотой кинетику химических реакций невозможно отделить от процессов массопереноса. Трудно сделать вывод относительно области протекания процесса (кинетическая или диффузионная), так как неизвестно, происходит ли массоперенос твердого реагента в жидкую фазу.

Поэтому последовательно постулированы три альтернативных механизма в системе твердое тело — жидкость. Для всех механизмов приняты следующие допущения: 1) сульфлирующим агентом яв-

ляется серная кислота; 2) серная кислота и 2-нафтолсульфоукислоты не диссоциируют; 3) реакции образования 2-нафтолдисульфокислот необратимы; 4) не учитывается образование побочных продуктов типа сульфонов; 5) реакции сульфирования являются реакциями второго порядка.

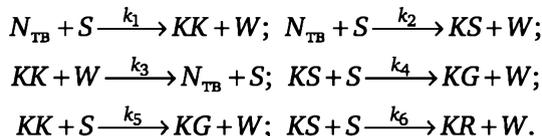
*Механизм 1.* Предполагается, что растворение частиц 2-нафтола происходит только за счет химических реакций, которые протекают на твердой поверхности; все частицы твердого реагента имеют одинаковые размеры и сферическую форму.

*Механизм 2.* Предполагается, что происходит растворение твердого реагента в жидкой фазе, где протекает реакция сульфирования.

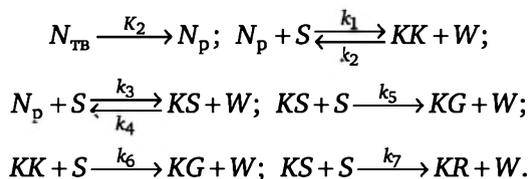
*Механизм 3.* Учитывается, что реакции сульфирования протекают как в жидкой фазе после растворения 2-нафтола, так и на поверхности твердого реагента.

При записи этих трех механизмов приняты следующие обозначения:  $N$  — 2-нафтол;  $S$  — сульфорирующий агент;  $W$  — вода;  $KS$  — кислота Шеффера (целевой продукт при сульфировании 2-нафтола при температуре 90—100 °C);  $KK$  — кроцеиновая кислота (8-гидрокси-нафталин-2-сульфоукислота);  $KG$  — Г-кислота (7-гидрокси-нафталин — 1,3-дисульфокислота);  $KR$  — Р-кислота (3-гидрокси-нафталин-2,7-дисульфокислота).

*Механизм 1* представляется схемой



*Механизм 2* представляется схемой



Для ключевых веществ записывают кинетические уравнения в дифференциальной форме.

Скорость растворения твердого реагента представляется в виде

$$\frac{1}{F} \frac{dM_N}{d\tau} = -kC'_S \cdot 144, \quad (6.6)$$

где 144 — молекулярная масса 2-нафтола;  $F$  — общая реагирующая поверхность твердого реагента, м<sup>2</sup>;  $M_N$  — количество твердого реагента, кмоль;  $k$  — кажущаяся константа скорости растворения;

$C'_S$  — концентрация жидкого реагента вблизи поверхности твердой частицы, кмоль/м<sup>3</sup>.

С учетом допущения, что все частицы имеют одинаковый размер и сферическую форму, поверхность выражается через массу твердого реагента, и уравнение (6.6) преобразуется к виду

$$dM_N / d\tau = -144F_{уд}^0 (M_N^0)^{1/3} (M_N)^{2/3} kC'_S, \quad (6.7)$$

где  $F_{уд}^0$  — начальное значение удельной поверхности 2-нафтола, м<sup>2</sup>/кг.

Концентрацию серной кислоты у поверхности твердых частиц можно определить из условий стационарности

$$(k_1 + k_2)C'_S = K_1(C_S - C'_S), \quad (6.8)$$

где  $C_S$  — концентрация серной кислоты в объеме жидкости;  $K_1$  — коэффициент массопередачи в жидкой фазе;  $k_1$  и  $k_2$  соответствующие константы для механизма 1.

Концентрация жидкого реагента вблизи поверхности твердой частицы находится из выражения

$$C'_S = K_1 C_S / [(k_1 + k_2 + K_1)]. \quad (6.9)$$

Таким образом, в соответствии со схемой механизма 1 и указанных выше зависимостей система полученных кинетических уравнений окончательно имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dM_N}{d\tau} &= -144F_{уд}^0 (M_N^0)^{1/3} M_N^{2/3} [\bar{K}(k_1 + k_2)C_S] + V_p k_3 C_{KK} C_W; \\ \frac{dC_{KK}}{d\tau} &= -\frac{144}{V_p} F_{уд}^0 (M_N^0)^{1/3} M_N^{2/3} \bar{K} k_1 C_S - k_3 C_{KK} C_W - k_5 C_{KK} C_S; \\ \frac{dC_{KS}}{d\tau} &= -\frac{144}{V_p} F_{уд}^0 (M_N^0)^{1/3} M_N^{2/3} \bar{K} k_1 C_S - (k_4 + k_6) C_{KS} C_S; \\ \frac{dC_{KG}}{d\tau} &= k_4 C_{KS} C_S + k_5 C_{KK} C_S; \\ \frac{dC_{KR}}{d\tau} &= k_6 C_{KS} C_S; \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$C_S = C_S^0 - C_{KK} - C_{KS} - 2C_{KG} - 2C_{KR};$$

$$C_W = C_W^0 + C_{KK} + C_{KS} + 2C_{KG} + 2C_{KR},$$

где  $C_N = M_N / V_p$ ;  $\bar{K} = K_1 / (k_1 + k_2 + K_1)$ ;  $V_p$  — объем реагирующей смеси.

Соответственно для механизма 2 с учетом изложенных выше условий получена следующая система кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} dM_{N_{TB}} / d\tau &= -144F_{уд}^0 (M_{N_{TB}}^0)^{1/3} (M_{N_{TB}})^{2/3} K_2 (C_{N_p}^s - C_{N_p}); \\ dC_{KK} / d\tau &= k_1 C_{N_p} C_S - k_2 C_{KK} C_W - k_6 C_{KK} C_S; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dC_{KS} / d\tau &= k_3 C_{N_p} C_S - k_4 C_{KS} C_W - (k_5 + k_7) C_{KS} C_S; \\
 dC_{KG} / d\tau &= k_5 C_{KS} C_S + k_6 C_{KK} C_S; \\
 dC_{KR} / d\tau &= k_7 C_{KS} C_S; \\
 C_{N_p} &= C_{N_{тв}}^0 - C_{N_{тв}} - C_{KK} - C_{KS} - C_{KG} - C_{KR}; \\
 C_S &= C_S^0 - C_{KK} - C_{KS} - 2C_{KG} - 2C_{KR}; \\
 C_W &= C_W^0 + C_{KK} + C_{KS} + 2C_{KG} + 2C_{KR}; \\
 C_{N_{тв}} &= M_{N_{тв}} / V_p,
 \end{aligned}
 \tag{6.11}$$

где  $K_2$  — коэффициент массопередачи в жидкой фазе;  $C_{N_p}^S$  — концентрация насыщения в жидкой фазе.

Оценка параметров кинетических моделей проводится методом наименьших квадратов для нелинейных моделей.

Ниже приведены области изменения условий эксперимента при сульфировании 2-нафтола.

Фактор	Значение
Температура, °C	90—100
Соотношение 2-нафтол : серная кислота, моль/моль	1 : 2—1 : 3
Частота вращения мешалки, об/мин	40—120
Удельная поверхность 2-нафтола, м <sup>2</sup> /г	0,6

В табл. 6.3 приведены результаты оценки параметров кинетических моделей для механизмов 1 и 2. Оценка параметров проводилась отдельно для каждой температуры, так как предложенные механизмы представляют собой комплексную кинетику химических превращений и массопереноса. Поэтому нельзя утверждать, что температурная зависимость кинетических параметров описывается законом Аррениуса.

Таблица 6.3.

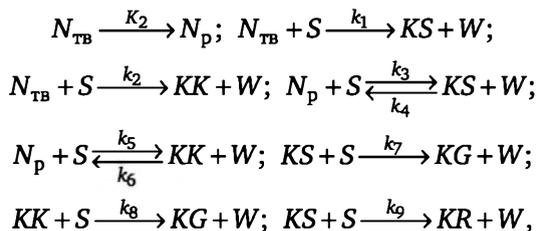
Результаты оценки параметров кинетических моделей по механизмам 1 и 2

Параметр	Значения параметров при температуре, °C			Параметр	Значения параметров при температуре, °C		
	90	100	110		90	100	110
Механизм 1				Механизм 2			
$k_1$	$4,57 \times 10^{-9}$	$4,63 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-8}$	$k_1$	$1,13 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$
$k_2$	$4,22 \times 10^{-9}$	$6,60 \times 10^{-9}$	$1,72 \times 10^{-8}$	$k_2$	$5,80 \times 10^{-5}$	$7,36 \times 10^{-5}$	$7,43 \times 10^{-5}$
$k_3$	0	$1,67 \times 10^{-7}$	0	$k_3$	$1,76 \times 10^{-2}$	$1,61 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-2}$

Параметр	Значения параметров при температуре, °C			Параметр	Значения параметров при температуре, °C		
	90	100	110		90	100	110
$k_4$	$2,56 \times 10^{-5}$	$6,38 \times 10^{-5}$	$8,26 \times 10^{-5}$	$k_4$	$2,69 \times 10^{-5}$	$3,35 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-5}$
$k_5$	$7,24 \times 10^{-6}$	$7,35 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-5}$	$k_5$	$1,67 \times 10^{-9}$	$7,88 \times 10^{-6}$	$8,10 \times 10^{-6}$
$k_6$	0,0	$1,0 \times 10^{-12}$	0,0	$k_6$	$1,72 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-5}$	$3,11 \times 10^{-5}$
$\bar{K}$	$4,37 \times 10^{-8}$	$2,11 \times 10^{-8}$	$1,18 \times 10^{-8}$	$k_7$	$4,42 \times 10^{-6}$	$8,18 \times 10^{-6}$	$8,38 \times 10^{-6}$
$S^2$	2,219	2,058	2,123	$K_2$	$3,18 \times 10^{-6}$	$2,92 \times 10^{-6}$	$2,85 \times 10^{-6}$
				$S^2$	1,880	2,117	2,220

Проверка адекватности полученных моделей эксперименту, проведенная по методике для многооткликной модели, показала, что механизмы 1 и 2 адекватны.

Этот факт и примерно одинаковая описательная способность моделей, характеризуемая остаточной суммой квадратов отклонений  $S^2$  (см. табл. 6.3), позволяют сделать вывод о том, что сульфирование 2-нафтола протекает и на поверхности твердого реагента, и в объеме жидкой фазы. Для этого случая сформулирован механизм 3, которому соответствует следующая схема превращений:



а также система кинетических уравнений (6.12):

$$\begin{aligned}
 dM_N / d\tau &= -144F_{уд}^0 (M_N^0)^{1/3} (M_N^{2/3}) [K_2(C_{N_p}^s - C_{N_p}) + \bar{K}(k_1 + k_2)C_S]; \\
 dC_{KS} / d\tau &= \frac{144}{V_p} F_{уд}^0 (M_N^0)^{1/3} M_N^{2/3} \bar{K} k_1 C_S + k_3 C_{N_p} C_S - \\
 &\quad - k_4 C_{KS} C_W - (k_7 + k_9) C_{KS} C_S; \\
 dC_{KK} / d\tau &= \frac{144}{V_p} F_{уд}^0 (M_N^0)^{1/3} M_N^{2/3} \bar{K} k_2 C_S + k_5 C_{N_p} C_S - \\
 &\quad - k_6 C_{KK} C_W - k_8 C_{KK} C_S;
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

$$dC_{KG} / d\tau = k_7 C_{KS} C_S + k_8 C_{KK} C_S;$$

$$dC_{KR} / d\tau = k_9 C_{KS} C_S;$$

$$C_{N_p} = C_N^0 - C_{N_{тв}} - C_{KS} - C_{KK} - C_{KG} - C_{KR};$$

$$C_S = C_S^0 - C_{KK} - C_{KS} - C_{KG} - C_{KR};$$

$$C_W = C_W^0 + C_{KK} + C_{KS} + 2C_{KG} + 2C_{KR}.$$

Результаты оценки параметров для механизма 3 приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Результаты оценки параметров кинетической модели по механизму 3

Параметр	Значения параметров при температуре, °C			Параметр	Значения параметров при температуре, °C		
	90	100	110		90	100	110
$k_1$	$1,13 \times 10^{-8}$	$7,36 \times 10^{-9}$	$1,21 \times 10^{-8}$	$k_7$	$1,67 \times 10^{-10}$	$5,19 \times 10^{-6}$	$8,13 \times 10^{-6}$
$k_2$	$7,44 \times 10^{-9}$	$5,06 \times 10^{-9}$	$9,10 \times 10^{-9}$	$k_8$	$1,72 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-5}$	$7,11 \times 10^{-5}$
$k_3$	$1,76 \times 10^{-2}$	$1,72 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-2}$	$k_9$	$4,41 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^{-5}$	$6,18 \times 10^{-5}$
$k_4$	$2,69 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-5}$	$K_1$	$5,49 \times 10^{-8}$	$1,60 \times 10^{-8}$	$3,15 \times 10^{-8}$
$k_5$	$1,23 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$	$K$	$3,18 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$1,63 \times 10^{-6}$
$k_6$	$5,80 \times 10^{-5}$	$9,36 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-4}$	$S^2$	0,503	0,620	0,497

Сравнение значений  $S^2$  (см. табл. 6.3 и 6.4) показывает, что механизм 3 обладает значительно лучшей описательной способностью, поэтому он принят для разработки полной математической модели сульфирования в системе твердое тело — жидкость.

**Учет уровня смешения реагентов.** Наличие в сульфураторе среды с повышенной вязкостью и сложная гетерогенная кинетика рассматриваемых процессов требуют учета того факта, что компоненты реакции далеко не всегда перемешиваются на молекулярном уровне. В связи с этим необходимо располагать сведениями об уровне смешения потоков реагентов в аппарате, который существенно влияет на выходные показатели процессов, протекающих в вязких средах.

Для оценки уровня смешения рассмотрена однопараметрическая зонная модель микроперемешивания. Анализ уровня смешения в рассматриваемой системе проводится для единственного поступающего в сульфуратор потока, что обусловлено необходимостью предварительного эффективного диспергирования 2-нафтола в сульфорирующем агенте для создания максимально возможной

межфазной поверхности и обеспечения заданного соотношения реагентов.

В этом случае в сульфуратор будет поступать поток, который на макроуровне рассматривается как псевдогомогенный, так как разделения фаз не происходит вследствие незначительной разности плотностей и высоких значений вязкости реакционной среды.

Схема однопараметрической зонной модели микросмешения показана на рис. 6.11.

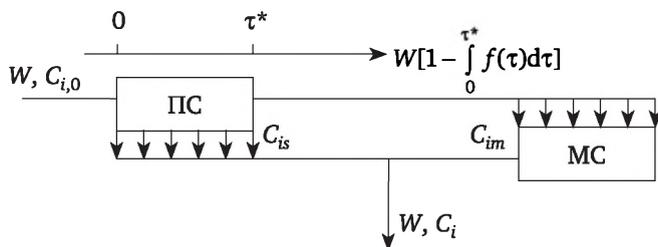


Рис. 6.11. Однопараметрическая зонная модель микросмешения

Предполагается, что в реакторе существуют 2 зоны: полной сегрегации (ПС) и максимальной смешанности (МС). В зоне ПС элементы потока находятся в сегрегированном состоянии, реакционная масса состоит из агрегатов молекул, внутри которых происходят процессы химического превращения и массопереноса; в то же время между собой эти агрегаты не взаимодействуют. Зона МС представляет собой однородную среду, перемешанную на молекулярном уровне.

Элементы поступающего потока, в которых содержатся как молекулы жидкости, так и твердые частицы, находятся с состоянии полной сегрегации и могут перемешиваться на молекулярном уровне с элементами, уже находящимися в реакторе, не ранее чем по истечении времени  $\tau^*$ . Таким образом, принимается, что если время пребывания элементов потока в аппарате меньше  $\tau^*$ , то они выходят из него в состоянии ПС, если же время пребывания больше  $\tau^*$ , то элементы потока поступают на выход в состоянии МС. Величину  $\tau^*$  называют критическим возрастом элементов потока, превышение которого приводит к состоянию МС; она является параметром модели.

Для потока, покидающего аппарат в состоянии полной сегрегации, равна  $W \int_0^{\tau^*} f(\tau) d\tau$  (где  $W$  — объемный расход жидкости через аппарат).

Доля потока, перемешанного на микроуровне, определяется уравнением

$$W \left[ 1 - \int_0^{\tau^*} f(\tau) d\tau \right] = W[1 - F(\tau)], \quad (6.13)$$

где  $f(\tau)$  — аналитическое выражение дифференциальной функции распределения времени пребывания.

Каждый элемент потока в зоне ПС содержит все необходимые для реакции компоненты, взаимодействие между которыми происходит, как в реакторе периодического действия. Концентрацию  $i$ -го компонента на выходе из зоны ПС можно вычислить по формуле

$$C_{i s} = \int_0^{\tau^*} [C_i(\tau)]_{\text{пд}} f(\tau) d\tau / \int_0^{\tau^*} f(\tau) d\tau, \quad (6.14)$$

где  $[C_i(\tau)]_{\text{пд}}$  — решение уравнения кинетики относительно  $i$ -го компонента.

Кроме того, в зоне ПС происходит процесс массопередачи твердого реагента в жидкую фазу. В соответствии с кинетической моделью для механизма 3 концентрации компонентов на выходе из зоны ПС можно вычислить в результате интегрирования в пределах от 0 до  $\tau^*$  системы уравнений (6.15):

$$\begin{aligned} \frac{dM_N}{d\tau} &= -AM_N^{2/3} [K_2(C_{N_p}^s - C_{N_p}) + \bar{K}(k_1 + k_2)C_S] f(\tau); \\ \frac{dC_{KS}}{d\tau} &= [B\bar{K}k_1M_N^{2/3}C_S + k_3C_{N_p}C_S - k_4C_{KS}C_W - (k_7 + \\ &\quad + k_9)C_{KS}C_S] f(\tau); \\ \frac{dC_{KK}}{d\tau} &= [B\bar{K}k_2M_N^{2/3}C_S + k_5C_{N_p}C_S - k_6C_{KK}C_W - \\ &\quad - k_8C_{KK}C_S] f(\tau); \end{aligned} \quad (6.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{KG}}{d\tau} &= k_7C_{KS}C_S f(\tau); A = 144F_{\text{уд}}^0(M_N^0)^{1/3}; B = A/V_p; \\ \frac{dC_{N_p}}{d\tau} &= \left( \frac{M_N^0 - M_N}{V} - C_{KK} - C_{KS} - C_{KG} - C_{KR} \right) f(\tau); \\ \frac{dC_S}{d\tau} &= (C_S^0 - C_{KK} - C_{KS} - 2C_{KG} - 2C_{KR}) f(\tau); \\ \frac{dC_W}{d\tau} &= (C_W^0 + C_{KK} + C_{KS} + 2C_{KG} + 2C_{KR}) f(\tau) \end{aligned}$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned} M_N &= M_N^0; C_S = C_S^0; C_W = C_W^0; \\ C_{KK} &= C_{KS} = C_{KG} = C_{KR} = 0 \text{ при } \tau = 0. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Таким образом получают значения концентраций компонентов  $C_{i s}(\tau^*)$ , представляющие собой вклад зоны ПС в концентрацию на выходе из аппарата, так как

$$C_{i s}(\tau^*) = C_{i s} \int_0^{\tau^*} f(\tau) d\tau. \quad (6.17)$$

Концентрации компонентов в зоне МС определяют в результате решения уравнений Цвиттеринга

$$\frac{dC_{im}}{d\tau} = R_i(C_{im}) - \frac{f(\tau)}{1-F(\tau)} [C'_i - C_{im}] \quad (6.18)$$

с граничными условиями

$$dC_{im} / d\tau = 0 \text{ при } \tau \rightarrow \infty. \quad (6.19)$$

Интегрирование уравнений (6.18) проводится в пределах от  $\tau \rightarrow \infty$  до  $\tau = \tau^*$ . Здесь через  $R_i(C_{im})$  обозначено выражение для скорости изменения концентрации  $i$ -го компонента в процессе химического превращения;  $C'_i$  — концентрация  $i$ -го компонента в реакторе периодического действия в момент времени  $\tau^*$  которую получают интегрированием уравнений кинетики от 0 до  $\tau^*$ .

На параметр модели микросмешения  $\tau^*$  накладывается ограничение  $\tau^* \geq \tau_p$  (где  $\tau_p$  — время полного растворения частиц твердого реагента). Оно продиктовано физическим смыслом зоны МС, в которой отсутствуют агломераты молекул. При выполнении этого условия в зоне МС не будут протекать реакции с участием межфазной поверхности и процессы массопередачи. Тогда концентрации компонентов в зоне МС можно определить при решении системы уравнений (6.20) с граничными условиями (6.19):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{KS}}{d\tau} &= k_3 C_{N_p} C_S - k_4 C_{KS} C_W - (k_7 + k_9) C_{KS} C_S - \\ &\quad - \frac{f(\tau)}{1-F(\tau)} (C'_{KS} - C_{KS}); \\ \frac{dC_{KK}}{d\tau} &= k_5 C_{N_p} C_S - k_6 C_{KK} C_W - k_8 C_{KK} C_S - \\ &\quad - \frac{f(\tau)}{1-F(\tau)} (C'_{KK} - C_{KK}); \\ \frac{dC_{KG}}{d\tau} &= k_7 C_{KS} C_S + k_8 C_{KK} C_S - \frac{f(\tau)}{1-F(\tau)} (C'_{KG} - C_{KG}); \\ \frac{dC_{KR}}{d\tau} &= k_9 C_{KS} C_S - \frac{f(\tau)}{1-F(\tau)} (C'_{KR} - C_{KR}); \\ \frac{dC_{N_p}}{d\tau} &= \frac{M_N^0}{V_p} - C_{KS} + C_{KK} - C_{KG} - C_{KR} - \frac{f(\tau)}{1-F(\tau)} (C'_{N_p} - C_{N_p}); \\ \frac{dC_S}{d\tau} &= C_S^0 - C_{KS} - C_{KK} - 2C_{KG} - 2C_{KR} - \frac{f(\tau)}{1-F(\tau)} (C'_S - C_S); \\ \frac{dC_W}{d\tau} &= C_W^0 + C_{KS} + C_{KK} + 2C_{KG} + 2C_{KR} - \frac{f(\tau)}{1-F(\tau)} (C'_W - C_W). \end{aligned} \quad (6.20)$$

Концентрацию  $i$ -го компонента на выходе из реактора рассчитывают по уравнению

$$C_i = C_{i,s}(\tau^*) \pm C_{i,m} \int_{\tau^*}^{\infty} f(\tau) d\tau. \quad (6.21)$$

Параметр  $\tau^*$  определяют с использованием экспериментальных данных по степени превращения для быстрой химической реакции, протекающей в системе с подобными физическими свойствами в геометрически подобном аппарате непрерывного действия.

Сульфирование 2-нафтола для получения кислоты Шеффера происходит при нагревании, поэтому экзотермический разогрев может быть использован для достижения заданной температуры. При организации процесса температуру поступающей серной кислоты следует подобрать так, чтобы при смешении ее с 2-нафтолом температура поднималась до заданного значения и затем поддерживалась постоянной с помощью обогревающей рубашки. Исходя из этого непрерывный процесс сульфирования можно рассматривать как изотермический.

Полная математическая модель непрерывного изотермического реактора для осуществления процесса сульфирования в системе твердое тело — жидкость формируется из уравнений гидродинамики, кинетики и микроперемешивания.

Исходной информацией для проектного расчета сульфуратора являются производительность аппарата, состав потока на входе, физико-химические свойства системы и значения параметров модели.

Алгоритм расчета включает решение трех основных задач: расчет функций распределения времени пребывания (РВП), расчет покомпонентного состава выходного потока из аппарата и оптимизацию процесса.

Расчет дискретных значений функций РВП и их плотностей осуществляется численным интегрированием системы уравнений циркуляционной модели с застойной зоной (6.5); при этом каждому набору задаваемых геометрических и режимных характеристик реактора соответствуют значения параметров модели, определенные на основе данных, полученных для промышленных аппаратов.

Расчет покомпонентного состава на выходе из реактора проводят с использованием функций РВП. Концентрации компонентов на выходе из зоны ПС получают в результате решения системы уравнений (6.15) с начальными условиями (6.16). Концентрации компонентов в зоне МС вычисляют с применением итерационной процедуры (вследствие сложности задания предела интегрирования  $\tau \rightarrow \infty$ ). Значения концентраций  $C'_i$  на входе в зону МС получают путем интегрирования уравнений кинетики (6.12) от  $\tau = 0$  до  $\tau = \tau^*$ . На первом шаге итерационной процедуры условие  $\tau \rightarrow \infty$  аппроксимируют соотношением  $\tau_1 = 4\tau$  и в результате решения системы нелинейных

уравнений (6.18), которая получается при записи граничных условий, определяют начальные условия [вектор  $\bar{C}_{i m}(\tau_1)$ ], необходимые для решения системы уравнений (6.20). Численное интегрирование в данном случае проводится в пределах от  $\tau = \tau_1$  до  $\tau = \tau^*$ . Критерием окончания итерационного процесса является выполнение условия

$$|\bar{C}_{i m} - \bar{C}_{i m}^{j-1}| \leq \varepsilon, \quad (6.22)$$

где  $\varepsilon$  — заданная точность;  $j$  — номер итерации.

Расчет состава на выходе из аппарата проводят по уравнениям (6.21).

При оптимизации процесса определяют совокупность управляющих параметров, обеспечивающих максимально возможный выход целевого продукта при заданной производительности аппарата. Управляющими параметрами являются концентрация серной кислоты, соотношение исходных реагентов и температура. Проектной переменной служит объем реактора.

#### 6.3.4. Аппаратурное оформление стадий выделения ароматических сульфокислот

В технологических схемах после сульфирования часто осуществляются стадии выделения сульфокислот. Для этого в зависимости от свойств ароматических сульфокислот и их солей проводят: 1) разбавление сульфомассы водой; 2) обработку ее мелом или гашеной известью; 3) взаимодействие с сульфитом натрия; 4) высаливание при добавлении растворов хлорида натрия или хлорида калия.

Общим для всех этих стадий является сильная кислотная коррозия, обусловленная разбавлением водой сульфомассы, содержащей серную кислоту и сульфокислоты, а также выделением тепла в результате химических реакций и при разбавлении серной кислоты водой.

В зависимости от конкретного процесса выделение сульфокислот может проводиться периодическим и непрерывным способом в емкостных аппаратах. Для малотоннажных производств используют стальные и чугунные эмалированные аппараты, снабженные рубашкой или змеевиком. Наиболее часто применяют стальные аппараты, футерованные кислотостойкой плиткой, со змеевиком внутри аппарата (рис. 6.12). Использование змеевиков обусловлено тем, что футеровка (например, из диабазовой плитки) имеет низкое значение коэффициента теплопроводности: 0,85—1,2 Вт/(м · К). Змеевики должны быть коррозионно-стойкими; применяют змеевики из легированных сталей, титана, освинцованные.

В тех случаях, когда в реакционной смеси возможно присутствие хлористого водорода (при высаливании хлоридом натрия или хлоридом калия), в качестве элементов поверхности теплообмена ис-

пользуют специальные гильзы, изготовленные из графитосодержащих материалов.

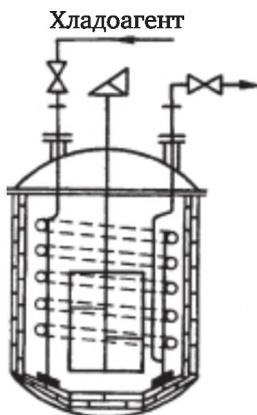
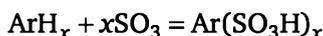


Рис. 6.12. Аппарат для нейтрализации и выделения ароматических сульфокислот

### 6.3.5. Особенности материальных и тепловых расчетов сульфирования и выделения сульфокислот

Для материального расчета сульфирования жидких и твердых ароматических соединений серной кислотой или олеумом определяют соотношение исходных ингредиентов, которое зависит от регламентируемых показателей: концентрации исходного сульфорирующего агента  $s$  (масс. доли  $\text{SO}_3$ ); концентрации отработанной серной кислоты  $\rho$  (масс. доли  $\text{SO}_3$ ); концентрации воды в исходном органическом сырье, %. Для этого рассматривают материальный баланс по триоксиду серы с учетом реакции



Количество  $\text{SO}_3$ , необходимого для реакции, равно

$$G_{\text{SO}_3} = G_{\text{ArH}_x} \cdot 80x / M_{\text{ArH}_x} \quad (6.23)$$

где  $G_{\text{ArH}_x}$  — масса сульфорируемого ароматического соединения.

Количество  $\text{SO}_3$ , остающееся после сульфирования,

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} s - G_{\text{ArH}_x} \cdot 80x / M_{\text{ArH}_x} \quad (6.24)$$

Количество отработанной серной кислоты с концентрацией  $\rho$

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} - G_{\text{ArH}_x} \cdot 80x / M_{\text{ArH}_x} \quad (6.25)$$

Количество серного ангидрида в отработанной кислоте

$$(G_{\text{H}_2\text{SO}_4} - G_{\text{ArH}_x} \cdot 80x / M_{\text{ArH}_x}) \quad (6.26)$$

Приравняв выражение (6.24) к (6.26), определяют массу сульфировующего агента, необходимого для сульфирования заданного количества ароматического соединения:

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = G_{\text{ArH}_x} \cdot 80x(1-\rho) / (s-\rho) \quad (6.27)$$

При содержании воды в исходном арене количество сульфировующего агента увеличивается. Это дополнительное количество необходимо для образования отработанной кислоты из сульфировующего агента и воды. Баланс по триоксиду серы для этого количества сульфировующего агента  $G'_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  находят из уравнения

$$G'_{\text{H}_2\text{SO}_4} s = (G'_{\text{H}_2\text{SO}_4} + W)\rho \quad (6.28)$$

где  $W$  — масса воды, содержащейся в исходном органическом веществе.

Общее количество сульфировующего агента концентрацией  $s$

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{общ}} = [G_{\text{ArH}_x} \cdot 80x(1-\rho) + W\rho] / (s-\rho) \quad (6.29)$$

При тепловом расчете сульфирования считают, что в реакцию вступает триоксид серы, и процесс представляют состоящим из трех стадий:

1. Выделение  $\text{SO}_3$  из сульфировующего агента с тепловым эффектом  $Q'$ , для расчета которого используются величины удельных теплот растворения  $\text{SO}_3$  в воде с образованием серной кислоты (олеума) определенной концентрации:

$$Q' = -G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{общ}} (1-s)q_s \quad (6.30)$$

где  $q_s$  — удельная теплота растворения  $\text{SO}_3$  с образованием сульфировующего агента, Дж/кг воды.

2. Реакция между исходным ароматическим соединением и  $\text{SO}_3$  с тепловым эффектом  $Q_p$ , который определяется с использованием  $q_p$ :

$$Q_p = G_{\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_x} q_p \cdot 1000 / M_{\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_x} \quad (6.31)$$

Удельную теплоту реакции  $q_p$  рассчитывают через удельные теплоты образования:

$$q_p = q_{\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_x}^0 - q_{\text{ArH}_x}^0 - xq_{\text{SO}_3}^0 \quad (6.32)$$

Удельные теплоты образования сульфокислот отсутствуют обычно в справочной литературе, и их можно определить используя теплоты сгорания, которые рассчитывают по методу Караша.

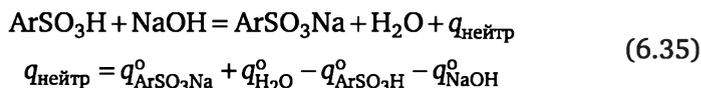
3. Растворение остатка  $\text{SO}_3$  в воде с образованием отработанной серной кислоты с тепловым эффектом  $Q''$

$$Q'' = G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{общ}} (1-s)q_p \quad (6.33)$$

Общий тепловой эффект сульфирования равен

$$Q_3 = Q_p + Q' + Q'' = \frac{G_{\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_x} q_p \cdot 1000}{M_{\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_x}} + \\ + G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{общ}} (1-s)(q_p - q_s) \quad (6.34)$$

При расчете теплового эффекта реакции для стадий выделения сульфокислот, где происходит образование их солей, необходимо знать теплоту образования солей сульфокислот. Для этого используют справочные значения по теплотам нейтрализации сульфокислот различными щелочами. Например, для натриевой соли ароматической сульфокислоты



Уравнение (6.35) решают относительно  $q_{\text{ArSO}_3\text{Na}}^{\circ}$ :

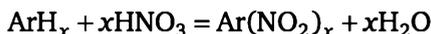
$$q_{\text{ArSO}_3\text{Na}}^{\circ} = q_{\text{ArSO}_3\text{H}}^{\circ} - q_{\text{NaOH}}^{\circ} - q_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \\ + q_{\text{нейтр}} = q_{\text{ArSO}_3\text{H}}^{\circ} + \Delta q_{\text{ArSO}_3\text{Na}}^{\circ} \quad (6.26)$$

где  $\Delta q_{\text{ArSO}_3\text{Na}}^{\circ} = q_{\text{нейтр}} + q_{\text{NaOH}}^{\circ} + q_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$

## 6.4. Процессы нитрования ароматических соединений

В основе процессов нитрования лежат реакции замещения одного или нескольких атомов водорода в ароматическом ядре нитрогруппами с образованием нитросоединений.

Реакцию нитрования описывает стехиометрическое уравнение



В качестве исходных веществ служат углеводороды ароматического ряда, их сульфокислоты, алкил-, галоген- и гидроксизамещенные (после их сульфирования), ациламиносоединения.

### 6.4.1. Условия процессов нитрования и выбор основного оборудования

Наиболее часто для нитрования используют нитрующие смеси на основе азотной и серной кислот, меланж, состоящий из азотной кислоты, серной кислоты (7,5—9,0 %) и воды (до 4,5 %).

При нитровании реакционноспособных соединений (N-ациламины, эфиры гидроксисоединений, ализарин и т. п.) используют раз-

бавленную азотную кислоту (30—60 %); нитрование некоторых гетероциклических соединений проводят азотной кислотой в уксусной кислоте.

На ход нитрования, его направление, выбор аппаратного оформления влияет ряд факторов.

Важнейшим из них является температура, которая колеблется от 0 до 80 °С. Для каждого конкретного процесса существует максимально допустимая температура, превышение которой при перегревах способствует окислению нитруемого вещества азотной кислотой. Увеличение скорости этого крайне нежелательного процесса может привести к взрыву. Процесс нитрования — экзотермический, введение одной нитрогруппы вызывает выделение около 150 кДж/моль, что в совокупности с необходимостью соблюдения заданного температурного режима требует обычно интенсивного отвода тепла, особенно при мононитровании реакционноспособных исходных ароматических соединений. Присутствие электроноакцепторной нитрогруппы резко снижает реакционную способность соединения в реакциях электрофильного замещения, уменьшает скорость введения второй нитрогруппы на 5—7 порядков и, как следствие, увеличивает температуру процесса и продолжительность выдержки (времени пребывания) при получении ди- и тринитрозамещенных. В этих случаях температура на стадиях второго и третьего нитрования поддерживается подачей в элементы поверхности теплообмена нитраторов теплой воды или насыщенного водяного пара низкого давления.

Относительно низкая температура процесса мононитрования, значительное количество выделяющегося тепла, высокая скорость процесса приводят к тому, что производительность нитраторов определяется интенсивностью отвода тепла и является функцией теплотехнических характеристик аппаратов.

Рассмотрим тепловой баланс непрерывного нитрования при низкой температуре и условии, что температура потока на входе в нитраторы и температура на выходе из него равны:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6.$$

При условии  $T_n = T_k$  имеем  $Q_1 \approx Q_4$ . В случае непрерывного процесса  $Q_5 = 0$ , для низкой температуры  $Q_6 = 0$ .

$$-Q_2 = Q_3 = Q_p + Q_{ф.х.п.} = G_{ArNO_2} q_p \cdot 1000 / M_{ArNO_2} + Q_{ф.х.п.} \quad (6.37)$$

Без учета тепла физико-химических превращений получим

$$-Q_2 \approx K_T S_T \Delta T_{cp} = \text{const } G_{ArNO_2}. \quad (6.38)$$

Для увеличения производительности нитратора необходимо обеспечить высокий коэффициент теплопередачи ( $K_T$ ), достаточ-

ное значение средней полезной разности температур ( $\Delta T_{\text{cp}}$ ) между нитромассой и хладагентом и развитую поверхность теплообмена ( $S_T$ ). Увеличению  $K_T$  способствуют интенсивное перемешивание реакционной массы и высокая скорость движения хладагента в элементах поверхности теплообмена. Например, значение коэффициента теплопередачи для емкостных аппаратов с пропеллерными мешалками при подаче рассола или воды в рубашку составляет 230—290 Вт/(м<sup>2</sup> · К), при использовании змеевиков внутри аппарата — 580—700 Вт/(м<sup>2</sup> · К).

Возможности увеличения разности температур  $\Delta T_{\text{cp}}$  ограничены, поэтому развитие конструкции нитраторов шло по пути увеличения поверхности теплообмена, что достигалось изменением геометрических форм аппарата (например, созданием волнистых стенок нитратора, дающих возможность при одном и том же объеме получить в 1,5—2 раза большую поверхность теплообмена при использовании рубашки) и установкой внутри аппарата змеевиков, гильз. При организации непрерывных процессов нитрования в ряде случаев предусматривается предварительное охлаждение нитрующего агента и отработанной кислоты, что позволяет снять до 40% тепловой нагрузки аппарата.

Интенсивное перемешивание при нитровании обеспечивает не только высокое значение коэффициента теплоотдачи от нитромассы к стенке элементов поверхности теплообмена, но и является необходимым при нитровании продуктов, нерастворимых в нитрующих смесях (нитрование бензола, толуола, хлорбензола). В гетерогенной двухфазной системе реагирующие компоненты распределены между фазами, и большое значение для протекания реакции имеет скорость диффузии, которая зависит от поверхности контакта фаз. В этом случае для большинства ароматических соединений реакция нитрования практически протекает в кислотном слое в соответствии с кинетическим уравнением

$$d[\text{ArNO}_2]/d\tau = k_1[\text{ArH}][\text{NO}_2^+] + k_2[\text{ArH}_2^+][\text{NO}_2^+] \quad (6.39)$$

в котором второе слагаемое значительно меньше первого и характеризует нитрование протонированной формы исходного соединения.

Для системы двух несмешивающихся жидкостей интенсивное перемешивание (хорошее эмульгирование) в емкостных реакторах достигается использованием пропеллерных мешалок и диффузоров, создающих осевые потоки. Роль диффузоров выполняют и змеевики, установленные внутри нитратора.

Лабораторные исследования процесса нитрования бензола в аппарате диаметром 65 и высотой 290 мм показали, что с увеличением скорости вращения мешалки с 500 до 1500 об/мин скорость нитрования возросла примерно в 20 раз, но дальнейшее увеличение

числа оборотов не влияло на скорость процесса. Следовательно, при скорости вращения мешалки 500—1500 об/мин лимитирующим процессом является массообмен, а при 1500 об/мин и более — скорость химической реакции.

При нитровании веществ, растворимых в нитрующих смесях (а этот случай наиболее типичен для нитрования ароматических сульфокислот), которое проводится сразу после стадий сульфирования, применяют якорные и пропеллерные мешалки (как при сульфировании ароматических соединений). Нитрование ароматических сульфокислот протекает в условиях, вполне аналогичных условиям сульфирования, и соответственно этому требуется реактор, аналогичный сульфуратору. Пониженная реакционная способность ароматических сульфокислот при электрофильном замещении, разбавление исходных веществ в сульфомассе серной кислотой позволяют проводить нитрование в аппаратах, снабженных рубашками для теплообмена.

Нитромасса содержит исходное вещество, нитропродукты, азотную и серную кислоты [концентрация последней в конце процесса нитрования (при периодическом процессе) в большинстве случаев составляет 70—80 %]. В этих условиях достаточно устойчивыми к коррозии являются чугун и легированные стали (X18H10T, 08X22H6T, 12X18H9TЛ и т. п.), которые используют для изготовления нитраторов.

Высокая скорость нитрования позволяет организовывать непрерывные процессы, которые реализованы для получения многотоннажных нитропродуктов в аппаратах, изготовленных из легированных сталей.

В нитрующих смесях на основе серной кислоты основной нитрующей частицей является катион нитрония,  $\text{NO}_2^+$ , концентрация которого зависит от соотношения азотной, серной кислот и воды (от состава нитрующей смеси), определяемого регламентными показателями процесса нитрования: концентрацией отработанной серной кислоты  $\rho$  (доли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и избытком азотной кислоты по отношению к теоретически необходимому количеству  $\varphi$  (%). Эти показатели связаны с реакционной способностью исходного соединения (табл. 6.5).

Таблица 6.5

**Регламентные показатели процесса нитрования некоторых ароматических соединений**

Нитруемые продукты	$\rho$ , доли $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\varphi$ , %	Нитруемые продукты	$\rho$ , доли $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\varphi$ , %
Бензол	0,775	1—3	Нафталин	0,671	1
Толуол	0,711	1	Нитробензол	0,874	10
Хлорбензол	0,816	3			

При периодическом нитровании нерастворимых в нитрующих смесях исходных продуктов нитраторы (рис. 6.13) представляют собой емкостные аппараты, изготовленные из легированных сталей, снабженные рубашкой и змеевиком для теплообмена, пропеллерной мешалкой. Такие аппараты обычно имеют нижний спуск, что позволяет в случае аварийного повышения температуры после прекращения подачи исходных ингредиентов достаточно быстро самотеком подать нитромассу в аппарат, где находится охлажденная серная кислота.

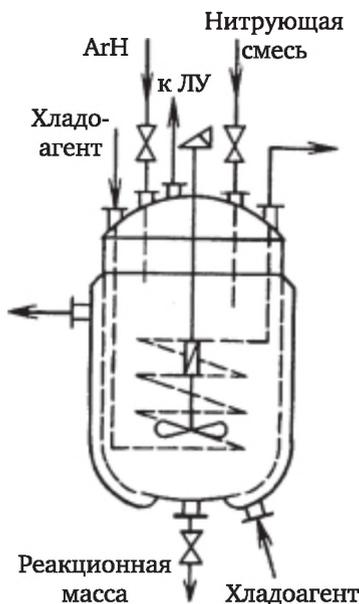


Рис. 6.13. Емкостный аппарат для периодического нитрования

При гетерофазном непрерывном нитровании необходимо обеспечить интенсивный отвод тепла и развитую поверхность контакта фаз, что достигается применением трубчатых или емкостных нитраторов.

В трубчатом нитраторе (рис. 6.14) нитруемый продукт и нитрующая смесь непрерывно подаются в центральную часть аппарата, в которой установлена пропеллерная или турбинная мешалка. Под напором, создаваемым мешалкой, эмульсия поступает в трубки, которые являются элементами реакционного объема и поверхности теплообмена. Хладоагент подается в межтрубное пространство нитратора. Недостатком аппарата является возможность попадания хладоагента в нитромассу при нарушении герметичности (из-за коррозии) в местах крепления трубок в трубной решетке.

Надежны конструкции емкостных нитраторов, снабженных змеевиками из титана или легированной стали.

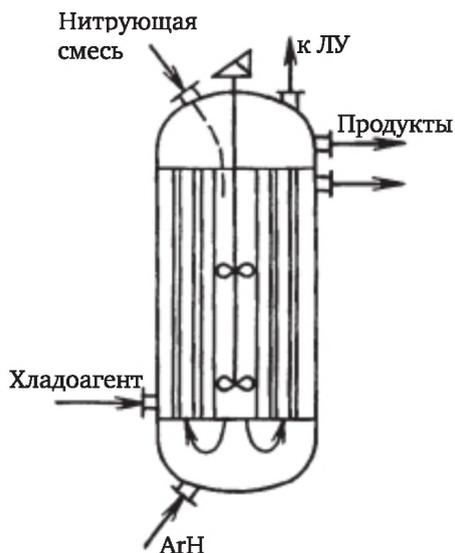


Рис. 6.14. Трубчатый аппарат для непрерывного нитрования

Интересную, но более сложную конструкцию имеет нитратор с перегородками, которые делят реакционную зону на 3 ячейки — камеры. В каждой из них находятся пропеллерные мешалки. При таком конструктивном оформлении полностью исключается возможность проскока нитруемого вещества через аппарат. Нитратор описанного типа (рис. 6.15) при нитровании бензола имеет производительность около  $100 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$  по исходному соединению без дополнительных элементов охлаждающей поверхности, которые могут быть установлены в каждой его секции.

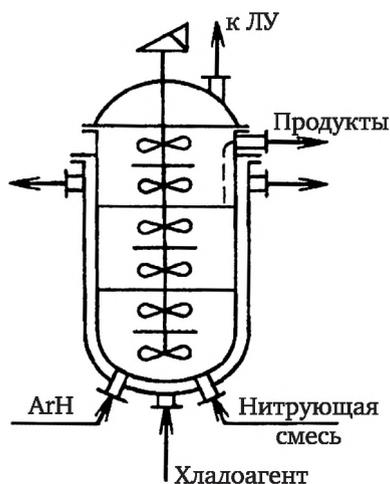


Рис. 6.15. Нитратор непрерывного действия ячеечного типа

### 6.4.2. Организация непрерывных процессов нитрования

Типичным процессом непрерывного нитрования является нитрование бензола. В производстве нитробензола (рис. 6.16) исходный бензол и отработанная кислота (со стадии сепарирования) непрерывно подаются в экстрактор 1, в котором при охлаждении за счет присутствия в отработанной кислоте азотной кислоты и оксидов азота происходит нитрование бензола, и в органическую фазу переходит также нитробензол, содержащийся в неочищенной отработанной кислоте. Из экстрактора эмульсия непрерывно поступает на разделение во флорентийский сосуд 2, из которого выводится технический бензол, поступающий перед подачей в нитратор на смешение с охлажденной отработанной кислотой (со стадии сепарирования), и отработанная кислота, свободная от вышеназванных примесей и направляемая на концентрирование и для улавливания оксидов азота. Нитратор 3 представляет собой емкостный аппарат из нержавеющей стали, снабженный пропеллерной мешалкой и змеевиком, площадь теплообмена которого определяется производительностью агрегата. Нитромасса выводится из нитратора и поступает в теплообменник 4 типа «труба в трубе», где эмульсия охлаждается и направляется на разделение во флорентийский сосуд 5, из которого выводятся технический нитробензол и отработанная кислота. Дальнейшая обработка нитробензола производится в технологической связке емкостный аппарат — сепаратор, где последовательно осуществляются промывка водой, нейтрализация аммиачной водой или раствором соды, промывка водой. В случае необходимости нитробензол очищают перегонкой в вакууме.

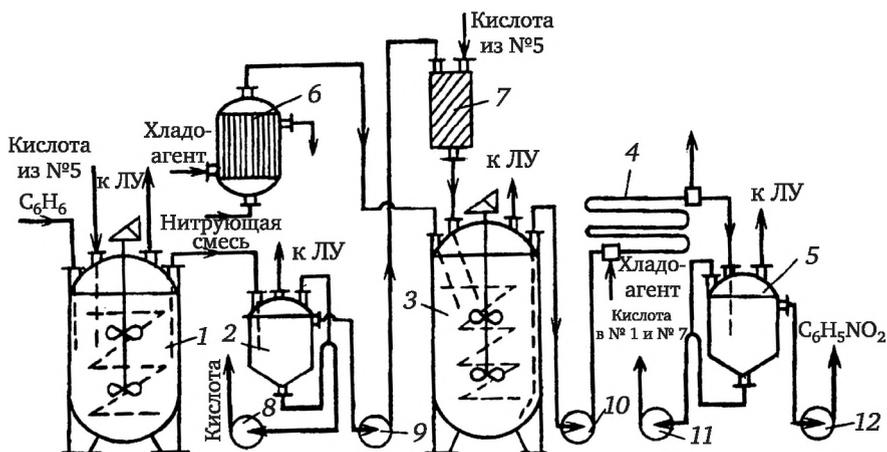
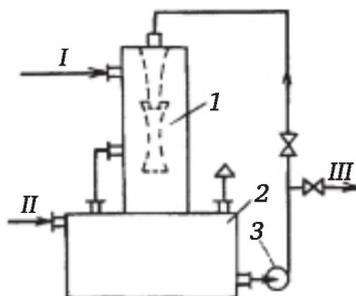


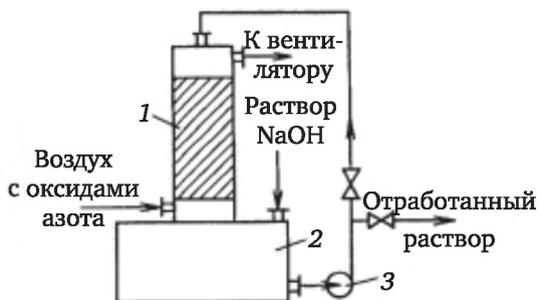
Рис. 6.16. Схема непрерывного нитрования бензола в производстве нитробензола:  
1 — экстрактор; 2, 5 — флорентийские сосуды; 3 — нитратор;  
4 — теплообменник типа «труба в трубе»; 6 — теплообменник для охлаждения нитрующей смеси; 7 — колонна для смешения бензола и отработанной кислоты; 8—12 — насосы

Оксиды азота, выделяющиеся при нитровании, улавливаются отработанной кислотой в скрубберах Вентури (рис. 6.17), при достижении определенной концентрации оксидов в кислоте она направляется на стадии экстракции или нитрования.



