

**Акционерное общество
Научный центр «Малотоннажная химия»**

На правах рукописи

Казаков Александр Александрович

**РАЗРАБОТКА МНОГОАССОРТИМЕНТНЫХ
МОДУЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ РЕАКТИВНЫХ КВАЛИФИКАЦИЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор технических наук,
проф. **Бессарабов А.М.**

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение..... | 4 |
| Глава 1 Разработка структуры гибких многоассортиментных производств химические реактивов и особо чистых веществ..... | 14 |
| 1.1 Структура гибких производственных систем | 16 |
| 1.2 Разработка гибкой схемы для производства алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивных квалификаций..... | 21 |
| 1.3 Разработка гибкой модульной схемы получения неорганических кислот особой чистоты | 37 |
| Глава 2 Физико-химические исследования и расчет характеристик, необходимых для разработки процессов и аппаратурного оформления..... | 49 |
| 2.1 Исследование и расчет предельных нагрузок процесса ректификационной очистки..... | 49 |
| 2.2 Исследование эффективности процесса ректификационной очистки | 52 |
| 2.3 Исследование химической очистки фтористоводородной кислоты от микропримесей мышьяка | 61 |
| 2.4 Исследование и выбор конструкционных материалов..... | 67 |
| Глава 3 Разработка аппаратурных модулей в производстве алифатических углеводородов и неорганических кислот особой чистоты | 73 |
| 3.1 Анализ аппаратурного оформления на примере производственного комплекса АО «ЭКОС-1» | 73 |
| 3.1.1 Емкостное оборудование на заводе АО «ЭКОС-1»..... | 73 |
| 3.1.2 Специализированная трубопроводная арматура..... | 76 |
| 3.1.3 Колонные аппараты в технологии особо чистых веществ..... | 78 |
| 3.2 Модульная технология для получения неорганических кислот особой чистоты..... | 80 |
| 3.2.1 Модуль ректификации | 81 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.1.1 Аппаратурно-технологический расчет процесса ректификационной очистки..... | 82 |
| 3.2.1.2 Варианты аппаратурной реализации модуля ректификации. | 92 |
| 3.2.2 Модуль химической очистки | 97 |
| 3.2.3 Модуль адсорбции..... | 99 |
| 3.2.4 Модуль абсорбции..... | 100 |
| 3.3 Модульный состав технологической схемы для получения алифатических углеводородов реактивной квалификации..... | 103 |
| Глава 4 Разработка CALS-проектов технологических регламентов модульных производств химических реактивов и особо чистых веществ... | 112 |
| 4.1 CALS-технологии при разработке процессов получения химических реактивов и особо чистых веществ..... | 112 |
| 4.2 Разработка специализированных справочников CALS-системы | 121 |
| 4.3 Информационная структура CALS-проекта технологического регламента | 126 |
| 4.4 CALS-проекты модульных гибких производств алифатических углеводородов реактивной квалификации и неорганических кислот ОСЧ..... | 138 |
| Выводы | 148 |
| Список литературы | 150 |
| Приложения (акты внедрения и патенты) | 165 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы.

Химические реактивы и особо чистые вещества (ХР и ОСЧВ) во многом определяют развитие наиболее инновационных отраслей промышленности и перспективные научные исследования. В передовых странах обновление ассортимента - устойчивая тенденция, а продолжительность "жизни" малотоннажной химической продукции в сфере потребления составляет 5-8 лет. Создание многоассортиментных малотоннажных производств традиционными методами требует значительного времени и затрат. Вместе с тем эти производства должны быть экологически чистыми, энерго- и ресурсосберегающими, а большой ассортимент стимулирует к получению гаммы продуктов на одной установке. Отсюда следует необходимость по-новому решать задачи обеспечения ассортимента малотоннажных химических реактивов и особо чистых веществ на базе быстро перестраиваемых технологических схем и оборудования.