**Рис. 6.17. Улавливание оксидов азота в скруббере Вентури:**  
1 — скруббер; 2 — емкость для раствора; 3 — насос;  
I — воздух с оксидами азота; II — отработанная кислота;  
III — отработанная кислота с оксидами азота

Улавливание оксидов азота на локальных установках возможно еще двумя способами в абсорберах с насадкой (рис. 6.18). Насадка орошается растворами едкого натра в воде или карбамида в серной кислоте, непрерывно подаваемыми насосом. Противотоком за счет разрежения, создаваемого вентилятором, направляется воздух с оксидами азота, которые взаимодействуют с реагентом, находящимся в растворе:



**Рис. 6.18. Улавливание оксидов азота в абсорберах с насадкой:**  
1 — абсорбер; 2 — емкость для раствора; 3 — насос

При достижении заданного состава раствора в емкости локальной установки производится смена рабочего раствора.

При нитровании исходных продуктов, растворимых в нитрующих смесях, получают нитромассу, содержащую нитросоединения, серную кислоту, воду, азотную кислоту и оксиды азота (при взаимодей-

ствии оксидов азота с серной кислотой образуется нитрозилсерная кислота). По окончании процесса нитрования нитромассу подвергают денитрации с целью удаления оксидов азота. Нитрозилсерная кислота устойчива в среде концентрированной серной кислоты, но быстро разлагается при разбавлении водой нитромассы и при нагревании. На практике для денитрации в нитромассу добавляют воду, чтобы получить 50 %-ную серную кислоту; затем ее нагревают до 50—70 °С и барботируют воздух для отдувки оксидов азота.

### 6.4.3. Особенности материальных и тепловых расчетов процессов нитрования

В основе расчетов лежат стехиометрическое уравнение реакции и регламентные показатели, на основании которых определяют прежде всего состав нитрующей смеси.

Принимают следующие обозначения:  $G_{\text{н.см}}$  — количество (масса) нитрующей смеси, необходимой для нитрования заданного количества ароматического продукта ( $G_{\text{АрH}_x}$ ), в которой  $l$  — содержание  $\text{HNO}_3$ ,  $m$  — содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $n$  — содержание воды (%).

Материальному расчету предшествует расчет состава нитрующей смеси. Для этого рассматривают балансы по азотной и серной кислоте.

Баланс по азотной кислоте:

количество азотной кислоты в нитрующей смеси  $G_{\text{HNO}_3}$

$$G_{\text{HNO}_3} = G_{\text{н.см}} l / 100; \quad (6.40)$$

расход азотной кислоты на проведение процесса нитрования

$$G_{\text{HNO}_3} = G_{\text{АрH}_x} \cdot 63x(1 + 0,01\varphi) / M_{\text{АрH}_x}. \quad (6.41)$$

Сопоставляя уравнения (6.40) и (6.41), имеем

$$G_{\text{н.см}} l / 100 = G_{\text{АрH}_x} \cdot 63x(1 + 0,01\varphi) / M_{\text{АрH}_x}. \quad (6.42)$$

Баланс по серной кислоте:

количество серной кислоты в нитрующей смеси  $G_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = G_{\text{н.см}} m / 100; \quad (6.43)$$

масса отработанной серной кислоты концентрацией  $\rho$ , состоящей только из серной кислоты и воды,

$$\begin{aligned} G_{\text{отп}} &= G_{\text{н.см}} (100 - l) / 100 + G_{\text{АрH}_x}; \\ G_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= G_{\text{отп}} \rho. \end{aligned} \quad (6.44)$$

В итоге получим баланс по серной кислоте:

$$\frac{G_{\text{н.см}} (100 - l) \rho}{100} + \frac{G_{\text{АрH}_x} \cdot 18x\rho}{M_{\text{АрH}_x}} = \frac{G_{\text{н.см}} m}{100} \quad (6.45)$$

из которого следует

$$G_{\text{н.см}}[m - (100 - l)\rho] / 100 = G_{\text{ArH}_x} \cdot 18x\rho / M_{\text{ArH}_x}. \quad (6.44)$$

Разделив левые и правые части уравнений (6.42) и (6.46) друг на друга, получим

$$\frac{1}{m - (100 - l)\rho} = \frac{63(1 + 0,01\varphi)}{18\rho} = \frac{3,5(1 + 0,01\varphi)}{\rho}. \quad (6.47)$$

Решая уравнение (6.47) относительно величины  $m$ , получим уравнение состава нитрующей смеси

$$m = \frac{[1 - 3,5(1 + 0,01\varphi)]l}{3,5(1 + 0,01\varphi)} + 100\rho. \quad (6.48)$$

Из уравнения (6.48) следует:

1) для успешного проведения процесса нитрования необходимо применять нитрующие смеси, в которых содержания азотной и серной кислот связаны друг с другом строго определенной зависимостью;

2) состав нитрующих смесей, применяемых для нитрования конкретного продукта (при заданных значениях  $\rho$  и  $\varphi$ ), может быть различным, но должен определяться уравнением состава нитрующей смеси.

**Пример.** Рассчитать состав и расход нитрующей смеси с содержанием 16 % азотной кислоты для нитрования 1200 кг хлорбензола на нитрохлорбензол при  $\rho = 0,70$  и избытке азотной кислоты  $\varphi = 1\%$ .

Расход 100%-й азотной кислоты на нитрование

$$G_{\text{HNO}_3} = 63,1(1 + 0,01 \cdot 1)1200 / 112,5 = 678 \text{ кг};$$

$$m = \frac{[1 - 3,5(1 + 0,01 \cdot 1)]16}{3,5(1 + 0,01 \cdot 1)} + 100 \cdot 0,7 = 61,96\%$$

Общее количество нитрующей смеси  $G_{\text{н.см}} = 678 / 0,16 = 4250$  кг.

При проектировании стадий нитрования по данным промышленного регламента используют сведения о составе нитрующей смеси, что позволяет определить концентрацию отработанной кислоты:

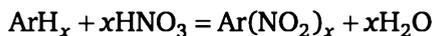
$$\rho = \frac{G_{\text{н.см}}(m / 100)}{G_{\text{н.см}}(100 - l) / 100 + G_{\text{ArH}_x} \cdot 18x / M_{\text{ArH}_x} + W}, \quad (6.49)$$

где  $W$  — масса воды в нитруемом продукте.

При тепловом расчете нитрования необходимо найти тепловой эффект процесса, который складывается из тепла реакции и тепла физико-химических превращений. Для этого процесс представляют состоящим из следующих стадий:

1) выделение 100 %-ной азотной кислоты из нитрующей смеси с тепловым эффектом  $Q_{\text{выд}}$ ;

2) реакция между нитруемым продуктом и 100 %-ный  $\text{HNO}_3$



с тепловым эффектом  $Q_p$ :

$$Q_p = G_{\text{ArH}_x} q_p 1000 \varepsilon / M_{\text{ArH}_x},$$

где  $\eta$  — выход по реакции от теоретического;

$$q_p = q_{\text{Ar}(\text{NO}_2)_x}^0 - q_{\text{ArH}_x}^0 + x(q_{\text{H}_2\text{O}}^0 - q_{\text{HNO}_3}^0). \quad (6.50)$$

При расчете удельной теплоты образования нитросоединения через теплоты сгорания с использованием метода Караша для атома углерода, связанного с нитрогруппой, учитываются три электрона и вводится поправка на нитрогруппу ( $\Delta\text{NO}_2$ );

3) разбавление остатка нитрующей смеси водой, которая выделяется в ходе реакции, с тепловым эффектом  $Q_{\text{разб}}$ .

Тепловой эффект физико-химических превращений при нитровании складывается из тепловых эффектов первой и третьей стадий:

$$Q_{\text{ф-х.п}} = Q_{\text{выд}} + Q_{\text{разб}}. \quad (6.51)$$

Эти слагаемые рассчитывают с использованием теплот исчерпывающего разбавления концентрированных кислот или их смесей водой. Теплота исчерпывающего разбавления  $q^{\text{и.р}}$  — это тепло, которое выделяется при исчерпывающем (бесконечном) разбавлении 1 кг кислоты или смеси кислот водой и зависит от концентрации кислоты или состава смеси;  $q^{\text{и.р}}$  имеет размерность ккал (кДж)/кг кислоты или ккал (кДж)/кг смеси кислот.

Теплота выделения 100 %-ной азотной кислоты равна по величине и обратна по знаку теплоте смешения азотной кислоты с остатком нитрующей смеси:  $Q_{\text{выд}} = -Q_{\text{см}}$

Условно считается, что имеются 100 %-ная  $\text{HNO}_3$  и остаток нитрующей смеси (серная кислота с определенной концентрацией)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При исчерпывающем разбавлении этих составляющих и последующем смешении полученных разбавленных кислот получается бесконечно разбавленная нитрующая смесь и выделяется тепло

$$G_{\text{HNO}_3} q_{\text{HNO}_3}^{\text{и.р}} + G_{\text{H}_2\text{SO}_4} q_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{и.р}}. \quad (6.52)$$

Из тех же составляющих можно прийти к конечному результату вторым путем, смешав  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и бесконечно разбавив полученную нитрующую смесь. При этом выделится тепло

$$Q_{\text{н.см}} + G_{\text{н.см}} q_{\text{н.см}}^{\text{и.р}}. \quad (6.53)$$

В соответствии с законом Гесса будет справедливо равенство

$$G_{\text{HNO}_3} q_{\text{HNO}_3}^{\text{и.р}} + G_{\text{H}_2\text{SO}_4} q_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{и.р}} = Q_{\text{н.см}} + G_{\text{н.см}} q_{\text{н.см}}^{\text{и.р}}. \quad (6.54)$$

Отсюда получим

$$Q_{\text{выд}} = -Q_{\text{см}} = G_{\text{н.см}} q_{\text{н.см}}^{\text{и.р}} - G_{\text{HNO}_3} q_{\text{HNO}_3}^{\text{и.р}} - G_{\text{H}_2\text{SO}_4} q_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{и.р}} \quad (6.55)$$

В соответствии с вышеизложенным подходом определяют  $Q_{\text{разб}}$ :

$$Q_{\text{разб}} = G_{\text{H}_2\text{SO}_4} q_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{и.р}} - G_{\text{отр}} q_{\text{отр}}^{\text{и.р}} \quad (6.56)$$

В итоге тепло физико-химических превращений при нитровании нитрующими смесями рассчитывают по формуле

$$Q_{\text{ф-х.п}} = G_{\text{н.см}} q_{\text{н.см}}^{\text{и.р}} - G_{\text{HNO}_3} q_{\text{HNO}_3}^{\text{и.р}} - G_{\text{отр}} q_{\text{отр}}^{\text{и.р}} \quad (6.57)$$

Соответствующие массы находят при выполнении материального расчета. Теплота исчерпывающего разбавления 100 %-ной  $\text{HNO}_3$  составляет 110,8 ккал/кг. Для нитрующих смесей и отработанных кислот теплоту исчерпывающего разбавления (в ккал/кг разбавляемой смеси) находят по формуле, предложенной А. Н. Плановским:

$$q = a / (1 - bx), \quad (6.58)$$

где  $a = 111 - 312n/(n + 98,5)$ ;  $b = a[183 - 324n/(n + 49)]$ ;  $x = m/(m + l)$ .

## 6.5. Процессы хлорирования

В основе процессов галогенирования лежит взаимодействие органических соединений с галогенирующими агентами, приводящее к замещению атома водорода, связанного с атомом углерода, галогеном. В промышленных условиях реализованы хлорирование и бромирование. Первый процесс имеет большее значение, поскольку хлорсодержащие ароматические соединения нашли широкое применение как растворители и исходные продукты для дальнейших химических превращений.

При наличии в ароматическом соединении алкильного заместителя возможно как электрофильное галогенирование в ядро, так и радикальное галогенирование в боковую цепь. Направление и механизм галогенирования определяются условиями процесса.

### 6.5.1. Условия процессов и выбор оборудования

Хлорирование в ароматическое ядро проводят при температуре до 100 °С; повышение температуры способствует гомолитическому разрыву молекулы галогенирующего агента и используется при хлорировании алкилбензолов в боковую цепь.

Катализаторами электрофильного хлорирования являются хлорид железа, иод, серная кислота, кислоты Льюиса, контакт с ко-

торыми должен быть полностью исключен при радикальном хлорировании. Последний процесс инициируется при освещении реакционной массы и введении органических пероксидов (например, пероксид бензоила), азодиизобутиронитрила, являющихся источниками свободных радикалов.

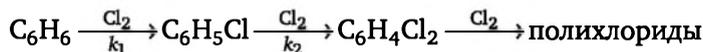
Наибольшее распространение в качестве хлорирующего агента получил хлор, реже для хлорирования реакционноспособных исходных соединений применяют хлорамины и сульфурилхлорид:



Указанные реагенты не вызывают коррозию углеродистых сталей и чугуна. В ходе процесса выделяется хлористый водород, который в присутствии влаги вызывает сильную коррозию этих материалов. Кроме того, присутствие воды при хлорировании в ароматическое ядро вызывает растворение хлорида железа, что осложняет основной процесс. Поэтому в технологических схемах, включающих хлорирование, организованы стадии осушки хлорируемых продуктов (азеотропная отгонка воды, адсорбционная сушка жидких продуктов), а основные аппараты — хлораторы — защищаются футеровкой при хлорировании в ядро. При радикальном хлорировании используют гомогенно освинцованные, эмалированные и стеклянные аппараты. Для отвода хлористого водорода и паров исходных и образующихся веществ применяют стеклянные трубопроводы.

При монохлорировании выделяется тепло (около 130 кДж/моль), поэтому, как и в процессах нитрования, необходим интенсивный теплообмен, который может лимитировать производительность хлоратора.

При хлорировании, бензола соотношение констант первого ( $k_1$ ) и второго ( $k_2$ ) замещения составляет 0,10—0,12, что определяет влияние гидродинамики на конечные результаты (выход и селективность) непрерывного процесса:



С учетом кинетического уравнения

$$d[C_6H_5Cl] / d\tau = k_1[C_6H_6][Cl_2] - k_2[C_6H_5Cl][Cl_2]$$

для режимов идеального смешивания (ИС) и идеального вытеснения (ИВ) получены следующие результаты:

Режим	Выход хлорбензола	Мольное соотношение хлорбензол : дихлорбензола
ИС	92,5	14
ИВ	99,0	42

Таким образом, при непрерывном хлорировании бензола для получения хлорбензола необходимо обеспечить интенсивный отвод тепла и гидродинамический режим вытеснения.

Промышленное хлорирование бензола осуществляется в гетерофазной системе: жидкость (исходный продукт) — газ (хлор) — твердое вещество (железо — источник катализатора), но после образования хлорида железа хлорирование является гомогенно-каталитическим процессом. В хлораторе кроме образования хлорбензола и дихлорбензола происходят растворение хлорида железа и хлора в бензоле, десорбция хлористого водорода. Для ускорения массообменных процессов необходимы тщательное смешивание газа с жидкостью и интенсивный контакт газожидкостной эмульсии с железом.

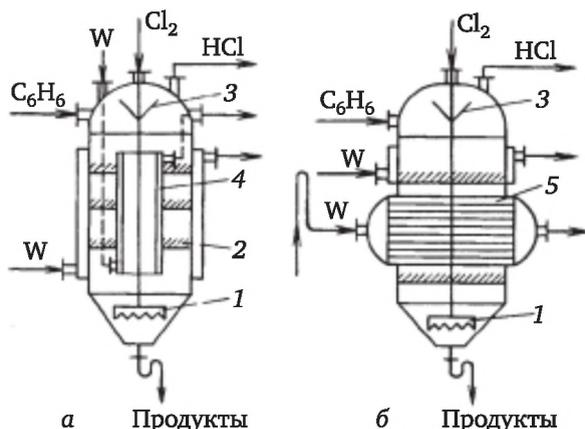
Хлорирование твердых исходных продуктов проводится в органическом растворителе (хлорбензол, полихлориды, нитробензол, уксусная кислота) и в серной кислоте или в олеуме. Проведение процесса в растворителе с большой диэлектрической проницаемостью, вызывающем поляризацию молекулы хлора, не требует применения катализатора.

Высокая скорость хлорирования позволяет организовать непрерывные процессы для получения многотоннажных хлорсодержащих продуктов. Типичным процессом является хлорирование бензола. Изменение конструкции хлораторов и организации процесса в этом случае хорошо иллюстрирует, как решались основные задачи, возникающие при разработке процесса хлорирования в ядро.

### 6.5.2. Аппаратурное оформление непрерывного процесса хлорирования бензола

Первые непрерывные процессы хлорирования бензола проводились при температуре 25—35 °С до достижения степени превращения бензола, близкой к единице; газообразный хлор по отношению к бензолу применялся в избытке. Выбор достаточно низкой температуры процесса был обусловлен тем, что с ростом температуры происходит увеличение соотношения констант скорости  $k_2/k_1$  и, следовательно, количества дихлорбензолов. Хлоратор (рис. 6.19) изготавливался из чугуна, для охлаждения снабжался рубашкой и внутренним двухстеночным цилиндром; катализатор в виде лентообразного железа размещался на полках. Бензол и хлор подавались противотоком, продукты хлорирования отводились снизу, а хлористый водород и хлор — через штуцер в верхней части аппарата.

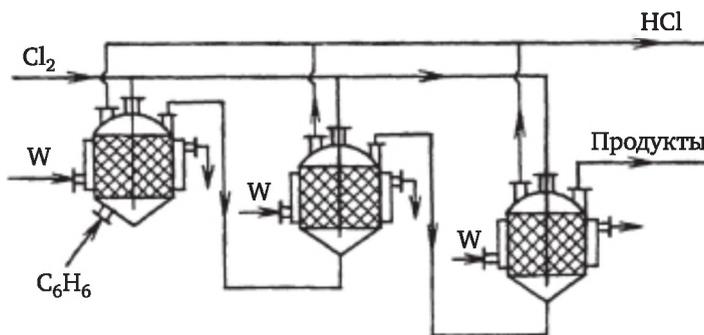
Данная конструкция не решала основных проблем хлорирования: теплообмен был малоинтенсивным, противоток ингредиентов создавал гидродинамический режим, близкий к идеальному смешению, что обуславливало невысокие показатели производительности [ $125 \text{ кг C}_6\text{H}_5\text{Cl} / (\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ] и селективности.



**Рис. 6.19. Аппараты для непрерывного хлорирования бензола в изотермических условиях:**

- a* — аппарат с рубашкой и внутренним стаканом для охлаждения;
- б* — аппарат со встроенным трубным теплообменником; 1 — барботер;
- 2 — катализатор на полках; 3 — брызгоотбойник; 4 — внутренний стакан;
- 5 — встроенный теплообменник

Первый недостаток был устранен размещением в аппарате элементов охлаждающей поверхности в виде чугунных труб, но это значительно усложняло конструкцию хлоратора. Повышение селективности хлорирования было достигнуто Н. Н. Ворожцовым, предложившим для проведения процесса каскад колонных аппаратов, в каждом из которых был организован проток бензола и хлора (рис. 6.20).



**Рис. 6.20. Организация непрерывного хлорирования бензола в каскаде колонных аппаратов по Н. Н. Ворожцову**

И только изменение подхода к организации процесса (проведение его не при низкой постоянной температуре, а в адиабатическом режиме и при невысоких степенях превращения бензола, избыток которого, испаряясь, отводит основное тепло процесса) позволило

Б. Е. Беркману разработать современный способ хлорирования бензола.

Процесс проводится в аппарате 1 колонного типа (рис. 6.21), футерованном изнутри диабазовой плиткой и заполненном кольцами Рашига из керамики и стали. Бензол и хлор через форсунку подаются в нижнюю часть колонны; тепло процесса расходуется на нагревание бензола и хлорбензола, а затем на испарение бензола. В верхней части реактора после насадки происходит разделение жидкостного потока (продукты хлорирования) и газопарового потока (хлористый водород и бензол). Технический хлорбензол поступает в сепаратор 2, где отделяется от хлороводородной кислоты. Парогазовый поток поступает в двухступенчатую систему охлаждения и разделения, состоящую из холодильников 3 и 6, разделителей фаз 4 и 7 (в которых происходит разделение жидкого бензола и хлороводорода) и сепараторов 5 и 8. Выходящий из сепараторов бензол возвращается на хлорирование. Поток хлороводорода перед поступлением на стадию абсорбции проходит через брызгоуловитель 10. Хлороводородная кислота, выходящая из сепараторов 2, 5 и 8 и из брызгоуловителя 10, поступает в сборник 9.

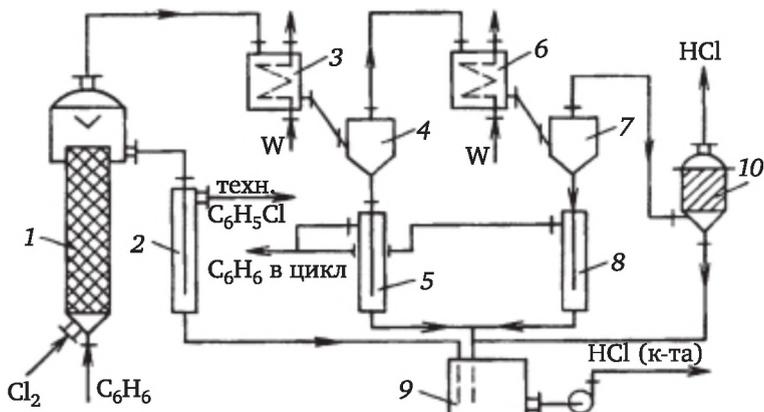


Рис. 6.21. Хлорирование бензола по Б. Е. Беркману в адиабатическом режиме:  
1 — аппарат колонного типа; 2, 5, 8 — сепараторы; 3, 6 — холодильники;  
4, 7 — разделители фаз; 9 — сборник хлороводородной кислоты;  
10 — брызгоуловитель

Интенсификация процессов массообмена при хлорировании бензола достигается созданием режима эмульгирования в насадочной колонне при определенной скорости газового потока на входе. При скорости хлора 0,35—0,45 м/с на входе в колонну продольное перемешивание в потоке реакционной массы практически отсутствует. В результате мольное соотношение получающихся хлорбензола и дихлорбензолов равно примерно 40, что в 2 раза больше, чем, например, в агрегате из пяти последовательно соединенных реакто-

ров смешения. При снижении скорости хлора на входе в колонку в 2—2,5 раза указанное соотношение уменьшается до 20—25.

Таким образом, колонный аппарат 1 является реактором полного вытеснения только в режиме эмульгирования. При работе в этом режиме плотность газопарожидкостной эмульсии  $\rho_э$ , выходящей из зоны хлорирования, значительно меньше плотности газожидкостной эмульсии  $\rho_г$  на входе в хлоратор, несмотря на увеличение плотности жидкой фазы  $\rho_ж$  вдоль колонны по мере образования хлорбензола, что исключает возможность продольного перемешивания.

Плотность  $\rho_э$  определяется по уравнению Кафарова

$$(\rho_э - \rho_г) / (\rho_ж - \rho_г) = 0,43(L/G)^{0,325}(\rho_г / \rho_ж)^{0,18}(\mu_ж / \mu_г), \quad (6.59)$$

где  $\rho_ж$ ,  $\rho_г$  — плотности жидкости и газа;  $L/G$  — соотношение масс (расходов) жидкости и газа;  $\mu_ж$ ,  $\mu_г$  — вязкости жидкости и газа.

При хлорировании бензола в режиме эмульгирования  $\rho_э$  на входе составляет 300 кг/м<sup>3</sup>, на выходе — 200 кг/м<sup>3</sup>.

Режим эмульгирования создается при определенной скорости газа на входе в реактор  $u_0$ , которая определяется из уравнения

$$\lg \left[ \frac{u_0^2 a \rho_г \mu_ж^{0,16}}{g F_c \rho_ж} \right] = b - 1,75 \left( \frac{L \rho_г}{G \rho_ж} \right)^{0,25}, \quad (6.60)$$

где  $a$  — удельная поверхность насадки, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $g$  — ускорение свободного падения;  $b$  — эмпирическая константа;  $F_c$  — свободное сечение насадки.

Скорость  $u_0$ , рассчитанная по уравнению (6.60) для процесса хлорирования бензола после определения соотношения расходов жидкости и газа, равна 0,41 м/с.

Имеющиеся данные по эксплуатации периодических и непрерывных хлораторов для получения хлорбензола позволяют определить показатели эффективности реактора непрерывного действия.

Периодическое хлорирование бензола проводилось в чугунном хлораторе с охлаждающими элементами;  $V_p = 7$  м<sup>3</sup>,  $G_г = 2000$  кг/ч хлорбензола,  $V_т = 0,004$  м<sup>3</sup>/кг,  $\tau = 14$  ч.

В этом случае  $V_n = 2000 \cdot 0,004 \cdot 14 = 112$  м<sup>3</sup>,  $n_n = 112 : 7 = 16$ .

При непрерывном хлорировании бензола по Беркману степень превращения бензола снижается, поэтому показатель  $V_т$  увеличивается до 0,014 м<sup>3</sup>/кг. За счет интенсификации процессов массо- и теплообмена в режиме эмульгирования  $\bar{\tau} = 0,06$  ч.

В этих условиях  $V_n = 2000 \cdot 0,014 \cdot 0,06 = 1,68$  м<sup>3</sup> и  $n_n = 1$ .

Следовательно, для хлорирования бензола  $j = 112 : 1,68 = 66,5$ ,  $l = 16 : 1 = 16$ . Снижение стоимости строительства цеха хлорбензола при замене реакторов периодического действия непрерывными хлораторами составило 70 %; эксплуатационные расходы снизились более чем на 10 %.

### 6.5.3. Математическая модель процесса хлорирования бензола по Беркману

При расчете хлоратора задается производительность по хлорбензолу ( $G_{\text{хб}}$ ). На основании данных по селективности процесса определяется массовый расход дихлорбензолов на выходе ( $G_{\text{дхб}}$ ) и затем — расход бензола, необходимого для получения хлорзамещенных ( $G_6$ ), а также соответствующие расходы хлора ( $G_{\text{х}}$ ) и образующегося хлороводорода ( $G_{\text{хв}}$ ). Регламентируются температуры на входе в хлоратор ( $T_{\text{н}}$ ) и на выходе из него ( $T_{\text{к}}$ ).

Сначала рассчитывают соотношение бензола и хлора, степень превращения бензола. Избыток бензола ( $G_6^{\text{изб}}$ ), необходимый для отвода тепла процесса, определяют из общего теплового баланса хлоратора:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

где для установившегося режима при непрерывном процессе  $Q_5 = 0$ ; теплотери для футерованного хлоратора при  $T$  до  $100\text{ }^\circ\text{C}$   $Q_6 = 0$ . Тогда

$$\begin{aligned} (G_6 + G_6^{\text{изб}})c_p^6 T_{\text{н}} + G_{\text{х}}c_p^{\text{х}} T_{\text{н}} + G_{\text{хб}}\Delta H_r / M_{\text{хб}} + \\ + G_{\text{дхб}}\Delta H_r' / M_{\text{дхб}} = G_{\text{хб}}c_p^{\text{хб}} T_{\text{к}} + G_{\text{дхб}}c_p^{\text{дхб}} T_{\text{к}} + \\ + G_{\text{хв}}c_p^{\text{хв}} T_{\text{к}} + G_6^{\text{изб}}\Delta H_{\text{н}} / M_6, \end{aligned} \quad (6.61)$$

где  $G_j$  — массовые расходы исходных веществ и продуктов, кг/ч;  $c_p^j$  — теплоемкости исходных и конечных веществ, Дж/(кг · К);  $\Delta H_r$  и  $\Delta H_r'$  — удельные теплоты реакций моно- и дихлорирования бензола, Дж/моль;  $\Delta H_{\text{н}}$  — удельная теплота испарения бензола, Дж/моль.

После определения из уравнения (6.61) избытка бензола  $G_6^{\text{изб}}$  рассчитывают общий расход бензола ( $L = G_6^0 = G_6 + G_6^{\text{изб}}$ ); степень превращения бензола ( $x_6 = G_6 / G_6^0$ ) и соотношение массовых расходов жидкости и газа ( $L / G = G_6 / G_{\text{х}}$ ).

Для найденного соотношения  $L/G$  и определенного сечения колонны  $F_c$  в соответствии с уравнением (6.60) подбирают насадку с таким значением удельной поверхности  $a$ , что при линейной скорости  $u_0$  хлора на входе обеспечивается режим эмульгирования.

Расчет хлоратора бензола с использованием математической модели включает в себя определение реакционных объемов, в которых последовательно реализуются режимы: 1) адиабатический при гидродинамике идеального вытеснения до начала кипения бензола; 2) изотермический при идеальном смешении (предельный худший вариант гидродинамики) от начала кипения бензола до выхода конечных продуктов из колонны.

При этом рассчитывают также текущую степень превращения хлора как реагента, применяемого в недостатке.

Реакция протекает в жидкой фазе между бензолом и хлором, растворенным в бензоле, в соответствии с кинетическим уравнением

$$r_i = e^{A+(B/T)} F_{6i}^* F_{xi}^* / W_i^2. \quad (6.62)$$

Зону вытеснения реактора представляют состоящей из ячеек идеального смешения, в каждой из которых в соответствии с кинетическим уравнением протекает реакция монохлорирования. При расчете образования дихлорбензолов не учитывают.

Объем одной ячейки идеального смешения принят равным  $V_i$  число ячеек  $n$  определяют в ходе расчета. Последней считают ячейку, в которой достигается температура кипения бензола при атмосферном давлении.

Объемный поток (расход) жидкой фазы через  $i$ -ю ячейку ( $W_i$ ) рассчитывают по уравнению

$$W_i = F_{6i}^* M_6 / \rho_6 + F_{x6i}^* M_{x6} / \rho_{x6}. \quad (6.63)$$

В уравнениях (6.62) и (6.63):  $F_{6i}^*$  — мольный поток бензола в жидкой фазе через  $i$ -ю ячейку;  $F_{xi}^*$  — мольный поток хлора в жидкой фазе через  $i$ -ю ячейку;  $F_{x6i}^*$  — мольный поток хлорбензола в жидкой фазе через  $i$ -ю ячейку;  $M_6$ ,  $M_{x6}$  — молекулярные массы бензола и хлорбензола;  $\rho_6$ ,  $\rho_{x6}$  — плотности бензола и хлорбензола в жидкой фазе в интервале температур  $T_H - T_K$ .

При этом

$$F_{xi}^* = F_{xi}^r / \alpha(T),$$

где  $F_{xi}^r$  — мольный поток хлора в газовой фазе;  $\alpha(T)$  — экспериментально определенная функция распределения хлора между газовой и жидкой фазами. Для данного процесса

$$\alpha(T) = -83,1 + 0,303T.$$

Общий расход хлора в  $i$ -й ячейке

$$F_{xi} = F_{xi}^r + F_{xi}^* = F_{xi}^* [1 + \alpha(T)] = F_x^o (1 - x_i), \quad (6.64)$$

где  $x_i$  — текущая степень превращения хлора;  $F_x^o$  — общий мольный расход хлора.

Из уравнения (6.64) определяют мольный расход хлора в жидкой фазе

$$F_{xi}^* = F_x^o (1 - x_i) / [1 + \alpha(T)]. \quad (6.65)$$

Мольный поток бензола в жидкой фазе определяют по уравнению

$$F_{6i}^* = F_x^o (\beta - x_i) - F_{6i}^r, \quad (6.66)$$

где  $\beta$  — мольное соотношение бензола и хлора;  $F_{6i}^{\Gamma}$  — мольный поток бензола в газовой (паровой) фазе, который рассчитывают на основании закона Генри следующим образом:

$$F_6^{\Gamma} / F_x^{\Gamma} = P_6 / (P / P_6), \quad (6.67)$$

где  $P_6$  — давление паров бензола при температуре  $T$ ;  $P$  — суммарное (атмосферное) давление.

$$\frac{F_6^{\Gamma}}{F_x^{\Gamma}} = \frac{P_6}{P - P_6} = \frac{P_6^0(T)\bar{x}_6}{P - P_6^0\bar{x}_6} = \frac{(P_6^0\bar{x}_6 / P)}{(1 - P_6^0\bar{x}_6 / P)} = \frac{\bar{P}_6\bar{x}_6}{1 - \bar{P}_6\bar{x}_6}, \quad (6.68)$$

где  $P_6^0(T)$  — парциальное давление паров чистого бензола при температуре  $T$  (справочная величина);  $\bar{x}_6$  — мольная доля бензола в жидкой фазе.

Таким образом получим

$$F_{6i}^{\Gamma} = F_{xi}^{\Gamma} \bar{P}_6 \bar{x}_6 / (1 - \bar{P}_6 \bar{x}_6). \quad (6.69)$$

С учетом того, что

$$F_{xi}^{\Gamma} + F_{xi}^{\text{ж}} = F_{xi}^{\Gamma} + F_{xi}^{\Gamma} / \alpha(T) = F_x^{\circ}(1 - x_i) \quad (6.70)$$

имеем

$$F_{xi}^{\Gamma} = F_x^{\circ} \alpha(T) (1 - x_i) / [1 + \alpha(T)]. \quad (6.71)$$

В итоге получим

$$F_{6i}^{\Gamma} = \frac{F_x^{\circ} \alpha(T) \bar{P}_6 \bar{x}_6 (1 - x_i)}{[1 + \alpha(T)] (1 - \bar{P}_6 \bar{x}_6)}, \quad (6.72)$$

$$F_{6i}^{\text{ж}} = \frac{F_x^{\circ} [(\beta - x_i) - \alpha(T) \bar{P}_6 \bar{x}_6 (1 - x_i)]}{[1 + \alpha(T)] (1 - \bar{P}_6 \bar{x}_6)}; F_{x6i} = F_x^{\circ} x_i. \quad (6.73)$$

Степень превращения и температуру в  $i$ -й ячейке рассчитывают по уравнениям

$$x_i = x_{i-1} + r_0 V_i / F_x^{\circ}; \quad (6.74)$$

$$T_i = \frac{T_{i-1} (F_{6i-1}^{\text{ж}} C_p^{\text{б}} + F_{x6i-1}^{\text{ж}} C_p^{\text{хб}}) - \Delta H_r r_i V_i + \Delta H_{\text{и}} (F_{6i}^{\Gamma} - F_{6i-1}^{\Gamma})}{F_{6i}^{\text{ж}} C_p^{\text{б}} + F_{x6i}^{\text{ж}} C_p^{\text{хб}}}. \quad (6.75)$$

Считается, что хлористый водород в жидкой фазе не растворяется. При начальных условиях на входе в 1-ю ячейку:  $T_0 = 293 \text{ K}$ ,  $x^{\circ} = 0$ ,  $F_{x6}^{\circ} = 0$ , при выбранном значении  $V_i$  и известных величинах  $F_{60}^{\text{ж}}$ ,  $F_x^{\circ}$ , заданных производительностью установки, решается система уравнений (6.73)—(6.75), содержащих неизвестные  $x_i$  и  $T_i$ . В результате для каждой ячейки определяют значения  $x_i$  и  $T_i$ . В резуль-

тате до граничного условия  $T = (273 + 80) = 353 \text{ K}$  — температуры кипения бензола — и ячейку  $n_k$ , в которой закипает бензол.

Тогда объем зоны идеального вытеснения реактора равен  $V_{\text{ИВ}} = V_i n_k$ . На выходе из этого объема степень превращения хлора составит  $x_k$ .

Далее расчет проводят для изотермических условий (при кипении бензола) для зоны смешения хлоратора, в которой степень превращения изменяется от  $x_k$  до  $x_{\text{max}}$ , принимаемой равной 0,99.

Объем зоны смешения находят из уравнения

$$V_{\text{ИС}} = F_x^0 \Delta x / r_i,$$

где  $V_{\text{ИС}}$  — объем зоны,  $\text{м}^3$ ;  $\Delta x$  — изменение степени превращения в зоне смешения, равное  $x_{\text{max}} - x_k$ .

В кинетическом уравнении (6.62) мольный поток бензола определяется из соотношения

$$F_6 = F_{6i}^* - F_6^{\text{исп}} - F_x^0 \Delta x, \quad (6.76)$$

где  $F_6^{\text{исп}}$  — мольный поток бензола, испаряющегося в зоне смешения, который определяется при решении уравнения теплового баланса в изотермических условиях:

$$\Delta H_r F_x^0 \Delta x = \Delta H_i F_6^{\text{исп}}; \quad F_6^{\text{исп}} = \Delta H_r F_x^0 \Delta x / \Delta H_i. \quad (6.77)$$

После определения объема зоны смешения рассчитывают суммарный реакционный объем  $V$  и высоту  $H$  насадки катализатора:

$$V = V_{\text{ИВ}} + V_{\text{ИС}}; \quad H = V / F_c.$$

## 6.6. Процессы щелочного плавления

В основе процессов щелочного плавления (плавки) лежит взаимодействие металлических солей ароматических сульфокислот со щелочами, в результате которого происходит замещение сульфогруппы на гидроксильную группу. В качестве щелочных реагентов используют гидроксиды натрия, калия, кальция.

Щелочная плавка имеет большое значение, поскольку часто является единственным методом получения ароматических гидроксизамещенных в промышленных масштабах. Стехиометрическое уравнение реакции представлено на примере плавки натриевой соли ароматической сульфокислоты с едким натром (гидроксидом натрия):



### 6.6.1. Условия процессов и выбор основного оборудования

Условия нуклеофильного замещения сульфогруппы гидроксид-ионом малоблагоприятны: вследствие ионизации сульфогруппы понижена электронная плотность в реакционном центре, и необходимо взаимодействие двух отрицательных ионов  $\text{ArSO}_3^-$  и  $\text{HO}^-$ ; в итоге реакция характеризуется высокой энергией активации (140—200 кДж/моль) и протекает при высоких температурах (до 300—380 °С).

В промышленности тонкого органического синтеза реализованы два вида щелочного плавления — открытая плавка и закрытая плавка, различающиеся по условиям проведения процесса и аппаратурному оформлению. Выбор вида (способа) щелочной плавки определяется реакционной способностью исходной ароматической сульфокислоты (подвижности сульфогруппы) и возможностью протекания побочных реакций.

Открытая плавка проводится для моносульфокислот в ряду бензола и нафталина при температурах 300—350 °С и концентрации щелочи 80—85 %. Основной аппарат (плавильный котел) имеет связь с атмосферой, что и определило название этого вида щелочного плавления. В плавильном котле могут происходить предварительное упаривание щелочного агента до достижения его регламентированной концентрации и отгонка воды при температуре выдержки. Жесткие условия открытой плавки определяют выбор материала плавильных котлов (чугун и сталь с обязательными добавками никеля для увеличения устойчивости к концентрированной щелочи и хрома — для повышения стойкости к перепадам температур) и периодическую организацию процесса. Срок службы плавильного котла при открытой плавке составляет 2—3 года.

Высокая температура реакционной массы при щелочном плавлении, достаточно большие потери тепла при отгонке воды и теплоизлучении с поверхности аппарата даже при положительных значениях теплового эффекта процесса требуют только подвода тепла, что при открытой плавке может быть достигнуто обогревом топочными газами, парами ВОТ, электрообогревом.

Одним из существенных факторов, влияющих на ход процесса и качество конечного продукта, является качество исходных солей сульфокислот и щелочей. Они должны быть по возможности свободны от примесей минеральных солей, так как последние при плавке не растворяются в расплавленной (концентрированной) щелочи, приводят к комкованию реакционной массы, что препятствует перемешиванию и способствует местным перегревам и пригоранию к стенкам плавильного котла. Полностью должно быть исключено присутствие в щелочи хлоратов, взаимодействие которых с продуктами может привести к взрыву. Этим требованиям отвечает плавильный гидроксид натрия, который поставляется на предприятия

в стальных барабанах [40—42 %-ный раствор едкого натра (едкий каустик) со стадии электролиза хлорида натрия может содержать минеральные примеси, и его лучше использовать при проведении закрытой щелочной плавки].

Скорость щелочного плавления чувствительна к концентрации щелочи, поэтому для каждого процесса регламентируется избыток щелочного агента (загрузка составляет 2,1—3,0 моль на 1 моль моносulфоkислоты). Вторым регламентным показателем является содержание щелочи в плаве в конце процесса, что используется при аналитическом контроле. Избыток щелочи и температура выдержки при плавке взаимосвязаны. Например, плавка натриевой соли бензолсульфокислоты дает 95 %-ный выход фенолята натрия при 30-минутной выдержке и температуре 320 °С с применением 55 %-го избытка гидроксида натрия. Повышение температуры до 350 °С позволяет закончить плавку при выдержке в течение 15 мин. и применении только 5—10 %-го избытка щелочи.

Консистенция реакционной массы в плавильных котлах может изменяться от достаточно подвижной жидкости (при плавке в производстве фенола и крезолов) до густой вязкой массы (при плавке в производстве 2-нафтола) и малоподвижной тестообразной массы (при производстве И- и гамма-кислот). В первом случае для перемешивания используют пропеллерные мешалки, делающие 100—150 об/мин. В густых плавках главной опасностью является налипание на стенки аппарата слоя реакционной массы, что предотвращается при перемешивании якорными мешалками, которые при вращении (40—60 об/мин) почти касаются стенок котла (зазор между аппаратом и мешалкой 2—3 мм).

Закрытая щелочная плавка отличается от открытой более мягкими условиями по температуре и концентрации применяемой щелочи. В ряде случаев необходимая температура превышает температуру кипения раствора исходной щелочи или реакционного раствора при атмосферном давлении, поэтому процесс проводят под давлением до 2,5 МПа в автоклавах.

При наличии избыточного давления (в производстве С-, СС-, Аш- и азуриновой кислот) щелочное плавление проводится в автоклавах, изготовленных из стали и защищенных от щелочной коррозии чугунными вкладышами (подробно конструкция автоклавов и их узлов рассмотрена в разд. 6.10). Перемешивание осуществляется лопастными или рамными мешалками; для достижения температур выдержки применяют обогрев водяным паром или паром ВОТ, подаваемыми в рубашку или в змеевик, и обогрев топочными газами.

Открытая щелочная плавка имеет следующие преимущества перед закрытой: большая производительность вследствие высокой концентрации ингредиентов; применение оборудования, работаю-

щего без избыточного давления; возможность выделения сульфата натрия после гашения плава. К недостаткам относятся: большие энергозатраты; возможность окисления продукта реакции при контакте с воздухом; пригорание малоподвижных реакционных масс вследствие высокой температуры. Для предотвращения окисления плава защищают от контакта с воздухом созданием над ним паровой подушки. При проведении закрытой плавки эти нежелательные возможные осложнения процесса практически исключаются, но производительность плавки меньше, и в ряде случаев применяют оборудование, работающее под избыточным давлением.

Типичным примером открытой плавки является стадия щелочного плавления в производстве 2-нафтола (рис. 6.22). В плавильный котел 1 (чугунный или стальной литой аппарат с нижним спуском для передачи плава на стадию гашения, с плоским днищем), снабженный якорной мешалкой и помещенный в печь для обогрева топочными газами, подают погружным насосом расплав 80—85 %-го гидроксида натрия. Его предварительно получают в аппарате 2 упариванием 40 %-го раствора, который образуется при «выплавлении» водяным паром из барабанов плавенной щелочи.

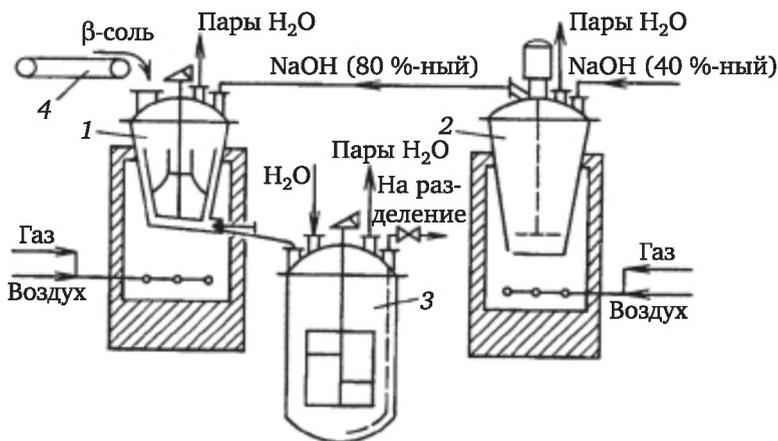


Рис. 6.22. Схема щелочного плавления в производстве 2-нафтола:

- 1 — плавильный котел; 2 — аппарат для упаривания щелочи;
- 3 — аппарат для гашения плава; 4 — ленточный транспортер

При температуре 300—310 °С в плавильный котел 1 загружают 85 %-ную пасту натриевой соли нафталин-2-сульфоислоты, получаемую после центрифугирования или фильтрования на барабанном вакуум- фильтре. Плав выдерживают при 325—335 °С до достижения регламентного содержания щелочи (3 %) и через нижний спуск, закрываемый специальной пробкой, привод которой выводится из печи в зону обслуживания, подают на гашение самотеком по желобу в аппарат 3, в который загружена вода.

Интересным процессом открытой плавки является «сухая» плавка в производстве резорцина, для которой используют свободные от воды динатриевую соль бензол-1,3-дисульфокислоты и чешуевидный гидроксид натрия. Процесс имеет две характерные особенности: изменение температуры (300—380 °С) во времени и изменение состояния (консистенции) реакционной массы, — что определяет его аппаратное оформление.

В начале процесса исходная смесь ингредиентов достаточно подвижна. При температуре около 300 °С происходит замещение первой сульфогруппы, выделяющаяся вода благодаря гигроскопичности гидроксида натрия остается временно в реакционной смеси, которая при обретае тестообразную консистенцию. По мере увеличения температуры вода удаляется, и необходимым становится измельчение образующихся твердых кусков до порошкообразного состояния.

Замещение второй сульфогруппы требует более высокой температуры, и при 350—360 °С повторяется ситуация с изменением консистенции реакционной массы. При дальнейшем нагревании щелочная плавка заканчивается, и вода удаляется из плавильного котла. Для того чтобы обеспечить перевод реакционной массы из твердого состояния в порошкообразное, перемешивание густого тестообразного плава, в плавильном котле (рис. 6.23) установлена мощная тихоходная (5—10 об/мин) многолопастная мешалка 1, опирающаяся внизу на подпятник 2. Под каждой лопастью мешалки закреплены (приварены к стенкам аппарата) резцы 3, что позволяет ей выполнять необходимые функции; для соблюдения заданного температурного режима используют электрообогрев.

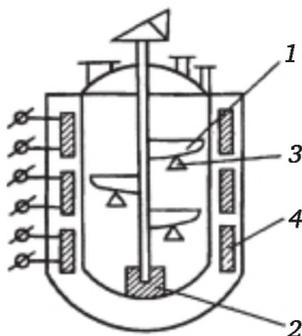


Рис. 6.23. Плавильный котел в производстве резорцина:

- 1 — многолопастная мешалка; 2 — подпятник; 3 — резцы;  
4 — катушки (шины) индукционного электрообогрева

### 6.6.2. Особенности материального и теплового расчетов процессов щелочного плавления

Для процессов щелочного плавления наряду с выходом конечного продукта регламентируются соотношения исходных веществ,

считая на 100 %-ные компоненты, или избыток щелочного агента ( $y_{\text{изб}}^{\text{NaOH}}$ , %) по отношению к теоретически необходимому количеству и содержание щелочи в плаве в конце процесса ( $y_{\text{пл}}^{\text{NaOH}}$ , %).

Материальный расчет выполняют в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции, но для открытой плавки необходимо определить количество воды, которое удаляется из аппарата в ходе процесса. С этой целью последовательно рассчитывают массу избытка щелочного агента ( $G_{\text{изб}}^{\text{NaOH}}$ ), массу плава ( $G_{\text{пл}}$ ) и массу отходящей воды ( $W$ ):

$$W = \sum G_{\text{H}} - G_{\text{изб}}^{\text{NaOH}} \cdot 100 / y_{\text{пл}}^{\text{NaOH}}, \quad (6.78)$$

где  $\sum G_{\text{H}}$  — масса всех компонентов, загружаемых в аппарат.

При щелочном плавлении высокая тепловая нагрузка характерна для стадий расплавления щелочи или упаривания ее растворов и собственно плавки. Тепловые расчеты выполняют в форме теплового баланса

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6.$$

При расплавлении 100 %-го твердого гидроксида натрия тепловой эффект  $Q_3$  определяется уравнением

$$Q_3 = -G^{\text{NaOH}} q_{\text{пл}}, \quad (6.79)$$

где  $G^{\text{NaOH}}$  — масса твердого гидроксида натрия;  $q_{\text{пл}}$  — удельная теплота плавления (для NaOH — 166,4 кДж/кг).