Наиболее рациональным направлением технического перевооружения является создание многоассортиментных производственных систем с использованием в качестве элементной базы специализированных аппаратурных модулей. Комплекс таких сложных задач требует применения современных систем компьютерной поддержки, из которых наиболее перспективной является CALS-технология (непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта – Continuous Acquisition and Life cycle Support).

Основные разделы диссертации выполнялись в рамках следующих проектов:

- гранта РФФИ № 16-07-00823 от 3 февраля 2016 года (2016-2018 гг.) «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности»;
- договора Евразийской экономической комиссии №Н-16/98 от 7 ноября 2014 года «Исследование международного опыта государств-членов Таможенного

союза и Единого экономического пространства, регулирующих выпуск химических веществ...»);

- государственных контрактов Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники...» № 02.513.12.3072 «Разработка методов получения высокочистых кислот и окислителей...» и № 02.513.12.3073 от 7 августа 2009 года «Разработка методов получения особо чистых неорганических кислот и органических кислот (безводных) с контролируемым содержанием взвешенных частиц»;
- государственных контрактов Министерства промышленности и торговли РФ №16.1СА. 12.8003 (ФЦП «Разработка импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники...»), № 16208.4442018.13.013 от 30 мая 2017 года (по Государственной программе РФ: «Развитие оборонно-промышленного комплекса» шифр НИР «Поверхность-2», тема НИР засекречена); № 14411.9990019.13.075 от 31.07.2014 «Разработка рекомендаций по развитию малотоннажной химии для обеспечения высокотехнологичных отраслей промышленности особо чистыми веществами и химреактивами»;
- государственных контрактов Федерального космического агентства (Госкорпорация «Роскосмос») по Федеральной целевой программе «Развитие оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации на 2011-2020 годы» № 177-К239/15/174 от 27 июля 2015 года «Разработка промышленной технологии получения аммония азотнокислого» (2015-2017 гг.) и № 187-Л106/16/286 от 5 декабря 2016 года «Разработка технологии получения высокочистых оксида гафния и оксида циркония» (2016-2018 гг.).

Степень разработанности темы исследования рассматривается по трем направлениям: особо чистые вещества; аппаратурные модули и многоассортиментные производства; CALS-технология компьютерной поддержки.

Основные вопросы теории и практики химии ОСЧВ рассмотрены в трудах ученых ИХВВ РАН (Г.Г. Девярых, М.Ф. Чурбанов и др.), ИОНХ РАН (Н.Н. Кулов, В.Г. Севастьянов, В.А. Федоров и др.), ФГУП «ИРЕА» (Г.Р. Аллахвердов, А.М. Бессарабов, Г.З. Блюм, А.Е. Голуб, Е.Е. Гринберг, А.А. Ефремов, М.Я. Иванов, Е.А. Рябенко, В.А. Сокол, А.А. Факеев, Б.З. Шалумов и др.), а также других отечественных ученых (Б.Г. Грибов, Ю.А. Карпов и др.).

Разработка перспективных процессов и многоассортиментных химических производств в советской и российской научной литературе связано с именами следующих ученых: С.М. Айзин, М.Б. А.Ю. Винаров, Глебов, Е.Н. Глухан, Л.С. Гордеев, С.И. Дворецкий, Е.А. Дмитриев, И.Н. Дорохов, А.Ф. Егоров, В.В. Кафаров, Э.М. Кольцова, Н.Н. Кулов, А.Н. Лабутин, В.В. Д.А. Макаренков, Макаров, Р.М. Малышев, В.В. Меньшиков, Н.В. Меньшутина, В.П. Мешалкин, А.Ю. Налетов, В.В. Писаренко, Т.В. Савицкая, В.А. Фалин, В.В. Челноков и др.

Исследования в области CALS-технологий в России проводятся, прежде всего, в оборонных отраслях промышленности и отражены в публикациях В.В. Барабанова, В.И. Дмитрова, А.Г. Кабанова, Е.В. Судова и др. В химии и химической технологии концепция CALS рассматривается в диссертационных работах следующих ученых ФГУП «ИРЕА» и АО Научный центр «Малотоннажная химия»: А.Н. Афанасьев (2001), А.Ю. Демьянюк (2003), Р.А. Санду (2005), О.А. Жданович (2006), А.В. Поляков (2007), А.Н. Пономаренко (2008), Т.В. Заколотина (2008), А.Л. Кочетыгов (2009), А.В. Квасюк (2010), А.Н. Глушко (2013), Т.И. Степанова (2013).

Цель работы.

Создание эффективных многоассортиментных производств химических реактивов и особо чистых веществ на основе разработанных типовых аппаратурных модулей. При этом решаются следующие основные задачи:

- разработка структуры гибких производств неорганических кислот особой чистоты, а также алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивных квалификаций;

- физико-химические исследования и расчет характеристик, необходимых для разработки процессов и аппаратурного оформления;
- создание специализированных аппаратурных модулей для рассматриваемых гибких технологий ХР и ОСЧВ;
- разработка CALS-проектов универсальных модульных установок для получения ассортимента алифатических углеводородов реактивных квалификаций и неорганических кислот особой чистоты.

Объект исследования.

Химические реактивы и особо чистые вещества (ассортимент алифатических углеводородов и петролейных эфиров, а также неорганических кислот).

Предмет исследования.

Гибкие модульные производства химических реактивов и особо чистых веществ, разрабатываемые при компьютерной поддержке на основе информационных CALS-технологий.

Научная новизна.

На основе методологии синтеза гибких систем в технологии особо чистых веществ разработана структура многоассортиментных модульных производств алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации и неорганических кислот особой чистоты.

Для процессов ректификационной очистки проведены экспериментальные исследования и определены физико-химические характеристики, с помощью которых рассчитаны предельные нагрузки. Экспериментально определены коэффициенты разделения по лимитирующим примесям в зависимости от скорости испарения жидкости и при различных нагрузках по жидкости в безотборном режиме. Для процессов химической очистки проведены экспериментальные исследования по влиянию вида и концентрации различных

окислителей на коэффициент распределения лимитирующей микропримеси (мышьяка) между жидкостью и паром для двух концентраций исходной фтористоводородной кислоты. Проведены исследования конструкционных материалов и выбор их для важнейших аппаратурно-технологических элементов.

Предложена структура и элементная база основных аппаратурных модулей глубокой очистки, применяемых в технологии алифатических углеводородов и неорганических кислот (ректификационный, адсорбционный, абсорбционный, химический).

На основе концепции CALS в типовых протоколах применения «технологические регламенты» разработаны структуры баз данных для модульных производств алифатических углеводородов реактивной квалификации и неорганических кислот особой чистоты. Разработана архитектура соответствующих рассматриваемому направлению справочников на примере объектных справочников для ректификационной и адсорбционной колонн, а также понятийного справочника по категории «Причины неисправностей» для ремонта технологического оборудования (колонны ректификационные).

Теоретическая значимость.

Заложенные в ходе разработки многоассортиментных производств и аппаратурных модулей методологические подходы позволят создать гибкие производства в других химических отраслях (агрехимия, пластмассы и др.).

Полученные нами теоретические и методологические обобщения позволяют оперативно проводить разработку технической документации и снизить влияние «человеческого фактора».

Методологические, алгоритмические и программные результаты диссертационной работы являются продолжением развития теории и практики при использовании концепции CALS в перспективных областях науки и техники.

Теоретические подходы, систематизация и компьютерная поддержка при создании производств веществ особой чистоты можно использовать в учебных курсах по следующим направлениям: процессы и аппараты, автоматизированное

проектирование, кибернетика химико-технологических процессов и др.

Практическая значимость.