В случае применения для открытой плавки раствора гидроксида натрия (который предварительно упаривается до необходимой концентрации) определение величины  $Q_3$  сводится к вычислению теплоты испарения воды из щелочного раствора по уравнению

$$Q_3 = G^{\text{NaOH}}(q_2 - q_1), \quad (6.80)$$

где  $G^{\text{NaOH}}$  — масса 100 %-го гидроксида натрия в упариваемом растворе, кг;  $q_2$  и  $q_1$  — количество тепла, которое затрачивается при упаривании раствора щелочи соответственно до начальной и конечной концентраций, кДж/кг 100 %-го NaOH. В диапазоне концентраций растворов гидроксида натрия от 44 до 80 % существует линейная зависимость между величиной  $q$  и концентрацией раствора (при 44 % — 1250, при 80 % — 4200 кДж/кг NaOH), что используется в практических расчетах.

Для расчета теплового эффекта плавки  $Q_3$  на основании закона Гесса процесс представляют состоящим из следующих трех элементарных стадий.

1. Выделение 100 %-ной щелочи из водного раствора с затратой тепла

$$Q' = G^{\text{NaOH}} q_{\text{H}}, \quad (6.81)$$

где  $G^{\text{NaOH}}$  — масса загруженного NaOH (или KOH), 100 %-го продукта, кг;  $q_{\text{H}}$  — удельная теплота растворения щелочи в воде с образованием раствора начальной концентрации, кДж/кг 100 %-ной щелочи.

2. Реакция между 100%-ми исходными соединениями



с тепловым эффектом

$$Q_p = G_{\text{Ar}(\text{ONa})_x} q_p \cdot 1000 / M_{\text{Ar}(\text{ONa})_x},$$

где

$$q_p = q_{\text{Ar}(\text{ONa})_x}^0 + xq_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^0 + xq_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2xq_{\text{NaOH}}^0 - q_{\text{Ar}(\text{SO}_3\text{Na})_x}^0. \quad (6.83)$$

Для расчета удельной теплоты образования  $\text{Ar}(\text{ONa})_x$  используют теплоты нейтрализации свободных гидроксисоединений щелочами, приведенные в литературе.

3. По окончании плавки непрореагировавшая щелочь в количестве  $G_{\text{изб}}^{\text{NaOH}}$  растворяется во всей воде, находящейся в реакционной массе, с образованием раствора конечной концентрации. При этом выделяется тепло в количестве

$$Q'' = G_{\text{изб}}^{\text{NaOH}} q_{\text{K}} \quad (6.84)$$

где  $q_{\text{K}}$  — удельная теплота растворения NaOH в воде с образованием раствора конечной концентрации.

Общий тепловой эффект щелочной плавки с учетом испарения воды может быть выражен следующим уравнением:

$$Q_3 = G_{\text{Ar}(\text{ONa})_x} q_p \cdot 1000 / M_{\text{Ar}(\text{ONa})_x} + G_{\text{изб}}^{\text{NaOH}} q_{\text{K}} - G^{\text{NaOH}} q_{\text{H}} - Wq^{\text{исп}}. \quad (6.85)$$

Для закрытой плавки последнее слагаемое в уравнении равно нулю.

## 6.7. Процессы восстановления ароматических нитросоединений

Восстановление ароматических нитросоединений в промышленных условиях в настоящее время проводится несколькими методами. Для получения ароматических аминов, являющихся важнейшими промежуточными продуктами в синтезе красителей, лекарственных веществ, кино- и фотоматериалов, вспомогательных

веществ для сельского хозяйства, резиновой промышленности, применяют восстановление чугунной стружкой в присутствии электролита, сульфидами щелочных металлов, водородом на катализаторе. Восстановление нитросоединений цинком в щелочной среде приводит к азокси-, азо- и гидразосо- соединениям.

Процессы восстановления нитросоединений по условиям проведения и аппаратурному оформлению технологических узлов существенно отличаются друг от друга, что определяет целесообразность их отдельного рассмотрения.

### 6.7.1. Условия процессов и выбор оборудования

**Восстановление чугунной стружкой в присутствии электролита.** Процесс проводится при температуре кипения реакционной массы и атмосферном давлении, чему способствует высокое значение удельного теплового эффекта реакции (560—600 кДж/моль). Тепло отводится испаряющейся водой (в ряде случаев совместно с нитро- и аминосоединениями), которые поступают в обратный холодильник и возвращаются в основной аппарат. Подъем температуры до регламентных значений для периодических процессов перед загрузкой нитросоединений и основных количеств восстановителя осуществляется подачей насыщенного водяного пара через барботер или полый вал мешалки аппарата.

Важное значение для протекания процесса восстановления имеет качество применяемой чугунной стружки и ее размеры. Обычно достижение регламентных показателей по выходу аминосоединений возможно при использовании чистой тонкоизмельченной стружки мягкого серого чугуна, предварительное травление которой проводится хлороводородной кислотой, хлористым аммонием, муравьиной кислотой. Размеры стружки оказывают влияние на скорость процесса и на количество загружаемой чугунной стружки. В определенных интервалах уменьшение размера частиц в 4 раза увеличивает скорость восстановления в 1,5—2 раза.

Материал аппарата, непосредственно контактирующий с реакционной массой, должен быть устойчив к абразивному износу чугунной стружкой и к кислотной коррозии, вызываемой электролитом. Чугун и сталь не удовлетворяют этому требованию, поэтому аппараты футеруют диабазовой плиткой.

Реакционная масса при восстановлении чугунной стружкой представляет собой двух- или трехфазную систему соответственно при восстановлении растворимых и нерастворимых в воде исходных нитропродуктов. Требуется развитая поверхность контакта фаз, что достигается предварительной подготовкой чугунной стружки и перемешиванием реакционной массы. Кроме того, при восстановлении нерастворимых в воде нитросоединений используется высокая исходная концентрация чугунной стружки. В этом случае

перемешивание осуществляется за счет кипения воды в реакционной массе и действия гребковой мешалки ( $n = 40 \div 60$  об/мин), перемешивающей грубую концентрированную суспензию стружки. При восстановлении растворимых в воде нитросоединений, когда реакция ведется в присутствии сравнительно небольших количеств чугунной стружки, для перемешивания используются мощные пропеллерные мешалки, суспендирующие стружку в жидкости.

При высокой температуре восстановление протекает со скоростью, достаточной для организации непрерывных процессов, но промышленное значение этого метода утрачено вследствие образования большого количества отходов (железный шлак и сточная вода; например, при восстановлении нитробензола на 1 т получаемого анилина приходится 1,9 т шлама и 8 м<sup>3</sup> воды) и разработки методов восстановления водородом на катализаторе.

Процессы восстановления чугунной стружкой в присутствии электролита относятся к «жестким» методам восстановления нитросоединений: продуктами восстановления являются ароматические амины, и избирательное восстановление при наличии нескольких нитрогрупп в молекуле исходного соединения невозможно.

Типичными примерами оформления технологических узлов при восстановлении нитросоединений чугунной стружкой служат периодическое восстановление нерастворимых нитропродуктов (рис. 6.24) и непрерывное восстановление смеси 1-нитронафталиц-5- и -8-сульфокислот в производстве *пери*-кислоты (1-аминонафталин-8-сульфокислоты) и 1-аминонафталин-5-сульфокислоты (см. рис. 6.25).

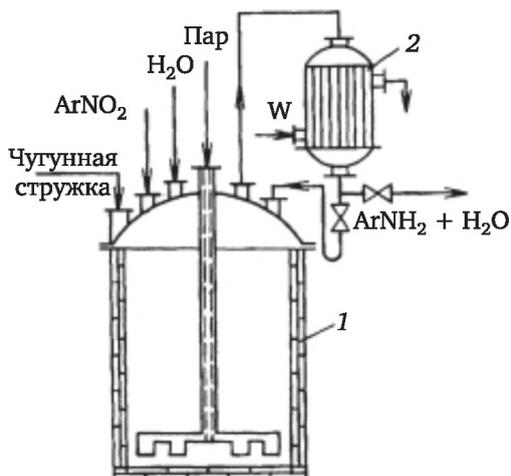
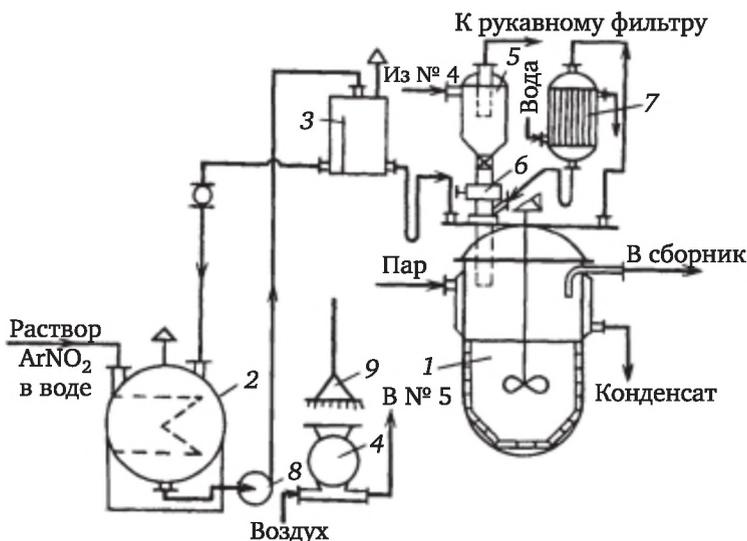


Рис. 6.24. Технологический узел для периодического восстановления нерастворимых в воде нитросоединений чугунной стружкой в присутствии электролита:

- 1 — реактор, футерованный диабазовой плиткой;
- 2 — обратный холодильник



**Рис. 6.25. Схема непрерывного восстановления нитросоединений чугушной стружкой в присутствии электролита в производстве 1-аминонафталин-8- и -5-сульфокислот:**

- 1 — реактор для восстановления; 2 — обогреваемое хранилище;  
 3 — напорная емкость; 4 — мельница для измельчения чугушной стружки;  
 5 — бункер-циклон; 6 — питатель; 7 — обратный холодильник; 8 — насос;  
 9 — электромагнит для транспортировки чугушной стружки

В первом случае (см. рис. 6.24) используют реактор 7 с плоским дном, футерованный диабазовой плиткой, снабженный гребковой мешалкой и связанный с обратным кожухотрубным холодильником 2. В реактор загружают воду и часть чугушной стружки из бункера (оборотной тары), в котором находится масса стружки, необходимая для проведения одной операции. При включенной мешалке нагревают суспензию острым паром до 70—80 °С, подаваемым через полый вал мешалки, и добавляют кислоту или хлористый аммоний из расчета 0,1—0,2 моль электролита на 1 моль нитросоединения. Затем постепенно прибавляют порциями стружку и нитропродукт, доводят массу до кипения и выдерживают до полного исчезновения нитросоединения в реакционной смеси. Пары воды, нитро- и аминпродуктов в ходе процесса поступают в обратный холодильник 2, конденсат возвращается в аппарат 1.

Получающиеся при восстановлении амины и их водные растворы могут быть отделены от воды следующими методами, применяемыми в промышленной практике: 1) перегонкой с водяным паром с последующими разделением и соответствующей обработкой каждого слоя; 2) перегонкой под вакуумом; 3) фильтрованием; 4) сифонированием.

При восстановлении нитропродуктов, нерастворимых в воде и перегоняющихся с водяным паром, образуются ароматические

амины (анилин, толуидины и др.), которые в большинстве случаев частично растворимы в воде и способны растворять в себе воду. Типичным представителем в этом ряду является анилин.

В пределах растворимости анилина в воде парциальное давление его паров подчиняется закону Генри, а парциальное давление паров воды — закону Рауля. В пределах растворимости воды в анилине парциальное давление ее следует закону Генри, а парциальное давление паров анилина — закону Рауля. В силу первой закономерности при испарении разбавленного раствора анилина полученные пары оказываются более богатыми анилином, чем исходная жидкость, что дает возможность концентрировать разбавленные водные растворы анилина с помощью дистилляции, несмотря на гораздо меньшее парциальное давление паров анилина по сравнению с давлением паров воды при той же температуре.

При перегонке с водяным паром (см. рис. 6.24) в реакционную массу после восстановления через полый вал мешалки пропускают острый пар под давлением 0,6—0,9 МПа, пары поступают в холодильник 2 (у которого перекрыта связь с аппаратом), а из него — в отстойник 3. В результате отстаивания образуются 2 слоя: нижний (ароматический амин, содержащий воду) и верхний (раствор амина в воде), поступающие в соответствующие сборники. Водный амин направляется на ректификацию, где обезвоживается до необходимой чистоты; отогнанная при ректификации вода представляет собой раствор, аналогичный раствору амина в воде со стадии разделения. Эти растворы объединяются и направляются на ректификацию, чаще осуществляемую непрерывным методом, так как на практике имеют дело с большими количествами раствора амина в воде.

Извлечение ароматического амина из водного раствора может быть осуществлено экстракцией подходящим растворителем. В производстве анилина в качестве такого растворителя используют нитробензол. Процесс проводят в емкостном экстракторе с пропеллерной мешалкой, после интенсивного перемешивания эмульсия отстаивается. Нижний слой (раствор анилина в нитробензоле) поступает на восстановление, верхний слой (вода, освобожденная от анилина) направляется на очистку.

Сифонирование является наиболее простым и вместе с тем эффективным способом отделения ароматического амина от реакционной массы. Для проведения процессов сифонирования в аппарат после восстановления загружают хлорид натрия при 70—80 °С, растворение которого уменьшает растворимость аминов в воде. Остатки осаждают мешалку для осаждения шлама; верхний слой жидкости, содержащий сырой амин, сифонируют, после чего остаток амина отгоняют с острым паром.

Фильтрация реакционной массы непосредственно после восстановления позволяет отделить амин и воду от железного шлама.

Полученная смесь с достаточно высоким содержанием аминов может направляться на дальнейшую обработку указанными выше методами или на перегонку под вакуумом.

В промышленной практике применяют все рассмотренные методы и их различные комбинации; выбор осуществляется с учетом свойств получаемого амина на основании экономических показателей.

Непрерывное восстановление чугунной стружкой аммонийных солей 1-нитронафталин-5- и -8-сульфокислот (рис. 6.25) проводится в стальном аппарате 1, футерованном в нижней части диабазовой плиткой, снабженном пропеллерной мешалкой и рубашкой, которая используется при выводе процесса на установившийся режим.

Из обогреваемого хранилища 2 через напорную емкость 3 на восстановление подается раствор нитросоединений, содержащий сульфат аммония в качестве электролита. Чугунная стружка электромагнитом подается в мельницу 4 для предварительного измельчения. После этого при просеивании отбирается стружка определенных фракций, которая пневмотранспортом подается в бункер-циклон 5, уста новленный на тензорных весах. Из бункера порциями чугунная стружка поступает в питатель 6, из которого загружается в реактор под слой реакционной массы через специальный патрубок. Восстановление ведется при равномерном кипении раствора, тепло отводится за счет испарения воды, которая конденсируется в обратном холодильнике 7 и возвращается в реактор, поступая в патрубок, где смывает стружку, налипающую на внутреннюю поверхность. Реакционная масса из аппарата 1 поступает в сборники, из которых насосами подается на стадию периодического фильтрования от железного шлама (на фильтр-прессы).

**Восстановление сульфидами натрия.** Восстановление сульфидами натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,  $\text{NaHS}$ ) применяется в промышленности для частичного восстановления полинитросоединений, нитроазосоединений (в производстве азокрасителей), восстановления нитроантрахинонов, для получения нерастворимых в воде ароматических аминов. В отличие от восстановления чугунной стружкой этот метод является методом мягкого избирательного восстановления нитрогруппы. Основным недостатком восстановления сульфидами является токсичность сточных вод, содержащих тиосульфат натрия. В связи с этим метод теряет промышленное значение.

Восстановление сульфидами натрия проводится при температурах 80—120 °С в зависимости от реакционной способности исходного нитросоединения. Процесс может идти без избыточного давления в аппаратах, имеющих связь с атмосферой, при температурах до 100—105 °С и восстановлении малолетучих исходных нитропродуктов. В остальных случаях восстановление сульфидами проводится в герметически закрытых аппаратах под давлением

до 0,3—0,4 МПа. Щелочная среда в указанном температурном диапазоне позволяет применять для изготовления основных аппаратов сталь или чугун, которые обеспечивают срок службы оборудования 4—5 лет.

Тепловой эффект восстановления сульфидами натрия меньше, чем при восстановлении чугушной стружкой в присутствии электролита. Теплота реакции обычно используется для поддержания температуры выдержки при периодическом процессе и частично расходуется на испарение воды. Аппараты снабжаются рубашками, в которые для достижения температуры выдержки подается водяной пар.

Реакционная масса в аппарате представляет собой двухфазную систему (жидкость — жидкость или твердое вещество — жидкость), что определяет необходимость интенсивного перемешивания для создания эмульсий или суспензий с развитой поверхностью контакта фаз. Это достигается установкой в аппаратах пропеллерных мешалок ( $n = 250$  об/мин) и диффузоров.

Восстановление сульфидами натрия применяется при производстве немноготоннажных аминопродуктов, что определяет периодическую организацию процесса. Типичным примером аппаратного оформления этих процессов служит восстановление *m*-динитробензола в производстве *m*-нитроанилина (рис. 6.26).

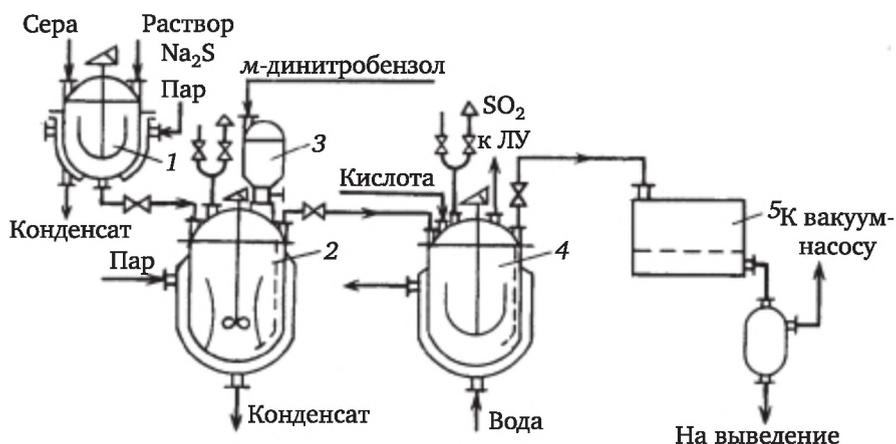


Рис. 6.26. Схема восстановления *m*-динитробензола в производстве *m*-нитроанилина:

- 1 — аппарат для приготовления раствора дисульфида натрия;
- 2 — аппарат для восстановления; 3 — бункер; 4 — аппарат для выделения серы; 5 — нутч-фильтр

Предварительно в емкостном аппарате 1 растворением серы в растворе сульфида натрия готовят раствор дисульфида натрия. В основной аппарат 2 для восстановления загружают воду, нагревают ее до 50 °С и вносят *m*-динитробензол из бункера 3. Массу

нагревают до 85 °С и приливают к ней в течение 2,5—3 ч раствор дисульфида натрия. После непродолжительной выдержки реакционная масса передавливается на стадию выделения в эмалированный аппарат 4, снабженный рамной мешалкой и рубашкой. Здесь к ней прибавляют хлороводородную кислоту, нагревают до кипения и выдерживают в течение двух часов. Выделяющийся диоксид серы направляют на улавливание раствором гидроксида натрия, а суспензия, содержащая серу, поступает на друк- или нутч-фильтр 5. Из фильтрата после нейтрализации содой выделяют *m*-нитроанилин.

**Восстановление цинком в щелочной среде.** Наиболее характерным среди процессов восстановления нитроаренов металлами в щелочной среде является восстановление цинковой пылью в растворе гидроксида натрия для получения диарилгидразинов, превращаемых при перегруппировке в диамиды ряда бифенила.

На практике восстановление в щелочной среде с целью получения гидразосоединений ведут в две стадии. Первая соответствует получению азо- и азоксисоединений, вторая — получению диарилгидразинов.

Для каждой стадии характерными являются соотношение ингредиентов, концентрация щелочного раствора и температура.

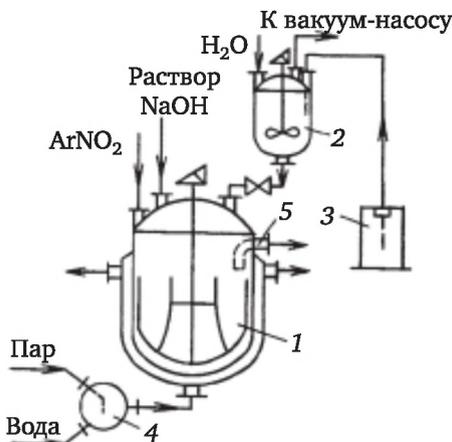
Температура при получении азосоединений не должна превышать 90—95 °С, при их восстановлении до целевого продукта она должна поддерживаться в пределах 70—75 °С. При более высоких температурах процесс протекает энергично, его трудно регулировать и остановить на необходимой стадии восстановления. Так, восстановление азобензола при температуре выше 80 °С приводит к получению не только 1,2-дифенилгидразина, но и анилина.

Точное регулирование температуры в этих процессах в совокупности с экзотермичностью реакций определяют необходимость «мягкого» теплообмена, при котором температура хладагента, и особенно теплоносителя, должна незначительно отличаться от температуры реакционной массы. Используют аппараты 1 с рубашками, выполняющими роль водяной бани, в которые в зависимости от изменения температуры через нижний штуцер подают пар или холодную воду (рис. 6.27).

Щелочная среда не оказывает существенного корродирующего действия на углеродистую сталь или чугун, которые являются основными материалами для изготовления аппаратов в производстве гидразосоединений.

Цинковая пыль, применяемая при восстановлении, плохо смачивается водой, а также, имея большую плотность (как и оксид цинка, который образуется в реакциях), может быстро оседать в нижней части аппарата с образованием корки. Это затрудняет теплообмен и может привести к местным перегревам с нежелательными последствиями. Поэтому перед подачей на стадию восстановления

цинковая пыль суспендируется в воде в специальном аппарате 2, снабженном турбинной или пропеллерной мешалкой, и суспензия поступает в аппарат для восстановления.



**Рис. 6.27. Технологический узел для восстановления нитросоединений цинковой пылью в щелочной среде:**

1 — основной аппарат; 2 — аппарат для приготовления суспензии цинковой пыли в воде; 3 — барабан с цинковой пылью; 4 — пароводосмеситель; 5 — штуцер для вывода реакционной массы

Консистенция реакционной массы в аппарате представляет собой грубую суспензию с большой плотностью твердой фазы, поэтому для перемешивания применяют якорные мешалки, вращающиеся почти вплотную к стенкам реактора (см. рис. 6.27). Высокая скорость реакций при восстановлении цинком в щелочной среде позволяет организовать непрерывный процесс получения 1,2-дифенилгидразина и его замещенных, что использовано в производстве бензидина и его замещенных и исключает контакт работающих с вредными веществами.

В производстве бензидина реализованы 2 метода восстановления нитробензола цинковой пылью в присутствии щелочи: без растворителя и в растворителе (ксилол, хлорбензол).

Восстановление без растворителя проводится в каскаде аппаратов, аналогичных по конструкции реактору 1 и имеющих необходимые штуцеры для ввода реагентов, ввода и вывода реакционной массы. В первый аппарат непрерывно подают нитробензол, раствор гидроксида натрия и суспензию цинковой пыли, во второй аппарат — суспензию цинковой пыли. Общий расход цинка в двух реакторах составляет около 3 моль на 1 моль нитробензола, и при температуре около 90 °С в них происходит образование азокси- и азобензолов. В третьем аппарате каскада, куда непрерывно подается суспензия цинковой пыли и в котором поддерживают темпе-

ратуру около 75 °С, образуется гидразобензол. Далее реакционная масса сильно разбавляется горячей водой для полного разложения цинката натрия и поступает в барабанный сепаратор, где крупные кристаллы гидразобензола отделяются от тонкой суспензии оксида цинка, которая поступает на утилизацию. Гидразобензол подают в реакторы для перегруппировки в бензидин.

Проведение процесса восстановления в среде растворителя позволяет интенсифицировать процесс перемешивания и легко отделить оксид цинка от гидразосоединения, находящегося в растворе.

**Восстановление водородом в жидкой фазе на твердом катализаторе.** Существенным недостатком процессов восстановления нитросоединений до аминов чугушной стружкой в среде электролита и сульфидами натрия является большое количество отходов. В ряде случаев эти процессы заменяют более экологически чистым каталитическим восстановлением водородом, обеспечивающим также высокую производительность и повышение качества готового продукта. В зависимости от агрегатного состояния исходного нитропродукта и получаемого амина различают жидкофазное и парофазное восстановление. В данном разделе рассматривается первый процесс.

Жидкофазное восстановление нитросоединений водородом проводится в интервале температур 20—200 °С и, как правило, в растворителе, в качестве которого используются метиловый, этиловый, изопропиловый спирты или получаемый ароматический амин. В реакцию вступает водород, находящийся в растворе, для увеличения концентрации которого восстановление проводят под давлением до 22 МПа. Выбор рабочих диапазонов температуры и давления зависит от природы катализатора, который должен обладать развитой поверхностью и готовиться специально. В качестве катализаторов для жидкофазного восстановления применяют скелетный никель Ренея, никель на оксиде меди, платину или палладий на углеродном носителе с развитой поверхностью. Поскольку превышение температуры может приводить к гидрированию ароматического ядра, а восстановление характеризуется высоким значением удельной теплоты реакции (для восстановления нитробензола экзотермический тепловой эффект составляет 570 кДж/моль), необходим интенсивный отвод тепла.

Периодическое жидкофазное восстановление водородом проводят в автоклавах, снабженных быстроходными турбинными или пропеллерными мешалками. Энергичное перемешивание реакционной массы обеспечивает растворение водорода в жидкой фазе и равномерное распределение катализатора по всему объему.

Для организации теплообмена автоклавы снабжаются элементами поверхности теплообмена. Слабым местом этих аппаратов является узел вывода мешалки через крышку — сальниковое уплотнение (сальник), обеспечивающее герметизацию реакционного объема.

Разработаны бессальниковые автоклавы (рис. 6.28), у которых вал электродвигателя 1 напрямую без редуктора связан с мешалкой 2, а ротор электродвигателя 3 помещен в гильзу 4 из сплава, пропускающего силовые линии магнитного поля статора 5, и расположен в зоне высокого давления.

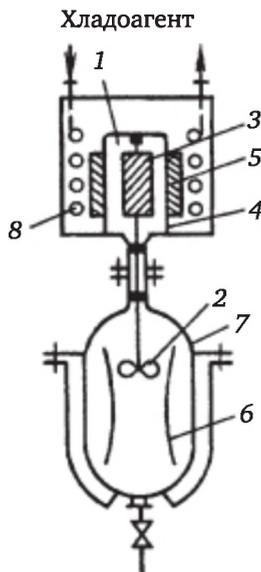


Рис. 6.28. Бессальниковый автоклав:

1 — электродвигатель; 2 — мешалка; 3 — ротор электродвигателя;  
4 — гильза; 5 — статор; 6 — диффузор; 7 — корпус; 8 — змеевик  
для охлаждения масляной бани

Пропеллер мешалки находится в верхней части реакционного объема, так как для быстроходных мешалок ( $n = 1000 \div 1200$  об/мин) недопустим большой вылет вала мешалки от последнего подшипника. В автоклаве установлен диффузор 6, что обеспечивает интенсивное перемешивание по всему реакционному объему. Для отвода тепла от статора электродвигателя он помещен в масляную баню, в которой находятся змеевики для охлаждения.

Непрерывное жидкофазное восстановление водородом проводят в автоклавах (рис. 6.29), реакционный объем которых разделен на несколько секций, снабженных пропеллерными мешалками, и в колоннах высокого давления. Отвод тепла реакции в последнем случае может производиться избытком водорода.

Колонные аппараты имеют преимущества перед автоклавами: проще конструкция реактора, отсутствует перемешивающее устройство, используется стационарный катализатор, который может быть разбит на несколько ступеней для обеспечения равномерной нагрузки катализатора по нитросоединению.

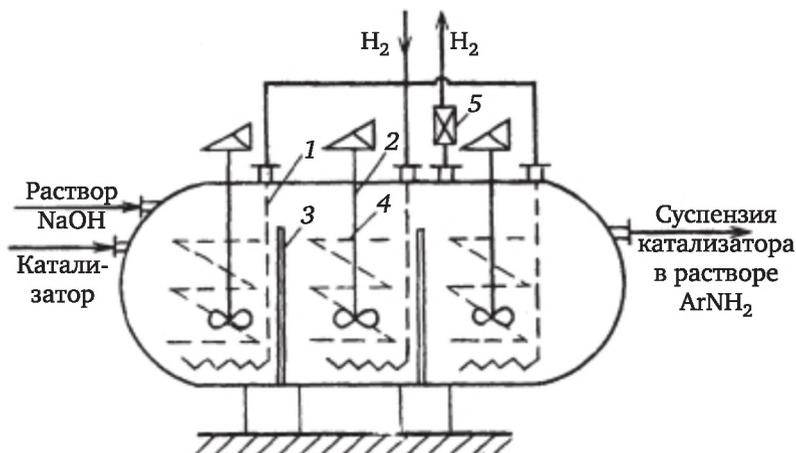


Рис. 6.29. Автоклав для непрерывного восстановления водородом в жидкой фазе:

- 1 — барботер;
- 2 — пропеллерная мешалка;
- 3 — перегородка;
- 4 — змеевик;
- 5 — дроссель для водорода

Схема такого колонного аппарата представлена на рис. 6.30. Процесс ведут в определенном температурном диапазоне  $T_n - T_k$  ( $T_n$  — температура исходного раствора нитросоединения и водорода, входящего на первую ступень восстановления;  $T_k$  — температура раствора аминсоединения на выходе из колонны и температура отработанного водорода). На каждой ступени реализуется адиабатический процесс — тепловой эффект расходуется на нагрев раствора и водорода. Температура водорода и раствора на выходе из каждой ступени не должна превышать заданную  $T_k$ , что обеспечивается подачей на все ступени восстановления, кроме первой ступени холодного водорода с температурой  $T_k$  и его определенным расходом. Общий объемный расход раствора нитросоединения ( $W_{1,0}$ ) определяется заданной производительностью реактора по конечному продукту и распределяется равномерно по ступеням восстановления, число которых принимается перед расчетом колонны. Если числе ступеней равно  $n$ , то расход исходного раствора нитросоединения, подаваемого на любую  $k$ -ю ступень,  $W_{1,0}(k) = W_{1,0}/n$ . Общий расход водорода рассчитывается. При этом можно пренебречь количеством водорода, необходимым для реакции, так как оно значительно меньше количества водорода, которое требуется для отвода тепла при заданном температурном режиме.

Гидродинамика потока в колоннах с насадкой при прямотоке реагентов описывается уравнением диффузионной модели. Для адиабатического режима плотность газожидкостной эмульсии на входе в ступень восстановления будет больше, чем на выходе из нее, что при высокой линейной скорости эмульсии обеспечивает практическое отсутствие продольного перемешивания

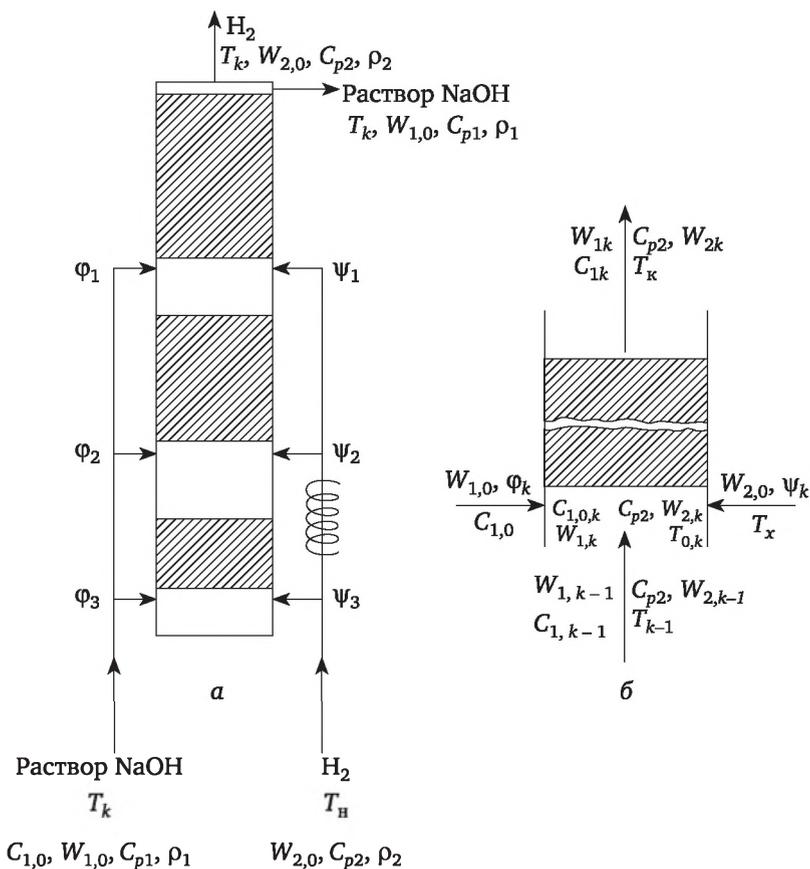


Рис. 6.30. Непрерывное восстановление нитросоединений в растворе водородом на катализаторе в адиабатическом режиме:

$a$  — схема организации процесса;  $b$  — к составлению материального и теплового балансов на  $k$ -й ступени восстановления

### 6.7.2. Моделирование процесса восстановления нитросоединений в колонне на катализаторе

В установившемся режиме для  $k$ -й ступени колонны справедливы уравнения

$$\frac{\partial C(k)}{\partial \phi} = -u(k) \frac{\partial C(k)}{\partial l} - r(k); \quad (6.86)$$

$$T(k) = T_0(k) + T_a(k)x(k), \quad (6.87)$$

где  $u(k)$  — линейная скорость газожидкостной эмульсии на  $k$ -й ступени;  $C(k)$  — текущая концентрация нитропродукта в растворе по высоте ступени;  $r(k)$  — скорость реакции на  $k$ -й ступени;  $T(k)$  — текущая температура по высоте ступени;  $T_a(k)$  — величина адиабата-

тического разогрева для  $k$ -й ступени;  $T_0(k)$  — температура на входе в  $k$ -ю ступень;  $x(k)$  — текущая и конечная степень превращения нитросоединения на  $k$ -й ступени.

Кроме того, для последующих преобразований уравнений математической модели введены следующие обозначения:  $W_1(k)$  и  $W_2(k)$  — объемные скорости раствора нитропродукта и водорода на  $k$ -й ступени;  $\varphi(k)$  и  $\psi(k)$  — объемные доли подачи раствора нитропродукта и водорода на  $k$ -ю ступень;  $C_{1,0}$  — начальная концентрация нитропродукта в растворе;  $C_{1,0}(k)$  — концентрация нитропродукта в растворе на входе в  $k$ -ю ступень;  $F_{св}$  — площадь свободного сечения колонны. Имеем:

$$C(k) = C_{1,0}(k) [1 - x(k)]; \quad (6.88)$$

$$u(k) = [W_1(k) + W_2(k)] / F_{св}. \quad (6.89)$$

Кинетика восстановления водородом на катализаторе в растворе изучена для 3,4-дихлорнитробензола; образующийся 3,4-дихлоранилин является промежуточным продуктом в синтезе красителей и пестицидов.

В диапазоне температур от  $T_H = 60$  °С до  $T_K = 90$  °С в растворе метанола при давлении 20 МПа и использовании в качестве катализатора никеля Ренея получено уравнение, описывающее скорость реакции:

$$r = 0,773 \cdot 10^8 \exp \left[ -\frac{10000}{RT(k)} \right] C_{1,0}^{0,8}(k) [1 - x(k)]^{0,8} C_{2,0}^{0,8}, \quad (6.90)$$

где  $C_{2,0}$  — концентрация водорода в растворе, которая считается постоянной для всех ступеней восстановления. Определена удельная теплота реакции; она равна 561 кДж/моль.

Для  $k$ -й ступени колонны математическая модель имеет вид

$$u(k) \frac{dC(k)}{dl} = -0,773 \times 10^8 \exp \left[ -\frac{10000}{RT(k)} \right] C_{1,0}^{0,8}(k) [1 - x(k)]^{0,8} C_{2,0}^{0,8}; \quad (6.91)$$

$$\frac{dx(k)}{dl} = \frac{0,773 \cdot 10^8 F_{св} C_{2,0}^{0,8}}{[W_1(k) + W_2(k)] C_{1,0}^{0,2}(k)} \times \exp \left\{ -\frac{10000}{R[T_0(k) + T_a(k)x(k)]} \right\} [1 - x(k)]^{0,8}; \quad (6.92)$$

$$\frac{dx(k)}{dl} = K(k) \exp \left\{ -\frac{10000}{R[T_0(k) + T_a(k)x(k)]} \right\} [1 - x(k)]^{0,8}, \quad (6.93)$$

где

$$K(k) = \frac{0,773 \cdot 10^8 F_{\text{св}} C_{2,0}^{0,8}}{[W_1(k) + W_2(k)] C_{1,0}^{0,2}(k)} \quad (6.94)$$

Величина  $K(k)$  является константой для  $k$ -й ступени восстановления, для ее определения необходимо иметь значения  $C_{1,0}(k)$ ,  $W_1(k)$ ,  $W_2(k)$ . Для решения модели требуется также знать распределение температуры на ступени.

Концентрацию  $C_{1,0}(k)$  определяют из уравнения материального баланса по нитросоединению перед входом в  $k$ -ю ступень (6.95). Жидкостный поток, входящий на  $k$ -ю ступень, образуется из потока, выходящего с  $(k-1)$ -й ступени, и свежего потока (см. рис. 6.30):

$$C_{1,0}(k)W_1(k) = C_{1,0}W_{1,0}\varphi(k) + C_1(k-1)W_1(k-1); \quad (6.95)$$

$$W_1(k) = W_{1,0} \sum_1^k \varphi(k); \quad (6.96)$$

$$W_1(k-1) = W_{1,0} \sum_1^{k-1} \varphi(k), \quad (6.97)$$

причем  $\varphi(k) = 1/n$ , где  $n$  — число ступеней восстановления.

После простых преобразований имеем [см. также (6.88)]:

$$C_{1,0}(k) = C_{1,0}\varphi(k) / \sum_1^k \varphi(k) + C_1(k-1) \sum_1^{k-1} \varphi(k) / \sum_1^k \varphi(k); \quad (6.98)$$

$$C_1(k) = C_{1,0}(k) [1 - x(k)].$$

Для определения температуры на входе в  $k$ -ю ступень  $[T_0(k)]$  рассматривают тепловой баланс по потоку водорода на входе, который получается из потока водорода, выходящего с предыдущей ступени при температуре  $T(k-1)$ , и потока свежего холодного водорода (см. рис. 6.30):

$$C_{p,2}W_2(k)T_0(k) = C_{p,2}W_2(k-1)T(k-1) + C_{p,2}W_{2,0}\psi(k)T_x. \quad (6.99)$$

После выражения объемных расходов водорода  $W_2(k)$  и  $W_2(k-1)$  через  $W_{2,0}$  и объемные доли подачи водорода и после преобразований получим

$$T_0(k) = [T(k-1) \sum_1^{k-1} \psi(k) / \sum_1^k \psi(k)] + T_x \psi(k) / \sum_1^k \psi(k) \quad (6.100)$$

и для адиабатического режима [см. (6.87)]:

$$T(k) = T_0(k) + T_a(k)x(k).$$

Значение адиабатического разогрева  $T_a(k)$  рассчитывают по формуле

$$T_a(k) = \frac{Q_p(k)}{\sum C_p m} = \frac{q_p C_{1,0}(k) W_1(k) \cdot 1000}{C_{p1} \rho_1 W_1(k) + C_{p2} \rho_2 W_2(k)}, \quad (6.101)$$

где  $C_{p1}$  и  $C_{p2}$  — теплоемкости соответственно раствора и водорода;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности раствора и водорода.

Расходы раствора  $W_1(k)$  рассчитывают, зная  $W_{1,0}$ , определяемый производительностью реактора. Расходы водорода  $W_2(k)$  рассчитывают, зная общий расход  $W_{2,0}$ , который определяют из условия, что все тепло процесса отводится избытком водорода, при решении теплового баланса для всего процесса в целом:  $Q_1 + Q_3 = Q_4$ .

$$C_{p1} \rho_1 W_{1,0} T_n + C_{p2} \rho_2 W_{2,0} \psi(1) T_n + C_{p2} \rho_2 W_{2,0} [1 - \psi(1)] T_x + \\ + q_p C_{1,0} W_{1,0} \cdot 1000 = C_{p1} \rho_1 W_{1,0} T_k + C_{p2} \rho_2 W_{2,0} T_k. \quad (6.102)$$

В полученном уравнении имеются две неизвестные:  $W_{2,0}$  и  $\psi(1)$ . Для их определения составляют еще одно уравнение, включающее те же неизвестные. Принимают, что величина адиабатического разогрева для первой ступени  $T_a(1)$  равна предельно возможной разности температур  $T_k - T_n$ :

$$T_a(1) = T_k - T_n = \frac{q_p C_{1,0} W_{1,0} \phi(1) \cdot 1000}{C_{p1} \rho_1 W_{1,0} \phi(1) + C_{p2} \rho_2 W_{2,0} \psi(1)}. \quad (6.103)$$

Решая уравнения (6.102) и (6.103), находят общий расход водорода и долю его подачи на первую ступень реактора. Для остальных ступеней

$$\psi(k) = [1 - \psi(1)] / (n - 1). \quad (6.104)$$

В этом случае температура на выходе со ступени восстановления равна  $T_k$ .

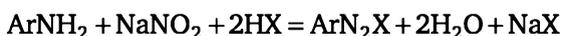
Коэффициенты  $K(k)$  определяют по уравнению (6.94) и для каждой ступени при выбранных значениях  $x_k = 0,95 + 0,99$  рассчитывают высоту катализатора, которая увеличивается по высоте колонны. Это обусловлено уменьшением концентрации нитросоединения в растворе  $[C_{1,0}(k)]$  с увеличением номера ступени, что связано с разбавлением свежего раствора нитросоединения раствором аммиака с предыдущей ступени и с увеличением линейной скорости газожидкостной эмульсии  $[u(k)]$ .

На практике для достижения выхода аминпродукта, близкого к количественному, организуют дополнительную ступень восстановления, на которую не подаются свежие раствор нитросоединения и водород.

## 6.8. Процессы diazotирования и азосочетания

Diazotирование первичных ароматических аминов и взаимодействие получаемых при этом солей арилдиазония с активными нуклеофилами (азосочетание) используются в производствах азокрасителей, являющихся наиболее представительным классом органических красителей.

Diazotирование в промышленных условиях обычно проводят в водной среде в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции



где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{HSO}_4$

Значительно реже в качестве минеральной кислоты используют бромистоводородную, фосфорную и азотную кислоты. Возможно проведение diazotирования в уксусной кислоте.

Азосочетание протекает по уравнению



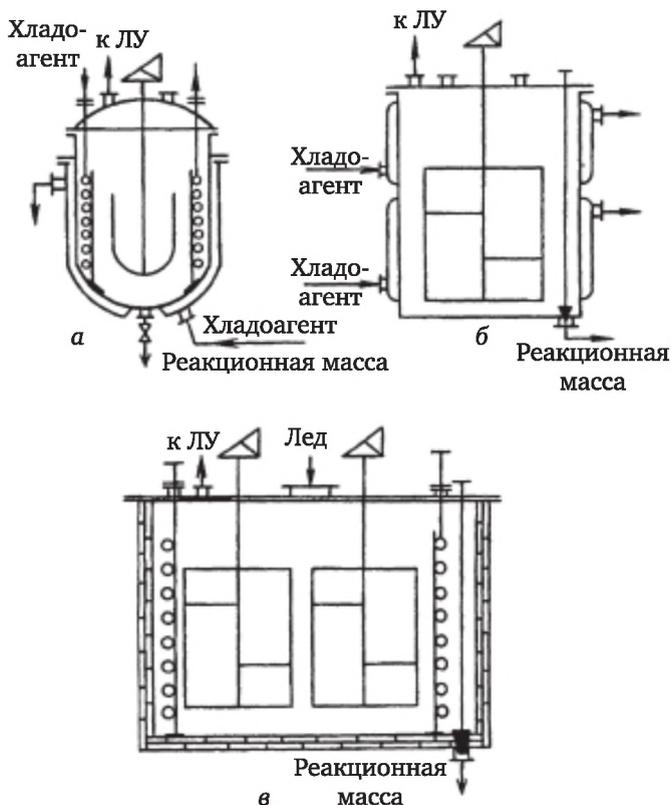
с азосоставляющими ( $\text{HR}_Y$ ), которые должны иметь в молекуле заместители ( $Y$ ), активирующие электрофильное замещение водорода. К таким заместителям относятся гидроксильная группа, первичная аминогруппа, замещенная аминогруппа.

### 6.8.1. Условия процессов и выбор основного оборудования

В большинстве случаев diazosоединения неустойчивы и легко распадаются, причем этот процесс резко ускоряется при повышении температуры. С учетом того, что diazotирование и азосочетание протекают с выделением тепла (тепловой эффект оценивается в 85—135 и 50—90 кДж/моль соответственно), эти стадии при периодической организации проводят при достаточно низких температурах. Выбор температуры определяется реакционной способностью (основностью) ароматического амина, природой diazотирующего агента, зависящей от применяемой минеральной кислоты и ее концентрации, и устойчивостью diazosоединения. Обычный температурный диапазон 0—20 °C требует применения охлаждения. В случае устойчивых diazosоединений и для увеличения скорости азосочетания можно проводить при 30—40 °C.

Минеральная кислота, применяемая при diazotировании, берется в избытке (от 2,5 до 3 моль на 1 моль аминсоединения), что повышает устойчивость diazosоединений, позволяет исключить образование нежелательных diaзоаминсоединений, получающихся при взаимодействии исходных аминов и солей арилдиазония.

Выбор кислоты является важным фактором, поскольку определяет, наряду с температурным режимом, аппаратное оформление стадий диазотирования. Диазотирование в концентрированной серной кислоте, когда диазотирующим агентом является нитрозоний-катион нитрозилсерной кислоты, проводят в стальных аппаратах. Проведение реакции в разбавленной серной кислоте, хлороводородной кислоте требует защиты от сильной кислотной коррозии. При рабочем объеме до 20 000 л устанавливают стальные эмалированные реакторы, снабженные рубашками и змеевиками для отвода тепла (рис. 6.31, а). Хорошо зарекомендовали себя титановые реакторы, снабженные рубашками (рис. 6.31, б) или змеевиками. Эти аппараты имеют нижние спуски, что позволяет использовать самотек реакционной массы для ее подачи на следующую технологическую стадию.



**Рис. 6.31. Основные типы химических реакторов для проведения стадий периодического диазотирования и азосочетания:**  
а — эмалированный; б — титановый; в — стальной футерованный

Поскольку периодические процессы диазотирования и азосочетания проводят в достаточно разбавленных растворах или суспен-

зиях, возникает потребность использования реакторов, имеющих объем 40 000—80 000 л. В этих случаях в технологических схемах часто, особенно часто при азосочетании (на этой стадии происходит увеличение объема реакционной массы по сравнению со стадией диазотирования), устанавливают стальные аппараты с плоским днищем, футерованные для защиты от коррозии кислотоупорной плиткой. В таких реакторах (рис. 6.31, в), имеющих в плане форму эллипса, перемешивание осуществляется двумя рамными мешалками, вращающимися навстречу друг другу. Охлаждение производится подачей льда непосредственно в реакционную массу, что приводит к разбавлению реакционной массы, понижению концентрации реагирующих веществ и необходимости увеличения размеров аппарата.

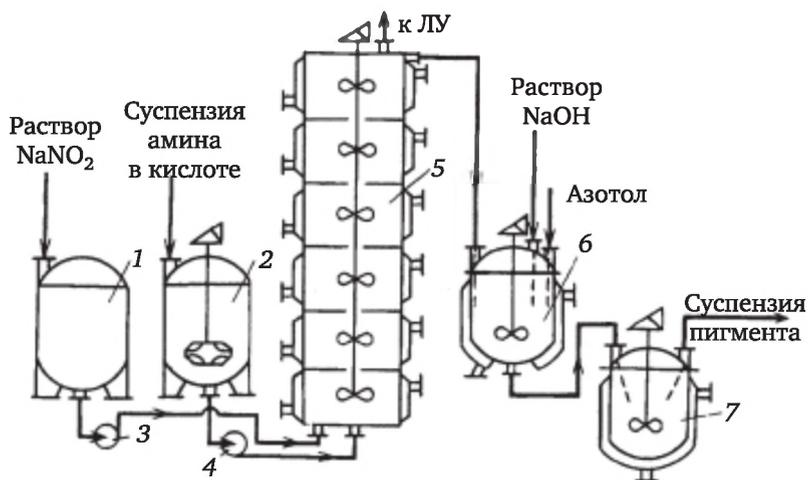
Азосочетание проводят в среде, в которой диазосоединение и азосоставляющая находятся в активных формах и в то же время исключена (или уменьшена) возможность побочных процессов. Сочетание с гидроксисоединениями проводят почти всегда в щелочной среде (рН 7—9), с аминсоединениями — в слабокислотной (рН 3,5—7).