Для процессов ректификационной очистки проведены экспериментальные исследования и определены физико-химические характеристики, с помощью которых рассчитаны предельные нагрузки. Экспериментально определены коэффициенты разделения по лимитирующим примесям в зависимости от скорости испарения жидкости и при различных нагрузках по жидкости в безотборном режиме. Проведены исследования конструкционных материалов и выбор их для основных аппаратурно-технологических элементов.

Для исследования химической очистки фтористоводородной кислоты от микропримесей мышьяка была создана экспериментальная установка. Исследовано влияние различных окислителей на коэффициент распределения микропримеси As (III) между жидкостью и паром фтористоводородной кислоты азеотропного состава и для концентрированной кислоты (60%). Был выбран оптимальный реагент-окислитель.

Разработаны типовые аппаратурные модули для процессов глубокой очистки (химическая, ректификационная, адсорбционная, абсорбционная), состоящие из технологических аппаратов и отдельных технологических элементов (трубопроводы, запорная арматура и др.). В зависимости от ассортимента выпускаемых продуктов модули созданы с использованием специальных конструкционных материалов (фторопласт, кварцевое стекло, стекло «Simax» и др.).

Разработаны универсальные, обладающие конструкторской гибкостью модульные установки для получения особо чистых неорганических кислот и алифатических углеводородов (и их смесей - петролейных эфиров) реактивных и особо чистых квалификаций. Получены: азотная кислота квалификации «ос.ч» массовой концентрацией 65 и 98%, хлорная, соляная и плавиковая кислоты «ос.ч» азеотропного состава; алифатические углеводороды (н-декан, н-нонан, изооктан, н-гептан, н-пентан) квалификаций «ч», «чда», «хч» и 7 марок петролейных

эфиров квалификаций «ч» и «х.ч.».

Разработаны базы данных аппаратного оформления для производственного комплекса АО «ЭКОС-1» (реакторы, колонные аппараты, запорная арматура и др.). Созданы CALS-проекты разработанных производств на основе типовых компьютерных протоколов применения по технологическим регламентам. В рамках CALS-проектов разработаны объектные справочники для ректификационной и адсорбционной колонн и понятийный справочник «Причины неисправностей» для ремонта ректификационных колонн.

Разработанные технологии реализованы и успешно используются на базе производства АО «ЭКОС-1», что подтверждается актами о внедрении.

Полученные результаты вошли в грант Российского фонда фундаментальных исследований, конкурсные проекты Минобрнауки России, Минпромторга России, Госкорпорации «Роскосмос» и Евразийской экономической комиссии.

Методология и методы диссертационного исследования.

В работе использованы методология структурного и системного анализа, а также методология синтеза гибких химико-технологических производств. Для проведения экспериментальных исследований используются самые современные аналитические и физико-химические методы и приборы, используемые в предметной области «особо чистые вещества». В рамках типовой структуры «Технологический регламент» используется методология системы компьютерного проектирования производств особо чистых веществ. Для разработки индивидуальных модулей и гибких модульных производств использовалось проблемно-ориентированное программирование на основе одной из самых перспективных систем компьютерной поддержки - CALS-технологии (на которую нами приобретена лицензия APL-3451631-01).

Положения выносимые на защиту.

1. Разработанные структуры многоассортиментных модульных производств

ассортиментов алифатических углеводородов реактивных квалификаций и неорганических кислот особой чистоты.

2. Результаты физико-химических исследований и расчетов характеристик, необходимых для разработки процессов и аппаратурного оформления.

3. Разработанные типовые аппаратурные модули для технологии химических реактивов и особо чистых веществ.

4. Разработанные CALS-проекты технологических регламентов универсальных модульных установок для получения ассортимента алифатических углеводородов и неорганических кислот особой чистоты.

Личный вклад автора.

Автором проведены экспериментальные и аппаратурно-технологические исследования с целью дальнейшей разработки и внедрения гибких технологий в промышленности химических реактивов и особо чистых веществ. Автор участвовал в планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации результатов. При участии автора: разработаны и созданы аппаратурные модули для основных процессов, используемых в промышленности; созданы модульные технологии получения ассортимента алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивных квалификаций, а также особо чистых неорганических кислот; на базе CALS-технологий разработаны компьютерные протоколы применения по технологическим регламентам рассматриваемых производств.

Уровень достоверности диссертации и апробация результатов работы.

Достоверность сформулированных в диссертации практических и научных результатов обусловлена использованием новейшего аналитического и технологического оборудования, перспективной системой компьютерной поддержки (CALS), а также подтвержденной актами внедрения практической реализацией результатов работы. Используемая теория базируется на анализе и обобщении литературных и экспериментальных данных в области процессов и

аппаратов технологии особо чистых веществ. Все полученные результаты представляют новизну и соответствуют мировому уровню.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в журналах «Chemical Engineering Transactions», «Chemical and Petroleum Engineering», «Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика», «Нефтепереработка и нефтехимия», «Вестник Саратовского государственного технического университета», «Химическое и нефтегазовое машиностроение», «Вестник Казанского технологического университета», «Известия МГТУ МАМИ», сборниках научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», а также докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция «Инновационные технологии и материалы в фармацевтической и химической отраслях производства» (Москва, 2010); 2-й Симпозиум «Новые высокочистые материалы» (Н.-Новгород, 2013); VI–XII United Congress of Chemical Technology of Youth «УССТ» (Москва, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017); 20, 21, 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA (Prague, Czech Republic 2012, 2014, 2018); IV Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии» (Москва, 2011); XI–XIV Международная научная конференция «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2010, 2012, 2013, 2014); XIV–XXVI, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI Международные научно-технические конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», РЕАКТИВ (Минск, 2010; Уфа, 2011; Минск, 2012, Уфа 2014; Новосибирск, 2015; Уфа, 2016; Минск, 2018); 14, 15, 16-я конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Н.Новгород, 2011, 2015, 2018); XXIV, XXV, XXIII Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях», ММТТ (Пенза, 2011; Волгоград, 2012; Ярославль, 2015); 12th International Conference on Chemical & Process Engineering, ICheP-12. (Milan, Italy, 2015); XIX, XX Mendeleev congress on general and applied chemistry (Volgograd, 2011; Ekaterinburg, Russia, 2016); Первая научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на

переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» (Москва, 2018).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий» по следующим позициям:

- научная специальность требует решения задач создания и совершенствования эффективных производств и технологических схем на основе применения современных аппаратов и машин;
- области исследований: исследования массообменных процессов и аппаратов, методы создания и изучения энерго- и ресурсосберегающих аппаратов и процессов в химической технологии, методы и принципы создания энергоресурсосберегающих химико-производственных систем.

Публикация результатов исследования.

По теме диссертационной работы сделано 51 публикация, в т. ч. 17 статей (10 в изданиях, рекомендуемых ВАК), 5 публикаций в базе Scopus, 32 тезиса докладов на международных конференциях и 2 патента на изобретение. Объем вышедших публикаций – 11,9 печатных листа.

Структура и объем диссертации.

Диссертация включает в себя: введение, четыре главы основного текста, выводы по результатам работы, список литературы (130 наименований), а также приложение, содержащее патенты с участием автора и акты внедрения результатов диссертационной работы. Диссертация имеет объем – 172 страницы, в т.ч. 39 таблиц и 49 рисунков.

Глава 1 Разработка структуры гибких многоассортиментных производств химических реактивов и особо чистых веществ

Химические реактивы и особо чистые вещества во многом определяют развитие наиболее инновационных отраслей промышленности и перспективные научные исследования. Одним из основных российских производителей материалов реактивной квалификации и особой чистоты является наше промышленное объединение АО «ЭКОС-1» (рис. 1.1). Основой АО «ЭКОС-1» является производственный комплекс в городе Старая Купавна (Московская область).