Важным фактором успешного протекания азосочетания является температура. В щелочной среде диазосоединения менее устойчивы, чем в кислотной, поэтому сочетание в щелочной среде проводят при 0—10 °С, в кислотной — при 15—25 °С.

В ряде случаев (особенно при повышении температуры) диазотирование и сочетание протекают с достаточно высокими скоростями, что создает условия для разработки непрерывных процессов получения азокрасителей, а следовательно, — и для резкого увеличения производительности технологических узлов, уменьшения рабочего объема основных аппаратов. Ввиду высокого суммарного порядка реакций и возможных побочных реакций следует так организовать стадии диазотирования, чтобы их гидродинамика была близка к идеальному вытеснению. В технологической схеме, в которой реализованы непрерывное диазотирование малоосновных замещенных анилина и непрерывное сочетание диазосоединений с азотолами, это достигается проведением диазотирования в многосекционной колонне, а азосочетания — в каскаде емкостных реакторов (рис. 6.32).

Предварительно проводится интенсивное диспергирование амина в хлороводородной кислоте для увеличения скорости диазотирования. Раствор нитрита натрия из аппарата 1 и суспензия амина в кислоте из аппарата 2 насосами-дозаторами 3 и 4 непрерывно подаются в колонну 5, каждая секция которой снабжена пропеллерной или турбинной мешалкой и рубашкой для организации теплообмена. Необходимое время пребывания в колонне составляет несколько минут, температура по высоте изменяется от 20—25 в пер-

вой секции до 60 °С на выходе из реактора. В выбранных условиях вследствие сокращения времени пребывания (по сравнению с периодическим процессом) содержание продуктов разложения диазосоединения в реакционной смеси на выходе из колонны не превышает соответствующего показателя, достигаемого в условиях периодического диазотирования (0—15 °С, 0,5—1,5 ч). Раствор диазосоединения, практически не содержащий исходного замещенного анилина, направляется на стадию азосочетания в емкостный реактор 6, куда непрерывно поступают азосоставляющая в растворе щелочи и раствор соды для поддержания кислотности среды. Необходимая степень превращения компонентов достигается в каскаде емкостных реакторов 6, 7, в каждом из которых поддерживается определенное значение показателя рН.



**Рис. 6.32. Схема производства азокрасителей на базе малоосновных аминов и азотолов непрерывным способом:**

1 — емкость для нитрита натрия; 2 — аппарат для суспендирования амина в хлороводородной (соляной) кислоте; 3, 4 — насосы-дозаторы; 5 — колонна для диазотирования; 6, 7 — емкостные реакторы для азосочетания

Технологические схемы производства азокрасителей включают в себя следующие стадии: 1) приготовление растворов или суспензий исходных соединений и реагентов; 2) диазотирование ароматического амина; 3) азосочетание (далее в зависимости от строения азокрасителя и числа азогрупп в его молекуле могут быть проведены еще стадии диазотирования и азосочетания); 4) выделение растворимых азокрасителей, что достигается обычно добавлением в раствор хлорида натрия (высаливание); 5) фильтрация красителя; 6) сушка красителя; 7) размол, измельчение красителя; 8) смешение разных партий красителя с наполнителями и установка красителя на тип; 9) упаковка. Вспомогательными стадиями производства яв-

ляются улавливание оксидов азота со стадий диазотирования, улавливание пыли красителя со стадий размола, смешения, упаковки.

Основной проблемой при производстве азокрасителей и проведении основных стадий в водных средах является большое количество сточных минерализованных вод, выводимых на стадиях фильтрации и требующих обязательной очистки. В связи с этим для нерастворимых азокрасителей (дисперсные красители, пигменты) перспективным представляется проведение диазотирования и азосочетания в органических растворителях и регенерация растворителя на стадиях выделения готового продукта.

В производствах растворимых в воде кислотных и прямых азокрасителей очистка сточных вод должна обеспечить удаление или разрушение (деструкцию) красителя и выделение или использование минеральных солей (хлорид или сульфат натрия), концентрация которых в сточных водах составляет 10—20 %. В связи с этим кажется целесообразным рассмотреть метод очистки и использования стоков, содержащих азокрасители и хлорид натрия, при их взаимодействии с отходами производства хлора и гидроксида натрия, получаемых электролизом водного раствора хлорида натрия.

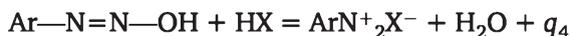
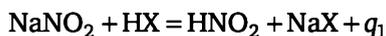
Отходящие газы электролизного производства, содержащие хлор, улавливаются раствором гидроксида натрия. Образующийся при этом гипохлорит натрия способен окислять и обесцвечивать азокрасители, содержащие гидроксильные, первичные аминогруппы. Конечными продуктами являются вода, азот, диоксид и оксид углерода, уксусная, муравьиная и щавелевая кислоты — в зависимости от строения окисляемого азокрасителя. Сам гипохлорит натрия превращается в хлорид натрия. Таким образом, при взаимодействии сточных минерализованных вод производства азокрасителей и отходов хлорного производства получают бесцветные стоки с концентрацией хлорида натрия от 150 до 200 г/л и простые органические кислоты. Такой раствор разбавляется в несколько раз свежим раствором хлорида натрия, и этот объединенный раствор (рапа) поступает на электролиз, в результате которого получают товарные продукты — хлор и гидроксид натрия.

### 6.8.2. Особенности материальных и тепловых расчетов диазотирования

Материальные расчеты стадий диазотирования выполняются в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции. Регламентными показателями являются выход диазосоединения от теоретического, соотношение ароматического амина и применяемой минеральной кислоты, избыток нитрита натрия, который обычно составляет 1—5 %. Избыток диазотирующего агента превращается в оксид азота ( $N_2O_3$ ), что учитывают при составлении материального баланса.

Для теплового расчета диазотирования требуется определение удельного теплового эффекта реакции, который не может быть найден по традиционной схеме через удельные теплоты образования исходных и конечных продуктов, что обусловлено неприменимостью метода Караша для расчета удельной теплоты сгорания ионных диазосоединений.

Используют или экспериментальные значения удельной теплоты диазотирования, или расчет по методу Свентославского через теплоты элементарных реакций, протекающих при диазотировании. Соответствующие величины приведены в литературе. К таким элементарным реакциям относятся



При прямом порядке диазотирования, когда к раствору или суспензии  $\text{ArNH}_2$  в кислоте прибавляется раствор нитрита натрия, удельную теплоту реакции рассчитывают по формуле

$$q_p = q_1 - q_2 + q_3 + q_4. \quad (6.105)$$

При обратном порядке диазотирования, когда смесь растворов амина и нитрита натрия приливают к минеральной кислоте, используют формулу

$$q_p = q_1 + q_3 + q_4. \quad (6.106)$$

## 6.9. Процессы конденсации

В основе процессов конденсации лежат реакции, в результате которых образуются новые углерод-углеродные связи или гетероциклы. Эти процессы происходят в присутствии конденсирующих агентов, в качестве которых используются кислоты Льюиса (безводные хлорид алюминия, хлорид цинка), серная кислота или олеум, гидроксид натрия, амид натрия и некоторые другие. Характерными процессами тонкого органического синтеза, требующими присутствия конденсирующих агентов, являются получение замещенных бензоилбензойных кислот (конденсирующий агент  $\text{AlCl}_3$ ) и получение калиевой соли индоксила из калиевой соли фенилглицина (конденсирующий агент  $\text{NaNH}_2$ ). Большое практическое значение как конденсирующий агент в процессах, протекающих с элиминированием воды, имеет концентрированная серная кислота (или оле-

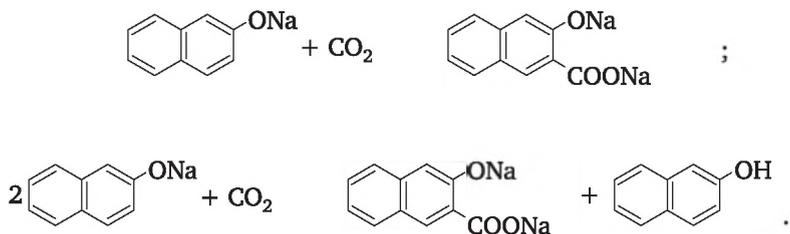
ум), которая используется при получении 2-замещенных антрахинона из 4-замещенных бензоилбензойных кислот; в производствах: диспергатора НФ из нафталина и формальдегида; смачивателя НБ из нафталина и *n*-бутилового спирта; бензантрона из антрахинона и глицерина, а также при получении хинолина и его замещенных по Скраупу из анилина и глицерина.

### 6.9.1. Условия и оборудование процессов карбоксилирования солей ароматических гидроксисоединений

Особое место среди процессов конденсации занимает карбоксилирование (карбонилирование) щелочных солей ароматических гидроксисоединений при взаимодействии с диоксидом углерода, протекающее без конденсирующих агентов. Основным требованием к проведению карбоксилирования в промышленных условиях является взаимодействие твердых порошкообразных исходных органических веществ с газообразным диоксидом углерода при отсутствии влаги. На конечные результаты процесса карбоксилирования соли гидроксиарена влияют природа катиона и температура.

Из феноксида натрия при 150—190 °С получают натриевую соль салициловой кислоты, из феноксида калия при 220 °С — калиевую соль *n*-гидроксибензойной кислоты. При карбоксилировании 2-нафтоксида натрия при 220—260 °С получают 3-гидроксинафталин-2-карбоновую кислоту (БОН-кислоту), при более низкой температуре (120—140 °С) — 2-гидроксинафталин-1-карбоновую кислоту. В этих же температурных условиях проводят карбоксилирование 1-нафтоксида натрия до 1-гидроксинафталин-2-карбоновой кислоты.

При высоких температурах (> 180 °С) протекают две реакции:



Вторая из них осложняет протекание процесса карбоксилирования, так как выделяющийся гидроксиарен изменяет консистенцию реакционной массы и уменьшает поверхность контакта фаз взаимодействующих порошкообразной соли гидроксисоединения и диоксида углерода.

Процессы карбоксилирования являются многостадийными. Периодическая организация процессов, связанная с особым состоянием ингредиентов и реакционных масс, позволяет провести большинство стадий в одном технологическом узле (рис. 6.33).

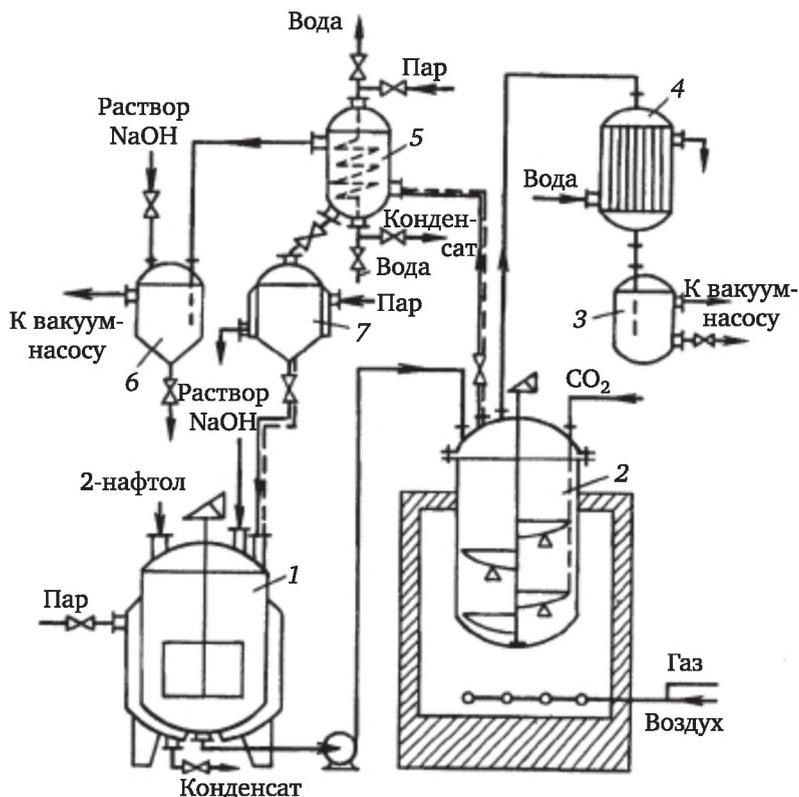


Рис. 6.33. Технологический узел карбоксилирования в производстве БОН-кислоты:

- 1 — аппарат для приготовления раствора 2-нафтоксида натрия;  
 2 — основной аппарат; 3 — сборник воды; 4 — кожухотрубный теплообменник; 5 — десублимационная колонна; 6 — ловушка для 2-нафтола; 7 — обогреваемый сборник

Сначала в емкостном аппарате 1 получают раствор соответствующей соли гидроксиарена, который передают в основной аппарат 2, изготовленный из углеродистой стали, где последовательно проводят следующие стадии (на примере производства БОН-кислоты):

1. Упаривание раствора нафтоксида натрия. Проводится при атмосферном давлении и температуре 170—180 °С. Пары воды конденсируются в холодильнике 4, и вода поступает в сборник 3.

2. Удаление воды при сушке. Проводится при постепенном повышении температуры до 220—230 °С и создании вакуума.

3. Карбонизация диоксидом углерода. При хорошо высушенном и измельченном нафтоксиде натрия реакция протекает быстро, но выделяющийся 2-нафтол смачивает частицы твердой фазы и затрудняет взаимодействие нафтолята и диоксида углерода. Чтобы поддержать скорость процесса, увеличивают температуру до 260 °С и создают давление  $\text{CO}_2$  до 0,5 МПа в конце стадии карбонизации.

Консистенция реакционной смеси при карбонизации изменяется от достаточно подвижной порошкообразной массы до вязкой, склонной к комкованию массы. Возникает необходимость удаления гидроксисоединения.

4. *Отгонка гидроксиарена в вакууме.* По окончании карбонизации избыточное давление  $\text{CO}_2$  сбрасывают через систему улавливания 2-нафтола, состоящую из десублимационной колонны 5, ловушки 6 и обогреваемого сборника 7. После сброса давления в системе создается разрежение (остаточное давление в конце отгонки нафтола достигает 2,67 кПа. Температура реакционной массы в основном аппарате уменьшается до 220 °С, так как тепло, аккумулированное массой, расходуется на испарение гидроксисоединения. Затем 2-нафтол выплавляется из десублимационной колонны 5 подачей пара в змеевик и поступает в сборник.

Стадии карбонизации и отгонки 2-нафтола повторяют последовательно 3—4 раза для достижения заданной степени превращения. При этом характерным является пилообразный график изменения температуры. По такому же закону изменяется мощность, потребляемая приводом мешалки, максимальное значение которой достигается в конце стадии карбонизации, что используется для контроля за ходом процесса.

5. *Растворение реакционной массы в воде.* Раствор передавливывают на стадии выделения, где сначала выделяют остаточный 2-нафтол (при pH 6,8) в виде смолы, удаляемый на фильтр-прессах, и из фильтрата выделяют БОН-кислоту (при pH 5,5).

Реактор для карбоксилирования солей гидроксиаренов по конструкции аналогичен основному аппарату в производстве резорцина (см. рис. 6.23). Характерным узлом является мощная тихоходная лопастная мешалка и специальные режущие приспособления, приваренные к стенкам аппарата, что позволяет перемешивать реакционную массу переменной консистенции и измельчать твердые исходные вещества и продукты реакции.

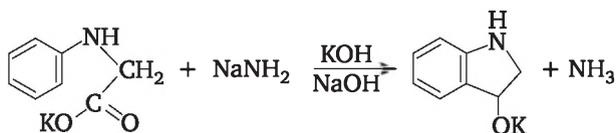
Для обогрева аппараты снабжают обычными рубашками, рубашками со «вмятинами», приварными змеевиками. При обогреве топочными газами в производстве 3-гидроксинафталин-2-карбоновой кислоты аппарат помещается в свинцово-сурьмяную баню, что уменьшает вероятность местный перегревов реакционной массы.

При карбоксилировании нафтолята натрия сухим методом продолжительность операции составляет 50—60 ч. Для интенсификации карбоксилирование ведут в высококипящих малополярных растворителях при давлении до 1,8 МПа и температуре 250—280 °С, что позволяет закончить процесс за 16 ч. Основным реактором является стальной автоклав емкостью 12 м<sup>3</sup> с никелевым покрытием. По окончании реакции массу передавливают в выделитель емкостью 60 м<sup>3</sup> на воду; растворитель отгоняют с острым паром и, из-

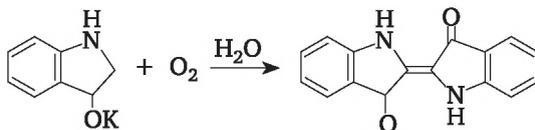
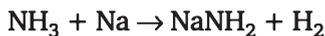
меня кислотность среды, осаждают сначала 2-нафтол, а после его отделения — готовый продукт. Карбоксилирование в растворителе исключает стадию отгонки 2-нафтола.

### 6.9.2. Оборудование процессов конденсации в присутствии конденсирующих агентов

В производстве индиго, кубового синего красителя (рис. 6.34), последовательно проводятся технологические стадии, связанные с химическими превращениями. Основной стадией является индоксильная плавка, в результате которой из калиевой соли N-фенилглицина при действии конденсирующего агента, амида натрия, образуется калиевая соль индоксила.



Амид натрия получают при взаимодействии расплавленного металлического натрия (температура плавления 98 °С) с сухим газообразным аммиаком. Стадию проводят в стальном аппарате 7, снабженном пропеллерной мешалкой и барботером для подачи  $\text{NH}_3$  и помещенном для обогрева в электропечь. За ходом реакции следят по интенсивности горения выделяющегося водорода. Через нижний спуск расплавленный амид натрия самотеком подается на стадию индоксильной плавки по реакции

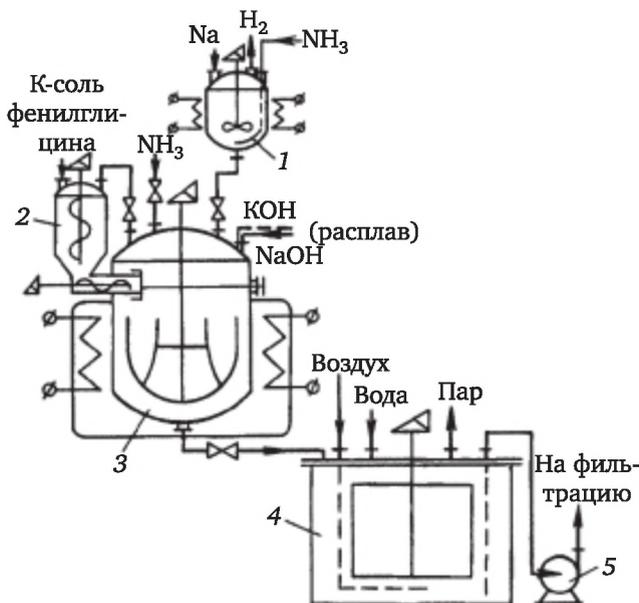


Условия сходны с условиями открытой щелочной плавки, что определяет выбор материала реактора, конструкции мешалки, способа подвода тепла.

Конденсация в присутствии амида натрия проводится в расплаве смеси гидроксидов натрия и калия, что позволяет снизить температуру выдержки до 250 °С. Для перемешивания плава используют якорную мешалку, для достижения необходимой температуры — электрообогрев.

В реактор 3 принимают расплав щелочей и амид натрия. Загрузка калиевой соли фенилглицина проводится из бункера 2 (снабженного шнеком, что предотвращает слеживание соли фенилглицина) шнековым питателем в режиме «загрузка 3 минуты, выдержка

6 минут». Для выравнивания давления, создаваемого аммиаком, выделяющимся при взаимодействии соли фенилглицина и амида натрия, реактор 2 и бункер 3 связаны трубопроводом. По окончании выдержки индоксильный плав самотеком подается на стадию гашения в аппарат 4, в который загружена вода, где при барботировании воздуха происходит быстрое окисление индоксила до индиго по реакции



**Рис. 6.34. Схема производства индиго (стадии химических превращений):**  
1 — аппарат для приготовления амида натрия; 2 — бункер;  
3 — реактор для индоксильной плавки; 4 — аппарат для гашения индоксильного плава; 5 — насос

Суспензия красителя в растворе щелочей поступает на фильтрпрессы, с которых паста направляется на стадию сушки. Фильтрат подается на упаривание, а затем на обезвоживание для получения расплава щелочей, возвращаемого на индоксильную плавку.

Хлорид алюминия используют как конденсирующий агент при промышленном получении некоторых алкиларенов и ациларенов. Для этих процессов, которые организованы периодическим способом, характерно наличие двух температурных зон: загрузка ингредиентов осуществляется при относительно низких температурах с отводом тепла; в дальнейшем следует нагревание до температуры выдержки, проводимой обычно при кипении одного из исходных продуктов. Реактор имеет связь с обратным холодильником, в котором от конденсирующегося органического продукта отделяется галогеноводород, выделяющийся в реакции.

Процессы проводят в стальных эмалированных аппаратах и используют эмалированные или графитовые обратные холодильники. Основные аппараты снабжаются якорными мешалками, хорошо перемешивающими достаточно вязкие реакционные массы (в производстве 1,5- и 1,8-дibenзоилнафталинов из нафталина и бензоилхлорида) и подвижные суспензии (в производстве 4-замещенных бензоилбензойных кислот из замещенного бензола и фталевого ангидрида).

Важной стадией этих процессов является загрузка хлористого алюминия в реактор, которая осложняется вследствие гидролиза конденсирующего агента, что ухудшает условия труда. Хлорид алюминия поступает на производство в стальных закрытых барабанах, которые вскрывают и устанавливают в специальный загрузочный шкаф, имеющий связь с вытяжной вентиляцией. Для загрузки хлорида алюминия из барабана используется узел типа беличьего колеса, который позволяет повернуть барабан на 180° над люком основного аппарата.

В производстве 2-замещенных антрахинона конденсация замещенных бензоилбензойных кислот проводится в 10—15 %-ном олеуме при 115—145 °С. Условия реакции сходны с условиями сульфирования ароматических углеводородов жидкими сульфурющими агентами. Основные аппараты для конденсации в серной кислоте или в олеуме выбирают как сульфураторы или аппараты для нитрования ароматических сульфокислот. Поэтому в производстве 1-нитроантрахинон-2-карбоновой кислоты две стадии, связанные с химическими превращениями, — конденсацию 2-(4-толуил)бензойной кислоты и последующее нитрование — проводят в одном реакторе.

Аналогично в производствах диспергатора НФ и смачивателя НБ в основных аппаратах последовательно протекают конденсация нафталина с формальдегидом или *n*-бутанолом и далее сульфирование алкилнафталина.

## 6.10. Процессы, проводимые под давлением

Давление как основной фактор при выборе оборудования пока подробно не рассматривалось. Однако для ряда процессов, различающихся химической природой, именно избыточное давление является необходимым условием для реализации процесса и обуславливает выбор типа реактора и конструкцию его узлов.

Избыточное давление может создаваться газом, участвующим в реакции, чтобы обеспечить его достаточную равновесную концентрацию в жидкой фазе, или паром реагента или растворителя, температура кипения которых при атмосферном давлении ниже температуры, необходимой для проведения химического процесса.

К таким химико-технологическим процессам относятся: 1) закрытая щелочная плавка солей ароматических сульфокислот; 2) вос-

становление нитросоединений в растворе водородом в присутствии катализатора; 3) аминирование хлорзамещенных ароматических соединений в производствах 2- и 4-нитро-, 2,4-динитроанилинов, 2-амино-антрахинона с использованием водных растворов аммиака; 4) аминирование ароматических гидроксисоединений в условиях реакции Бухерера; 5) араминование в производстве N,N-дифениламина; 6) кислотный гидролиз ароматических аминов до гидроксисоединений; 7) щелочной гидролиз хлорбензола, 2- и 4-нитрохлорбензолов; 8) алкилирование ароматических аминов спиртами в присутствии кислотных катализаторов.

Взаимосвязанные параметры — температура и давление — выбираются для каждого конкретного процесса и определяют скорость химической реакции, что позволяет организовывать как периодические, так и непрерывные процессы под давлением.

Указанные процессы протекают в широком диапазоне температур (140—400 °С) и давлений (0,3—20 МПа). Конкретная температура с учетом теплового эффекта определяет способ теплообмена при организации процесса и конструкцию элементов поверхности теплообмена основного аппарата.

#### 6.10.1. Выбор оборудования и его конструктивные особенности

Для проведения непрерывных процессов под давлением применяют емкостные аппараты (автоклавы), колонны и трубные аппараты. Периодические процессы проводят в автоклавах.

Автоклавы являются нестандартным химическим оборудованием, рассчитываются и изготавливаются специально для каждого процесса. Основным материалом для автоклавов является сталь (ХН65МВ; 6ГС + 10ХН17ВМ2Т и др.). При высоких давлениях используют стальное литье; при низких давлениях, когда условия механической прочности не имеют такого решающего значения, могут быть использованы стальные сварные аппараты.

Автоклавы представляют собой цилиндрические, чаще вертикальные аппараты со сферическими днищами. Условия механической прочности определяют соотношение геометрических размеров этих аппаратов:

$$H = 2R_{\text{ц}}; \quad R_{\text{д}} = R_{\text{ц}} = R_{\text{к}},$$

где  $R_{\text{д}}$  — радиус кривизны днища;  $R_{\text{ц}}$  — радиус цилиндрической части;  $R_{\text{к}}$  — радиус кривизны крышки;  $H$  — высота цилиндрической части.

По конструктивным соображениям радиус кривизны крышки не выполняется равным радиусу цилиндра, и на практике имеет место соотношение

$$R_{\text{ц}} < R_{\text{к}} < R_{\text{д}}$$

Основной размер автоклава  $R_{ц}$  при выполнении указанных соотношений вычисляют по формуле  $R_{ц} = 0,575(V)^{1/3}$  (где  $V$  — полный объем автоклава, м<sup>3</sup>).

При высоких температурах автоклавы могут подвергаться щелочной и кислотной коррозии. Для работы в кислых средах автоклавы можно изготавливать из легированных сталей или титана, но такое оборудование вследствие большой материалоемкости является дорогим. Более доступными являются автоклавы, защищенные от коррозии слоем легированной стали или титана или установкой специальных вкладышей, выполненных из чугуна или стали и при необходимости эмалированных внутри или освинцованных.

Вкладыш представляет собой емкость (рис. 6.35), форма которой соответствует форме автоклава. На наружной поверхности верхней части и днища вкладыш имеет приливы, необходимые для правильной установки его в автоклав, а на внутренней поверхности — кольцо, используемое при установке в автоклав или удалении из него.

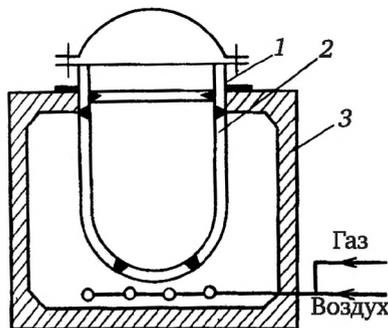


Рис. 6.35. Автоклав с вкладышем, помещенный в печь для обжига топочными газами (изображение печи условное):

1 — автоклав; 2 — вкладыш; 3 — печь

После установки вкладыша в автоклав между стенками образуется зазор (15—25 мм), который для создания лучших условий теплопередачи заполняется сплавом свинца, сурьмы и олова. Применение вкладышей целесообразно при обогреве автоклавов топочными газами, так как наличие сложной стенки между теплоносителем и реакционной массой позволяет избежать местных перегревов последней.

Перед заливкой свинцово-сурьмяного расплава зазор, образованный стенками автоклава и вкладыша, заполняется минеральным маслом, а вкладыш крепится к фланцам автоклава с помощью двутавровых балок. Залитое в зазор минеральное масло нагревают до температуры, несколько превышающей температуру плавления сплава, и затем через железную воронку заполняют зазор предварительно подготовленным жидким металлическим сплавом. При

заполнении пространства между стенками вкладыша и автоклава сплавом масло вытесняется из него и переливается внутрь вкладыша. По окончании этой операции автоклав медленно охлаждается и масло удаляется из вкладыша.

При использовании эмалированных вкладышей (как и эмалированных реакторов) перед началом эксплуатации, а затем периодически проверяют целостность защитного покрытия. С этой целью реакционный объем заполняют 1 %-ным раствором хлорида натрия и создают электрическую цепь постоянного тока ( $U = 150 \text{ В}$ ), помещая один электрод в раствор, а второй прикрепляя к не защищенной эмалью поверхности вкладыша или автоклава.

Отсутствие тока в цепи в течение 1 мин. свидетельствует о целостности эмали. При появлении тока определяют уровень, выше которого повреждена эмаль, понижая уровень раствора электролита во вкладыше до отметки, на которой ток в электрической цепи отсутствует.

Определение места и характера повреждения осуществляется методами люминесцентной дефектоскопии. При небольших повреждениях эмаль восстанавливают, используя специальные ремонтные замазки.

Перед началом эксплуатации автоклава проводится проверка всех его деталей и узлов. При этом для днищ, стенок, крышек, фланцев допускаются отклонения от размеров, указанных на чертеже, не более  $\pm 3 \text{ мм}$ . После внутреннего и наружного осмотров проводят гидравлические испытания аппарата. Для этого в собранный автоклав, снабженный всеми необходимыми деталями и арматурой, нагнетают насосом высокого давления холодную воду до установления требуемого для испытания давления: для автоклавов, работающих при давлении до 5,0 МПа, давление при испытании должно превышать рабочее в 2 раза; для автоклавов, работающих при давлении более 5,0 МПа, давление при испытании должно превышать рабочее на 5,0 МПа. Пробное гидравлическое давление выдерживают 5 мин. После уменьшения давления до величины, на 1,0 МПа превышающей рабочее давление, производят осмотр аппарата для определения результатов испытаний.

При конструировании автоклавов особое внимание уделяют механическому расчету. При расчете толщины стенок днища, крышки и корпуса аппарата допустимое напряжение берут, исходя из 7-кратного запаса прочности, если автоклав работает под давлением до 1,0 МПа, или исходя из 10-кратного запаса прочности, если автоклав работает под давлением более 5 МПа.

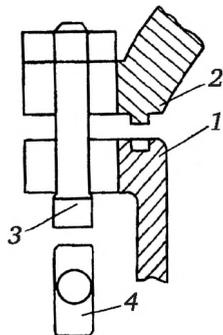
Для обеспечения безопасной работы под давлением оборудование снабжается следующими устройствами: 1) дублированной системой манометров; 2) предохранительными клапанами для сброса давления при превышении рабочего давления на определенную величину; 3) взрывными мембранами (для аппаратов, работающих

при высоких давлениях), которые устанавливаются на специальных эвакуационных линиях и разрываются при превышении рабочего давления на определенную величину; 4) дроссельными вентилями для сброса давления при периодических процессах по его завершении или постоянно при непрерывных процессах для вывода газообразных веществ и продуктов в растворе.

Обеспечение необходимого избыточного давления предъявляет определенные требования к герметизации автоклавов. Используют 2 способа соединения корпуса и крышки автоклавов: сварное соединение и фланцевое соединение. Первый способ применяется для автоклавов, изготовленных из легированных сталей или титана, в этом случае осложняются монтаж и демонтаж мешалок и змеевиков, установленных внутри аппарата.

Способ фланцевого крепления и уплотнения корпуса и крышки автоклавов, работающих под давлением до 1,0—1,5 МПа, ничем не отличается от аналогичного крепления для стандартных реакционных аппаратов.

В автоклавах, работающих при более высоком давлении — например, в производстве 2-аминоантрахинона ( $p = 4,6$  МПа), в производстве 2- или 4-нитроанилина ( $p = 7,6$  МПа), — используют крепление разрезных фланцев с применением Т-образных болтов (рис. 6.36).



**Рис. 6.36. Фланцевое крепление крышки и корпуса автоклава:**

- 1 — фланец крышки с уплотнительным выступом; 2 — фланец корпуса с канавкой; 3 — Т-образный болт с гайкой; 4 — вид болта сверху

В отличие от обычного фланцевого крепления в этом случае не просверливают отверстий во фланцах под болты, а вырезают их, что позволяет легко монтировать и демонтировать этот узел автоклава и иметь небольшой вылет фланца, который при большом диаметре болтов достигает значительной величины. Для уплотнения фланцевого соединения автоклава на фланце корпуса выполняется уплотнительная канавка шириной 20—50 мм, а на крышке — уплотнительный выступ. В уплотнительную канавку кольцевой формы помещается уплотняющий материал (прокладка) из меди, свинца,

алюминия или его сплавов с соответствующими твердостью и коэффициентом температурного расширения. Толщина уплотняющего материала, вырезанного по форме канавки, колеблется в пределах 2—6 мм. Материал прокладки выбирается в соответствии с химическими свойствами паров и газов, находящихся в автоклаве.

Лучшим материалом является медь, но она не может быть использована, например, при работе с аммиаком. При монтаже автоклава прокладку помещают в уплотнительную канавку, затем надевают на аппарат крышку и затягивают болты так, чтобы прокладка была «раздавлена» выступом на фланце крышки.

Вторым узлом, обеспечивающим герметизацию автоклава, является сальник для аппаратов, которые снабжаются мешалками. Сальники автоклавов являются наиболее ответственными и «капризными» деталями. Поэтому стремятся проводить процессы под давлением в аппаратах без мешалок: это непрерывные процессы в трубчатых, в колонных аппаратах. В автоклавах без мешалок проводятся процессы периодического и непрерывного алкилирования аминов в растворе. Однако механическое перемешивание является необходимым при проведении в автоклавах процессов щелочной плавки солей сульфокислот, гидролиза ароматических аминов и сульфокислот, аминирования.

Для работы под давлением 1,0—1,5 МПа автоклавы снабжают одинарными сальниками, рассчитанными, как правило, на работу без охлаждения. При более высоких давлениях используют двойные сальники, которые выполняют в большинстве случаев охлаждаемыми и снабжают системой подачи масла для уменьшения трения вала мешалки и сальниковой набивки.

Внутри сальниковой коробки 4 (рис. 6.37) помещается сальниковая набивка 6, выбор материала которой зависит от рабочего давления в автоклаве. Набивка фиксируется внизу сальника грундбуксой 2, которая равномерно соприкасается с валом мешалки и выполняется из мягкого сплава (бронза, сплавы алюминия) или фторопласта (для эмалированных сальников), а сверху уплотняется прижимной втулкой 7 с помощью стягивающих болтов или шпилек. Втулка и грундбукса сжимают набивку и прижимают ее к валу 7, что обеспечивает надежное уплотнение при отношении высоты набивки к диаметру вала 1:1,5 и давлению до 1,0 МПа. В сальниках автоклавов это соотношение достигает 2:3, но эффективность уплотнения набивки большой высоты в одной ступени снижается, что и определяет необходимость применения двойных сальников, каждая ступень которых гарантирует надежное уплотнение. По принципу устройства эти сальники могут рассматриваться как пара простых сальников, соединенных друг с другом последовательно, как показано на рис. 6.37. Выбор уплотняющей набивки зависит от рабочего давления: при давлении до 0,7 МПа используют промасленный

пеньковый или асбестовый шнур, при давлении до 1,6—2,1 МПа — кольцевые кожаные манжеты, при более высоких давлениях применяют кольца, изготовленные из специальных сплавов, обладающих определенной твердостью. В последнем случае предусматривается подача масла на сальниковую набивку.

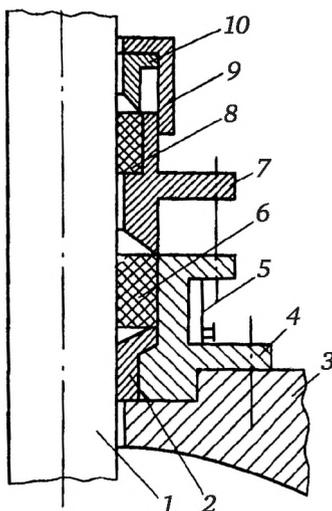


Рис. 6.37. Схема двойного охлаждаемого сальника автоклава (разрез правой части):

- 1 — вал мешалки; 2 — грундбукса; 3 — крышка автоклава;
- 4 — сальниковая коробка; 5 — рубашка для охлаждения первой ступени;
- 6 и 8 — сальниковая набивка первой и второй ступеней; 7 — прижимная втулка первой ступени и сальниковая коробка второй ступени;
- 9 — прижимная гайка; 10 — прижимная втулка

### 6.10.2. Периодическая и непрерывная организация процессов, проводимых под давлением

Типичным автоклавным процессом является аминирование 4- или 2-нитрохлорбензолов в производстве соответствующих нитроанилинов. Количество аммиака, используемого в виде 40 %-го водного раствора, составляет 10—12 моль на 1 моль нитрохлорбензола, что позволяет практически исключить протекание побочных реакций, приводящих к образованию N,N-ди(нитрофенил)аминов и гидроксинитробензолов (нитрофенолов).

При проведении периодического процесса температура выдержки составляет 190—195 °С при давлении около 7,0 МПа. Для аминирования применяют автоклавы, изготовленные из легированной стали или титана, которые устойчивы к координирующему действию хлорида аммония. Аппараты снабжают рубашками для обогрева паром и охлаждения водой, рамными мешалками для перемешивания эмульсий (исходный продукт в водном аммиаке) и суспензий (нитроанилины в реакционной массе).

Технологическая схема представлена на рис. 6.38. Предварительно готовят 40 %-ный водный раствор аммиака, насыщая при охлаждении 20—25 %-ный раствор газообразным или жидким аммиаком в мернике-абсорбере 1. В автоклав 3 из весового мерника 2 загружают жидкий нитрохлорбензол и охлаждают его до кристаллизации подачей воды в рубашку автоклава. Далее при температуре 20 °С загружают 40 %-ный раствор аммиака и герметизируют автоклав.

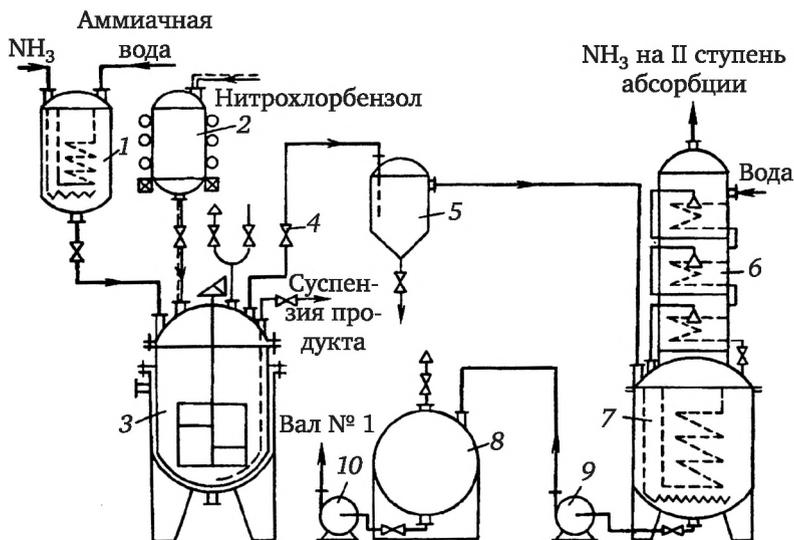


Рис. 6.38. Технологическая схема аминирования *o*- и *p*-нитрохлорбензолов:

- 1 — мерник-абсорбер; 2 — весовой мерник; 3 — автоклав; 4 — дроссель; 5 — брызгоотбойник; 6 — колонный абсорбер; 7 — емкостный абсорбер; 8 — сборник аммиачной воды; 9, 10 — насосы

Реакционную массу нагревают до 170—175 °С сначала пуском горячей воды, затем подачей пара низкого давления и пара высокого давления в рубашку аппарата. Мешалку включают после плавления нитрохлорбензола. При достижении температуры 170—175 °С обогрев прекращают, после чего за счет экзотермического теплового эффекта процесса температура поднимается до 190—195 °С. По окончании выдержки проводят сброс давления, открывая дроссельный вентиль 4 и подавая избыток аммиака и пары воды в систему улавливания, состоящую из брызгоотбойника 5 и абсорберов 6 и 7.

Стадия улавливания аммиака организована так, чтобы получить его 20—25 %-ный водный раствор, который может быть возвращен на стадию получения 40 %-го раствора в данном процессе. Реализованы несколько способов организации стадии абсорбции аммиака. Один из них предусматривает поступление аммиака и паров воды в емкостный абсорбер 7, снабженный змеевиком для охлаждения, в котором аммиак барботирует через водный раствор аммиака. При

этом концентрация его изменяется с 15—20 до 20—25 % соответственно; при достижении заданной конечной концентрации аммиака раствор насосом подается на стадию хранения. Из емкостного абсорбера 7 аммиак поступает в колонный абсорбер 6, состоящий из нескольких ступеней поглощения, каждая из которых работает в полунепрерывном режиме.

При достижении определенной концентрации аммиака раствор передается сверху вниз по ступеням абсорбера 6, из нижней ступени с концентрацией 15(20) % — в емкостный абсорбер 7, из которого порция раствора аммиака поступает на стадию хранения. Верхняя секция колонного абсорбера 6 заполняется водой. Аммиак, не поглотившийся на первой стадии улавливания, поступает на вторую стадию в емкостный абсорбер. Во время сброса давления расход аммиака постепенно уменьшается, что определяет целесообразность ступенчатой полунепрерывной абсорбции для получения раствора аммиака определенной концентрации.

После сброса давления реакционная масса из автоклава 3 перекачивается сжатым воздухом на охлаждение в кристаллизатор, из которого суспензия нитроанилина направляется на центрифугирование.

Один из промышленных методов получения фенола основан на непрерывном щелочном гидролизе хлорбензола при температуре 380—390 °С под давлением 27—27,5 МПа в трубчатых или колонных аппаратах (рис. 6.39). Хлорбензол, 10 %-ный раствор гидроксида натрия и дифениловый эфир, необходимый для подавления образования его как побочного продукта в ходе процесса, непрерывно поступают в смеситель, из которого полученная эмульсия насосом высокого давления подается в трубки кожухотрубного теплообменника 7 и нагревается реакционной массой, входящей в межтрубное пространство теплообменника.

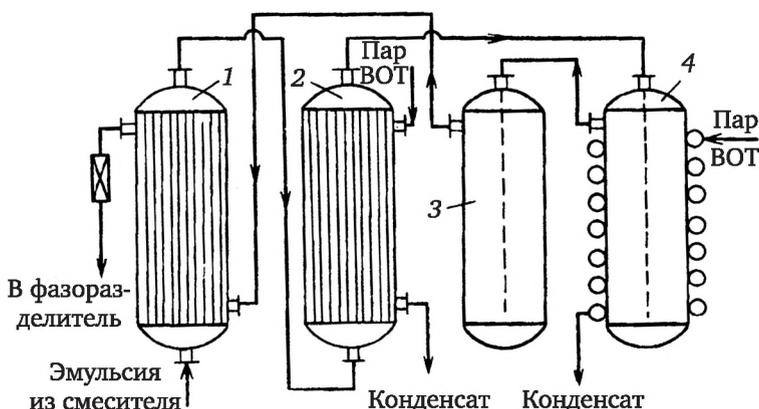


Рис. 6.39. Схема щелочного гидролиза хлорбензола:

1 — теплообменник; 2 — реактор-подогреватель; 3 — адиабатическая колонна; 4 — колонна с приварными змеевиками

Далее исходные ингредиенты поступают в трубчатый реактор-подогреватель 2, из него — при температуре около 340 °С в колонну 4, снабженную приварными змеевиками, из которой при 360—390 °С реакционная смесь попадает в адиабатическую колонну 3 и затем в межтрубное пространство первого по ходу исходных продуктов теплообменника 1. После дросселирования реакционная смесь поступает в фазоразделитель, из которого раствор феноксида натрия направляется в сборник, а пары дифенилового эфира и воды — в холодильник. После конденсации дифениловый эфир отделяют от воды в сепараторе и возвращают в начало процесса.

Непрерывное алкилирование анилина этиловым спиртом проводят в присутствии трихлорида фосфора (0,9 % от общей массы исходных реагентов) в каскаде из трех автоклавов при температуре от 200 °С (в первом аппарате) до 290 °С (в третьем аппарате) и давлении 7—10 МПа. Время пребывания в одном автоклаве составляет 1 ч. Используют аппараты из легированной стали или имеющие чугунные эмалированные вкладыши и снабженные рубашками или приварными змеевиками для обогрева высококипящими органическими теплоносителями.

Гомогенно-каталитическое алкилирование проводят в автоклавах, не имеющих перемешивающих устройств. Из каждого автоклава проводится сброс паров этилового спирта. Из последнего аппарата каскада смесь, состоящая из 20 % анилина (темп. кип. 184 °С), 65 % N-этиланилина (темп. кип. 206 °С) и 15 % N,N-диэтиланилина (темп. кип. 216 °С), поступает для многокомпонентной ректификации на питательную тарелку ректификационной колонны.

## 6.11. Контактно-каталитические процессы

В группу контактнo-каталитических процессов объединены процессы, различные по химической природе, но проводимые на твердом катализаторе между паро- и газообразными веществами. Благодаря гетерогенному катализу обеспечивается высокая скорость процессов, что определяет непрерывный способ их проведения.

Типичными контактнo-каталитическими процессами, реализованными в промышленности органического синтеза, являются: 1) восстановление ароматических нитросоединений в паровой фазе водородом; 2) гидрирование ароматических аминов и гидроксисоединений; 3) парофазный гидролиз хлорбензола; 4) алкилирование ароматических аминов спиртами; 5) процессы окисления (окисление бензола или бутан-бутеновой фракции в производстве малеинового ангидрида, окисление *o*-оксиллола или нафталина в производстве фталевого ангидрида, окисление антрацена в производстве

антрахинона); 6) взаимодействие фталевого ангидрида с аммиаком в производстве динитрила фталевой кислоты.

### 6.11.1. Требования, предъявляемые к катализатору

Конечные результаты процесса во многом определяются выбором катализатора, к которому предъявляют определенные требования: 1) высокая нагрузка (производительность) катализатора, кг исходного вещества/(м<sup>3</sup> катализатора · ч), зависящая от соотношения реагентов, температуры, времени пребывания; 2) обеспечение оптимальных конечных результатов процесса (выход целевого продукта, степень превращения исходного соединения, селективность); 3) низкая температура зажигания катализатора, определяющая выбор температурного рабочего диапазона; 4) равномерность работы катализатора, обеспечивающая постоянство конечных показателей процесса (выходных параметров) во времени; 5) нечувствительность катализатора к каталитическим ядам и перегревам; 6) возможность регенерации катализатора простыми способами без извлечения из реактора; 7) устойчивость катализатора к парогазовой эрозии, обеспечивающая неизменность формы и размеров частиц катализатора при действии парогазового потока, движущегося с высокой скоростью; 8) доступность и низкая стоимость катализатора.

### 6.11.2. Условия проведения контактно-каталитических процессов

Контактно-каталитические процессы протекают при высоких температурах (250—500 °С). Соблюдение температурного режима имеет особо важное значение для процессов, проходящих через несколько химических стадий, поскольку получению целевого продукта на каждой из них соответствует узкий температурный интервал. Например, при контактно-каталитическом окислении нафталина кислородом воздуха образуется 1,4-нафтохинон, фталевый ангидрид, малеиновый ангидрид и, наконец, оксид, диоксид углерода и вода. Поэтому при получении фталевого ангидрида из нафталина или *o*-ксилола имеет место зависимость выхода целевого продукта от температуры с максимумом, что определяет необходимость работы соответствующих реакторов в узком температурном интервале.

С учетом высоких значений удельного теплового эффекта экзотермических окислительно-восстановительных реакций (восстановление нитросоединений водородом, 600 кДж/моль; окисление бензола до малеинового ангидрида, 1600 кДж/моль; окисление нафталина до фталевого ангидрида, 1880 кДж/моль; окисление антрацена до антрахинона, 900 кДж/моль) требуется обеспечить интенсивный отвод тепла, что достигается применением конверто-

ров с максимально возможными показателями теплотехнических характеристик ( $\Delta T_{cp}$ ,  $K_T$ ,  $S_T$ ).

Возможности увеличения средней полезной разности температур ( $\Delta T_{cp}$ ) между хладагентом (теплоносителем) и парогазовым потоком ограничены, так как с ростом осложняется регулирование температуры реакционной смеси. Значение коэффициента теплопередачи  $K_T$  определяется эффективностью теплопередачи от парогазового потока к стенке элементов поверхности теплообмена и от нее к хладагенту. Значение коэффициента теплоотдачи  $\alpha_1$  для парогазового потока, движущегося через стационарную насадку (катализатор), составляет 50—100 Вт/(м<sup>2</sup> · К) и, чтобы не лимитировать коэффициент теплопередачи  $K_T$ , хладагент (теплоноситель) выбирают из условия  $\alpha_2 \gg \alpha_1$ . К таким хладагентам, применяемым при температурах 250—400 °С, относятся нитрит-нитратная смесь [расплав смеси нитрита натрия (45 %) и нитрата калия (55 %)] при организации ее интенсивной циркуляции и высокотемпературные теплоносители, которые обычно при отводе тепла переходят в парообразное состояние.

Важным условием проведения контактно-каталитических процессов является использование катализаторов с развитой наружной и внутренней поверхностью, что обеспечивает высокую производительность катализатора и достигается осаждением вещества, катализирующего реакцию, на носитель (пемза, силикагель, кизельгер и т. п.). Размер зерен катализатора зависит от типа основного реакционного аппарата.

Поскольку при контактно-каталитических процессах химические реакции сопровождаются адсорбцией исходных и десорбцией конечных продуктов, скорость процесса имеет сложную зависимости от температуры и учитывает эти элементарные стадии. Например, при окислении нафталина до фталевого ангидрида кислородом воздуха в интервале температур 260—400 °С на пятиоксиде ванадия, промотированном сульфатом калия, скорость реакции описывается уравнением

$$r = kC_{O_2} / (1 + bC_{np}^2),$$

где  $b$  — адсорбционный коэффициент,  $b = 0,9 + 2 \cdot 10^{-18} \exp(-23750/T)$ ;  $C_{O_2}$  — концентрация кислорода в реакционной смеси;  $C_{np}$  — концентрация продукта в реакционной смеси (для этого уравнения  $\ln k_0 = 22,3$ ;  $E = 115$  кДж/моль).

### 6.11.3. Оборудование основных стадий контактно-каталитических процессов

При различии химических реакций, лежащих в основе контактно-каталитических процессов, они имеют общую блок-схему, вклю-

чающую следующие стадии: 1) приготовление парогазовой смеси или испарение исходных веществ; 2) контактирование; 3) улавливание продуктов контактирования; 4) очистка отходящих газов.

**Приготовление парогазовых смесей.** Для испарения исходных органических веществ в технологических схемах используются испарители типа выпарных аппаратов непрерывного действия. Число и высота трубок в испарителях рассчитываются из условия полного испарения исходного вещества при заданном расходе. Полученный пар поступает на смешение со вторым реагентом (газом или паром).

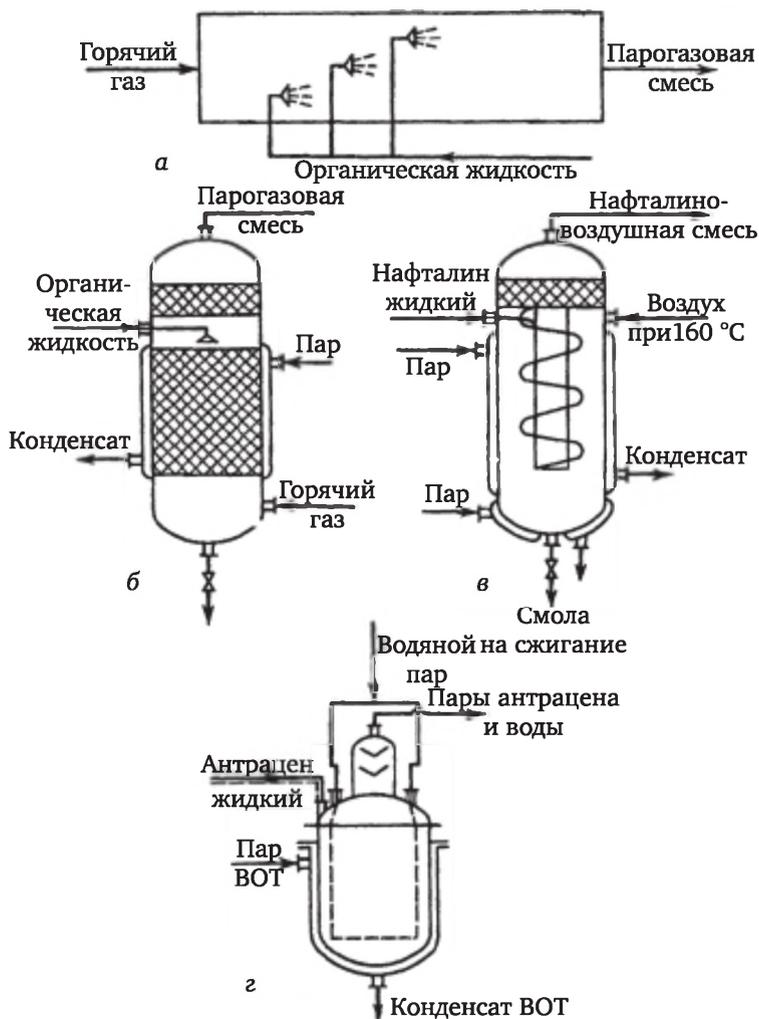
Оформление стадии приготовления парогазовых смесей зависит от температуры кипения и энтальпии парообразования исходных органических веществ. Для веществ с относительно хорошей летучестью (бензол, *o*-ксилол, нитробензол) приготовление соответствующих парогазовых смесей осуществляется при их подаче через форсунки, находящиеся в трубопроводе (рис. 6.40, а), по которому подается нагретый газ (воздух или водород), необходимый для проведения процесса.

Для веществ, имеющих достаточно высокую температуру кипения при атмосферном давлении, применяют испарители, в которых создаются условия для насыщения газа парами исходного органического вещества при его контакте с жидкостью. Такие испарители использовались в производстве фталевого ангидрида из нафталина.

Для приготовления нафталиновоздушной смеси из нафталина высокого качества применяют испаритель колонного типа с насадкой из керамических колец (см. рис. 6.40, б). Расплавленный нафталин через распределительное устройство поступает на насадку в центральной части колонны. Снизу противотоком подается горячий воздух, который, контактируя с нафталином на поверхности насадки, насыщается парами нафталина, и парогазовая смесь через насадку в верхней части испарителя (выполняющую роль брызгоотбойника) направляется на стадию нагревания перед контактированием.

Температуры воздуха и жидкого нафталина, соотношение их расходов, высота насадки испарителя подбираются или рассчитываются из условия полного испарения нафталина. При этом должна быть получена нафталиновоздушная смесь концентрацией ниже взрывоопасной.

В случае применения нафталина, содержащего смолообразные примеси, приготовление нафталиновоздушной смеси проводят в испарителе ленточного типа (см. рис. 6.40, в). В нем имеется центральная труба, обвитая по спирали лентой с бортиками. Жидкий нафталин поступает на ленту и стекает по ней, испаряясь в токе горячего воздуха. Нафталиновоздушная смесь по центральной трубе и через насадку выходит из испарителя. Примеси, содержащиеся в нафталине, не испаряются, собираются в нижней части испарителя, откуда периодически выводятся и поступают на сжигание.



**Рис. 6.40. Аппаратурное оформление стадий приготовления парогазовых смесей для контактно-каталитических процессов:**

- a* — испарение исходных органических веществ в токе горячего газа;
- б* — испаритель колонного типа с насадкой; *в* — испаритель ленточного типа;
- z* — барботажный емкостный испаритель

В производстве антрахинона контактно-каталитическим окислением антрацена испарение последнего проводится в барботажном емкостном испарителе (рис. 6.40, *z*) при подаче водяного пара. Это связано с тем, что антрацен имеет высокую температуру кипения, большую удельную теплоту испарения и низкую упругость паров при температуре испарения 250 °С. В аппарат подаются расплавленный антрацен и водяной пар, при массовом соотношении которых 1:1 обеспечивается необходимый расход смеси паров антрацена

и воды, которая поступает на смешение с воздухом и далее на окисление в контактный аппарат. Температура в испарителе поддерживается подачей в рубашку паров ВОТ.

**Улавливание продуктов контактирования.** Аппаратурное оформление стадий улавливания продуктов контактирования определяется показателями их температуры кипения и плавления при атмосферном давлении. Это хорошо иллюстрируется на примере улавливания продуктов, получаемых в процессах окисления:

$t, ^\circ\text{C}$	Малеиновый ангидрид	Фталевый ангидрид	Антрахинон
$T_{\text{кип}}$	199	280	380
$T_{\text{пл}}$	53	130	286

Во всех указанных случаях парогазовая смесь, содержащая продукты контактирования, выходит из реактора при температуре 380—420 °С и поступает перед выделением продуктов на стадию предварительного охлаждения.

В производстве малеинового ангидрида (рис. 6.41) парогазовая смесь из конвертора поступает последовательно в межтрубное пространство кожухотрубных теплообменников 1 и 2, в трубки которых подается конденсат водяного пара. На выходе из первого теплообменника получают пар давлением 1,0—1,2 МПа, на выходе из второго — пар давлением 0,3—0,4 МПа, который используют для технологических целей.

Охлажденная малеиновоздушная смесь поступает в трубки теплообменника 5, где конденсируется малеиновый ангидрид, который отделяется от парогазового потока и попадает в обогреваемое хранилище. Для улавливания (выделения) оставшегося малеинового ангидрида используют десублиматор 4, где осуществляется его переход из парообразного состояния в твердое.

Десублиматор представляет собой аппарат большого объема, внутри которого расположены ряды оребренных трубок, что обеспечивает развитую поверхность теплообмена. Малеиновоздушная смесь поступает в нижнюю часть десублиматора и направляется снизу вверх. В трубки подается хладагент (холодное масло или вода), и малеиновый ангидрид десублимируется на поверхности трубок, шаг между которыми уменьшается по ходу движения потока, что связано с уменьшением концентрации продукта в парогазовой смеси.

Производительность десублиматоров определяется теплотехническими характеристиками. По мере нарастания продукта на поверхности трубок ухудшаются условия теплообмена, коэффициент теплопередачи уменьшается с 10 до 2 Вт/(м<sup>2</sup> · К), и улавливание становится малоэффективным.

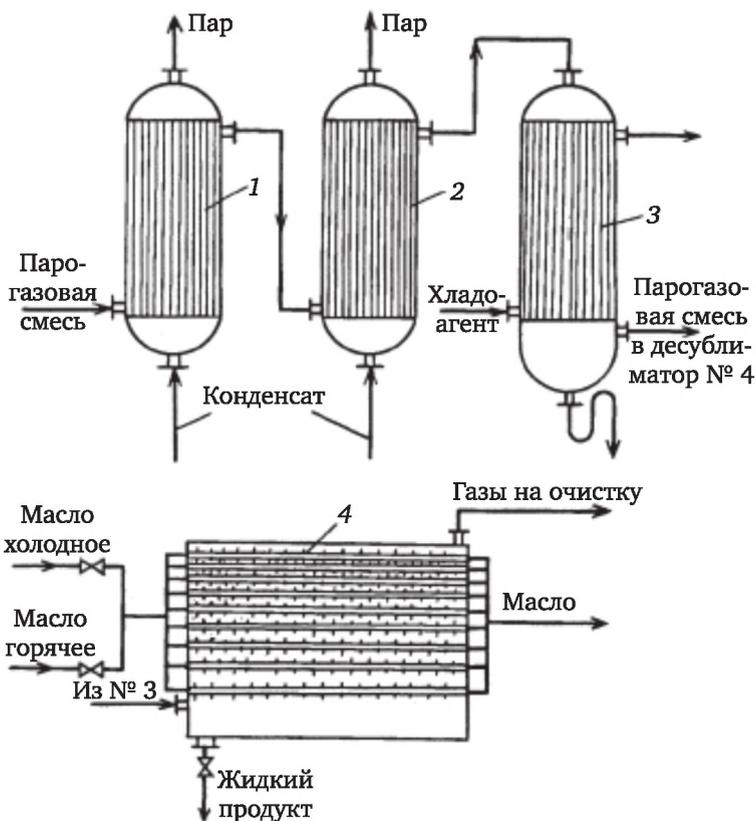


Рис. 6.41. Стадия улавливания продуктов в производстве малеинового ангидрида:  
1, 2 — кожухотрубные теплообменники для предварительного охлаждения;  
3 — теплообменник-конденсатор; 4 — десублиматор

Десублиматор работает в периодическом режиме и переключается на выплавление продукта через определенный промежуток времени, для чего в трубки подается теплоноситель (горячие масло или вода). Жидкий малеиновый ангидрид собирается в нижней части аппарата и из него поступает в хранилище 4. В десублиматоре 5 последовательно проводят стадии улавливания продукта (продолжительность 3 ч), его выплавления (1 ч), охлаждения свободного аппарата (1 ч), вновь улавливания продукта (3 ч), и т. д.

Чтобы обеспечить улавливание конечного продукта в непрерывнодействующей технологической схеме, параллельно работают четыре десублиматора, режим работы которых смещен последовательно на 1 ч, что достигается автоматическим переключением задвижек на линии подачи парогазовой смеси и хладагента (теплоносителя), подаваемого в трубки десублиматоров.

Отходящие газы из десублиматоров направляются на очистку в скрубберы, где при гидратации водой из малеинового ангидрида

образуется малеиновая кислота, раствор которой поступает на упаривание.

Очистка отходящих газов в контактно-каталитических процессах окисления имеет большое значение, так как при работе с концентрациями исходного вещества ниже нижнего предела взрываемости в парогазовой смеси воздух расходуется в большом избытке. Например, в производстве фталевого ангидрида для окисления 1 кг нафталина используется 35 кг воздуха.

В производстве фталевого ангидрида из о-ксилола или нафталина парогазовая смесь после контактирования поступает в теплообменник, где нагревает воздух, подаваемый для приготовления исходной парогазовой смеси. Выделение фталевого ангидрида полностью проводится в десублиматорах. Улавливание малеинового ангидрида, являющегося побочным продуктом, осуществляется при его гидратации в скрубберах.

Антрахинон выделяют из антрахиноно-паровоздушной смеси, направляя ее после стадии контактирования в колонные десублиматоры (рис. 6.42), в которых антрахинон улавливается в твердом виде на внутренней поверхности и счищается в нижнюю часть аппарата специальными вращающимися алюминиевыми щетками. Для отвода тепла колонна имеет рубашки, в которые подается холодный воздух.

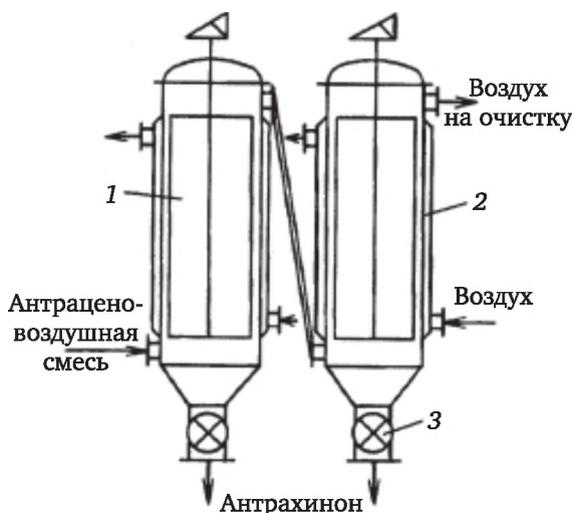


Рис. 6.42. Колонные десублиматоры для улавливания антрахинона:

1 — мешалка с алюминиевыми щетками; 2 — рубашка для охлаждения воздухом; 3 — секционный питатель

Система улавливания состоит из четырех — шести колонн, соединенных последовательно. Одну технологическую нитку (один реакционный аппарат) обслуживают 2 такие системы, работающие

попеременно в режиме улавливание — разгрузка. Последняя стадия проводится с помощью тарельчатых или секционных питателей.

Рассмотренная система улавливания антрахинона характеризуется низкой производительностью, которая лимитируется коэффициентом теплопередачи от парогазовой смеси к хладагенту (воздуху). В связи с этим разработан метод улавливания антрахинона из контактных газов в псевдооживленном слое с использованием в качестве носителя гранул полимеров, на которых при контакте с парогазовым потоком нарастает необходимый конечный продукт.

#### 6.11.4. Оборудование для стадий контактирования

Основные аппараты для проведения контактно-каталитических процессов называют контактными аппаратами, или конверторами. Применяют конверторы двух типов — с неподвижным (стационарным) и псевдооживленным (кипящим) слоем катализатора.

**Конверторы с неподвижным катализатором** делятся на колонные и ступенчатые реакторы, в которых катализатор заполняет колонну или разделен на несколько ступеней, а также трубчатые реакторы, в которых катализатор находится в трубках.

Выбор конструкции конвертора определяется кинетикой процесса, величиной теплового эффекта реакции и условиями теплообмена, продолжительностью работы катализатора и способом его регенерации.

*Колонные конверторы.* Они просты по конструкции, имеют внизу решетку или перфорированную перегородку, на которой находится слой катализатора. Эквивалентный диаметр зерен катализатора для аппаратов этой конструкции равен 10—15 мм. В верхней части конвертора над катализатором находится насадка из колец Рашига, обеспечивающая распределение парогазового потока по сечению слоя катализатора. Поток реагентов поступает сверху, продукты реакции выводятся снизу, что предупреждает истирание катализатора и унос его мелких частиц с реакционными газами.

Колонные конверторы не имеют обычно теплообменных устройств и применяются в двух случаях: а) для процессов, тепловой эффект которых близок к нулю, и б) для процессов, которые можно проводить в адиабатическом режиме, используя, например, тепловой эффект экзотермической реакции для нагревания реакционной смеси.

В тех случаях, когда перепад температур по высоте слоя катализатора превышает допустимые значения, что сказывается на работоспособности катализатора (уменьшение активности при эндотермических реакциях и перегрев, спекание при экзотермических реакциях), применяют *ступенчатые (полочные) конверторы*, в которых предусмотрен теплообмен с помощью теплообменников, находящихся между ступенями катализатора, или подачей газа либо пара.

Восстановление нитробензола до анилина (рис. 6.43) может быть проведено в адиабатическом режиме в колонных конверторах при температуре 300—370 °С на специально приготовленном медном катализаторе, не ускоряющем гидрирование ароматического ядра. Карбонат меди в растворе силиката натрия наносят на пемзу и восстанавливают водородом при высокой температуре.

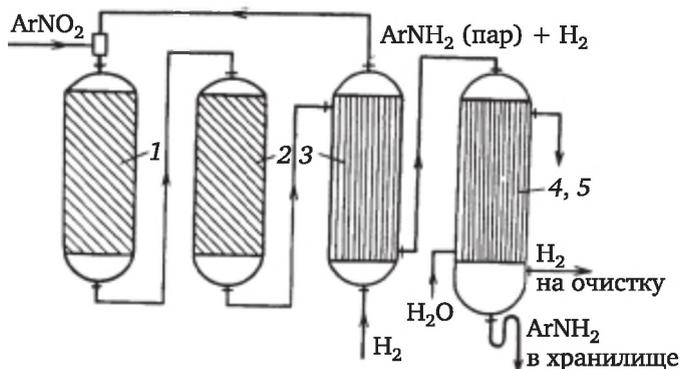


Рис. 6.43. Схема контактно-каталитического восстановления нитробензола водородом в адиабатическом режиме:

1, 2 — колонные конверторы; 3 — теплообменник для предварительного охлаждения парогазовой смеси; 4, 5 — холодильники-конденсаторы

В условиях адиабатического восстановления используют большой избыток водорода (50 моль водорода на 1 моль нитробензола), в токе которого испаряют нитробензол, и парогазовую смесь подают в 2 последовательно соединенных контактных аппарата 1 и 2. Выходящая из зоны катализатора реакционная смесь (водород, пары анилина и воды) с температурой 370 °С поступает в межтрубное пространство кожухотрубного теплообменника 3, где отдает часть тепла водороду, подаваемому на приготовление исходной парогазовой смеси.

Выделение анилина проводят в двух холодильниках-конденсаторах 4 и 5, в нижней части которых происходит отделение анилина и воды от водорода, возвращаемого из последнего теплообменника в начало технологической схемы. В сепараторе непрерывного действия разделяются сырой анилин, направляемый на ректификацию, и анилиновая вода, поступающая на экстракцию анилина нитробензолом.

К недостаткам этого способа получения анилина относятся низкая производительность и громоздкость основного технологического оборудования, что связано с большим расходом водорода и невысоким значением нагрузки катализатора.

Применение в реакторах стационарного слоя частиц катализатора приводит к значительному перепаду давления между входом

и выходом, который определяет давление парогазового потока перед конвертором, создаваемое газодувкой для подачи газа в систему. Потери давления рассчитывают по уравнению

$$-dP/dl = \lambda u^2 \rho / 2d_{\text{экв}},$$

где  $\lambda$  — коэффициент трения;  $\rho$  — плотность реакционной смеси;  $u$  — действительная линейная скорость потока в каналах стационарного слоя катализатора;  $d_{\text{экв}}$  — эквивалентный диаметр каналов.

Эквивалентный диаметр каналов стационарного слоя катализатора определяют по уравнению

$$d_{\text{экв}} = 4\epsilon / \sigma,$$

в котором  $\sigma$  — удельная поверхность частиц катализатора,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ :  $\sigma = 6(1 - \epsilon) / (\Phi d_{\text{ч}})$ ;  $\epsilon$  — порозность слоя;  $\Phi$  — фактор формы частицы;  $d_{\text{ч}}$  — диаметр шара, равновеликого частице катализатора по объему.

Произведение  $\Phi d_{\text{ч}}$  обычно рассматривают как единый параметр и определяют экспериментально. Для оценочных расчетов перепада давления слоя стационарной насадки при свободной укладке величину  $\Phi d_{\text{ч}}$  принимают равной 0,45. При расчетах используют также фиктивную линейную скорость  $u^*$ , равную  $u\epsilon$ .

С учетом приведенных выше соотношений уравнение для перепада давления по высоте слоя будет следующим:

$$-\frac{dP}{dl} = \frac{3}{4} \lambda \frac{1}{\Phi d_{\text{ч}}} \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \rho u^{*2}. \quad (6.107)$$

Коэффициент трения (сопротивления) зависит от режима движения парогазового потока и может быть рассчитан по критериальному уравнению

$$\lambda = 133 / \text{Re} + 2,33, \text{ в котором } \text{Re} = \frac{u \rho d_{\text{экв}}}{\mu} = \frac{2}{3} \frac{\Phi}{1-\epsilon} \frac{u^* d_{\text{ч}} \rho}{\mu}. \quad (6.108)$$

После преобразования уравнение (6.107) будет иметь вид

$$-\frac{dP}{dl} = 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu u^{*2}}{\Phi d_{\text{ч}}^2} + 1,75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{\rho u^{*2}}{\Phi d_{\text{ч}}}. \quad (6.109)$$

При протекании химических реакций линейная скорость и плотность потока могут меняться, поэтому в технологических расчетах используют средние значения этих показателей ( $\bar{\rho}$ ,  $\bar{u}^*$ ). Тогда после интегрирования получим выражение для расчета перепада давления по высоте слоя катализатора:

$$\Delta P = P_0 - P = \left[ 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu \bar{u}^{*2}}{(\Phi d_{\text{ч}})^2} + 1,75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{\rho \bar{u}^{*2}}{\Phi d_{\text{ч}}} \right] L, \quad (6.110)$$

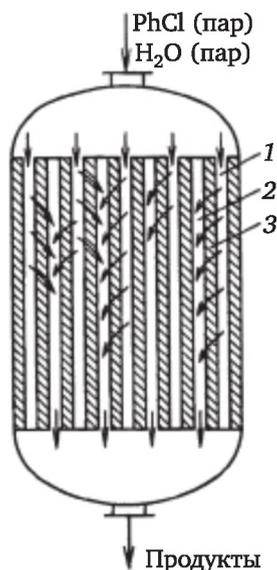
где  $P_0$ ,  $P$  — давление на входе в конвертор и на выходе из него;  $L$  — высота стационарного слоя катализатора.

Парофазный гидролиз хлорбензола для получения фенола по способу Рашига на твердом катализаторе (фосфат кальция) проводится при температуре 450—500 °С, что обусловлено достаточно высокой энергией активации реакции (210 кДж/моль).

Теплота реакции гидролиза близка к нулю, степень превращения хлорбензола составляет на свежем катализаторе около 15 % и постепенно уменьшается за 3 ч работы до 7—8 %; при более низких значениях конверсии продолжение процесса становится нецелесообразным.

Продолжительность контактирования смеси паров с катализатором не должна превышать 0,5 с: при ее увеличении ухудшается качество фенола, а образующиеся осмоления быстро дезактивируют катализатор. Необходима регенерация катализатора без извлечения его из реактора, при которой катализатор освобождают от осмолений продувкой горячим воздухом, а активируют обработкой водяным паром.

*Трубчатый конвертор* представляет собой колонный аппарат (рис. 6.44), имеющий нижнюю и верхнюю трубные решетки, в которых закреплены перфорированные трубки двух типов — открытые вверху и закрытые внизу, закрытые вверху и открытые внизу, — расположенные в шахматном порядке. В межтрубном пространстве аппарата находится катализатор.



**Рис. 6.44. Конвертор для гидролиза хлорбензола:**

1 — перфорированные трубки, открытые вверху; 2 — перфорированные трубки, открытые внизу; 3 — катализатор в межтрубном пространстве

Исходная смесь паров хлорбензола и воды подается в трубки конвертора, открытые сверху, через их перфорированные стенки она попадает в зону контактирования, пройдя которую, реакционная смесь поступает в трубки, открытые внизу, и выходит из аппарата. Достаточно тонкий слой катализатора при такой конструкции контактного аппарата позволяет обеспечить необходимое время контактирования и регенерировать катализатор. Эта стадия происходит в течение 1 ч, после чего конвертор может работать следующие 3 ч в режиме контактирования.

В технологической схеме используют 4 реактора, функционирующих параллельно по графику, сдвинутому последовательно на 1 ч. В итоге вся система обеспечивает постоянную концентрацию (11—12 %) фенола на выходе, что позволяет проводить разделение хлорбензола и фенола в установившемся режиме.

**Конверторы с кипящим слоем катализатора и их моделирование.** При определенных размерах частиц катализатора и скорости газового потока, движущегося через слой, твердые частицы становятся подвижными относительно друг друга. Когда сила сопротивления слоя движущемуся потоку становится равной его массе, слой становится взвешенным или переходит в состояние минимального псевдооживления, а скорость потока, при которой это происходит, называется критической  $u_{кр}$ . При увеличении скорости газового потока  $u^* > u_{кр}$  силы трения со стороны потока превышают вес частиц и поднимают его, что вызывает увеличение порозности слоя. При этом линейная скорость газового потока в свободном сечении уменьшается, что приводит к снижению сил трения до величин, равных весу твердых частиц. В результате восстанавливаются условия, при которых существует взвешенный слой, но при большем значении порозности, чем при скорости  $u_{кр}$ . Дальнейшее увеличение скорости потока может привести к уносу частиц из аппарата в режиме пневмотранспорта, что происходит при скорости, большей, чем скорость витания частицы  $u_v$ .

Когда линейная скорость  $u^*$  становится больше  $u_{кр}$ , в слое возникают неоднородности в виде газовых пузырей и происходит интенсивное движение твердых частиц по объему аппарата. Такой слой зернистого материала, называемый кипящим или псевдооживленным, приобретает свойства, аналогичные свойствам жидкости (текучесть, вязкость, способность к отстаиванию, осаждению крупных твердых частиц).

Интенсивное движение твердых частиц, вызываемое образующимися газовыми пузырями, приводит к резкому увеличению теплопроводности кипящего слоя и теплоотдачи от него по сравнению со стационарным слоем, что обеспечивает практическую изотермичность кипящего слоя — его основное преимущество перед стационарным слоем.

С другой стороны, прохождение газа в виде крупных пузырей без достаточного контакта с основной массой катализатора является одним из основных недостатков кипящего слоя, снижающих его производительность. Кроме того, интенсивное перемешивание твердых частиц в режиме идеального смешения сказывается также на производительности и селективности процессов в кипящем слое катализатора.

Кипящий слой существует при условии  $u_{кр} < u^* < u_b$ . При беспорядочной засыпке сферических частиц на решетку критическую скорость и скорость витания рассчитывают по критериальным уравнениям

$$Re_{кр} = Ar / (1400 + 5,22\sqrt{Ar}); \quad Re_b = Ar / (18 + 0,61\sqrt{Ar}),$$

где

$$Re_{кр} = u_{кр} d_c \rho_r / \mu_r; \quad Re_b = u_b d_c \rho_r / \mu_r;$$
$$Ar = g d_c (\rho_c - \rho_r) \rho_r / \mu_r^2$$

Математическое описание гидродинамической обстановки в колонне с кипящим слоем катализатора представляет сложную задачу. Практически всегда рассматривается двухфазная система, состоящая из дискретной фазы (газовые пузыри) и непрерывной фазы (газ, фильтрующийся между взвешенными твердыми частицами катализатора).

Принимают, что избыток газа, подаваемый сверх линейной скорости  $u_{кр}$ , проходит через кипящий слой в виде пузырей, в которых химическая реакция не протекает. Состав реакционных смесей в обеих фазах изменяется за счет газового обмена между ними. В надслойном пространстве реактора газовые потоки обеих фаз объединяются, и газовый поток усредненного состава покидает аппарат.

Каждая из фаз рассматривается как однофазный реактор, для дискретной фазы чаще принимают модель идеального вытеснения, для непрерывной фазы — модели идеального смешения или вытеснения с обратным перемешиванием (диффузионную модель).

Модель идеального смешения в непрерывной фазе удовлетворительно работает, если  $d_c \geq 0,5$  мм,  $u_{кр} \geq 0,1$  м/с,  $u^* - u_{кр} = 0,2$  м/с. Диффузионную модель используют, если  $d_c < 0,5$  мм,  $u_{кр} < 0,1$  м/с. Для дробления пузырей, уменьшения перемешивания элементов кипящего слоя в него вводят специальные насадки. Для такого организованного слоя гидродинамика приближается к модели идеального вытеснения по обеим фазам.

Запишем уравнения материального баланса для  $i$ -го компонента в предположении идеального вытеснения для дискретной и идеального смешения для непрерывной фаз:

$$u_{\partial} \frac{dC_{i,\partial}}{dl} = K_r(C_{i,\partial} - C_{i,n}); \quad (6.111)$$

$$Su_n(C_{i,0} - C_{i,n}) = SL(1 - \varepsilon)r_{i,n} - K_r(C_{i,\partial} - C_{i,n})SL; \quad (6.112)$$

$$u_{\partial}C_{i,\partial} + u_nC_{i,n} = u^*\tilde{C}_i, \quad (6.113)$$

где  $u^*$ ,  $u_{\partial} = u^* - u_{кр}$ ,  $u_n = u_{кр}$  — фиктивная линейная скорость потока, линейные скорости дискретной и непрерывной фаз;  $C_{i,0}$ ,  $C_{i,\partial}$ ,  $C_{i,n}$ ,  $\tilde{C}_i$  — концентрации  $i$ -го компонента в потоке на входе в конвертор кипящего слоя, в дискретной и непрерывной фазах, в потоке на выходе из реактора;  $l$  и  $L$  — текущая и конечная высота кипящего слоя соответственно;  $S$  — сечение реактора;  $\varepsilon$  — порозность кипящего слоя;  $K_r$  — коэффициент массообмена между дискретной и непрерывной фазами, отнесенный к единице объема кипящего слоя;  $r_{i,n}$  — скорость превращения  $i$ -го компонента, отнесенная к объему непрерывной фазы.

Уравнения (6.111) и (6.112) решают совместно для некоторой выбранной конечной высоты кипящего слоя  $L$ . Правильность выбора  $L$  проверяют по уравнению (6.113), в котором  $\tilde{C}_i$  — известная величина.

Выходящий из реактора поток складывается из потоков дискретной и непрерывной газовых фаз:  $u^* = u_{\partial} + u_n$ . Вклад  $u_n$  учитывается, когда число псевдооживления  $N = u^*/u_{кр}$  не превышает 3. При  $N \geq 6$  (а такая ситуация реализуется при промышленном оформлении контактно-каталитических процессов в псевдооживленном слое) вкладом непрерывной фазы в общий поток можно пренебречь. При условии, что дискретная фаза движется в режиме идеального вытеснения и конверсия в непрерывной фазе приближается к 100 %, можно оценить высоту кипящего слоя на примере реакции первого порядка, протекающей без изменения объема:

$$-u_n dC_{A,\partial} / dl = K_A^* C_{A,\partial}, \quad (6.114)$$

где  $K_A^*$  — общий коэффициент, отражающий механизмы изменения концентрации исходного реагента  $A$  в дискретной фазе;  $u_n$  — скорость всплытия пузыря относительно стенки реактора.

После интегрирования при известных начальных условиях получим

$$\ln \frac{C_{A,L}}{C_{A,0}} = \ln(1 - x_A^k) = -\frac{L}{u_n} K_A^*; \quad (6.115)$$

$$L = -\ln(1 - x_A^k) u_n / K_A^*, \quad (6.116)$$

где  $u_n = u^* - u_{кр} + 0,711g^{0,5}d_n^{0,5}$

Диаметр газовых пузырей ( $d_n$ ) определяют экспериментально.

Изотермичность кипящего слоя достигается установкой в нем теплообменных устройств, которые могут формировать размеры газовых пузырей. Например, для вертикальных теплообменных труб, расположенных упорядоченно с определенным шагом, средний диаметр газового пузыря может быть найден из уравнения

$$d_{\text{п}} = 2h / 3 - d_{\text{тр}}, \quad (6.117)$$

где  $h$  — шаг между центрами труб;  $d_{\text{тр}}$  — диаметр труб.

Коэффициент теплоотдачи от псевдооживленного слоя к элементам поверхности теплообмена находят из критериальной зависимости

$$\begin{aligned} \text{Nu} = \alpha_{\text{т}} d_{\text{ч}} / \lambda_{\text{т}} &= 0,85 \text{Ar}^{0,19} + 0,006 \text{Ar}^{0,5} \text{Pr}^{0,33}, \\ \text{Pr} &= C_{\text{пр}} \nu_{\text{т}} / \lambda_{\text{т}}. \end{aligned} \quad (6.118)$$

Уравнение (6.118) справедливо при условиях

$$\text{Ar} = 10^2 + 10^9; \quad u^* \geq \frac{\nu_{\text{т}}^*}{d_{\text{ч}}} \left( \frac{\text{Ar}^*}{18 + 5,22 \sqrt{\text{Ar}^*}} \right); \quad \text{Ar} = \frac{g d_{\text{ч}}^3 (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{г}})}{\nu_{\text{т}}^2 \rho_{\text{г}}}.$$

Здесь  $\rho_{\text{г}}$  определяется при температуре кипящего слоя;  $\rho_{\text{г}}^*$  и  $\text{Ar}^*$  — при  $T^* = 0,5(T_{\text{сл}} + T_{\text{ст}})$ , где  $T_{\text{сл}}$  и  $T_{\text{ст}}$  — температура соответственно кипящего слоя и стенки теплообменного устройства.

Конвертор с кипящим слоем катализатора представляет собой колонну (рис. 6.45), в нижней части которой находится газораспределительная решетка 2. Под решетку подается газ, необходимый для протекания процесса. Например, при окислении нафталина до фталевого ангидрида подают горячий воздух, поток которого переводит катализатор, имеющий эквивалентный диаметр частиц 0,5—2,5 мм, в псевдооживленное состояние.

В установившемся режиме изотермические условия процесса обеспечиваются установкой в псевдооживленном (кипящем) слое трубного теплообменника 3 с развитой поверхностью. Особенности кипящего слоя позволяют исключить стадию приготовления нафталиновоздушной смеси в технологической схеме, а получать ее непосредственно в конверторе, подавая нафталин через специальную форсунку 1 непосредственно в зону контактирования.

По ходу парогазового потока выше кипящего слоя катализатора в конверторе установлен теплообменник 4 типа беличьего колеса для предварительного охлаждения реакционной смеси, что может осуществляться при подаче в него воздуха или конденсата.

Верхняя часть 5 контактного аппарата имеет больший диаметр, чем диаметр контактной зоны 7, что позволяет частично предотвратить унос мелких частиц катализатора с парогазовым потоком. Для того чтобы полностью исключить такую возможность, реакционная смесь выводится из аппарата через специальные фильтры 6. Филь-

тры изготовлены из перфорированных керамических или алюминиевых трубок, на которых находятся несколько последовательных слоев стеклоткани и стекловаты. Часть фильтров работает в режиме улавливания, другая часть — в режиме отдувки воздухом; переключение режимов производится автоматически.

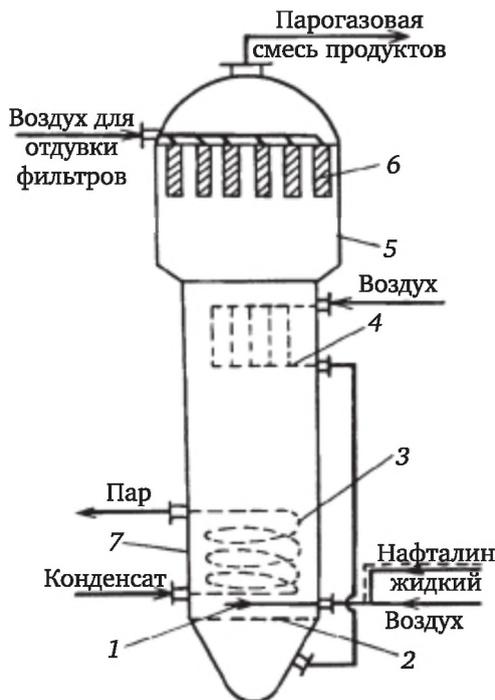


Рис. 6.45. Конвертор с кипящим слоем катализатора:

- 1 — форсунка; 2 — газораспределительная решетка;
- 3, 4 — теплообменники; 5 — верхняя часть конвертора; 6 — фильтры;
- 7 — контактная зона конвертора

Конечные результаты процесса при контактно-каталитическом окислении нафталина до фталевого ангидрида определяются двумя основными условиями: соблюдением температурного режима и режимом гидродинамики. В кипящем слое обеспечивается выполнение первого условия, но гидродинамика неорганизованного слоя по сплошной фазе, где находится катализатор, приближается к идеальному смешению. В итоге в данном процессе наряду с фталевым ангидридом получают 1,4-нафтохинон, малеиновый ангидрид и происходит полное окисление, что сказывается на селективности, и расходный коэффициент составляет 1,20 т нафталина/т фталевого ангидрида при теоретическом расходе 0,865 т/т. Повышение селективности для процессов окисления в кипящем слое катализатора может быть достигнуто созданием организованного слоя.

### Трубчатые конверторы, их моделирование и конструкции.

Режим гидродинамики парогазового потока, близкий к идеальному вытеснению, обеспечивается в трубчатых конверторах. Основным элементом этих аппаратов является контактная трубка, выполняющая роль фрагмента реакционного объема и поверхности теплообмена. В трубчатых конверторах в межтрубное пространство подаются теплоносители (хладагенты), работающие при высоких температурах, — нитрит-нитратная смесь, ВОТ, водный конденсат.

Важной особенностью трубчатых контактных аппаратов является высокая производительность и создание агрегатов большой единичной мощности с числом трубок более 10 000. Увеличение мощности таких аппаратов ограничивается в настоящее время их внешними геометрическими размерами. Эксплуатируются конверторы, имеющие внешний диаметр от 4 до 6 м. Исключительную важность для трубчатых конверторов имеет равномерное распределение парогазового потока реагентов по сечению всех трубок, для чего должно быть обеспечено их одинаковое сопротивление потоку.

Такие конверторы используют для многотоннажных экзотермических процессов (окисление *o*-ксилола, нафталина, бензола, бутан-бутеновой смеси, антрацена, восстановление нитроаренов) при условии обеспечения определенного перепада температур по высоте слоя и диаметру трубки. Регламентным показателем является диаметр трубки, от которого зависит последний показатель, а также значение коэффициента теплоотдачи от парогазового потока к стенке трубки. Эмпирическое уравнение для расчета коэффициента теплоотдачи включает функцию  $\varphi(d)$ , которая имеет максимум при определенном отношении диаметра частицы катализатора к диаметру трубки:

$$\alpha_{\tau} = 1,309\varphi(d)W^{0,8},$$

где  $\varphi(d)$  — функция, зависящая от соотношения диаметров частиц катализатора ( $d_{\text{ч}}$ ) и трубки ( $d_{\text{тр}}$ ) и имеющая максимум;  $W$  — расход парогазового потока.

Диаметр частиц катализатора для трубчатых контактных аппаратов колеблется от 3 до 6 мм, а внутренний диаметр трубки — от 20 до 50 мм. Уменьшение диаметра частиц катализатора приводит к большому перепаду давления по высоте слоя в соответствии с уравнением (6.110), а его увеличение — к появлению диффузионных явлений.

Процесс в трубке на стационарном катализаторе при допущении отсутствия сопротивлений массо- и теплопереносу от реакционной массы к поверхности катализатора и далее к его центру может быть представлен квазигомогенной моделью. В этом случае содержимое реактора (трубки) рассматривается как однородная среда, что позволяет для катализатора определенных размеров и структуры ис-

пользовать в расчетах эффективные константы, отнесенные ко всему объему катализатора.

Наличие радиальных температурных градиентов в слое, связанных с его термическим сопротивлением, при протекании химической реакции со значительным тепловым эффектом неизбежно приводит к появлению радиальных градиентов концентраций веществ и соответствующих диффузионных потоков. Поэтому в рамках квазигомогенной модели при расчете реакторов с неподвижным слоем катализатора учитывается радиальный массо- и теплоперенос в уравнениях материального и теплового балансов. Изменение концентрации  $i$ -го компонента и температуры реакционной смеси будет происходить по трем координатным осям  $x, y, z$ , а не только по оси, совпадающей с осью трубки.

В элементарном объеме стационарного катализатора  $dV$  с содержащейся в нем реакционной смесью количество  $i$ -го компонента, проходящего через нижнюю элементарную поверхность  $dx dy$  с основным (конвективным) потоком, равно  $u^* C_i dx dy$ , а через верхнюю —  $u^* (C_i + \frac{\partial C_i}{\partial z}) dx dy$ , где  $u^* = \text{const}$ . С диффузионным потоком через те же поверхности проходит количество  $i$ -го компонента, равное соответственно

$$-D_z \frac{\partial C_i}{\partial z} dx dy \text{ и } -D_z \frac{\partial}{\partial z} (C_i + \frac{\partial C_i}{\partial z}) dx dy,$$

где  $D_z$  — эффективный коэффициент диффузии (перемешивания) по координате  $z$ .

В объеме слоя  $dV$  конвективный поток не переносит  $i$ -й компонент через плоскости  $dx dz$  и  $dy dz$ , диффузионный поток переносит его. Для установившегося режима разбаланс по  $i$ -му компоненту для входящих в  $dV$  и уходящих из него всех потоков равен его количеству, образовавшемуся (израсходованному) за счет химической реакции:

$$\begin{aligned} & -\tilde{u}^* \frac{\partial C_i}{\partial z} dx dy dz + D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} dx dy dz + \\ & + D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} dx dy dz + D_y \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} dx dy dz = \pm r_i dV \end{aligned} \quad (6.119)$$

или

$$D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \tilde{u}^* \frac{\partial C_i}{\partial z} \pm r_i = 0, \quad (6.120)$$

где  $r_i$  — скорость превращения  $i$ -го компонента, отнесенная к единице объема слоя катализатора.

При моделировании процесса в трубке осуществляется переход от декартовых координат к цилиндрическим координатам в соответствии с соотношением

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2}{\partial l^2} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\partial^2}{\partial l^2}, \quad (6.121)$$

где  $R$  — переменный радиус реакционной трубки;  $l$  — переменная длина трубки.

После перехода к цилиндрическим координатам уравнение материального баланса будет иметь вид

$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2} + D_R \left( \frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} \right) - \tilde{u}^* \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm r_i = 0. \quad (6.122)$$

Аналогично уравнение теплового баланса запишется так:

$$\lambda_l \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} + \lambda_R \left( \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} + \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} \right) - \tilde{u}^* \bar{\rho} C_{p,i} \frac{\partial T}{\partial l} \pm \sum_{j=1}^n (\Delta H_{r_j})_{T_0} r_j^* = 0, \quad (6.123)$$

где  $\lambda_l, \lambda_R$  — эффективные коэффициенты теплопроводности по длине и радиусу слоя.

Ниже приведены граничные условия (1—4) для уравнений материального и теплового балансов.

1. На входе в слой катализатора для потока  $i$ -го компонента и тепла выполняются соотношения

$$\tilde{u}^* C_{i,0} = \tilde{u}^* C_i - (D_l \partial C_i / \partial l); \quad \tilde{u}^* \bar{\rho} C_{p,i} T_0 = \tilde{u}^* \bar{\rho} C_{p,i} T - (\lambda_l \partial T / \partial l).$$

2. На выходе из слоя

$$\partial C_i / \partial l = 0; \quad \partial T / \partial l = 0.$$

3. На поверхности слоя катализатора, имеющего контакт с поверхностью теплообмена трубки ( $R = R^*$ ):

$$\partial C_i / \partial R = 0; \quad -\lambda_R \partial T / \partial R = K_T (T - T_T).$$

Когда температура хладагента (теплоносителя)  $T_T$  изменяется по длине трубки  $l$ , составляют уравнение теплового баланса хладагента. Принимая его режим движения близким к идеальному вытеснению, можно записать

$$K_T (T - T_T) \Pi \partial l = G_T C_{p,T} \partial T_T,$$

где  $\Pi$  — периметр трубки.

4. На оси контактной трубки выполняются условия симметрии ( $R = 0$ ):

$$\partial C_i / \partial R = 0; \quad \partial T / \partial R = 0.$$

Система, включающая уравнения материального и теплового баланса с граничными условиями, и уравнение, учитывающее пере-

пад давления по высоте слоя, является общей математической (квазигомогенной) моделью для трубчатого конвертора.

С учетом определенных допущений модель может быть упрощена. Например, считают, что при  $L/d_q \geq 100$  (где  $L$  — высота слоя катализатора в трубке,  $d_q$  — диаметр частицы катализатора) можно пренебречь продольной диффузией и соответствующим переносом тепла, и в уравнениях учитывают только радиальные составляющие:

$$D_R \left( \frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} \right) - \bar{u}^* \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm r_i = 0; \quad (6.124)$$

$$\lambda_R \left( \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} + \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} \right) - \bar{u}^* \bar{\rho} C_{p,i} \frac{\partial T}{\partial l} \pm \sum_{j=1}^n (\Delta H_{r,j})_{T_0} r_j^* = 0. \quad (6.125)$$

При решении этих уравнений используют граничные условия 3 и 4.

Если выбранный (регламентный) диаметр контактной трубки обеспечивает незначительную степень радиальной неравномерности, то при высоких слоях катализатора расчет может проводиться по модели идеального вытеснения:

$$-\bar{u}^* \frac{dC_i}{dl} \pm r_i = 0; \quad (6.126)$$

$$\pm \sum_{j=1}^n (\Delta H_{r,j})_{T_0} r_j^* \pm K_T^* (T - T_T) \frac{4}{d} - \bar{u}^* \bar{\rho} C_{p,i} \frac{\partial T}{\partial l} = 0. \quad (6.127)$$

Максимальный перепад температур ( $\Delta T$ ) по радиусу (диаметру) трубки, заполненной катализатором, может быть определен по уравнению

$$\Delta T = \left[ \sum_{j=1}^n (\Delta H_{r,j})_{T_0} r_j^* \right] R^{*2} / (4\lambda_R). \quad (6.128)$$

В литературе имеются уравнения, позволяющие оценить значения  $D_l$ ,  $\lambda_l$ ,  $D_R$  и  $\lambda_R$ , но более надежными являются их значения, полученные экспериментально. Для большого круга катализаторов на пористых носителях интервал изменения теплопроводности их слоев невелик и значения изменяются от 0,13 до 0,24 Вт/(м · К).

Целесообразность применения однофазной квазигомогенной модели для трубчатых конверторов определяется по перепаду температур между зерном катализатора и парогазовым потоком, который для данной модели не должен превышать 10 °С.

Более высокие значения перепада температур свидетельствуют о необходимости использования квазигомогенной двухфазной модели. В соответствии с этой моделью рассматриваются 2 фазы: твердая фаза с газовыми прослойками, в которые не проникают

турбулентные вихри основного газового потока, являющегося второй фазой. Между обеими фазами существует массо- и теплообмен. Модель характеризуется коэффициентами внутреннего (по слою) и внешнего (от слоя к стенке) тепло- и массопереноса для каждой фазы и коэффициентами межфазного обмена. В каждой точке пространства определены 2 набора концентраций реагентов и 2 температуры, соответствующие разным фазам. Тепло- и массоперенос описываются для режима идеального вытеснения по длине трубки.

Современные трубчатые конвертеры большой единичной мощности содержат более 100 трубок по диаметру трубной решетки, что затрудняет обеспечение однородного распределения температуры хладагента по объему аппарата. Для того чтобы решить такую задачу, реакторы снабжаются специальными перегородками и устройствами для распределения хладагента при использовании нитрит-нитратной смеси. Если в качестве хладагента применяют ВОТ, то температура в межтрубном пространстве конвертора является практически постоянной, так как тепло отводится за счет кипения ВОТ.

Важным вопросом в технологических схемах, в которых применяют трубчатые конвертеры, является организация достаточно интенсивной циркуляции нитрит-нитратной смеси. При этом различают технологические агрегаты с внешним, вынесенным и внутренним контурами циркуляции хладагента.

Трубчатые конвертеры с внутренним контуром циркуляции охлаждающей смеси являются основными аппаратами в производстве антрахинона из антрацена (рис. 6.46). В центральной части реактора расположены турбинная мешалка 1, перемешивающая нитрит-нитратную смесь, и теплообменник-парогенератор 3, в который подается водный конденсат для отвода тепла от хладагента.