Рис. 1.1 Производственный комплекс АО «ЭКОС-1»
(Старая Купавна, Московская область)

Завод производит более четырехсот химических продуктов: органические растворители, кислоты, химические реактивы всех квалификаций, реагенты для промышленной водоподготовки, текстильно-вспомогательные вещества, препараты для профессионального клининга, прачечных и химчисток. На заводе используется как современное оборудование, так и хорошо зарекомендовавшие и надежные аппараты 80-х и 90-х годов выпуска (рис. 1.2).



Рис. 1.2 Технологическое оборудование на производственном комплексе АО «ЭКОС-1»

В передовых странах обновление ассортимента - устойчивая тенденция, а продолжительность "жизни" малотоннажной химической продукции в сфере потребления составляет 5-8 лет [1]. Создание многоассортиментных малотоннажных производств традиционными методами требует значительного времени и затрат. Вместе с тем эти производства должны быть экологически чистыми, ресурсосберегающими, а большой ассортимент стимулирует к получению гаммы продуктов на одной установке. Отсюда следует необходимость по-новому решать задачи обеспечения ассортимента малотоннажных химических реактивов и особо чистых веществ на базе быстро перестраиваемых технологических схем и оборудования.

На сегодняшний день теоретические основы синтеза гибких производственных систем в химической промышленности достаточно хорошо изучены [1, 2]. Проведено множество практических работ по созданию гибких

установок для получения ассортимента химических продуктов [3-11]. Однако, в технологии химических реактивов и особо чистых веществ (ХР и ОСЧВ) аналогичных работ выполнено крайне мало [12-15]. Это обусловлено, главным образом, неэффективностью отмывки специального оборудования и непростой перекоммутацией [16] и автоматизацией [17] химико-технологической системы ХР и ОСЧВ.

1.1. Структура гибких производственных систем

Как было предложено в работе [18] создание гибких производств химических реактивов и особо чистых веществ связано с декомпозицией на четырех иерархических уровнях: номенклатурный, производственно-технологический, организационно-технологический и организационно-производственный. Иерархическая система соотносится с тремя видами гибкости: технологической, структурной и организационной.

Признак организационно-технологического уровня – объединенное отделение. Функции: оптимизация аппаратурного решения и минимизация цикла производства.

Признаком следующего уровня (организационно-производственного) является представление цеха с точки зрения многоуровневой кибернетической системы. Функции: установление постоянных материальных и информационных взаимодействий между объединенными отделениями, распределение ресурсов – энергетических, сырьевых, трудовых.

Признак производственно-технологического уровня является многоассортиментное производство. Функции: рациональное использование полупродуктов и исходных реагентов; применение гибкости структуры для расширения ассортимента групп продуктов; управление мощностью технологического процесса в целом.

Признаками номенклатурного уровня являются: вид продукта или одна технологическая стадия. Главные задачи: расширение линейки квалификаций чистоты продукта; подбор мощности технологической стадии. Функционирование

этого уровня определяется гибкостью технологии, т.е. способностью проведения несколько технологических процессов путем

Создание гибкого многоассортиментного производства является нетривиальной задачей, поскольку на пути ее решения приходится сталкиваться с вопросами совместимости выпускаемых продуктов на основе не только схожести их физико-химических показателей и метода получения, но и на основе принадлежности их к конкретному классу веществ. В технологиях высокочистых веществ, исходя из степени их чистоты, выделяют два основных класса: химические реактивы и особо чистые вещества. Необходимым научно-техническим заданием для создания гибких производств является: выяснение химического состава продукта, его класса и природы лимитирующих процесс глубокой очистки микропримесей; основные принципы метода получения продукта и режимное исполнение технологического процесса; виды необходимого оборудования.