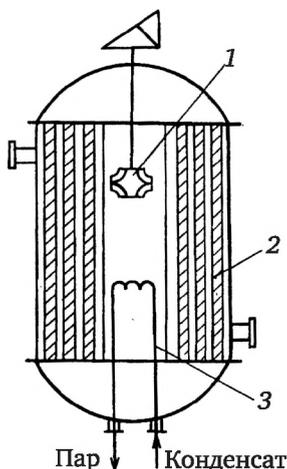


Рис. 6.46. Трубчатый конвертер с внутренним контуром циркуляции охлаждающей смеси:  
1 — турбинная мешалка; 2 — контактные трубки; 3 — парогенератор

Такой способ теплообмена позволяет получить высокий коэффициент теплоотдачи и примерно постоянную температуру хладагента, но сокращает число контактных трубок и, следовательно, снижает производительность конвертора.

Контактные аппараты с внешним контуром циркуляции нитрит-нитратной смеси эксплуатируются в производстве фталевого ангидрида из *o*-ксилола (рис. 6.47). Ксилоловоздушная смесь перед подачей в трубчатый конвертор 2 направляется в теплообменник 1, где подогревается нитрит-нитратной смесью, выходящей из межтрубного пространства конвертора. В трубках, работающих в политропном режиме, реализуется сложный температурный профиль по длине трубки: сначала парогазовая смесь нагревается до температуры зажигания катализатора; далее за счет тепла реакции происходит повышение температуры, максимум которой приходится на 1/3—1/2 длины трубки; после этого хладагент обеспечивает необходимую интенсивность отвода тепла, и температура реакционной смеси снижается до 360—380 °С.

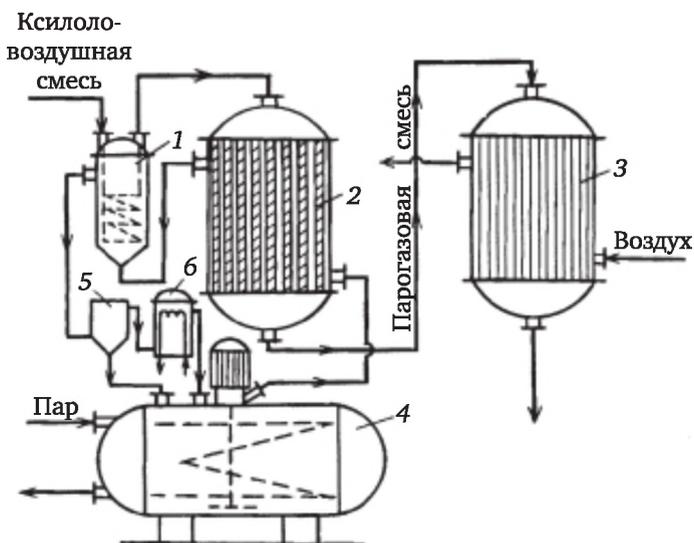


Рис. 6.47. Технологическая схема окисления нафталина в трубчатых конверторах с внешним контуром циркуляции хладагента:

- 1 — теплообменник; 2 — трубчатый конвертор; 3 — кожухотрубный теплообменник; 4 — обогреваемое хранилище нитрит-нитратной смеси;
- 5 — делитель потока нитрит-нитратной смеси; 6 — парогенератор

Фталовоздушная смесь предварительно охлаждается в кожухотрубном теплообменнике 3, нагревая воздух, подаваемый на стадию приготовления ксилоловоздушной смеси. Парогазовая смесь из теплообменника 3 направляется на охлаждение и выделение фталевого ангидрида.

Хладагент из обогреваемого хранилища 4 подается погружным насосом в межтрубное пространство контактного аппарата 2, затем поступает последовательно в теплообменник 1 и делитель потока 5, откуда часть его возвращается в хранилище 4, а другая часть — в парогенератор 6, в котором охлаждается перед поступлением в хранилище. Начальная температура хладагента регулируется изменением соотношения потоков, выходящих из делителя потока 5.

В настоящее время разработаны более компактные агрегаты с вынесенным контуром циркуляции хладагента (рис. 6.48). Трубчатый конвертор 1 коммутирован с подогревателем 2 нитрит-нитратной смеси, необходимым для пуска агрегата и вывода его на установившийся режим, и узлом циркуляции 3, снабженным турбинной мешалкой 4 для циркуляции хладагента и парогенератором 5 для отвода тепла. После заполнения системы подогретой нитрит-нитратной смесью она прокачивается через подогреватель и конвертор до достижения рабочей температуры. Переключение потоков хладагента в зависимости от режима работы аппарата осуществляется автоматически с помощью задвижек 6.

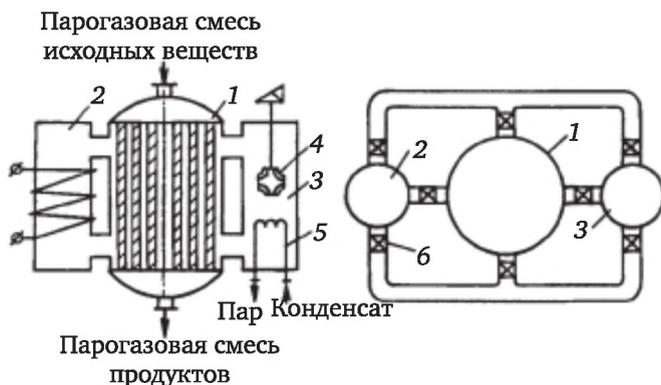


Рис. 6.48. Трубчатый конвертор с вынесенным контуром циркуляции хладагента: 1 — конвертор; 2 — подогреватель нитрит-нитратной смеси; 3 — узел циркуляции; 4 — турбинная мешалка; 5 — парогенератор; 6 — задвижки на линиях циркуляции хладагента

Основным преимуществом трубчатых конверторов перед конверторами с кипящим неорганизованным слоем катализатора является протекание процессов в режиме, близком к идеальному вытеснению. В результате в производстве фталевого ангидрида расходный коэффициент по нафталину составляет 0,95 т/т против 1,20 т/т при использовании конверторов с неорганизованным кипящим слоем. Имеются примеры и эффективного применения конверторов с организованным кипящим слоем катализатора.

Традиционная технология малеинового ангидрида включает технологические стадии окисления *n*-бутана или бензола в трубчатом

конверторе с частичным улавливанием продукта из отходящих газов водой с последующей дегидратацией малеиновой и фумаровой кислот. К ее недостаткам относятся наличие энергоемкой стадии дегидратации в высококоррозионной среде, необходимость остановки производства для замены катализатора в трубчатых конверторах, большое количество сточных вод после стадии улавливания, неполное извлечение продукта из отходящих газов.

Использование вместо трубчатого конвертора реактора с организованным псевдооживленным слоем износостойкого катализатора, в котором проявляются преимущества изотермического процесса, и улавливание малеинового ангидрида из контактных газов после конвертора специальным органическим растворителем позволяют при высоких показателях селективности исключить стадию дегидратации, уменьшить в 4—5 раз общее количество стоков, в 2,2 раза — количество газовых выбросов и проводить замену катализатора без остановки производства. К преимуществам второго способа относится также отсутствие расплава солей для отвода тепла.

Для извлечения малеинового ангидрида из парагазовой смеси после конвертора используют растворитель с температурой кипения, значительно превышающей температуру кипения продукта. Выделение малеинового ангидрида осуществляется ректификацией, растворитель из куба колонны подается на стадию улавливания (абсорбции) продукта. Периодическая регенерация растворителя осуществляется промывкой раствором соды и водой.

## Глава 7

# АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ СТАДИЙ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ И ВЫПУСКА ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

В промышленности органического синтеза используют различные газообразные, жидкие и твердые вещества. Необходимо доставлять их на предприятие, хранить на складе, передавать в производство, обеспечивать их дозировку и загрузку в аппараты. Расчет внутренних резервов технологической схемы целиком относится к компетенции проектировщика-технолога и непосредственно связан с необходимостью погашения внезапно возникающих «возмещений» в подаче сырья, промежуточных продуктов, выдаче готовой продукции. Перерывы в подаче сырья возникают при нарушении графика его поставки изготовителем или перевозки железной дорогой, или же при выходе из строя складского оборудования и коммуникаций. Возможные возмущения поставок и отгрузки компенсируются наличием складских запасов сырья и готовой продукции, выявляемых при проектировании.

Общезаводские складские запасы массовых видов сырья рассчитывают, исходя из 5—60-суточной потребности предприятия в данном сырье. При определении складских запасов учитывают способ доставки сырья. Объемы складских резервов в производственных цехах обосновываются режимом работы общезаводских складов (круглосуточный или односменный) и действующими противопожарными и санитарными нормами.

Резервы необходимы также для дублирования транспортных устройств (элеваторы, конвейеры, подъемники, насосы, электро-тельферы, электропогрузчики и т. п.); при решении этого вопроса учитывают продолжительность ремонтов выбранного транспортно-оборудования. Складское и транспортное оборудование выбирают с учетом свойств сырья и готового продукта, а также способа их доставки на предприятие и отправки потребителю.

### 7.1. Транспортировка, хранение, дозировка сырья

Жидкое сырье и сжиженные газы поставляют на предприятие в железнодорожных и автомобильных цистернах вместимостью

50 или 16 т, контейнерах любой емкости, в бочках вместимостью до 400 л, баллонах.

Для перевозки застывающих жидкостей применяют обогреваемую тару (цистерны, контейнеры); при разгрузке подключают теплообменные элементы к линии теплоносителя. В таких емкостях перевозят 20- и 65 %-ный олеум, нафталин, фенол, бензол и т. д.

Сжиженные газы (аммиак, хлор и др.) транспортируют в таре под давлением. На дальние расстояния газы транспортируют преимущественно по трубопроводам. Жидкий аммиак транспортируют и хранят под давлением 1,8—2,2 МПа, бутан, бутилен, дивинил — при 0,7—1,1 МПа, жидкий хлор перевозят в железнодорожных цистернах под избыточным давлением 0,7 МПа. Хранят сжиженные газы в шаровых резервуарах емкостью до 600 м<sup>3</sup> или в горизонтальных цистернах емкостью до 100 м<sup>3</sup> и перекачивают под собственным давлением или под давлением инертного газа либо перекачивают специальными насосами.

Для хранения органических жидкостей применяют цилиндрические вертикальные и горизонтальные цистерны емкостью до 700 м<sup>3</sup>, рассчитанные на давление паров от 200 (для бензола, фенола, ацетофенона и др.) до 3000 (для этанола, метанола и т. п.) мм вод. ст. (1,96—29,40 кПа).

Схему приема, хранения и дозировки жидких реагентов или растворителей организуют с учетом их свойств и количества (объема). Ниже рассмотрены 3 такие схемы: для ЛВЖ — легковоспламеняющейся жидкости (рис. 7.1); для застывающей жидкости, поступающей на предприятие в обогреваемом контейнере (рис. 7.2); для застывающей жидкости, поступающей в стальных барабанах (рис. 7.3).

На первой схеме (рис. 7.1) разгрузка цистерны 1 или контейнера в хранилище 2 осуществляется с помощью насоса 3 по патрубку, который вводится через люк цистерны. При использовании центробежного насоса предусматривается система для заполнения его жидкостью, состоящая из напорного бачка 4 и колокольной ловушки 5, заполненной маслом и связанной с вакуум-насосом. При периодической организации процесса насос 3 подает жидкий реагент или растворитель из хранилища 2 в мерник 6 или через счетчик непосредственно в реактор. При непрерывной организации процесса дозируемая жидкость подается насосом 2 через регуляторы расхода или напора (показан отдельно), либо через «вставку Вентури».

При хранении и дозировке легковоспламеняющихся и токсичных жидкостей необходимо предусмотреть меры для предотвращения попадания их паров в атмосферу. Для этого связь с атмосферой исходных емкостей, хранилищ, мерников, регуляторов напора, других емкостных аппаратов осуществляется через обратный холодильник 7 и после него — через «бачки азотного дыхания» (в которых пары

ЛВЖ разбавляются азотом перед выходом в атмосферу) или через огнепреградитель 8.

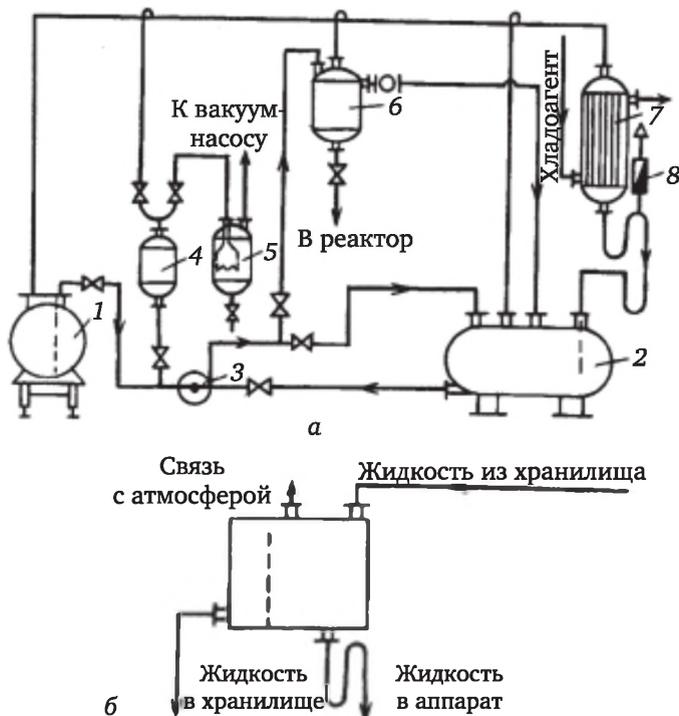


Рис. 7.1. Схема приема, хранения и дозировки легко воспламеняющейся жидкости (а) и регулирования расхода жидкости (б):

1 — цистерна для транспортировки ЛВЖ; 2 — хранилище; 3 — насос; 4 — напорный бачок; 5 — колокольная ловушка для паров ЛВЖ; 6 — мерник; 7 — обратный холодильник; 8 — огнепреградитель

При использовании регулятора напора постоянный расход жидкости на выходе из него достигается автоматическим поддержанием постоянного уровня, если насос перекачивает некоторое избыточное количество жидкости, которая сливается через верхний боковой штуцер регулятора в хранилище.

Высота уровня жидкости в регуляторе напора зависит от диаметра выходного штуцера и определяется формулой

$$H = [1 / (2g)] [W / (\varphi_p f)]^2,$$

где  $W$  — объемный расход протекающей жидкости,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $f$  — площадь сечения выходного штуцера,  $\text{м}^2$ ;  $\varphi_p$  — коэффициент расхода, равный 0,62—0,63;  $g$  — ускорение свободного падения.

Система, состоящая из трубки Вентури и дифманометра, позволяет достаточно точно определить по перепаду давления расход

жидкости или газа в трубопроводе. Дифманометр измеряет перепад давления, возникающий вследствие изменения сечения трубопровода. Расход жидкости ( $\text{м}^3/\text{с}$ ), соответствующий данному перепаду, рассчитывают по формуле

$$W = [2g(P_1 - P_2) / \rho]^{1/2} (1 / F_2^2 - 1 / F_1^2)^{-1/2},$$

где  $F_1$  и  $F_2$  — площадь сечения трубы соответственно в широком и узком месте, м,  $P_1$  и  $P_2$  — давление жидкости соответственно в широком и узком сечении,  $\text{кг}/\text{м}^2$ ;  $\rho$  — плотность жидкости,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Из автомобильных контейнеров 1 (рис. 7.2) застывающие жидкости по обогреваемым трубопроводам перекачиваются сжатым воздухом в хранилище 2, откуда тем же способом или — чаще — погружными насосами 3 подаются в мерники 4. Мерники, имеющие элементы поверхности теплообмена (рубашки или змеевики), устанавливают на весах.

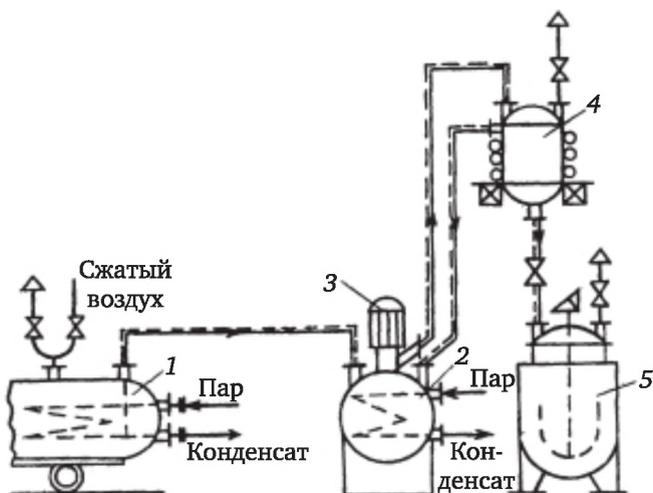


Рис. 7.2. Схема приема, хранения и дозирования застывающей жидкости:

- 1 — обогреваемый автомобильный контейнер; 2 — обогреваемое хранилище;
- 3 — погружной насос; 4 — мерник с приварными змеевиками;
- 5 — химический реактор периодического действия

При разработке схем приема и транспортировки жидкого сырья следует избегать их излишней универсальности, чтобы исключить возможность загрязнения одного сырья другим. Поэтому схему приема каждого вида сырья, как правило, изолируют. Схема должна быть по возможности простой, без излишней арматуры: каждый лишний вентиль, кран, фланец являются потенциальными источниками потерь сырья и выделения паров.

Для низкокипящих веществ и жидкостей, осмолющихся при обогреве паром, предпочтителен обогрев жидкими теплоносителями

(например, антифризами, *o*-дихлорбензолом), обеспечивающими мягкие условия теплообмена благодаря пониженному коэффициенту теплопередачи от жидкого теплоносителя к стенке по сравнению с тем же показателем для пара.

Нецелесообразно усложнять схему приема, подачи и учета расхода сырья, особенно в случае застывающих токсичных жидкостей. Наиболее простой способ учета — взвешивание контейнеров, бочек, барабанов до и после их опорожнения. На рис. 7.3 показана схема подачи и загрузки в реактор *n*-толуидина, поступающего в цех в барабанах. Барабаны 1 с сырьем на поддоне с помощью автопогрузчика устанавливают на весы и затем автопогрузчиком и грузовым лифтом доставляют к плавителю 2, в который устанавливают специальным захватом горловиной вверх. После плавления *n*-толуидин подается в реактор 3 с помощью вакуума.

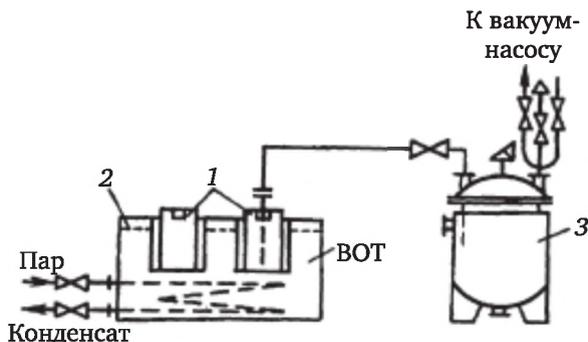


Рис. 7.3. Схема загрузки *n*-толуидина из стальных барабанов:

1 — барабаны с *n*-толуидином; 2 — плавитель; 3 — емкостный аппарат

Некоторые застывающие продукты можно подавать к реакционным аппаратам непосредственно в обогреваемых контейнерах, получаемых от поставщика, и учитывать количество сырья по весу.

Твердое неорганическое и органическое сырье в зависимости от потребляемых количеств и свойств (гигроскопичность, слеживаемость) доставляют на предприятие навалом на железнодорожных платформах, в полувагонах с откидывающимся дном, в закрытых вагонах; возможна перевозка в саморазгружающихся бункерах, пневмоцистернах. Твердое сырье, потребляемое в ограниченном числе производств, транспортируется в мешках, барабанах, бочках, контейнерах, которые перевозятся, как правило, автотранспортом или в закрытых вагонах.

Для разгрузки платформ, вагонов, автотранспорта на территории предприятия применяют специальный напольный транспорт (авто- и электропогрузчики), снабженный приспособлениями для захвата, подъема, штабелирования грузов. Грузоподъемность электропогрузчиков — от 0,5 до 1,0 т, автопогрузчиков — до 2,0 т. Ради-

ус действия этих машин — в пределах 200 м. Машины грузоподъемностью до 1,0 т могут быть введены в крытый железнодорожный вагон и при снабжении ковшом использованы при разгрузке твердых веществ, поступающих навалом. Машины грузоподъемностью до 2,0 т можно поднимать с грузом на верхние этажи зданий обычными грузовыми лифтами. Электропогрузчики нескольких типов выпускают во взрывобезопасном исполнении.

Схема разгрузки, хранения и подачи твердого сырья в аппараты зависит от способа доставки и свойств сырья. Например, для сыпучих материалов, поступающих в железнодорожных вагонах и упакованных в крафт-целлюлозные мешки, такая схема может включать следующие стадии: 1) доставка мешков, находящихся на поддонах, электропогрузчиком на склад предприятия (или цеха); 2) доставка мешков электропогрузчиком к транспортеру и затем транспортером — к машине для расшивки мешков; 3) разгрузка твердого сыпучего материала в бункер-хранилище; 4) дозировка из бункера-хранилища с помощью питателя в передвижной бункер-контейнер, доставляемый средствами малой механизации к аппарату, или подача из хранилища пневмотранспортом в бункер-циклон, установленный над аппаратом.

Процессы выгрузки и транспортировки сухих порошков в виде аэрозолей освоены в производственном масштабе для 2-нафтола, антрахинона, антрацена (в производстве антрахинона), 1-аминоантрахинона, кальцинированной соды, хлорида натрия, чугуновой стружки, цинковой пыли, охлажденного чешуированного льда. Для перевозки ряда сухих порошкообразных неслеживающихся продуктов могут быть использованы пневмоцистерны и пневмобункеры, устанавливаемые на автомашинах.

Применяют 2 способа пневмотранспорта: а) при избыточном давлении в токе воздуха или инертного газа в случае образования взрывоопасных пылевоздушных смесей; б) при разрежении, создаваемом вакуум-насосом. При втором способе исключается возможность попадания пыли из системы в производственные помещения через неплотности.

Некоторые промежуточные продукты для синтеза красителей выпускают в виде водных паст, до настоящего времени расфасовываемых в бочки или барабаны. На заводах-потребителях эта тара со склада подается непосредственно к аппаратам. Выгрузка пасты производится вручную, так как механизация затруднена из-за большой вязкости пасты. Поэтому для внутрицеховых и внутризаводских связей широко используют передачу промежуточных продуктов в виде суспензий, которые получают непосредственно после стадий фильтрования в специальных шнеках или аппаратах с мешалками. Промежуточные продукты в виде суспензий могут транспортироваться на небольшие расстояния между предприятия-

ми в автоцистернах, снабженных перемешивающими и смывными устройствами.

При выборе способа хранения и загрузки твердых веществ в аппараты учитывают такие их свойства, как насыпная плотность, угол естественного откоса, гигроскопичность, размеры частиц, слеживаемость при длительном хранении, адгезия к материалу, из которого изготовлены бункеры, течи, трубопроводы.

При компоновке цехов необходимо предусмотреть возможность размещения в них стационарных подъемно-транспортных механизмов и передвижения напольных машин. Чтобы рационально решить эти вопросы при разработке строительной и механической частей проекта, технолог-проектировщик должен отразить на технологической схеме все операции по транспортированию и загрузке сырья, промежуточных продуктов, готовой продукции.

## 7.2. Упаковка готовой продукции

Вопросы, связанные с упаковкой готовой продукции, разрабатывают в ходе проектирования с учетом технических условий и стандартов на тару и упаковку. Схемы упаковки готовой продукции должны быть ориентированы на прямую доставку ее потребителю. От тары, в которой готовая продукция отправляется потребителю, зависят способы механизации перевозок.

Массовые многотоннажные продукты отправляют в цистернах, контейнерах, вагонах. Для облегчения учета поступающих и отправляемых грузов и упрощения расчетов между поставщиками и потребителями однотипные штучные грузы должны быть, как правило, одинаковой массы, должны иметь одинаковую концентрацию основного вещества.

Жидкие продукты, производимые предприятиями химической промышленности в больших количествах, отправляют в железнодорожных цистернах. Способы их наполнения не отличаются от способов приема жидкого сырья.

Штучную тару для жидкостей подразделяют на мелкую (5—10 л) и среднюю (10—50 л), пригодную для ручной переноски одним или двумя рабочими, а также крупную тару емкостью 200—400 л (бочки) и более (контейнеры). Последнюю снабжают приспособлением для передвижения при помощи напольного транспортера и электроталей.

Механизмы для разлива жидких продуктов в мелкую тару широко применяют в пищевой, фармацевтической промышленности, в производствах продуктов бытовой химии.

Бочки и контейнеры заполняют обычно из весовых или объемных мерников, объем жидкости в которых (от штуцера опорожне-

ния до нижней точки переливной трубы) должен соответствовать необходимой загрузке тары. Весовые мерники устанавливают на весах и соединяют с коммуникациями гибким шлангом; объемные мерники для обеспечения постоянной массы загружаемой жидкости устанавливают в помещении. Бочки и контейнеры при помощи авто- и электропогрузчиков подвозят, а после заполнения отвозят на склад или в вагон.

Кроме мерников применяют автоматизированное взвешивание на весах с контактным устройством; при этом кран на линии заполнения закрывается при достижении заданного брутто-веса.

Заполнение тары без применения механизмов включает установку пустой тары на весы, заполнение до определенного брутто-веса, завинчивание пробки, снятие заполненной тары с весов. Чистая тара обычно подается на склад на поддонах погрузчиками, которые используют и для эвакуации заполненной тары. Для облегчения этих операций применяют рольганги (роликовые конвейеры).

При наливке легковоспламеняющихся жидкостей патрубков для заполнения барабанов опускается до дна (под уровень жидкости).

Практически установлено, что усложнение операций упаковки и затаривания (автоматическое закрывание пробок на барабанах, предварительное взвешивание тары с передачей сигнала устройству для наполнения, применение конвейеров для передвижения пустой и заполненной тары и т. д.) целесообразно при производительности 10—25 тыс. т продукта в год за одну рабочую смену. Применение полностью автоматизированных линий с дистанционным управлением оправданно, когда расфасовываются сильнодействующие ядовитые вещества, контакт работающих с которыми категорически запрещен.

Твердое сырье и готовая продукция должны выпускаться в формах, удобных для механизации погрузо-разгрузочных работ (в виде гранул, чешуек, таблеток, порошков), и должны быть подготовлены к расфасовке.

Твердые органические продукты упаковывают в тару, в качестве которой применяют многослойные крафт-целлюлозные или резиновые мешки, деревянные сухотарные бочки, фанерные барабаны (в которые вставляют полиэтиленовые или бумажные мешки), пластмассовые барабаны. Для перевозки твердых продуктов удобны мягкие складывающиеся контейнеры. Стоимость перевозки 1 т порошкообразных веществ (например, кальцинированной соды) в складывающихся контейнерах на расстоянии от 50 до 1800 км меньше стоимости перевозки сыпучих продуктов в бумажной таре. Оболочку контейнеров выполняют из капрона или резины, стойкой к воздействию атмосферы и температуры в пределах от 80 до  $-40$  °С.

Расфасовка любых сухих продуктов сопровождается пылением, поэтому местный вентиляционный отсос воздуха от расфасовочных

агрегатов относится к технологическим операциям. Для устройства местных отсосов на барабан надевают кожух с присоединенными вентиляционными патрубками, связанными с системой вытяжной вентиляции, или помещают весы и барабан (или мешок) в специальную вентилируемую кабину. В обоих случаях из удаляемого воздуха улавливают пыль продукта, например, с помощью рукавных фильтров или же направляют поток запыленного воздуха в скрубберы.

Промышленность выпускает также непылящие формы порошков, получаемые при использовании специальных смачивателей или специальных сушилок с гранулированием.

При заполнении барабанов и мешков используют тарельчатые, секторные, шнековые питатели, подающие твердые сухие продукты из бункеров, в которые они поступают со стадий размола, смешения, таблетирования, гранулирования (в зависимости от химико-технологического процесса). Отмеривание нужной порции продукта производится на обычных весах или на весах с контактным устройством, выключающим привод питателя по достижении заданной массы твердого вещества.

### **7.3. Получение выпускных форм органических красителей**

В зависимости от способа и области применения органических красителей на заключительных стадиях их производства необходимо обеспечить получение определенных выпускных форм. Это могут быть порошки (тонкие и высокодисперсные), гранулы, жидкие пасты для крашения, густые пасты для печати.

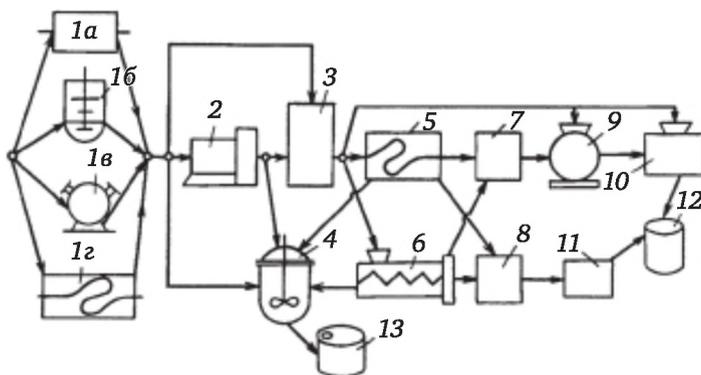
Порошки удобны для транспортировки и хранения, так как не содержат излишней воды, не боятся низких температур. Красители в виде паст не подвергаются сушке, в процессе которой происходят дегидратация и агрегация частиц, ухудшающие смачиваемость и растворимость красителя и устойчивость растворов. Существенным недостатком порошкообразных форм является пыление, приводящее к механическим потерям красителей и ухудшающее санитарные условия труда при их производстве и применении. Чтобы избежать этого, выпускают красители в виде непылящих порошков и гранул. В первом случае в порошки красителей добавляют ингибиторы пылеобразования — силиконовые жидкости и минеральные масла. При их добавлении в количестве 1—2 % от массы красителя пылеобразование снижается в 10—40 раз при неизменном качестве продукта. Гранулы при хранении не слеживаются; они легче, чем порошки, дозируются, смачиваются и суспендируются.

Один из важнейших показателей, характеризующих выпускные формы красителей, — степень дисперсности частиц, требования к которой зависят от области применения красителя и техноло-

гии крашения. Так, дисперсные красители должны иметь наивысшую степень дисперсности (размер частиц менее 2 мкм), а кубовые красители для суспензионного крашения — высокую степень дисперсности (размер частиц не более 5 мкм). В то же время нет необходимости в чрезмерно высокой дисперсности кубовых порошкообразных красителей для крашения через лейкосоединения и пастообразных — для печати.

На рис. 7.4 показана универсальная технологическая схема изготовления выпускных форм, при которой в зависимости от требований, предъявляемых к выпускаемой продукции, возможны различные варианты ее обработки, что важно для малотоннажных химических производств с относительно частыми изменениями ассортимента и выпускных форм продукции. Ниже приведены выпускные формы красителей и предлагаемая последовательность обработки продуктов в аппаратах этой технологической схемы.

Выпускная форма	Последовательность обработки красителя в аппаратах схемы
Тонкие порошки	1—3—9—10—12
Высокодисперсные порошки	1—2—3—5(6)—7—9—10—12
Гранулы	1—2—3—5(6)—8—11—12
Жидкие пасты для крашения	1—2—4—13 или 1—2—3—5(6)—4—13
Густые пасты для печати	1—4—13 или 1—2—4—13



**Рис. 7.4. Универсальная технологическая схема изготовления выпускных форм:**

1а — шаровая мельница; 1б — песочная мельница; 1в — коллоидная мельница; 1г — смеситель тяжелого типа; 2 — сепаратор; 3, 7, 11 — сушилки; 4 — смеситель для стандартизации состава суспензий и паст; 5 — смеситель-гомогенизатор; 6 — экструдер; 8 — гранулятор; 9 — мельница сухого помола; 10 — смеситель для обеспыливания; 12, 13 — тара для готовой продукции

Данная схема дает общие представления о технологических узлах, необходимых для получения выпускных форм, и их взаимосвя-

зи. Основными узлами схемы являются мельницы мокрого и сухого помола, сушилки и смесители.

В промышленности органического синтеза тонкий помол применяют для приготовления нерасслаивающихся сухих смесей (дустов), паст, суспензий. При недостаточно тонком помоле и сухие смеси, и суспензии, и пасты могут расслаиваться во время транспортировки и хранения, что в ряде случаев делает их непригодными для применения. Так, расслаивание паст пигментов и красителей, предназначенных для печати (по бумаге, ткани), приводит к неравномерной окраске, т. е. к браку готового изделия.

Наиболее широкое применение для тонкого помола получили *ударно-штифтовые центробежные мельницы* типа дисмембраторов и дезинтеграторов производительностью от 50 до 10 000 кг/ч, обеспечивающие тонины помола от 5 мкм до 2 мм. Для достижения необходимой тонины помола продукт несколько раз пропускают через мельницы.

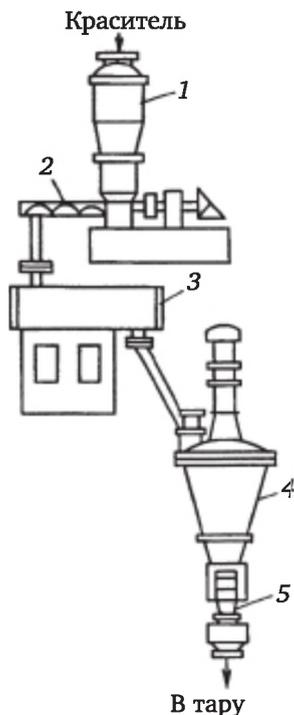
Дисмембраторы и дезинтеграторы предназначены для непрерывного сухого измельчения красителей и пигментов. Размольный аппарат дисмембратора представляет собой камеру, в которой размещены вращающийся и неподвижный диски с рядами штифтов, расположенных по окружностям. Ряды штифтов одного диска находятся между рядами штифтов другого диска. В дезинтеграторе такие же диски вращаются навстречу друг другу. Исходный продукт, непрерывно подаваемый сверху через точку к центру дисков, под действием центробежных сил проходит между штифтами и, ударяясь о них, дробится.

Для непрерывного тонкого сухого измельчения порошков красителей и пигментов предназначены также *роторно-шаровые мельницы*. Размольный аппарат мельницы, помещенный в звукоизолирующий кожух, представляет собой цилиндрическую камеру, в которой вращается ротор. На роторе закреплены шнек для подачи исходного продукта в размольную камеру и диски с лопатками, с помощью которых мелющие тела (шары диаметром 14—20 мм) приводятся в движение по корпусу камеры, снабженной охлаждающей рубашкой.

Исходный продукт загружают в мельницу через загрузочный патрубок. Попадая в зону вращения шаров, он равномерным тонким слоем распределяется по всему корпусу камеры и перемещается к разгрузочному патрубку. Измельчение происходит за счет одновременного раздавливания и истирания.

Роторно-шаровая мельница является составной частью установки тонкого измельчения взрывоопасных порошков красителей (рис. 7.5). Исходный продукт из бункера 1 винтовым вибрационным питателем 2 подается в мельницу 3. Через ее разгрузочный патрубок измельченный продукт поступает в смеситель 4, где усредня-

ется, разрыхляется, а затем выгружается через шлюзовый питатель 5 и поступает на затаривание.



*Рис. 7.5. Установка тонкого измельчения порошков красителей:*

- 1 — бункер с приводом; 2 — винтовой вибрационный питатель;  
3 — роторно-шаровая мельница; 4 — планетарно-шнековый смеситель  
с приводом; 5 — шлюзовый питатель

Для того чтобы частицы красителя (например, предназначенно для окрашивания химических волокон в массе) были измельчены до размера 1—2 мкм, они должны подвергаться многократному высокочастотному воздействию небольших ударных усилий, разрушающих структуру. Применение в процессе размолла поверхностно-активных веществ, проникающих в трещины измельчаемого материала, способствует его дальнейшему измельчению и препятствует агрегации мелких частиц. Поэтому для сверхтонкого измельчения могут быть использованы песочные (бисерные), вибрационные, ультразвуковые, коллоидные мельницы, турбомельницы — все эти аппараты применяют для мокрого помола красителей. В *коллоидных мельницах* 85—95 % частиц красителя можно измельчить до размеров 1—2 мкм. В *ультразвуковых измельчителях* с гидродинамическими вибраторами возможно диспергирование продуктов в водной среде до содержания 70—85 % частиц размером 1—2 мкм. Для диспергирования в водной среде перспективно применение пе-

сочных (бисерных) мельниц. При мокром размоле фталоцианиновых пигментов в таких мельницах 90% частиц измельчается до размеров менее 2 мкм.

Агрегат для измельчения может состоять из двух аппаратов — аппарата для диспергирования и песочной мельницы. В первом аппарате производится предварительное диспергирование пасты с добавлением поверхностно-активных веществ, частота вращения мешалки регулируется бесступенчатым вариатором в пределах 550—1150 об/мин. Из этого аппарата суспензия непрерывно подается в нижний штуцер вертикального цилиндрического корпуса мельницы, в котором вращаются диски с окружной скоростью 10—12 м/с. При вращении дисков мелющие тела (песок или стеклянные шарики диаметром 0,8—1,2 мм) приходят в движение и заполняют рабочий объем мельницы. В верхнюю часть ее корпуса встроено сито специальной конструкции, отделяющее суспензию от мелющих тел. Суспензия стекает в сборник и с помощью винтового насоса направляется на повторный размол. Продолжительность размола регулируется скоростью подачи суспензии и кратностью ее циркуляции.

Еще одна установка (рис. 7.6) для сверхтонкого измельчения органических красителей и пигментов, обеспечивающая периодическое механическое измельчение (диспергирование) с образованием суспензий, состоит из емкостного аппарата 1 с турбомельницей 2, барабанного вакуум-фильтра 3 и винтового насоса 4. Турбомельница имеет ротор типа беличьего колеса, который вращается в неподвижном статоре аналогичной конструкции.

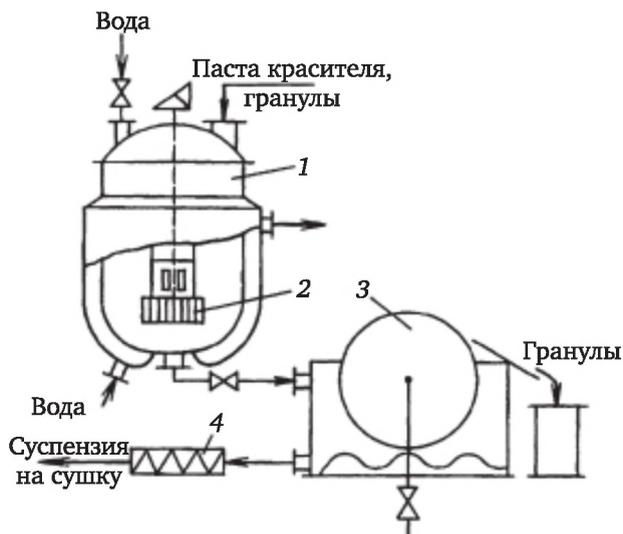


Рис. 7.6. Установка для сверхтонкого измельчения красителей в форме суспензий:

1 — емкостный аппарат; 2 — турбомельница;

3 — барабанный вакуум-фильтр; 4 — винтовой насос

Исходный продукт (сухой или в виде пасты) подают в аппарат 1 после загрузки воды, вспомогательных компонентов и гранул полиметилметакрилата. При вращении ротора турбомельницы 2 продукт в смеси с компонентами засасывается в направлении оси вращения; под действием центробежных сил под напором он проходит между зазорами лопаток ротора и статора, многократно ударяется о гранулы и истирается. После достижения удовлетворительной дисперсности красителя суспензия фильтруется в барабанном вакуум-фильтре 3, где продукт отделяется от гранул. Затем винтовой насос 4 перекачивает суспензию продукта на дальнейшую переработку.

Для периодического тонкого механического измельчения с образованием суспензий красителей и пигментов применяют шаровые мельницы.

Мельница, имеющая горизонтальную ось вращения, представляет собой цилиндрический барабан с рубашкой для охлаждения, частично заполняемый мелющими телами (металлическими шарами диаметром 16—40 мм). В результате сложного движения мелющих тел продукт измельчается за счет ударов, раздавливания и истирания. При достижении заданной дисперсности продукт выгружается из мельницы через разгрузочное окно с решеткой.

Готовый продукт после мокрого измельчения может быть выпущен в виде пасты или сухого порошка. В этом случае сушка производится в распылительных сушилках с центробежным распылом в потоке воздуха или циркулирующего азота. Для качества красителя очень важен правильный выбор режима сушки и ее аппаратного оформления. В ходе этой операции возможно изменение не только физико-химических свойств красителя, но и его химического строения. Например, тиозоли получают высушиванием сернистых красителей в присутствии  $\text{NaHSO}_3$ .

Стадии сушки в технологических схемах часто предшествует фильтрование, в результате которого количество влаги в продукте снижается. После этого продукт поступает на сушку в виде пасты или суспензии (содержание жидкой фазы 75—30 %) или влажного порошка (содержание влаги 5—15 %).

Некоторые органические красители разжижаются в результате механических воздействий, нагревания. Известны пасты органических веществ, качество которых ухудшается при соприкосновении с горячей поверхностью: они начинают прилипать к ней. Введение инертных добавок, поверхностно-активных веществ, стабилизаторов предохраняет краситель от разложения в процессе сушки, от чрезмерной дегидратации и агрегации частиц, затрудняющих растворение красителя перед крашением. Введение минерального масла или силиконовой жидкости [1—2 % (масс.)] на этой стадии позволяет избежать пыления красителей при последующих операциях (измельчение, смешение, затаривание).

Сушка является энергоемкой стадией производства, поэтому при выборе сушильного оборудования необходимо учитывать экономические критерии.

Для выбора типа сушилки должны быть известны следующие данные: физико-химические свойства высушиваемых продуктов, их форма (паста, суспензия, порошок, гранулы, чешуйки и т. д.), насыпная плотность влажного и сухого материала, его термостойкость, максимально возможная температура сушки, способность материала к окислению, сведения о взрывоопасности и токсичности материалов, характеристика оборудования, из которого материал поступает на сушку, и способ загрузки его в сушилку, начальная и конечная влажность материала, производительность стадии сушки, стоимость высушиваемого материала.

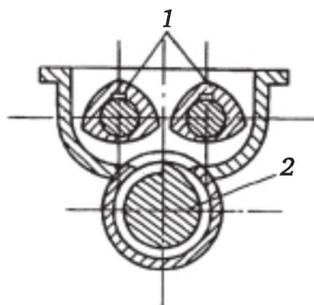
Общим требованием при конструировании сушильного оборудования является обеспечение герметичности и надежности, в том числе операций загрузки и выгрузки.

В промышленности органического синтеза применяют сушильные аппараты следующих типов: воздушные сушилки, вакуумные герметичные сушилки; распылительные сушилки; сушилки с псевдооживленным (кипящим) слоем.

К *воздушным сушилкам* относятся барабанные сушилки непрерывного действия с вращающимся барабаном; барабанные гребковые сушилки периодического действия, обогреваемые внутри горячим воздухом или топочными газами; полочные сушилки с рециркуляцией воздуха; ленточные и вальцеленточные сушилки непрерывного действия. В перечисленных сушилках, как и в сушилках с кипящим слоем и в распылительных сушилках, предусмотрен непосредственный контакт газа-теплоносителя (воздух, топочные газы, азот) с высушиваемым материалом.

Ленточные сушилки в производствах органических красителей используют обычно для сушки гранулированных взрыво- и пожаробезопасных нетоксичных продуктов. Поэтому стадии сушки в этом случае предшествует гранулирование.

Для получения гранул красителей могут быть использованы шнековые и роторные грануляторы формования. Они различаются устройством основного узла — формователя гранул. При работе шнекового гранулятора продукт поступает в загрузочную зону формователя, захватывается роторами 1 (рис. 7.7) запитывающего устройства и подается в межвитковое пространство шнека 2. С помощью шнека и протирочной головки продукт экструдирован через плоскую фильерную решетку. Получаемые жгуты под действием собственного веса обламываются и падают на ленту транспортера-раскладчика, за счет маятникового движения которого гранулы равномерно распределяются на ленте сушилки.

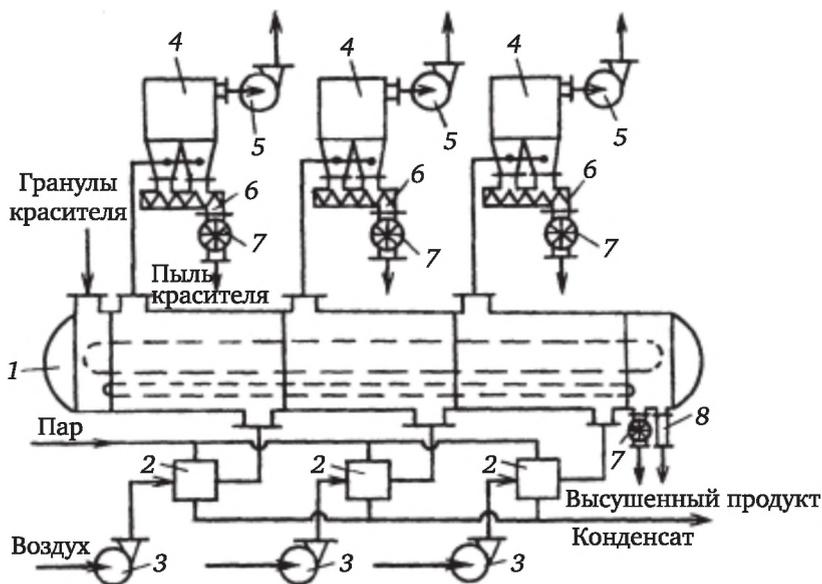


**Рис. 7.7. Формователь шнекового гранулятора:**

1 — ротор; 2 — шнек

Роторный гранулятор состоит из корпуса с крышками, в нижней части которого внутри расположена фильерная решетка корытообразного сечения и ротор. Ротор образован тремя валками, установленными на двух водилах. При вращении водила формирующие валки совершают планетарное движение и продавливают продукт через отверстия фильерной решетки. Цилиндрические гранулы падают на движущиеся пластины конвейера ленточной сушилки.

На рис. 7.8 показана сушильная установка повышенной герметичности для сушки гранулированных токсичных взрыво- и пожароопасных продуктов.



**Рис. 7.8. Сушильная установка повышенной герметичности с ленточной сушилкой:**

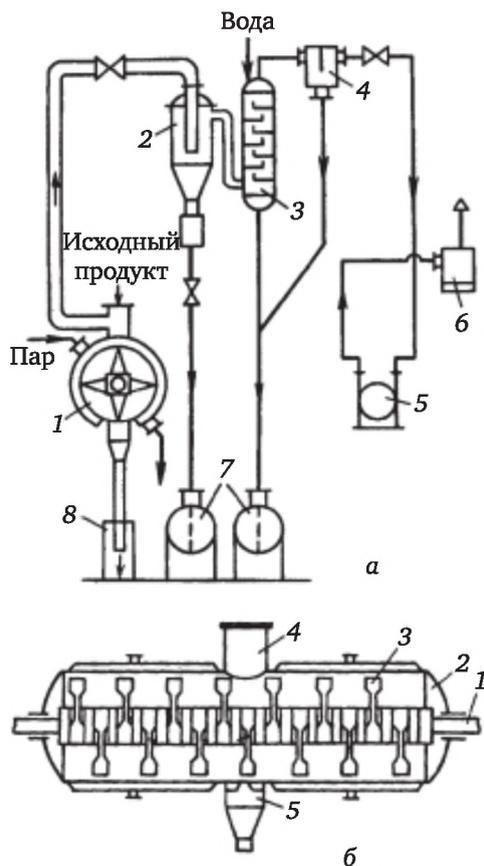
1 — ленточная сушилка; 2 — calorifiers; 3 — воздуходувки; 4 — фильтры;  
5 — вентиляторы; 6 — винтовые питатели; 7 — шлюзовые питатели;  
8 — пылевой затвор

Исходный (гранулированный) продукт поступает на транспортную ленту сушилки 1, где продувается горячим теплоносителем сверху вниз и высушивается до требуемой влажности. Теплоноситель (воздух), получаемый в выносных калориферах 2, подается воздуходувками 3 в каждую секцию сушилки 1. Отработанный теплоноситель отбирается также из каждой секции и, пройдя очистку в рукавных фильтрах 4, выбрасывается вентиляторами 5 в атмосферу. Готовый продукт через двойной пылевой затвор 8 удаляется из сушилки. Просыпавшийся через транспортную ленту продукт собирается скребковым конвейером и через шлюзовые питатели 7 выгружается из сушилки. Пыль продукта, уловленная в фильтрах 4, собирается винтовыми питателями 6 и удаляется через шлюзовые питатели 7.

В технологии красителей после стадий фильтрации часто устанавливают вальцеленточные сушилки. Они представляют собой двухступенчатый агрегат, включающий в себя подсушивающий рифленый вал диаметром 400—1000 мм, длиной 400—2000 мм и типовую ленточную сушилку, состоящую из 3—6 секций. Вальцовая сушилка включает обогреваемый рифленый валец, бункер-питатель, пресс-валок, привод, ножевое устройство для снятия подсушенного продукта с рифленого вальца. Рифленый валец, обогреваемый изнутри паром, вращается в подшипниках. Над вальцом смонтирован бункер-питатель, из которого исходный продукт пресс-валком, обогреваемым изнутри паром и установленным по ходу вращения вальца, впрессовывается в его канавки. Для предотвращения выпадения влажного продукта из канавок вальца нижняя часть его схватывается непрерывным поддерживающим конвейером из текстильного материала, натянутым с помощью промежуточных валков.

На вальце продукт предварительно подсушивается и формуется, после чего ножевым устройством снимается с рефленого вальца и в виде кусочков падает на ленту транспортера ленточной сушилки, где досушивается до заданной влажности.

*Барабанные роторные вакуумные (вакуум-гребковые) сушилки* периодического действия (рис. 7.9) применяют для сушки жидких, сыпучих или пастообразных взрыво- и пожароопасных токсичных продуктов (в том числе для удаления органических растворителей). Их широко применяют для сушки термолабильных материалов в производствах красителей. В горизонтальном цилиндрическом корпусе (барабане) с рубашкой, обогреваемой водным паром, установлен ротор с лопастями (гребками). Ротор приводится в движение реверсивным двигателем, что позволяет перемещать высушиваемый материал по оси сушилки и обеспечивает выгрузку высушенного продукта через разгрузочное устройство в нижней части аппарата.



**Рис. 7.9. Барабанная вакуум-гребковая сушилка:**

- a* — технологический узел сушилки: 1 — сушилка; 2 — мокрая ловушка; 3 — барометрический конденсатор; 4 — брызгоуловитель; 5 — вакуум-насос; 6 — ловушка; 7 — сборники конденсата; 8 — тара для высушенного продукта;
- б* — принципиальная схема сушилки: 1 — вал; 2 — корпус; 3 — лопасти-гребки; 4, 5 — загрузочный и разгрузочный люки

Нагрев и сушка продукта происходят в результате контакта его с поверхностями барабана и ротора при перемешивании в вакуум-аппарате. Узлы и детали, соприкасающиеся с продуктом, изготовлены из стали 12Х18Н10Т. Объем барабанных роторных сушилок — от 0,32 до 10 м<sup>3</sup>. Корпус и ротор сушилки объемом 4,5 м<sup>3</sup> выполнены из сплавов титана.

В целях обеспечения безопасности при работе со взрывоопасными продуктами в места возможного проникновения воздуха (уплотнения ротора, люк выгрузки, обогреваемый фильтр для очистки паровоздушной смеси от пыли продукта) под небольшим давлением подают азот. Кроме того, на барабане установлена взрывная мембрана.

*Распылительные сушильные установки* предназначены для сушки растворов и суспензий, они обеспечивают интенсивное удаление влаги при кратковременном пребывании продукта в зоне теплового воздействия.

При распылительной сушке органические продукты не подвергаются перегреву и сохраняют свои исходные свойства. При этом, как правило, получают порошкообразные продукты, не требующие дополнительного измельчения и хорошо растворяющиеся на последующих стадиях переработки.

Распылительная сушилка представляет собой цилиндрическую камеру с коническим днищем. В верхней части камеры устанавливают центробежный распылитель или пневматические форсунки. Центробежный распылитель предназначен для диспергирования исходного продукта с помощью высокооборотного диска. В форсуночных сушилках используют одну (производительностью до 1000 кг/ч исходного продукта) или несколько форсунок.

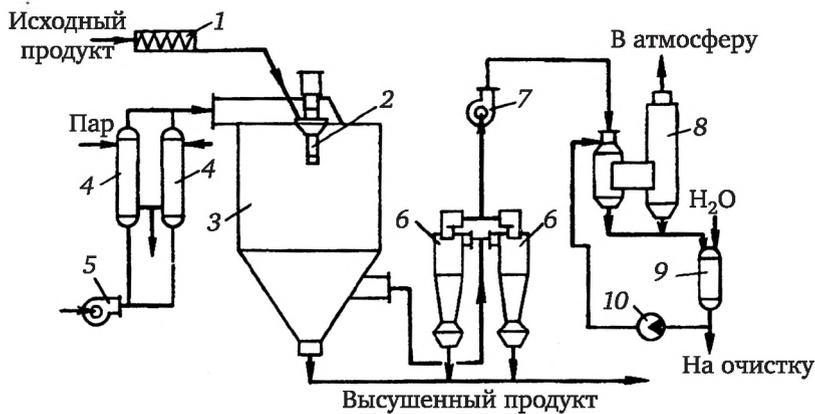
В качестве теплоносителя применяют воздух или смесь топочных газов с воздухом. Подвод теплоносителя в сушилку осуществляется через направляющий аппарат, установленный на крыше сушилки (верхний газоподвод) концентрично с центробежным распылителем, или же под диск центробежного распылителя (нижний газоподвод).

Детали и узлы сушилки, соприкасающиеся с продуктом, а также газоходы горячего теплоносителя изготавливают из стали 12Х18Н10Т.

На рис. 7.10 показана одна из сушильных установок, основным аппаратом которой является распылительная сушилка. Исходный продукт винтовым насосом 1 подается на диск центробежного распылителя 2, диспергируется в объем сушильной камеры и высушивается потоком воздуха, нагреваемого в паровых кожухотрубных теплообменниках 4, куда он подается вентилятором 5.

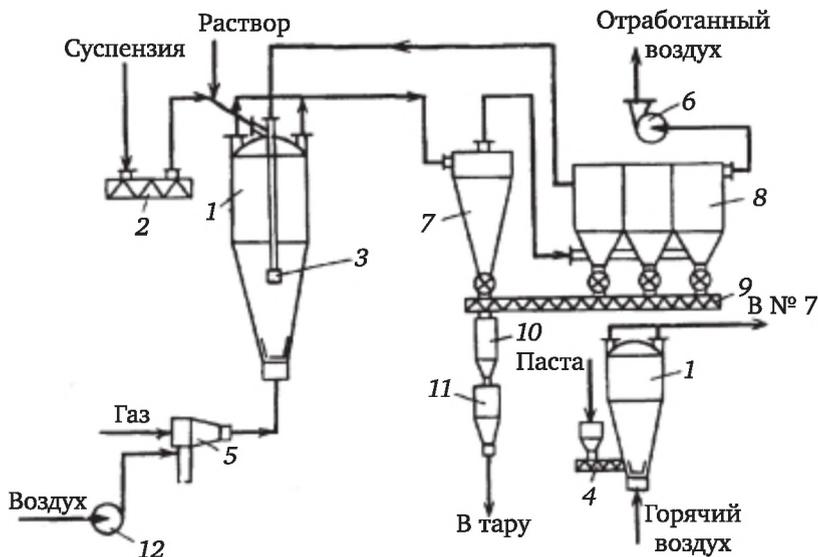
Основная часть готового продукта шлюзовым питателем удаляется из сушилки через штуцер в центре конической части камеры. Отработанный теплоноситель с мелкими фракциями готового продукта поступает в группу из двух циклонов 6, где происходит разделение порошка и теплоносителя: уловленный продукт выгружается шлюзовыми питателями, отработанный теплоноситель дымососом 7 подается в скруббер Вентури 8 на санитарную очистку, а затем выбрасывается в атмосферу.

Сушка суспензии, растворов, паст красителей может проводиться в *сушильных установках со взвешенным слоем инертного носителя* (рис. 7.11). При сушке суспензий и растворов продукт подается в сушилку 1 насосом 2 и напыляется на слой инертного носителя при помощи пневматической форсунки 3, установленной на крышке сушилки; при сушке паст продукт подается винтовым питателем 4 в слой инертного носителя.



**Рис. 7.10. Сушильная установка с распылительной сушилкой:**

1 — винтовой насос; 2 — центробежный распылитель; 3 — распылительная сушилка; 4 — теплообменники; 5 — вентилятор; 6 — циклоны; 7 — дымосос; 8 — скруббер Вентури; 9 — сборник; 10 — насос



**Рис. 7.11. Сушильная установка со взвешенным слоем инертного носителя:**

1 — сушилка; 2 — насос; 3 — пневматическая форсунка; 4 — винтовой питатель для подачи пасты красителя; 5 — теплогенератор; 6 — вентилятор; 7 — циклон; 8 — рукавный фильтр; 9 — винтовой конвейер; 10 — пылевой затвор; 11 — бункер; 12 — газодувка

В сушилке 1 происходит сушка исходного продукта в псевдооживленном слое частиц инертного материала (крошка фторопласта, стекла) топочными газами, получаемыми в теплогенераторе 5, в который засасываются воздух вентилятором 6 и природный газ. Вы-

сушенный продукт отделяется от гранул инертного носителя в результате соударений и вместе с теплоносителем поступает в циклон 7. Теплоноситель из циклона направляется для санитарной очистки перед выбросом в атмосферу в рукавный фильтр 8. Готовый продукт после циклона и фильтра собирается винтовым конвейером 9 и, проходя через двойной пылевой затвор 10, попадает в бункер 11. Для обеспечения нормальной работы теплогенератора 5 и системы пневмотранспорта готового продукта предназначены вентиляторы 6 и газодувка 12.

При использовании сушилок с кипящим слоем и распылительных сушилок получают концентрированные аэрозоли. То же происходит в системах пневмотранспорта, в контактных аппаратах с кипящим слоем. Концентрация твердых веществ в аэрозолях колеблется в пределах 0,2—10 кг на 1 кг воздуха или газа. Разделение аэрозолей проводится в объемных аппаратах гравитационного типа под действием силы тяжести; циклонах центробежного типа; в матерчатых (рукавных) фильтрах фильтрованием разбавленных аэрозолей через пористую перегородку; в электрофильтрах (их не применяют при разделении аэрозолей, содержащих частицы органических веществ) и в орошаемых водой скрубберах.

В гравитационных объемных аппаратах высотой, равной 1,1—1,3 их диаметра, скорость движения аэрозоля снижается до 0,3—0,5 м/с; к.п.д. таких аппаратов не превышает 50—60 %.

Циклоны для снижения гидравлического сопротивления обычно рассчитывают на скорость аэрозолей в пределах 12—15 м/с. При входной скорости 12 м/с к.п.д. аппарата равен 75—85 %, при повышении скорости до 23 м/с к.п.д. достигает 90—92 %. После выхода из циклона газовый поток (разбавленный аэрозоль) направляется обычно в матерчатый фильтр рукавного типа, нагрузка которого по аэрозолю должна находиться в пределах 150—200 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · ч). Основным недостатком таких фильтров — трудность отвода образующихся в них зарядов статического электричества. Поэтому матерчатые фильтры применяют для разделения аэрозолей, в которых концентрация частиц органических веществ заведомо ниже их взрывоопасной концентрации в воздухе.

В скрубберах (мокрых фильтрах) улавливают пыль после циклонов и рукавных фильтров. Нерастворимая пыль отстаивается, растворившиеся вещества возвращаются в производственный цикл или направляются в систему очистки сточных вод.

Для получения красителей с типовой концентрацией, со строго определенными колористическими свойствами — красящей способностью, оттенком — проводят операции смешения. Для «установки на тип» смешивают красители отдельных партий, различающихся по концентрации и по оттенку от типового образца, добавляют разбавители (соли, декстрин, мочевины) и другие красители для под-

цветки. Смешение является необходимой стадией при получении непьющих порошков.

В качестве *смесителей* чаще всего применяют емкостные аппараты — *вращающиеся барабаны* — с длительным циклом смешения. Более производительны барабанные двухшнековые смесители с пневморазгрузкой после получения готовой формы.

Эффективными являются *планетарно-шнековые смесители периодического действия*, предназначенные для смешения и усреднения партий сыпучих материалов размером частиц не более 5 мм, насыпной плотностью не более  $1300 \text{ кг/м}^3$ . Смеситель (рис. 7.12) представляет собой смесительную камеру конической формы, в которой расположены 2 шнека: центральный — по оси смесительной камеры и наклонный, установленный вдоль образующей конуса. Центральный шнек закреплен консольно; наклонный шнек нижним концом соединен с опорой, а верхним с помощью муфты прикреплен к водилу. Оба шнека вращаются вокруг собственных осей. Наклонный шнек перемещается также водилом вдоль конической поверхности смесителя. Выгрузка продукта осуществляется через разгрузочный клапан. Объем смесителей от 2,5 до  $25 \text{ м}^3$ .

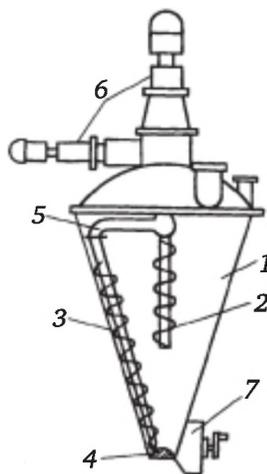


Рис. 7.12. Планетарно-шнековый смеситель периодического действия:

- 1 — смесительная камера; 2 — центральный шнек; 3 — наклонный шнек;  
4 — опора; 5 — водило; 6 — привод шнека; 7 — разгрузочный клапан

*Ленточные смесители* периодического действия предназначены для смешения сыпучих материалов насыпной плотностью не более  $1500 \text{ кг/м}^3$ . Смеситель (рис. 7.13) имеет цилиндрический горизонтальный корпус 7. Внутри корпуса расположен ротор, на валу 2 которого на стойках закреплено по 2 пары концентрических спиральных лево- и правозаходных лент 3. В процессе работы наружные ленты перемещают материал в центральную часть корпуса, а вну-

трение — к его торцовым стенкам. Материал загружают через верхние штуцеры, продукт выгружают через нижний разгрузочный клапан 4. Объем смесителей от 1,0 до 10 м<sup>3</sup>.

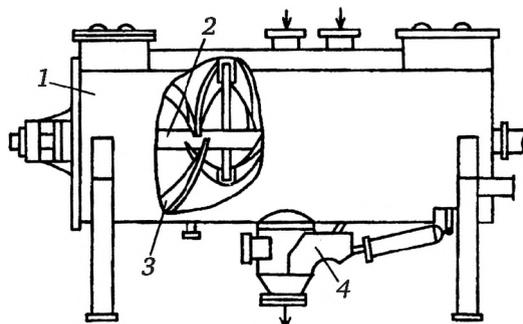


Рис. 7.13. Общий вид ленточного смесителя периодического действия:  
1 — корпус; 2 — вал ротора; 3 — ленты; 4 — клапан

Непрерывное смешение сыпучих материалов насыпной плотностью не более 1500 кг/м<sup>3</sup>, а также сыпучих материалов, содержащих небольшое количество жидких компонентов, при условии получения готового продукта в виде сыпучей смеси тоже может быть проведено в ленточных смесителях (рис. 7.14). Смеситель состоит из горизонтального корпуса корытообразной формы, заканчивающегося разгрузочной камерой. Внутри корпуса размещены 2 ротора; каждый из них представляет собой вал с закрепленными на нем по винтовой линии лопатками, ленточными спиральными лопастями и скребками. Внутри разгрузочной камеры установлен разрыхлитель массы.

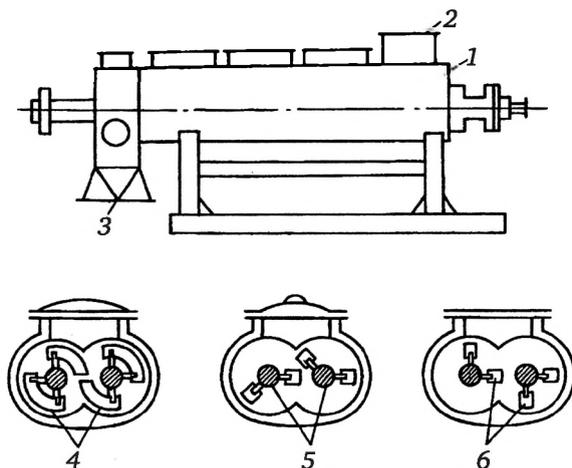
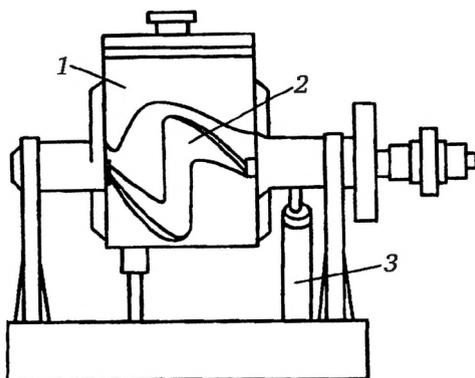


Рис. 7.14. Ленточный смеситель непрерывного действия:  
1 — корпус смесителя; 2 — люк для загрузки; 3 — устройство для разгрузки;  
4 — ленты; 5 — валы; 6 — гребки

Для смешения пастообразных материалов широко используют *смесители периодического действия с Z-образными лопастями* или с разгрузочным шнеком. Первые предназначены для приготовления липких пастообразных смесей и имеют смесительную камеру корытообразной формы с рубашкой для нагрева и охлаждения смеси (рис. 7.15). Внутри смесительной камеры размещены 2 ротора с Z-образными лопастями, которые имеют различную частоту и направление вращения. Смесительная камера для разгрузки может опрокидываться под определенным углом относительно оси одного из ротора с помощью червячного, винтового или гидравлического механизма.



**Рис. 7.15. Общий вид смесителя периодического действия для пастообразных материалов:**

- 1 — смесительная камера; 2 — ротор с Z-образными лопастями;  
3 — механизм для опрокидывания камеры

*Смесители с разгрузочным шнеком* предназначены для приготовления нелипких пастообразных смесей с динамической вязкостью не более  $200 \cdot 10^5$  Па · с. Конструктивно они отличаются от описанных выше смесителей тем, что шнек установлен в углублении, расположенном в нижней части смесительной камеры, вдоль ее продольной оси.

От выбора технологического оборудования для стадий выпускных форм красителей, с одной стороны, зависят стоимость красителя, экономическая эффективность производства, условия труда, а с другой — успех применения красителя потребителем.

## Глава 8

# УДАЛЕНИЕ, УЛАВЛИВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

До определенного времени при разработке новых химических производств основное внимание уделяли собственно технологической схеме. Вопросы переработки отходов (появление которых пока неизбежно для многих химико-технологических процессов), их обезвреживания или уничтожения, как правило, отодвигались на второй план. В результате либо технологические процессы осуществлялись с высоким материальным индексом (что в ряде случаев сказывалось на экологической обстановке в районе крупных химических предприятий), либо реализации новых процессов препятствовало большое количество получаемых отходов.

Сброс в окружающую среду неочищенных отходов и неудовлетворительное использование природных ресурсов наносят обществу убытки, которые прямо не отражаются на стоимости отдельных продуктов.

Сегодня переработку отходов химических производств следует рассматривать как логическое продолжение основной технологической схемы. Необходимо обеспечить переработку всех образующихся отходов с целью возвращения их в производственный цикл, либо превращения в товарные продукты, либо уничтожения их или доведения до кондиций, при которых сброс их в окружающую среду не будет угрожать окружающей среде.

На выбор метода переработки отходов влияет множество факторов, среди которых основными являются условия образования, агрегатное состояние, химические свойства, токсичность, огне- и взрывоопасность, количество отхода, подлежащего переработке.

В зависимости от места переработки отходы можно разделить на следующие 3 основные группы.

1. Отходы, которые целесообразно перерабатывать непосредственно в цехе, где их получают. К ним относятся отходы, из которых могут быть извлечены исходное сырье или промежуточные продукты, предназначенные для возвращения в производственный цикл; отходы, которые трудно транспортировать для переработки

в другие места (например, газовые отходы); отходы, являющиеся уникальными на данной производственной площадке; отходы, из которых могут быть извлечены дополнительные количества готовых целевых продуктов.

2. Отходы, которые целесообразно перерабатывать на централизованных станциях общезаводского назначения (например, сжигание горючих отходов на общезаводских агрегатах), что позволяет создавать установки большой единичной мощности с высокими технико-экономическими показателями.

3. Отходы, которые следует направлять на специализированные заводы для их переработки в смеси с исходным сырьем для этих предприятий. Например, хлорид натрия можно в ряде случаев направлять на электролиз, отходы металлов (оксиды) — для переработки в металлы или их соли.

Как следует из схемы, представленной на рис. 8.1, в результате переработки отходов могут быть получены различные продукты и виды энергии.



Рис. 8.1. Принципиальная схема переработки и использования отходов

По агрегатному состоянию отходы производств органического синтеза делятся на газообразные (отходящие газы), жидкие (сточные воды) и твердые.

## 8.1. Улавливание и обезвреживание отходящих газов

Для уменьшения концентрации вредных примесей в отходящих газах применяют рассеивание газов на большой высоте через дымовые трубы, подачу газов в абсорберы и скрубберы, адсорбцию, сжигание примесей на катализаторах. Последний процесс освоен, например, для сжигания анилина в отходящих газах, для сжигания

органических примесей в отходящих газах производства фталевого ангидрида, малеинового ангидрида.

Наибольшее распространение в производствах органического синтеза получили абсорбционные установки, которые используют для улавливания аммиака, диоксида серы, триоксида серы, оксидов азота, малеинового ангидрида, хлористого водорода, паров фенола и др.

При установке абсорберов для санитарной очистки газов необходимо знать допустимую концентрацию вредных примесей в отходящих газах. Содержание вредных примесей в рабочей зоне производственных помещений и предельно допустимые концентрации (ПДК) их в атмосферном воздухе населенных мест нормируются. Концентрация примесей в газах, удаляемых через вентиляционную трубу, рассчитывают по формуле

$$C_{\max} = 235G_{\Pi} / (u_0 H^2)$$

где  $C_{\max}$  — максимальная концентрация вредных примесей в воздухе у поверхности земли, мг/м<sup>3</sup>;  $G_{\Pi}$  — количество удаляемых примесей, мг/с;  $u_0$  — скорость ветра, м/с;  $H$  — высота вентиляционной трубы, м.

В ряде производств для обеспечения очистки отходящих газов до установленных норм в одной технологической схеме последовательно используют абсорбцию, адсорбцию и сжигание вредных примесей.

В производстве меркаптобензотиазола (каптакса) отходящие газы содержат смесь сероводорода и сероуглерода, которая поглощается в установке (рис. 8.2), включающей 3 ступени. На первой ступени смесь поступает в последовательно соединенные барботажные абсорберы 1 и 2, где сероводород взаимодействует с раствором гидроксида натрия с образованием сульфида и гидросульфида натрия. В абсорберы подается газовая смесь азота [80 % (об.)] и углекислого газа [18 % (об.)], необходимая для отдувки сероуглерода и транспортировки газа в системе и создания безопасных условий работы, поскольку сероуглерод образует взрывоопасные смеси с воздухом.

Второй ступенью установки являются последовательно соединенные кожухотрубные теплообменники 3 и 4, необходимые для конденсации сероуглерода. Сконденсировавшийся сероуглерод поступает в сборник 5 под слой воды, а газ, содержащий его пары, через гидрозатвор 6 — на третью ступень, в адсорберы 7 и 8, заполненные активированным углем. Выходящие из них газы направляются на сжигание. Адсорберы работают попеременно в режиме адсорбции и десорбции, которая осуществляется подачей острого водяного пара. Пары воды и сероуглерода поступают в холодильники, конденсат попадает в сборник 5.

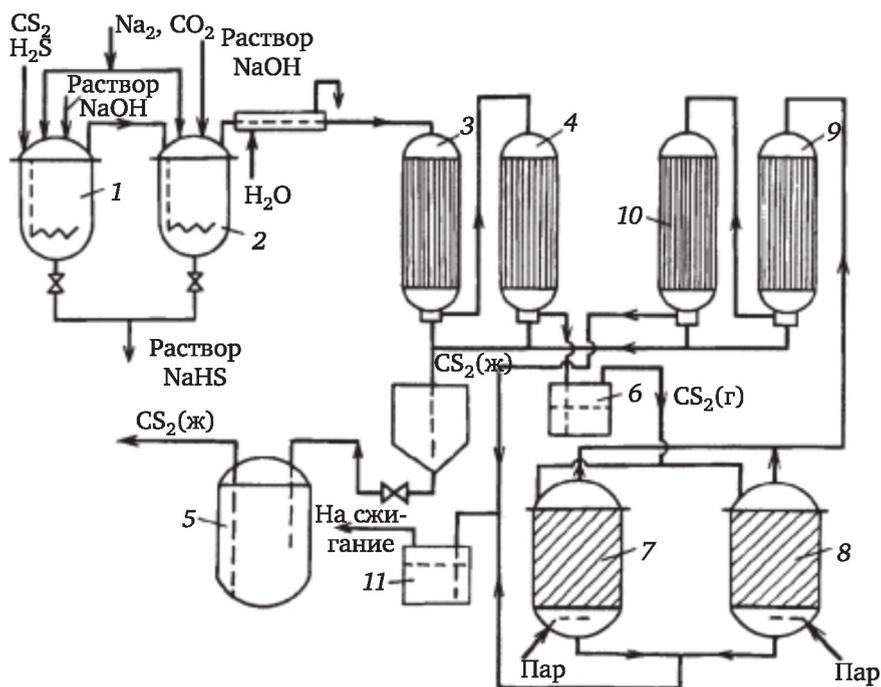
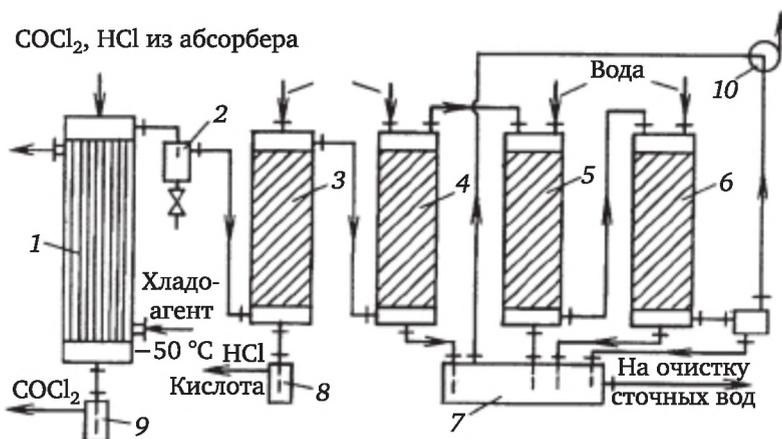


Рис. 8.2. Технологическая схема обезвреживания отходящих газов производства каптакса:

1, 2 — барботажные абсорберы; 3, 4, 9, 10 — кожухотрубные теплообменники; 5 — сборник сероуглерода; 6, 11 — гидрозатворы; 7, 8 — адсорберы

В некоторых производствах органического синтеза на абсорбцию (рис. 8.3) поступает газ, содержащий смесь фосгена и хлористого водорода. При этом необходимо обеспечить утилизацию обоих компонентов. Газовая смесь и абсорбент (*o*-дихлорбензол), в котором хорошо растворяется фосген, подаются в абсорбер, представляющий собой трубный охлаждаемый аппарат (трубки заполнены насадкой). Коэффициент полезного действия абсорбера равен 95 %. Часть *o*-дихлорбензола с растворенным фосгеном возвращается в производственный цикл или подается на десорбцию и последующую конденсацию фосгена. Из абсорбера смесь газов поступает в холодильник 1, где при охлаждении до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  конденсируется фосген. После отделения фосгена газы направляются через каплеуловитель 2 на абсорбцию хлористого водорода водой в колонну Гаспаряна 3, работающую в адиабатическом режиме. На выходе из колонны получают хлороводородную кислоту. Последняя ступень схемы — 3 насадочные колонны 4—6 (скрубберы) — необходимы для санитарной очистки газов перед выбросом в атмосферу.

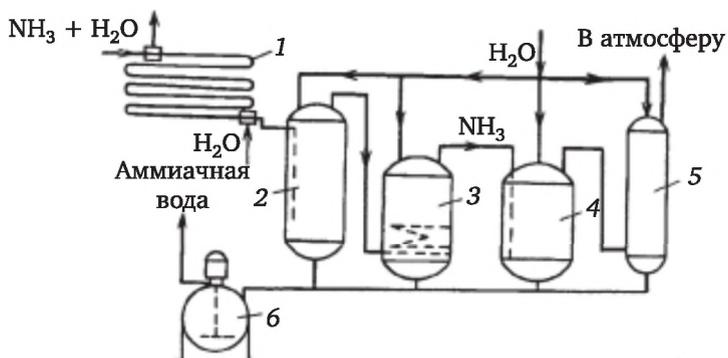


**Рис. 8.3. Технологическая схема улавливания фосгена и хлороводорода:**

- 1 — холодильник-конденсатор; 2 — каплеуловитель; 3 — колонна Гаспаряна;
- 4—6 — скрубберы; 7 — сборник разбавленной хлороводородной кислоты;
- 8 — гидрозатвор для технической хлороводородной кислоты;
- 9 — гидрозатвор для фосгена; 10 — вентилятор

Аммиак выделяется при сбросе избыточного давления из автоклавов в процессах аминирования, а также при гидролизе ароматических амминосоединений действием гидросульфитов, в результате обработки аммонийных солей сульфокислот растворами щелочей при нагревании. Аммиак, содержащийся в фильтрах, сточных водах в виде аммонийных солей, может быть отогнан кипячением щелочного раствора.

Для улавливания аммиака обычно используют каскад барботажных абсорберов (рис. 8.4). Абсорбцию проводят водой при охлаждении, поскольку растворение аммиака — экзотермический процесс.



**Рис. 8.4. Технологическая схема улавливания аммиака:**

- 1 — теплообменник типа «труба в трубе»; 2 — сепаратор;
- 3 — абсорбер; 4 — барботажный абсорбер; 5 — оросительный абсорбер;
- 6 — сборник аммиачной воды

Аммиак и пары воды охлаждаются в теплообменнике 1. Образовавшийся конденсат стекает в сепаратор 2, в котором аммиак барботирует через раствор аммиачной воды. Теплообменник и сепаратор работают под небольшим давлением и охлаждаются водой. Из сепаратора аммиак проходит через редуктор, где его давление снижается до атмосферного, и подается в абсорбер 5, охлаждаемый рассолом. Перед выбросом в атмосферу для санитарной очистки газы проходят барботажный 4 и оросительный 5 абсорберы. В схеме предусмотрена возможность перетока аммиачной воды из одного абсорбера в другой для повышения ее концентрации, что позволяет получить 25—28 %-ную аммиачную воду, поступающую в сборник 6.

Триоксид серы выделяется из мерников, из емкостей для хранения, из реакторов в ходе процессов сульфирования ароматических соединений олеумом. Для его улавливания (рис. 8.5) используют хорошую растворимость в серной кислоте концентрацией 90—93 %, через которую в горизонтальных абсорберах 1 барботажного типа барботирует газ, содержащий  $\text{SO}_3$ . В итоге получают 98—100 %-ную серную кислоту, которую используют в производстве.

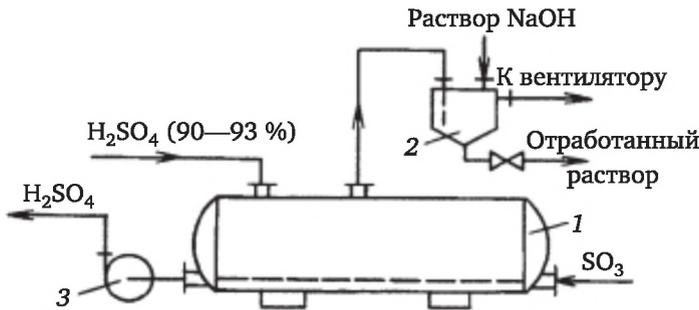


Рис. 8.5. Технологический узел улавливания триоксида серы:

1 — горизонтальный барботажный абсорбер;

2 — каплеуловитель; 3 — насос

Диоксид серы образуется и выделяется на стадиях, на которых происходит подкисление реакционных масс, содержащих сульфиты натрия и аммония, бисульфиты натрия и аммония. В сульфурационном процессе производства крезолов и 2-нафтола диоксид серы подается в барботажные абсорберы с мешалками, в которых он взаимодействует со слабощелочным раствором крезольта или нафтолята натрия. В процессе хемосорбции выделяется гидроксиарен и образуется сульфит натрия.

В производствах, в основе которых лежат взаимные превращения ароматических amino- и гидроксисоединений в присутствии солей сернистой кислоты, диоксид серы со стадий выделения основных продуктов подается в абсорберы колонного типа, футерованные из-

нутри кислотоупорной плиткой, где взаимодействует с раствором аммиака или гидроксида натрия, подаваемого сверху противотоком газу. Обычно принимают двухступенчатую абсорбцию.

При нитровании органических соединений часть азотной кислоты, используемой для нитрования органических соединений, превращается в оксиды азота, которые выделяются также в процессе денитрации отработанной кислоты, получаемой после отделения нерастворимых в серной кислоте нитросоединений. Оксиды азота абсорбируют водой с получением азотной кислоты, отработанной серной кислотой (если существует возможность использовать полученный раствор для приготовления нитрующей смеси), поглощают раствором гидроксида натрия с образованием смеси нитрита и нитрата натрия или раствором карбамида в серной кислоте с образованием азота, диоксида углерода и воды. Два последних способа используют также для поглощения оксидов азота, выделяющихся при диазотировании ароматических аминов.

Высокая концентрация оксидов азота в отходящих газах после нитрования и денитрации в производствах многотоннажных нитросоединений непрерывным способом позволяет использовать для их улавливания тарельчатую колонну барботажного типа (рис. 8.6).

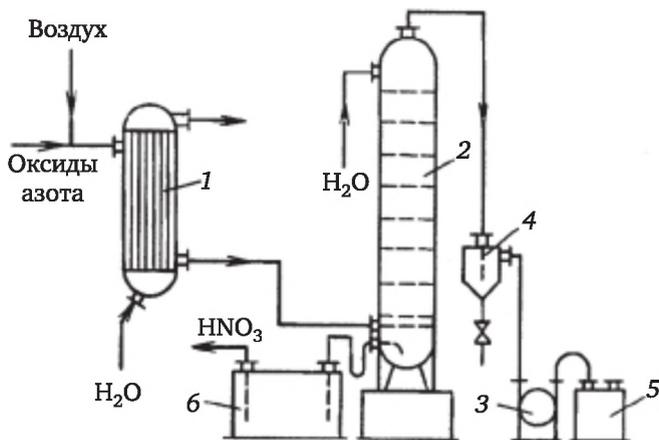


Рис. 8.6. Технологическая схема улавливания оксидов азота:

- 1 — теплообменник; 2 — барботажная колонна; 3 — вакуум-насос;  
4 — каплеуловитель; 5 — ловушка насоса; 6 — сборник азотной кислоты

Отходящие газы содержат оксид и диоксид азота. Перед абсорбцией их подают в трубчатый теплообменник 1, охлаждаемый водой, в который добавляют воздух, окисляющий NO в NO<sub>2</sub>. Абсорбция осуществляется в барботажной колонне 2, в которой установлено 18 тарелок. На 12 нижних тарелках жидкость охлаждается при помощи змеевиков. Движение газов осуществляется вакуум-насосом 3 типа РМК.

Для интенсификации процесса вместо воздуха используют кислород. Однако полное поглощение оксидов азота из отходящих газов не достигается даже при многоступенчатой очистке. Например, коэффициент полезного действия системы улавливания, состоящей из двух насадочных колонн с орошением раствором гидроксида натрия, составляет около 95 %.

Совместное решение вопросов химической технологии и использования энергоресурсов позволило создать рационально работающие узлы абсорбции оксидов азота и их каталитического восстановления.

В технологическом агрегате (рис. 8.7), обеспечивающем практически полное удаление оксидов азота, реализованы абсорбция их водой и восстановление метаном или водородом до азота при 500—600 °С на хромоникелевых катализаторах.

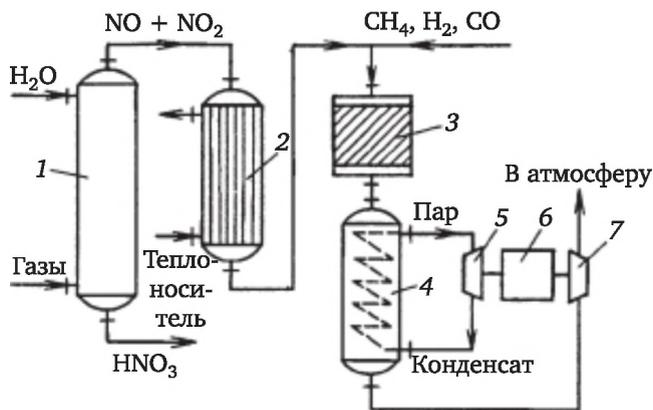


Рис. 8.7. Технологический агрегат очистки газов, содержащих оксиды азота:

- 1 — абсорбер; 2 — теплообменник-подогреватель; 3 — контактный аппарат;
- 4 — котел-утилизатор; 5 — паровая турбина; 6 — компрессор;
- 7 — газовая турбина

Газы, содержащие оксиды азота и выходящие из колонного или барботажного абсорбера 1, направляются в подогреватель 2 и перед входом в контактный аппарат 3, работающий в адиабатическом режиме, смешиваются с восстановителем (метан, водород). Температура газов после восстановления на выходе из контактного аппарата 3 составляет 750—800 °С; их охлаждают в котле-утилизаторе 4 до 500 °С и направляют на газовую турбину 7. Пар, получаемый в котле-утилизаторе 4, поступает в паровую турбину 5. Энергия, полученная в паровой и газовой турбинах, используется для работы компрессора 6, подающего в производство сжатый воздух.

Повышение степени извлечения оксидов азота в абсорбере 1 способствует увеличению размеров и массы аппарата, повышению гидравлического сопротивления колонны и возрастанию энер-

гии, необходимой для транспортировки газов. Содержание оксидов азота в газах, отходящих после абсорбции, изменялось в пределах от 0,3 до 0,05 % (об.). Повышение содержания оксидов азота приводит к потере азотсодержащих продуктов, но восстановление дополнительного количества оксидов в контактных аппаратах 3 способствует получению дополнительной тепловой энергии. Поэтому условия рациональной организации технологического узла (см. рис. 8.7) были найдены в результате анализа критерия оптимизации, которым в данном случае является себестоимость азотной кислоты.

Отходящие газы в производствах органического синтеза содержат в ряде случаев органические вещества, являющиеся продуктами основной или побочных реакций. Это наиболее характерно для контактно-каталитических окислительно-восстановительных процессов, в которых используют избыток газа-реагента. При годовой мощности около 20 тыс. т фталевого ангидрида получают до 100 тыс. м<sup>3</sup>/ч отходящих газов. Эти газы содержат фталевый и малеиновый ангидриды, диоксид и оксид углерода, пары воды, вещества, обладающие лакриматорными свойствами.

В производствах малеинового ангидрида, фталевого ангидрида, антрахинона абсорбционная очистка отходящих газов является наиболее распространенным методом. В качестве абсорбента чаще всего применяют воду: могут быть использованы водные растворы щелочей, органические растворители.

Промывку газов водой проводят в насадочных, полых, пенных скрубберах. Аппаратуру и трубопроводы абсорбционных агрегатов в большинстве случаев изготавливают из кислотостойкой стали 1X18N10T. Можно применять также оборудование, защищенное графитовой или диабазовой плиткой, поливинилхлоридом, полиизобутиленом от коррозии, вызываемой малеиновой и фталевой кислотами.

Степень очистки отходящих газов в производстве фталевого ангидрида зависит от типа применяемых скрубберов. В колоннах с насадкой степень улавливания малеиновой и фталевой кислот составляет 79 %, в пенных скрубберах она достигает 99,5 %. Преимуществом пенных скрубберов являются также стабильность работы в течение длительного времени без очистки и промывки и использование их для очистки газов, содержащих твердые примеси.

В таких аппаратах контакт между газом и жидкостью осуществляется в слое динамически устойчивой пены (газожидкостная эмульсия, взвесь), образующейся при прохождении газа через жидкость со скоростью 1,5—3,5 м/с. Газы поступают в нижнюю часть скруббера, представляющего собой полую колонну, в средней части которой имеется газораспределительная колосниковая решетка, орошаемая циркулирующим раствором. При определенном соотношении скоростей газового потока и плотности орошения над

решеткой образуется газожидкостная взвесь плотностью примерно  $0,3 \text{ г/см}^3$ .

Из колонны скрубберная жидкость сливается в сборник. Фталевая кислота или антрахинон плохо растворяются в воде и составляют твердую фазу суспензии, которую отфильтровывают. Осветленная жидкость поступает на орошение скруббера.

В пенных скрубберах нет необходимости в тщательном отделении орошающей жидкости от твердых частиц, что выгодно отличает их от насадочных и полых скрубберов. Эффективная очистка достигается в слое пены высотой не более 1 м, что значительно сокращает размеры аппарата. Площадь пенного скруббера в 3—4 раза меньше, чем полового, так как скорость газа может быть увеличена с  $0,4—0,6 \text{ м/с}$  в полом аппарате до  $2,5 \text{ м/с}$  и более — в пенном.

## 8.2. Очистка сточных вод

Промышленность, выпускающая органические красители и промежуточные продукты, характеризуется большим количеством сточных вод разнообразного состава, которые относятся к наиболее загрязненным и токсичным стокам химических предприятий. Сточные воды производств промежуточных продуктов имеют высокую концентрацию неорганических солей — это в основном хлориды, сульфаты щелочных металлов. Часто сточные воды содержат соли железа, алюминия, цинка, меди и некоторых других металлов. В сточных водах из органических загрязнений присутствуют главным образом замещенные ароматических соединений различных классов и органические красители.

Очистку сточных вод осуществляют в цеховых (локальных) и общих (заводских) очистных сооружениях. Локальные очистные сооружения служат для очистки сточных вод непосредственно после основного химико-технологического процесса, их целесообразно создавать для очистки стоков малотоннажных производств. На цеховых очистных сооружениях очищают также сточные воды, которые не могут быть сразу направлены на общезаводские очистные сооружения или в системы повторного водоснабжения.

Для очистки сточных вод производств тонкого органического синтеза применяют механические, физико-химические, химические, биохимические и термические методы, которые могут быть разделены на регенеративные, связанные с извлечением примесей из сточных вод, и деструктивные, приводящие к разрушению примесей.

### 8.2.1. Механическая очистка стоков

Практически все сточные воды химических производств в большей или меньшей степени загрязнены взвешенными веществами.

При механической очистке происходит выделение из стоков нерастворимых грубодисперсных примесей. Грубодисперсные взвеси состоят из частиц песка, породы, включают кристаллы гипса или хлопья гидроксидов металлов, образующихся при нейтрализации кислых сточных вод.

В сточных водах многих производств органического синтеза взвешенные вещества состоят из осмолившихся, полимеризованных или поликонденсированных органических веществ, образующихся и непосредственно в сточных водах при их смешении.

Для удаления взвешенных частиц из сточных вод применяют отстаивание в поле сил тяжести и в поле центробежных сил, флотацию, фильтрацию через слой взвешенного осадка и зернистого материала. Центрифугирование и фильтрацию через ткани применяют в основном для обезвоживания осадков сточных вод. Фильтрацию через слой зернистого материала используют для окончательной тонкой очистки сточных вод, предварительно очищенных другими способами.

Методы осветления сточных вод зависят от дисперсности взвешенных частиц и от ее стабильности в процессе отстаивания или хранения.

Отстаиванием, флотацией, фильтрацией могут быть удалены из сточных вод взвешенные частицы размером не менее 5 мкм. Для удаления более мелких частиц и интенсификации удаления частиц диаметром более 5 мкм; применяют коагулирование загрязнений с помощью реагентов — коагулянтов и флокулянтов.

Неорганические коагулянты (сульфат алюминия, железный купорос, хлорное железо, сульфат и хлорид магния) гидролизуются в воде с образованием хлопьев гидроксидов, которые сорбируют тонкодисперсные загрязнения, включая коллоидные.

Флокулянты (полиакриламид, поливиниловый спирт, активная кремниевая кислота, полиакрилат натрия, полиэтиленимин, сополимеры винилпиридина и др.) способствуют образованию более крупных и прочных хлопьев или интенсифицируют процесс самокоагуляции частиц, загрязняющих сточные воды.

Введение в сточную воду коагулянтов требует последующего доведения показателя pH до величины, обеспечивающей полноту гидролиза применяемой соли и выпадения соответствующего гидроксида металла. Хлопья гидроксидов алюминия и железа обладают развитой поверхностью и в силу этого — высокой способностью к адгезии частиц. В результате их осаждение сопровождается непрерывным увеличением размера агрегатов и соответствующим возрастанием скорости осаждения. При этом к хлопьям прилипают или механически захватываются сетчатой массой осаждающегося слоя и высокодисперсные частицы взвеси. Высокодисперсные взвеси с радиусом частиц 0,003—0,004 мм имеют скорость оседания

0,05—0,10 мм/с; при использовании коагулянтов скорость осаждения таких взвесей достигает 0,35—0,70 мм/с. Применение флокулянтов в дозе 1—5 мг/л одновременно с коагулянтами повышает скорость осаждения взвеси на 20—30 %.

Для выделения из сточных вод легких органических взвесей или высокодисперсных минеральных примесей применяют отстойники и осветлители.

При содержании в сточных водах не более 4 г/л взвешенных веществ хлопьевидной структуры, способных к агрегации, выгоднее применять осветлители со взвешенным слоем осадка. В осветлителях вода проходит снизу вверх через слой ранее выпавшего шлама с такой скоростью, чтобы объем шлама увеличился в несколько раз, но взвешенные частицы не уносились из зоны концентрирования взвеси. При движении сточной воды через такой взвешенный слой за счет многократных столкновений частиц взвеси с массой хлопьев ранее выпавшего шлама степень задерживания мелких суспендированных частиц увеличивается по сравнению с достигаемой в отстойниках.

Улучшение качества осветленной воды и увеличение производительности сооружения по сравнению с отстойниками равной площади делают применение осветлителей целесообразным.

Удаление тонких взвесей из сточных вод отстаиванием требует относительно большого времени пребывания воды в отстойниках. Центрифугирование таких взвесей эффективно лишь при достаточно высокой их агрегативной прочности, т. е. при условии, что взвешенные частицы не являются агрегатами коллоидных частиц, которые легко разрушаются в турбулентном потоке. Кроме того, центрифуги эффективно осветляют жидкость с относительно высоким содержанием взвеси и при небольших расходах сточных вод.

В связи с этим уделяется большое внимание использованию флотации для осветления сточных вод, загрязненных легкими и высокодисперсными взвесями. Эффект флотации заключается в том, что к диспергированным в тонкой суспензии пузырькам газа прилипают частицы твердого материала, всплывают вместе с пузырьками на поверхность жидкости и накапливаются на поверхности жидкости в виде пены.

На флотацию частиц существенно влияет поверхностное натяжение воды. Эффективная флотация обеспечивается при поверхностном натяжении воды не более 60—65 мН/м; в противном случае вводят биологически легко разрушающиеся ПАВ. Для эффективной флотации необходимы возможно более тонкое диспергирование воздуха и равномерное распределение его пузырьков во всем объеме сточной воды.

Флотация является комплексным методом удаления из сточных вод взвесей, эмульсий и растворенных поверхностно-активных ве-

ществ (ПАВ) различного строения. Флотационная очистка воды вызывает также окисление ряда токсичных веществ или их отдувку. Общий санитарно-гигиенический эффект очистки воды во флотаторах значительно выше эффекта отстаивания воды даже с применением коагулянтов.

При флотации используют механическое диспергирование воздуха турбиной насосного типа, продувку воздуха через мелкопористые материалы, пневматическое диспергирование при впуске воздуха во флотационную камеру через специальные сопла, насыщение воды мелкими пузырьками воздуха при резком изменении давления.

Один из распространенных типов флотаторов основан на принципе диспергирования воздуха турбиной насосного типа (импеллером). В таком флотаторе (рис. 8.8) сточная вода непрерывно подается в приемный карман 1, расположенный в нижней части аппарата, а из него — к импеллеру 3, который засасывает воздух по специальной трубке 2. Над импеллером установлен статор 4 в виде диска с отверстиями для внутренней циркуляции воды. Импеллер перемешивает воду и воздух и выбрасывает их из статора. Вокруг статора имеются решетки 5, способствующие более тонкому диспергированию воздуха в воде. Пена, содержащая загрязнения, удаляется в верхней части аппарата лопастным пеноснимателем. Из первой камеры флотатора вода поступает во вторую камеру аналогичной конструкции, что обеспечивает дополнительную очистку воды.

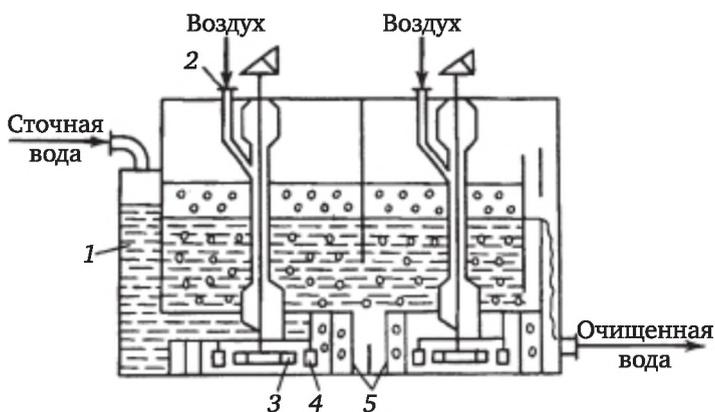


Рис. 8.8. Схема двухкамерной прямоточной флотационной установки:

- 1 — приемный карман; 2 — трубка для подвода воздуха;
- 3 — импеллер; 4 — статор; 5 — решетки

Скорость вращения импеллера, обеспечивающая необходимую степень диспергирования воздуха, равна 12—15 м/с. Продолжительность флотации составляет 20—30 мин., а удельный расход воздуха — 40—50 м<sup>3</sup>/ч на 1 м<sup>2</sup> поверхности флотационной камеры.