Для оценки целесообразности создания гибкого производства проводят анализ с выделением групп технологий, для которых это перспективно. Сначала, на основе принципа иерархичности, осуществляют разбиение всего ассортимента продуктов по группам, используя три основных признака: класс целевого продукта, сходству химического состава и технологическому сходству. Данные признаки, в свою очередь, обладают своими уровнями классифицируемости. Так, технологическое сходство делится на сходство методов подготовки сырья, способов производства и способов фасовки. Химическое сходство большей частью заключается в принадлежности вещества к одному и тому же классу (соль, основание, кислота и т.д.), внутри которого происходит ранжирование на подуровни в соответствии с физико-химическими характеристиками соединений данного класса веществ. Например, кислоты могут группироваться по силе (слабые, сильные), по летучести (летучие, нелетучие), по содержанию атомов кислорода (кислородсодержащие, бескислородные) и т.д.

Следующая стадия анализа заключается в объединение процессов по технологическому сходству. Здесь агрегируются различные циклы производства:

подготовка сырья, получения целевых продуктов, фасовка. Гибкие взаимосвязи между совмещенными узлами (циклами) дает возможность создать производство в виде гибкой схемы.

С позиций системного анализа структура цеха состоит из 4-х иерархических уровней (рис. 1.3): номенклатурный (I), производственно-технологический (II), организационно-технологический (III) и организационно-производственный (IV). Иерархической структуре соответствуют 3 вида гибкости: технологическая, структурная и организационная.