Диаметр пропеллера-импеллера принимают не более 750 мм, высота флотационной камеры— 1,5—3,0 м. Производительность флотатора (в м<sup>3</sup> сточной воды/ч) рассчитывают по формуле

$$W = 1440d_{\text{и}}^2H_{\text{ф}} / \tau_{\text{ф}}$$

где  $d_{\text{и}}$  — диаметр импеллера, м;  $H_{\text{ф}}$  — высота флотационной камеры, м;  $\tau_{\text{ф}}$  — продолжительность флотации, мин.

### 8.2.2. Очистка сточных вод регенерационными методами

К регенерационным методам очистки сточных вод относятся экстракция, перегонка и ректификация, адсорбция, ионный обмен, мембранные методы, термическое обезвреживание.

**Экстракция.** При относительно высоком содержании в сточных водах растворенных органических веществ, особенно продуктов, представляющих техническую ценность, эффективным методом очистки сточных вод во многих случаях является экстракция органическими растворителями.

Технология экстракционной очистки сточных вод включает 3 основных процесса: смешение сточной воды с органическим растворителем в условиях максимального развития поверхности соприкосновения этих жидкостей; возможно более полное и быстрое разделение жидкостей после экстракции; удаление растворителя из водной и органической фаз и его регенерацию.

Для успешного протекания процесса экстрагент должен обладать следующими свойствами: 1) иметь хорошую экстрагирующую способность по отношению к извлекаемому веществу и обладать селективностью — способностью экстрагировать из сложной водной системы одно вещество или определенную группу веществ; 2) отличаться малой растворимостью в воде и плотностью от плотности воды, что обеспечивает быстрое и полное разделение фаз; 3) иметь температуру кипения, значительно отличающуюся от температуры кипения экстрагируемого вещества, что обеспечивает легкость их разделения; 4) не взаимодействовать с веществом, водой, материалом аппаратуры; 5) иметь небольшую теплоту испарения и теплоемкость; 6) иметь возможно меньшие огне-, взрывоопасность и токсичность.

В промышленности для экстракции органических соединений из сточных вод применяют бутилацетат, диизопропиловый эфир, бензол, хинолин, хлорбензол, нитробензол. В табл. 8.1 приведены результаты экстракции органических соединений (замещенных бензола) из воды бутилацетатом.

**Перегонка и ректификация.** Это один из наиболее распространенных методов выделения из сточных вод растворенных органических жидкостей. В тех случаях, когда органические вещества в смеси с водой образуют азеотропную смесь, это свойство может быть

использовано для отгонки таких веществ из сточных вод. Целесообразность применения указанного способа очистки сточных вод определяется температурой кипения азеотропа и его составом. Для отгонки представляют интерес те азеотропные смеси, у которых соотношения количеств органического компонента и воды значительно превышают такие же соотношения в сточных водах.

Таблица 8.1

**Экстрагирование замещенных бензола бутилацетатом (температура 20 °С, соотношение объемов бутилацетат :водный раствор равно 1:10)**

Извлекаемое вещество	Концентрация в воде до экстракции, г/л	Концентрация после экстракции, г/л	
		в воде	в бутилацетате
Фенол	6,75	1,11	56,4
Бензойная кислота	4,00	1,00	30,0
Анилин	27,00	7,25	197,0
Салициловая кислота	4,69	0,34	43,6
<i>p</i> -Нитрофенол	4,69	0,21	44,8
<i>o</i> -Аминофенол	4,93	3,90	10,3
4-Нитро-2-аминофенол	4,47	0,86	36,1
<i>o</i> -Толуидин	15,36	3,77	116,0
<i>p</i> -Нитроанилин	0,57	0,14	4,3

Принципиальная схема азеотропной очистки промышленных сточных вод представлена на рис. 8.9. Сточные воды поступают в емкость 1, куда из отстойника-сепаратора 2 подается также насыщенный водный раствор отгоняемого органического вещества. Далее сточные воды насосом 8 через теплообменник-конденсатор 4 и теплообменник 5 направляются в колонну 6 с насадкой, в нижнюю часть которой подается острый пар. Нагретая примерно до 100 °С очищенная вода из нижней части колонны 6 насосом 7 перекачивается в теплообменник 5, после чего сбрасывается в канализацию или направляется на дальнейшую очистку. Смесь паров воды и отгоняемого вещества из верхней части колонны 6 поступает последовательно в теплообменники-конденсаторы 4 и 3. Конденсат из теплообменника 3 направляется в отстойник-сепаратор 2, где органическое вещество отделяется от воды. В теплообменниках 4 и 5 сточная вода перед поступлением в колонну 6 нагревается очищенной водой и смесью паров, выводимых из колонны.

В табл. 8.2 приведены характеристики некоторых органических веществ, образующих с водой азеотропные смеси, для удаления которых из сточной воды может быть рекомендована азеотропная отгонка.

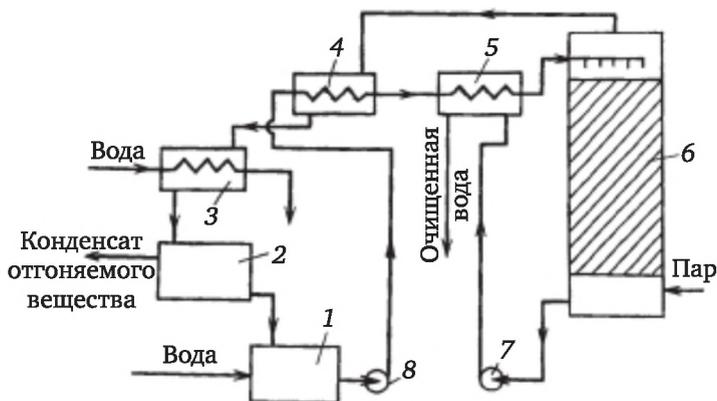


Рис. 8.9. Схема установки для азеотропной отгонки летучих органических веществ из сточных вод:

1 — емкость для сточной воды; 2 — отстойник-сепаратор;  
3—5 — теплообменники; 6 — колонна; 7, 8 — насосы

Таблица 8.2

Свойства некоторых органических веществ и их азеотропных смесей с водой

Вещество	Растворимость в воде, % (°C)	Температура кипения, °C	Азеотропная смесь	
			температура кипения, °C	содержание органического вещества, %
Бензол	0,206 (40)	80,1	69,2	91,2
Толуол	0,05—0,06 (25)	110,6	84,1	80,4
Этилбензол	—	136,2	84,1	80,4
Анизол	—	153,5	95,5	96,4
Этилацетат	7,8 (15)	77,1	70,4	91,8
Бутилацетат	0,7 (15)	125,0	90,2	73,3
Тетрахлорид углерода	0,08 (20)	76,6	66,0	95,9
Хлороформ	0,82 (20)	61,7	56,1	97,5
Хлорбензол	0,18 (25)	131,7	90,2	75,0
Фенол	8,3 (20)	181,8	99,6	9,2
Триэтиламин	0,9 (75)	89,4	75,0	90,0

**Адсорбция.** Если в сточных водах содержание органических веществ, препятствующих биологической очистке, невелико, то в ряде случаев надежно и экономически целесообразно удалять их путем адсорбции. Эффективность адсорбции веществ из водных растворов

зависит от химической природы адсорбента, величины и доступности его поверхности, химического строения молекул извлекаемых веществ и их состояния в водных растворах в присутствии сильных минеральных электролитов.

Для адсорбции органических веществ из водных растворов рекомендуется применять прежде всего углеродистые пористые материалы (активированные угли) или органические синтетические сорбенты. Синтетические ПАВ, прямые и кислотные красители, образующие в воде крупные ассоциаты (энергия адсорбции которых превышает энергию связи молекул воды с поверхностью даже наиболее гидрофильных материалов), хорошо поглощаются из водных растворов не только гидрофобными сорбентами типа активированных углей, но и крупнопористыми гидрофильными материалами, особенно гидроксидами алюминия и железа.

Один из наиболее простых по аппаратурному оформлению методов адсорбционной очистки сточных вод — фильтрование воды через колонну (снизу вверх), заполненную адсорбентом. Скорость фильтрования зависит от концентрации веществ, растворенных в сточных водах, и колеблется в интервале 2—6 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · ч). Адсорбент имеет размер зерен (частиц) от 2 до 5 мм, а сточная вода не должна содержать взвесей.

Колонны с неподвижным слоем активированного угля обычно применяют при регенеративной очистке цеховых сточных вод с целью утилизации выделенных относительно чистых ценных продуктов. Удобно использовать три адсорбционные колонны, соединенные так, что две из них в любом сочетании могут работать последовательно, а третья отключается на регенерацию (рис. 8.10). Вывод первой по ходу жидкости колонны 2 на регенерацию осуществляется в момент проскока загрязнения через вторую колонну 3 блока. С этого момента сточная вода начинает поступать непосредственно в колонну 3, а из нее — в подключенную последовательно колонну 4 с регенерированным адсорбентом.

При относительно высоком содержании в сточной воде высокодисперсных взвесей, заиливающих адсорбент, а также в тех случаях, когда адсорбент рационально применять в виде мелких зерен (размером 0,5—1,0 мм), целесообразно проводить адсорбцию из потока жидкости псевдооживленным слоем адсорбента.

Адсорбционная очистка сточных вод может быть регенеративной и деструктивной, при которой извлеченные из сточных вод загрязнения уничтожаются как не представляющие технической ценности. В зависимости от этого применяют различные методы регенерации активированных углей.

Поглощенные вещества могут быть извлечены из активированного угля экстракцией органическим растворителем, отгонкой адсорбированного вещества с водяным паром, испарением адсорби-

рованного вещества током инертного газообразного теплоносителя. Простым методом десорбции поглощенных углем органических слабых электролитов является переход их молекул в диссоциированную форму. Для органических оснований показатель рН должен быть снижен до величины не менее  $pK_H - 3$ , а для органических кислот и фенолов — повышен до величины, равной или большей  $pK_H + 3$ . Ионы органических соединений при этом переходят в раствор, заключенный в порах угля, и могут быть вымыты оттуда горячей водой, водными растворами кислот (при десорбции оснований) или растворами щелочей (при десорбции кислот).

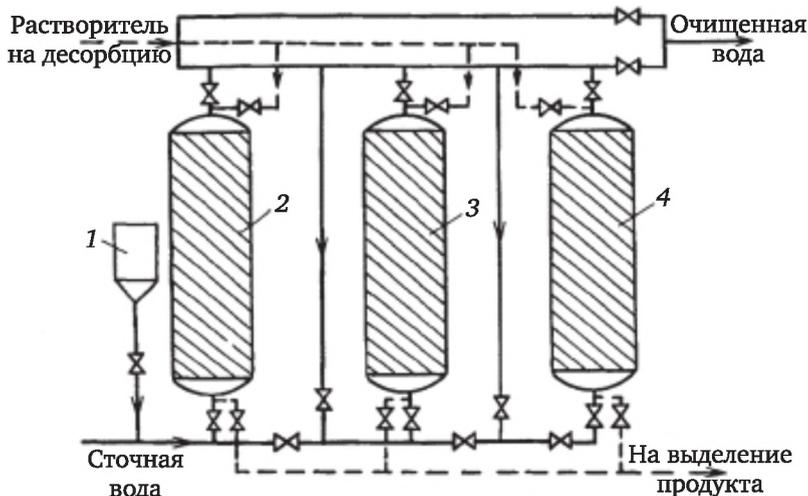


Рис. 8.10. Схема блока адсорбционных колонн:

1 — емкость с реагентом для регулирования рН сточной воды перед подачей в колонны; 2—4 — колонны с активированным углем

Экономическая целесообразность регенерации активированного угля водяным паром определяется соотношением стоимости извлеченных продуктов и затраченного пара. Для отгонки из угля легколетучих веществ удельный расход динамического пара (пара, необходимого для транспортирования вещества из колонны) составляет 2,5—3 кг/кг. При отгонке высококипящих веществ расход пара возрастает в 5—10 раз. В табл. 8.3 приведены данные о расходе пара на отгонку 1 кг вещества из активированного угля марки «КАД йодный» при регенерации его после очистки сточных вод. Температура пара должна быть близка к температуре кипения адсорбата.

При деструктивной адсорбционной очистке сточных вод химических предприятий адсорбентами извлекается сложная смесь веществ, среди которых значительную долю составляют продукты побочных реакций, не представляющие практической ценности. Регенерация адсорбента в таких случаях сопровождается уничто-

жением веществ в процессе их десорбции. Достаточно надежно это достигается при термической регенерации адсорбентов. Такая регенерация проводится смесью продуктов горения природного газа с водяным паром при температуре 700—800 °С и отсутствии воздуха. Наиболее высокая эффективность регенерации достигается при проведении процесса в псевдоожиженном слое. При регенерации активированного угля часть летучих веществ отгоняется из угля паром, и если при температуре 600—700 °С они не разлагаются, то уносятся с отходящими газами и должны быть дополнительно разрушены в паровой фазе (например, окислением кислородом воздуха над катализатором).

Таблица 8.3

**Данные о регенерации активированного угля водяным паром после очистки промышленных сточных вод**

Вещество	Темп. кип., °С	Температура водяного пара, °С	Расход пара, кг/кг вещества	Вещество	Темп. кип., °С	Температура водяного пара, °С	Расход пара, кг/кг вещества
Хлороформ	61	105—110	10	<i>n</i> -Нитрохлорбензол	242	220—240	40—50
Бензол	80	105—110	10	<i>o</i> -Нитрохлорбензол	245	220—240	40—50
Нитробензол	210	200—210	10—12	<i>n</i> -Нитротолуол	237	200—240	100—150
Трихлорфенол	244	240—250	40—50	<i>o</i> -Нитротолуол	222	200—240	100—150

**Ионный обмен.** Сточные воды некоторых химических производств загрязнены солями цветных и тяжелых металлов. Токсичность ионов этих металлов по отношению к водным организмам, особенно водному планктону, чрезмерно высока. Некоторые из них не менее токсичны для человека и теплокровных животных. Кроме того, соли цветных металлов имеют значительную ценность, и потери их со сточными водами существенно влияют на стоимость продукции.

При использовании ионообменных процессов можно достичь не только наибольшей полноты очистки сточных вод, но и вернуть выделенные металлы в виде относительно чистых и концентрированных растворов солей в производство.

Для ионообменной очистки промышленных сточных вод существенное значение имеют синтетические ионообменные смолы.

Они представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку (матрицу) с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами, имеющими кислотный (сульфо-, карбокси-, гидроксигруппы) или основной (первичные, вторичные аминогруппы, четвертичные основания) характер. В первом случае смолы обладают свойством катионообменников, т. е. обменивают ионы водорода функциональных групп на другие катионы, во втором они обменивают гидроксильные ионы оснований или анионы солей на другие анионы.

Катиониты обычно находятся в Н-форме или Na-форме, и при ионном обмене в воду переходят ионы водорода или натрия. Регенерация катионита — обратное замещение его сорбированных ионов катионами водорода или натрия — достигается промывкой обработанного катионита кислотой или раствором хлорида натрия.

Обычно в сточных водах присутствует сложная смесь катионов. Наряду с солями тяжелых металлов содержатся соли натрия, кальция, магния, железа и кислоты. Поэтому большое значение имеют селективность поглощения ионов и предварительная подготовка сточной воды перед ионным обменом.

При обмене на сильнокислотном катионите КУ-2, содержащем сульфогруппы, установлен следующий ряд катионов по энергии их вытеснения из катионита друг другом:  $H^+ < Na^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$ .

При обмене на слабокислотном катионите КБ-4, в состав которого входят карбоксильные и гидроксильные (фенольные) группы, ряд катионов отличается от приведенного выше:  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$ .

Процессы ионообменной очистки сточных вод, включающие чередующиеся стадии сорбции и регенерации ионитов, осуществляют в аппаратах (фильтрах) периодического и непрерывного действия. Последние — это установки с псевдооживленным слоем ионита, которые могут применяться для очистки сточных вод, загрязненных взвешенными веществами.

Полное обессоливание воды возможно при последовательном фильтровании ее через три ступени фильтров: первая ступень — Н-катионирование, при котором из воды можно удалить катионы всех металлов; вода при этом обогащается минеральными кислотами; вторая ступень — ОН-анионирование на слабоосновном анионите, в результате которого из воды удаляются анионы сильных кислот и вода при этом нейтрализуется; третья ступень — ОН-анионирование на сильноосновном анионите для обмена ионов слабых кислот.

Ионообменные процессы могут использоваться и при очистке промышленных сточных вод от органических соединений, проявля-

ющих в водных растворах свойства электролитов. При извлечении органических оснований или их солей (алифатические, ароматические амины, азотсодержащие гетероциклы), образующих однозарядные катионы, важно отсутствие в воде двух- и трехзарядных катионов, которые поглощаются катионитами намного сильнее, чем органические катионы. При поглощении органических кислот присутствие многовалентных анионов также резко снижает используемую емкость анионитов.

Органические основания вытесняются из катионита при регенерации 5%-ным раствором аммиака в смеси, состоящей из 80 % этилового или метилового спирта и 20 % воды. При этом концентрация аминов в отработанных растворах может быть доведена до 100 г/л. Из таких растворов аммиак и спирт отгоняют и используют в следующей операции регенерации, а из водной фазы выделяют извлеченные из ионообменной смолы органические продукты, которые очищают ректификацией.

Ионообменная очистка сточных вод реализована в производстве хлоранилина (рис. 8.11). Сточная вода принимается в сборник 3, куда из мерника 2 дозируется хлороводородная кислота для понижения pH до 4—4,5. Подкисленная вода насосом 4 подается на фильтр 5, где отделяется от взвесей. Фильтрат направляется в бак 18 и со скоростью около  $2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  поступает в блок последовательно включенных колонн 6—8 с общей длиной слоя загруженного в них катионита КУ-2 не менее 3 м. После проскока аминов колонна 6 выводится на регенерацию. Из мерника 9 аммиачно-метанольный раствор насосом 10 подается в колонну регенерации снизу вверх. Подогретая до 35—40 °С вода для промывки колонны поступает через тот же мерник 9.

Из колонны отработанный регенерационный раствор выпускается в приемник 13, откуда насосом 14 подается в ректификационную колонну 16 для отгонки метанола и аммиака. Кубовый остаток из колонны 16 направляется в отстойник — разделитель фаз 15. Водный слой из отстойника 15 направляется в сборник 3, а слой сырых аминов — на разгонку и утилизацию. После регенерации катионита водно-метанольным раствором аммиака катионит для перевода в Н-форму промывают 8—10 %-ным раствором хлороводородной кислоты, поступающей из мерника 1. Кислота, вытекающая из колонны, собирается в емкость 12 и насосом 11 подается в мерник 2 для регулирования pH сточной воды. Очищенная сточная вода имеет слабокислотную реакцию и перед сбросом нейтрализуется известковым раствором в аппарате 17.

**Мембранные методы.** Для очистки сточных вод химических производств могут успешно использоваться мембранные методы — обратный осмос и ультрафильтрация. Преимуществами этих методов являются простота аппаратуры; возможность проведения про-



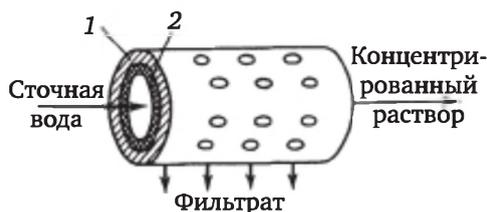


Рис. 8.12. Схема трубчатого аппарата обратного осмоса:  
1 — пористая труба; 2 — мембрана

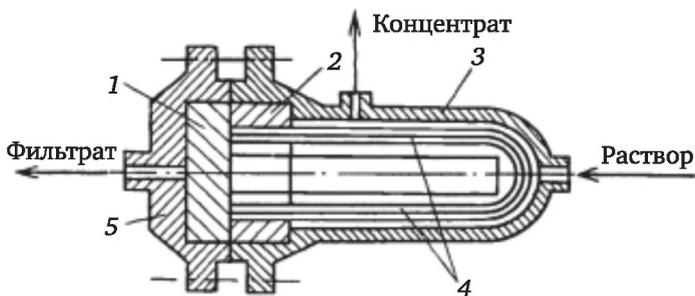


Рис. 8.13. Аппарат с мембранами из полых волокон:  
1 — подложка; 2 — шайба с волокнами; 3 — корпус; 4 — трубка; 5 — крышка

Результаты очистки и концентрирования сточных вод методом обратного осмоса при давлении 4,1 МПа представлены в табл. 8.4.

Таблица 8.4

**Данные очистки сточных вод методом обратного осмоса**

Растворенное вещество	Концентрация, мг/л			Селективность, %
	Исходная вода	Фильтрат	Концентрат	
<b>Катионы</b>				
Железо (2+)	6,5	0,12	24	99,2
Калий	26	3,3	91	93,6
Кальций	360	7,6	1400	99,1
Магний	240	0,5	940	99,9
Марганец (2+)	3,8	0,0	16	100
Натрий	900	110	3400	94,5
<b>Анионы</b>				
Бикарбонат-	340	12	1150	98,4
Нитрат-	0,53	0,26	3,3	86,3
Силикат-	34	7,6	120	90,1

Растворенное вещество	Концентрация, мг/л			Селективность, %
	Исходная вода	Фильтрат	Концентрат	
Сульфат-	630	0,0	2580	100
Хлор	2020	170	7850	96,6
Фосфат-	10	0,18	40	99,3
Фтор	0,7	0,12	1,3	88,0

**Термическое обезвреживание.** Этот метод обезвреживания сточных вод, содержащих минеральные примеси, целесообразно применять для выделения ценных солей, а также использовать его в качестве первой ступени перед термоокислительным высокотемпературным обезвреживанием сточных вод. Различают 2 стадии термического обезвреживания: концентрирование и получение сухого остатка. Для концентрирования применяют выпарные аппараты и аппараты с погружными горелками.

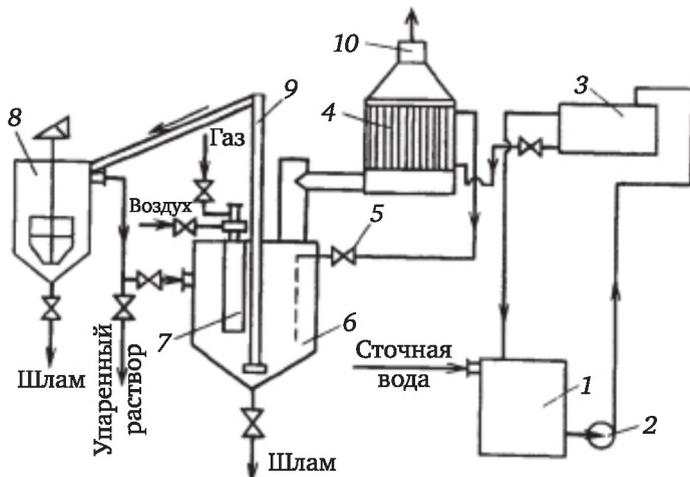
В аппаратах с погружными горелками упариваемая сточная вода нагревается при непосредственном контакте с дымовыми газами, полученными при сжигании газообразного или жидкого топлива в горелках, частично или полностью погруженных в жидкость.

Схема установки погружного горения представлена на рис. 8.14. Сточная вода из сборника 1 центробежным насосом 2 подается в расходный бак 5, из которого через теплообменник 4 и регулятор расхода 5 поступает в выпарной аппарат 6. В теплообменнике 4 сточная вода подогревается за счет тепла парогазовой смеси, выходящей из аппарата 6; в аппарате 6 поддерживается постоянный уровень жидкости.

Природный газ и воздух подводятся в смесительную камеру погружной горелки 7, газообразные продукты горения барботируют через сточную воду. Образовавшийся упаренный раствор, содержащий частицы шлама, с помощью эрлифтного устройства 9 непрерывно удаляется в отстойник 8. Отсюда шлам направляется на переработку или в отвал, а упаренный раствор — на термоокислительное обезвреживание или на утилизацию. Парогазовая смесь из выпарного аппарата 6 отводится через каплеуловитель в теплообменник 4 для подогрева исходной сточной воды, и затем через вытяжную трубу 10 сбрасывается в атмосферу.

Продукты сгорания, имеющие температуру более 1000 °С, нагревают сточную воду до 80—95 °С, дымовые газы насыщаются водяным паром и удаляются из сточной воды с температурой на 1—2 °С выше равновесной температуры испарения. Давление в сепарационном пространстве аппарата составляет не более 980 Па (100 мм вод. ст.). Коэффициент использования теплоты сгорания

топлива достигает 95—96 %. По экспериментальным данным, производительность промышленного выпарного аппарата с погружными горелками объемом 34 м<sup>3</sup> составляет 12 т испаренной воды в час, достигается 30-кратная степень упаривания раствора.



**Рис. 8.14. Схема установки погружного горения:**

- 1 — сборник сточной воды; 2 — насос; 3 — расходный бак;
- 4 — теплообменник; 5 — клапан регулирования расхода;
- 6 — выпарной аппарат; 7 — погружная горелка; 8 — отстойник;
- 9 — эрлифт; 10 — вытяжная труба

Полное выпаривание сточных вод с получением твердого (сухого) продукта проводят в распылительных сушилках, в аппаратах с кипящим слоем материала.

### 8.2.3. Деструктивные методы обезвреживания сточных вод

К основным деструктивным методам обезвреживания сточных вод от растворенных органических примесей относятся термоокислительные, окислительные (озонирование, хлорирование, каталитическое окисление) методы, а также электрохимическое окисление.

К термоокислительным методам обезвреживания стоков относятся парофазное окисление («огневой» метод), жидкофазное окисление и парофазное каталитическое окисление.

Сущность термоокислительного обезвреживания «огневым» методом заключается в том, что сточная вода, вводимая в распыленном состоянии в высокотемпературные (900—1000 °С) продукты горения топлива, испаряется и органические примеси воды сгорают, образуя продукты полного сгорания. Минеральные примеси при этом образуют твердые или расплавленные частицы, которые выводятся из рабочей камеры печи или уносятся дымовыми газами.

Высокий расход топлива определяет целесообразность применения «огневого» метода в следующих случаях: 1) для небольшого количества сточных вод, содержащих высокотоксичные органические примеси, извлечение и обезвреживание которых другими методами невозможно; 2) при извлечении растворенных ценных минеральных примесей; 3) в случае наличия горючих производственных отходов (кубовые остатки, сбрасываемые газы), которые могут быть использованы в качестве топлива.

В практике обезвреживания сточных вод этим методом применяют камерные и шахтные печи, печи с псевдоожиженным слоем, циклонные печи. Последние наиболее эффективны и универсальны, основу их составляют вертикальные (рис. 8.15) и горизонтальные циклонные камеры. Малые габаритные размеры циклонных камер, использование экономичных механических центробежных форсунок, установленных радиально по окружности камеры, наличие в камерах эффективной центробежной сепарации позволяет применять водоохлаждаемые футеровки, позволяющие обезвреживать минерализованные сточные воды с улавливанием 80—90 % минеральных примесей (солей) и с выпуском их из камеры в виде расплава.

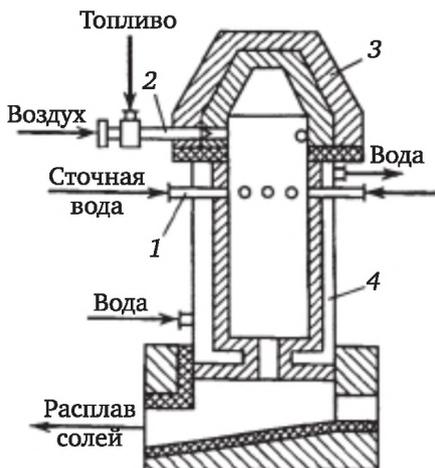


Рис. 8.15. Вертикальная циклонная камера:

- 1 — центробежная форсунка; 2 — горелка предварительного смешения;
- 3 — кирпичная головка камеры; 4 — водоохлаждаемый пережим

Выбор технологической схемы установки «огневого» обезвреживания стоков определяется расходом сточных вод, природой и количеством примесей, методами регенерации тепла, способами очистки отходящих газов.

На рис. 8.16 представлена принципиальная технологическая схема установки «огневого» обезвреживания сточных вод, содержащих легколетучие примеси, с утилизацией тепла.

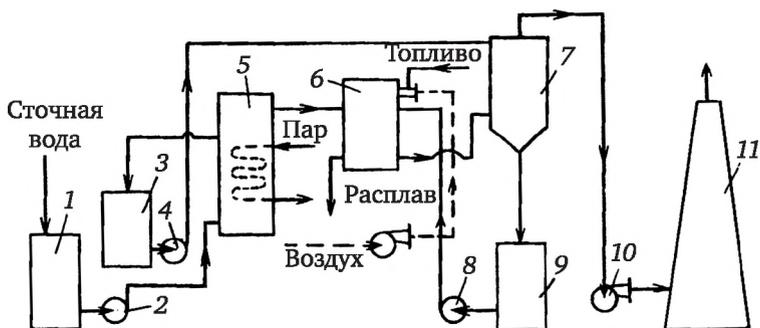


Рис. 8.16. Схема установки «огневого» обезвреживания сточных вод, содержащих легколетучие примеси:

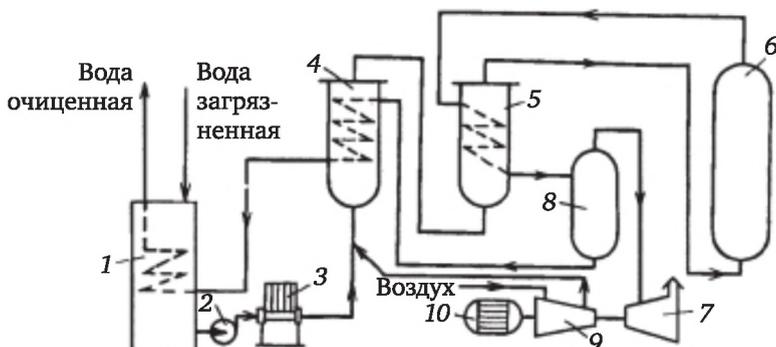
- 1, 3 — сборники сточных вод; 2, 4, 8 — насосы; 5 — выпарной аппарат; 6 — циклонная печь; 7 — скруббер; 9 — сборник упаренных сточных вод; 10 — дымосос; 11 — дымовая труба

Сточная вода из сборника 1 центробежным насосом 2 подается в выпарной аппарат 5, в котором при атмосферном давлении отгоняются летучие, органические примеси, поступающие с некоторым количеством водяных паров непосредственно в топку циклонной печи 6. В печи из свободных от органических примесей сточных вод получается расплав неорганических солей. Сточная вода из выпарного аппарата 5 поступает в сборник 9, из которого насосом 8 подается в скруббер 7. Здесь под действием газов, выходящих из циклонной печи 6, происходит упаривание сточной воды, поступающей затем в сборник 5, из которого она насосом 4 подается в печь 6 на сжигание. Газы, отходящие из скруббера 7, дымососом 10 направляются в дымовую трубу 11 для выброса в атмосферу.

Сущность термоокислительного жидкофазного обезвреживания сточных вод состоит в окислении органических примесей сточных вод кислородом воздуха при повышенной температуре (обычно до 350 °С) и давлении, обеспечивающем нахождение воды в жидком состоянии. При таком методе обезвреживания требуется значительно меньше тепла вследствие отсутствия необходимости испарения воды и нагревания паров до высоких температур.

Сточная вода из сборника 1 с помощью центробежного насоса 2 и насоса высокого давления 3 через теплообменники 4 и 5 подается в реактор 6 (рис. 8.17). В теплообменниках 4 и 5 сточная вода подогревается за счет тепла очищенной воды. Сжатый воздух от компрессора 9 подается в трубопровод сточной воды перед теплообменником 4 (I ступени). Смесь продуктов окисления (вода, пар, газы, зола), образующихся в теплообменниках 4 и 5 и в реакторе 6, из реактора через теплообменник 5 (II ступени) поступает в сепаратор 8, где газовые продукты отделяются от жидкости. Газовая фаза из сепаратора 8 поступает в блок утилизации энергии, состоящий

из воздушного компрессора 9, газовой турбины 7 и мотора-генератора 10.



**Рис. 8.17. Схема установки для обезвреживания сточных вод методом жидкофазного окисления:**

- 1 — обогреваемый сборник сточной воды; 2 — центробежный насос;
- 3 — насос высокого давления; 4, 5 — теплообменники; 6 — реактор окисления; 7 — газовая турбина; 8 — сепаратор; 9 — компрессор;
- 10 — синхронный мотор-генератор

Основным аппаратом установки является трубный реактор 6, включающий несколько труб диаметром 0,2 и высотой до 12,0 м, соединенных последовательно. Рабочая температура 270 °С, давление — 10 МПа. Для одного из химических производств при ХПК исходной сточной воды до 12 000 мг/л тот же показатель очищенной воды составляет 200—400 мг/л.

Для очистки сточных вод, загрязненных летучими органическими веществами, используется метод термокаталитического окисления в паровой фазе. При данном методе очистки сточная вода подается в выпарной аппарат. Кубовый остаток, содержащий неорганические примеси и нелетучие органические вещества, направляется на переработку или уничтожение. Пары воды и органических веществ смешиваются с воздухом и смесь после подогрева поступает в контактный аппарат, заполненный катализатором. По этому методу сточные воды, содержащие до 50 г/л органических веществ (ацетон, фенол, изопропиловый спирт, производные пинаколины), окислялись на медно-хромовом катализаторе. Практически полная очистка сточных вод достигалась при 250 °С. Очищенная вода (конденсат), как правило, может быть использована в системах оборотного водоснабжения.

Для деструктивного обезвреживания сточных вод от органических примесей используется обработка их озоном, хлором, хлорсодержащими соединениями.

В процессе озонирования воды возможно одновременное окисление примесей, обесцвечивание, обеззараживание сточной воды

и насыщение ее кислородом. Достоинством этого метода является то, что в воду обычно не вносятся химические реагенты.

Для получения озона из кислорода воздуха используются генераторы озона — озонаторы, в которых воздух или кислород пропускается через электрический разряд высокого напряжения (5000—25 000 В).

С целью повышения экономической эффективности озонирования необходимо за небольшой промежуток времени обеспечить максимальную абсорбцию озона сточной водой из его смеси с воздухом. В схемах установок озонирования сточных вод применяют барботажные, насадочные, инжекторные, механические абсорберы.

При озонировании сточная вода поступает в смеситель, где смешивается с реагентами для получения необходимого значения pH, и далее насосом подается в абсорбер, а из него — в сборник очищенной воды. Озоновоздушная смесь поступает в абсорбер из озонаторной установки. Для повышения степени использования озона возможно применение установок, имеющих несколько ступеней абсорбции озона сточной водой.

Окислительная способность хлора, диоксида хлора, гипохлоритов позволяет применять их для очистки сточных вод от некоторых органических примесей. Таким способом может быть достигнута эффективная очистка от ксантогенатов и меркаптанов. Несмотря на простоту, компактность установок хлорирования воды, доступность хлора и хлорсодержащих агентов, метод обработки сточных вод активным хлором имеет ограниченное применение. Недостаточная глубина окисления, образование хлорорганических соединений (хлорфенолов, хлораминов), часто более токсичных, чем исходные примеси, высокая токсичность хлора и хлорсодержащих агентов позволяют рекомендовать этот метод для доочистки некоторых видов сточных вод, не требующих значительных расходов активного хлора.

При электрохимической очистке сточных вод происходят процессы электрохимического восстановления и окисления органических примесей соответственно на катоде и аноде.

Основное значение при электрохимической очистке имеют процессы анодного окисления органических примесей, которые могут происходить вследствие непосредственной отдачи электрона аноду молекулой органического вещества или под действием атомного кислорода при взаимодействии органических веществ с пероксидом водорода, образующимся из свободных гидроксильных радикалов.

При наличии в сточной воде ионов хлора в электролитической ванне протекают реакции окислительного хлорирования.

В качестве анодов используют коррозионно-стойкие материалы: сталь, никель, свинец, графит, магнетит, диоксид свинца, титан, покрытый платиной.

Для предотвращения смешения продуктов электролиза, особенно газов (водорода и кислорода), образующих взрывоопасные смеси, применяют диафрагмы, разделяющие катодное и анодное пространство. Материалом для диафрагмы служат керамика, асбест, стекло.

Электрохимическую очистку применяют для сточных вод, содержащих фенол, крезол, алифатические сульфиды и меркаптаны, нитросоединения ароматического ряда. В последнем случае сначала проводят катодное восстановление нитросоединений до аминосоединений с последующим их анодным окислением, приводящим к образованию  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Сточные воды производства азокрасителей в результате анодного окисления в электролизере с графитовым анодом обесцвечиваются на 99,9 %, при этом окисляемость их снижается на 90 %. Сточные воды производства кубовых красителей в анодном пространстве электролизера с анодом из диоксида свинца и катодом из нержавеющей стали очищались по показателю ХПК на 98—99 %.

Электрохимическая очистка сточных вод во многих случаях экономически более выгодна, чем другие методы. Например, затраты на электрохимическую очистку сточных вод от фенолов в 2 раза меньше стоимости озонирования и в 5 раз — стоимости адсорбционного метода.

#### 8.2.4. Биологическая очистка сточных вод

Метод биологической очистки получил широкое распространение для очистки сточных вод химических производств. Он основан на способности микроорганизмов использовать в качестве питательного субстрата многие органические и некоторые неорганические соединения, содержащиеся в сточных водах.

Биологическая очистка сточных вод может производиться в аэробных или анаэробных условиях. Аэробные методы, получившие наибольшее распространение, основаны на использовании аэробных микроорганизмов, для жизнедеятельности которых необходимо присутствие в воде свободного кислорода. При анаэробной очистке, то есть без доступа воздуха, органические вещества разрушаются анаэробными организмами. Этот метод редко применяют для очистки производственных сточных вод.

Принцип действия современных аппаратов и сооружений биологической очистки сточных вод основан на методах непрерывного культивирования микроорганизмов. Блок-схема установки аэробной биологической очистки сточных вод в аэротенках представлена на рис. 8.18. Исходная сточная вода подается в аэротенк 1, в который также непрерывно подаются активный ил (возвратный) и воздух. Смесь очищенной сточной воды с активным илом поступает в отстойник 2, из которого осветленная вода направляется на доочистку, повторное использование. Часть активного ила

подается в аэротенк, а избыточное количество — на переработку. На рис. 8.19 показано принципиальное устройство одного из аэротенков.

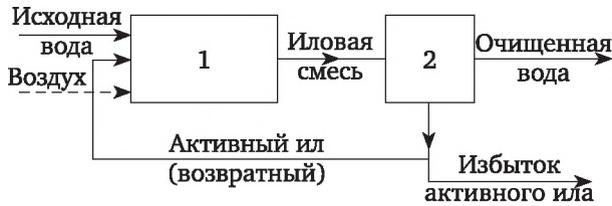


Рис. 8.18. Принципиальная схема установки биологической очистки сточных вод:  
1 — аэротенк; 2 — отстойник

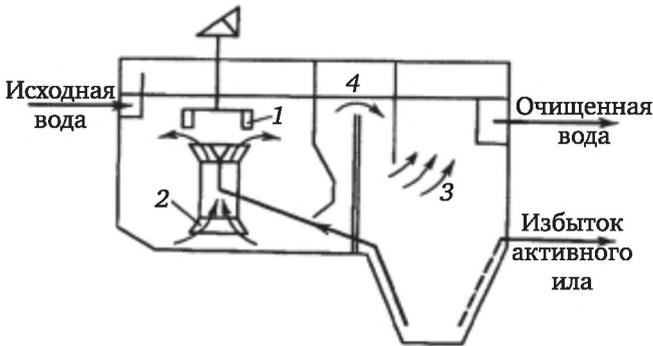


Рис. 8.19. Аэротенк-отстойник с механической системой аэрации:  
1 — механический аэратор; 2 — стабилизатор потока; 3 — зона отстаивания;  
4 — дегазатор активного ила

В биофильтрах очистка сточных вод производится микроорганизмами биопленки, находящейся на поверхности накопителя. Основная роль в механизме биологической очистки сточных вод принадлежит процессам превращения вещества внутри клетки. Интенсивность и эффективность биологической очистки сточных вод зависят от скорости размножения бактерий.

Способность микроорганизмов окислять органические вещества определяется активностью их ферментов. Для переработки сложной смеси химических веществ, присутствующих в сточных водах, биоценозу (в данном случае — совокупность микроорганизмов) бактерий необходимо 80—100 различных ферментов. Каждый фермент действует избирательно, катализирует одну реакцию.

Интенсивность и эффективность биологического окисления органических соединений зависят от класса и структуры соединения, размера молекул, наличия функциональных групп, от видового состава бактерий активного ила, длительности их адаптации. Окисление веществ, существующих в природе, не представляет затруд-

нений — длительность адаптации микроорганизмов составляет несколько часов. Синтетические вещества часто окисляются с трудом, длительность адаптации составляет несколько месяцев. Для уменьшения времени, необходимого для адаптации микроорганизмов к веществам, при пуске очистных сооружений в сточную воду засевают уже адаптированную микрофлору, полученную на полупромышленных установках или доставленную с других очистных сооружений.

Проницаемость молекул через стенку клетки микроорганизмов и цитоплазматическую мембрану зависит от размера молекул; с увеличением молекулярной массы веществ уменьшается степень их биологического окисления.

Органические кислоты легко окисляются. Альдегиды и кетоны в большинстве случаев биологически разрушаются, при этом первые окисляются легче.

Бензол разрушается микроорганизмами после их длительной адаптации. Производные бензола характеризуются, как правило, большей степенью биологического распада. Функциональные группы увеличивают способность ароматических соединений к биологическому разрушению в ряду  $\text{CH}_3 < \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3 < \text{CHO} < \text{CH}_2\text{OH} < \text{CN} < \text{NH}_2 < \text{OH} < \text{COOH} < \text{SO}_3\text{H}$ .

Ароматические кислоты поддаются биологическому разложению, с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле окисление их протекает более успешно.

Фенол окисляется достаточно легко. Резорцин и пирокатехин окисляются после адаптации микроорганизмов. Трудно разрушаются гидрохинон и пирогаллол.

Анилин биологически разрушается, но присоединение второй аминогруппы или атома хлора затрудняет биологическое разрушение.

Нитросоединения плохо окисляются микроорганизмами. Нитробензол практически не разрушается; нитрофенолы и 2,4-динитрофенол поддаются биологическому окислению.

Хлорпроизводные органические соединения обладают различной устойчивостью к действию микроорганизмов. Практически не разрушаются хлороформ, хлорбензол, *o*-дихлорбензол, ДДТ. Биологически окисляются *m*- и *o*-хлоранилины, 2,4-дихлорфенол.

На интенсивность и эффективность биологической очистки сточных вод влияют температура, величина pH среды, перемешивание, концентрация кислорода, наличие и концентрация токсичных веществ, концентрация биомассы.

Многие химические вещества оказывают на микроорганизмы токсическое воздействие, нарушающее их жизнедеятельность.

ПДК некоторых вредных веществ в чистых растворах при очистке в аэротенках-смесителях составляют (мг/л): фенола — 1000, ме-

тилового спирта — 950, резорцина — 500, толуола — 200, уксусной кислоты — 200, анилина — 100.

Отрицательное воздействие на процессы биологической очистки оказывает повышенная концентрация неорганических солей в сточных водах. Максимальное количество неорганических солей в сточной воде не должно превышать 10 г/л. Например, при концентрации хлоридов до 30 г/л резко снижается качество очистки сточных вод.

Особенно токсичны соли тяжелых металлов, которые по степени токсичности располагаются в ряд  $Sb > Ag > Cu > Hg > Co > Ni > Pb > Cr > Co > Zn > Fe$ .

Повышение интенсивности аэробной биологической очистки лимитируется недостаточной скоростью растворения кислорода воздуха в воде. Интенсификация процесса достигается аэрированием воды кислородом вместо воздуха в закрытых герметичных аэротенках.

Один из таких аэротенков (рис. 8.20) состоит из нескольких секций, оборудованных пневмомеханической системой аэрации. Аэрация сточной воды в каждой секции осуществляется с помощью кислородного компрессора, подающего кислород через полый вал мешалки во вращающийся аэратор. Из последней секции удаляются газы (диоксид углерода, азот), содержащие небольшое количество кислорода. Давление газов в аэротенке лишь ненамного превышает атмосферное. Окислительная мощность аэротенков с использованием воздуха составляет 600—1000 г/м<sup>3</sup> в сутки.

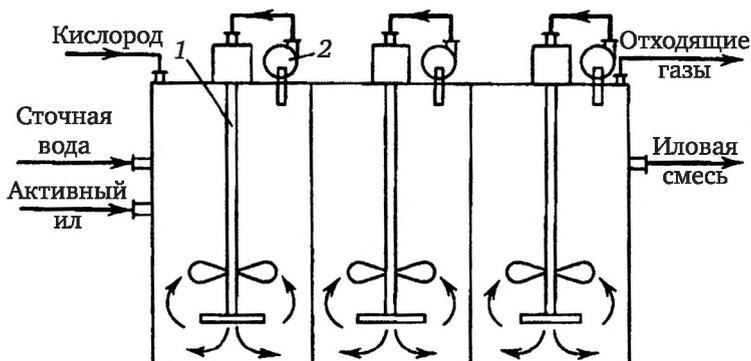


Рис. 8.20. Аэротенк с аэрацией кислородом:  
1 — мешалка; 2 — кислородный компрессор

Снижение периода аэрации в 4—6 раз при замене воздуха кислородом обеспечивает эффективную очистку сточных вод при высокой степени использования кислорода (более 90 %). Технико-экономические исследования подтверждают рентабельность использования кислорода в закрытых аэротенках.

Доочистка сточных вод предприятий химической и нефтехимической промышленности осуществляется часто в биологических прудах, в которых под действием бактерий происходит окисление органических примесей. В прудах с естественной аэрацией очищаемая вода движется с очень малыми скоростями. Время пребывания воды в этих прудах зависит от вида и концентрации органических примесей и колеблется обычно от 7 до 60 суток (чаще всего свыше 40 суток).

## Библиографический список

1. *Безденежных, А. А.* Математические модели химических реакторов / А. А. Безденежных. — Киев : Техшка, 1970.
2. *Беркман, Б. Е.* Основы технологического проектирования производств органического синтеза / Б. Е. Беркман. — Москва : Химия, 1970.
3. *Бочкарев, В. В.* Оптимизация химико-технологических процессов / В. В. Бочкарев. — Москва : Издательство Юрайт, 2016.
4. *Горелик, М. В.* Основы химии и технологии ароматических соединений / М. В. Горелик, Л. С. Эфрос. — Москва : Химия, 1992.
5. *Гумеров, А. М.* Математическое моделирование химико-технологических процессов / А. М. Гумеров. — Санкт-Петербург : Лань, 2014.
6. *Гуревич, Д. А.* Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей / Д. А. Гуревич. — Москва : Химия, 1980.
7. *Гуревич Д. А.* Проектные исследования химических производств / Д. А. Гуревич. — Москва : Химия, 1976.
8. *Ефремов, Г. И.* Моделирование химико-технологических процессов / Г. И. Ефремов. — Москва : ИНФРА-М, 2016.
9. *Кафаров, В. В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. — Москва : Химия, 1985.
10. *Кафаров, В. В.* Основы автоматизированного проектирования химических производств / В. В. Кафаров, В. Н. Ветохин. — Москва : Наука, 1987.
11. *Когановский, А. М.* Очистка промышленных сточных вод / А. М. Когановский [и др.]. — Киев : Техшка, 1974.
12. *Комиссаров, Ю. А.* Химическая технология: многокомпонентная ректификация: учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Комиссаров, К. Ш. Дам. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2017.
13. *Лисицын В. Н.* Химия и технология ароматических соединений / В. Н. Лисицын. — Москва : ДеЛи плюс, 2014.
14. *Лисицын, В. Н.* Химия и технология промежуточных продуктов / В. Н. Лисицын. — Москва : Химия, 1987.
15. *Орлова, Е. Ю.* Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е. Ю. Орлова. — Ленинград : Химия, 1980.
16. *Плановский, А. Н.* Аппаратура промышленности органических полупродуктов и красителей / А. Н. Плановский, Д. А. Гуревич. — Москва : Госхимиздат, 1961.

17. *Проскуряков, В. А.* Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. — Ленинград : Химия, 1977.

18. *Рудин, М. Г.* Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов / М. Г. Рудин, Г. Ф. Смирнов. — Ленинград : Химия, 1984.

19. *Степанов Б. И.* Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. — Москва : Химия, 1986.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**  
в отделе по работе с вузами  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**  
список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)  
в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**  
в отделе продаж  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**  
e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Перевалов Валерий Павлович,  
Колдобский Григорий Исакович**

# **ТОНКИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ: ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ**

Учебное пособие для вузов

Формат 70×100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 24,21

**ООО «Издательство Юрайт»**  
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.  
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)