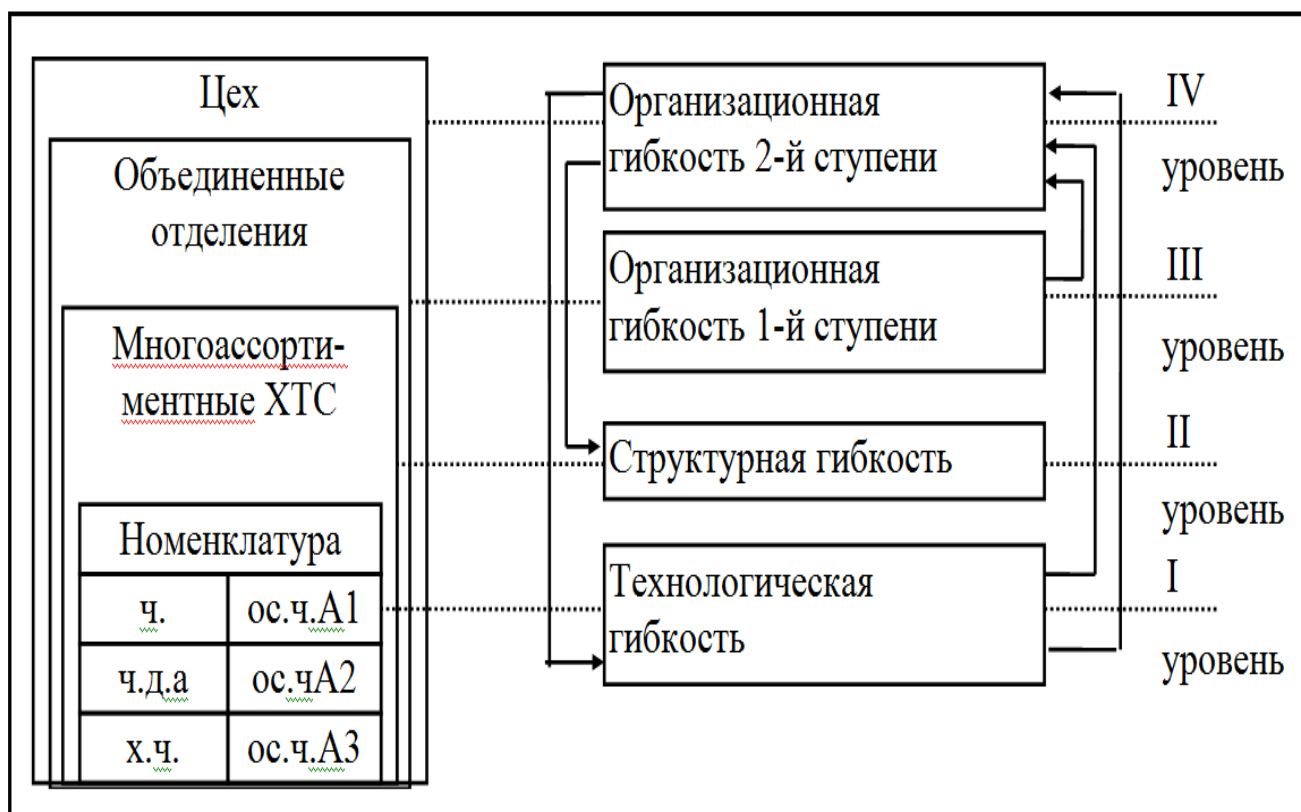


Рис. 1.3 Иерархическая цеховая структура на основе гибких производственных систем для предметной области ХР и ОСЧВ

Рассмотрим основные характеристики уровней иерархии [19]:

Номенклатурный уровень. Характерным признаком является наличие только одного продукта и/или единственной стадии технологического процесса. Назначение: расширение ассортимента квалификаций единственного продукта; варьирование мощности технологической стадии. Работа этого уровня

определяется технологической гибкостью, т.е. способностью использовать данное оборудование для нескольких технологических процессов, используя гибкие технологические методы наработки целевых продуктов и/или проводя перекоммутацию оборудования.

Производственно-технологический уровень характеризуется многоассортиментностью производства. Назначение: рациональное применение полупродуктов и сырья; увеличение числа производственных групп (их наименований) путем применения элементов гибкости; модифицирование мощности технологического процесса в целом. Этот уровень определяется возможностью переструктурирования системы на основе блочно-модульного принципа и свойствами аппаратов периодического действия (многофункциональность при применении одного и того же аппарата) использование одного и того же аппарата), – т.е. обеспечивается структурной гибкостью.

Организационно-технологический уровень выделяют при объединении отделений. Назначение: упрощение цикла производства и рациональное использование аппаратов. Функционирование этого уровня обеспечивается организационной гибкостью 1-й ступени, которая дает возможность максимально рационально использовать оборудование во время производственного цикла. Введение данного уровня вызвано тем, что все объединенные отделения в границах цеха взаимосвязаны друг с другом как материальными, так и информационными потоками.

Организационно-производственный уровень. Выделяют при рассмотрении цеха с точки зрения кибернетических систем. Назначение: укрепление информационных и материальных взаимосвязей между объединенными отделениями; распределительный контроль энергетических, сырьевых и трудовых ресурсов. Функционирование этого уровня определяется организационной гибкостью 2-й ступени, содержащую комплекс задач гибкого календарного планирования и оперативно-диспетчерского управления с централизованным распределением работ.

Для основного из рассматриваемых в нашей работе производственно-технологического уровня были созданы 2 гибких многоассортиментных производства: алифатических углеводородов и петролейных эфиров (АУ и ПЭ) реактивных квалификаций; неорганических кислот особой чистоты (рис. 1.4).



Рис. 1.4 Систематизация объектов исследования по классу, виду и квалификации выпускаемой продукции

Выбор данных производств обусловлен отношением целевых продуктов к разным классам химических веществ и разным категориям квалификаций чистоты для получаемых веществ. На первом этапе мы рассматриваем (рис. 1.4) многоассортиментную технологию, относящуюся к классу органических соединений. На нашем предприятии АО «ЭКОС-1» этот класс представлен, прежде всего, широким ассортиментом «органических растворителей». По данной технологии выпускаются два подкласса органических растворителей: алифатические углеводороды и петролейные эфиры. Разрабатываемое нами производство предназначено для выпуска продукции реактивной квалификации.

1.2 Разработка гибкой схемы для производства алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивных квалификаций

Алифатические углеводороды находят широкое применение в промышленности [20]. Они используются в ракетных и моторных топливах, служат сырьевой базой для получения разнообразных органических соединений, синтетических волокон, каучуков, пластмасс и др. [21]. Разработанный нами способ получения непредельных углеводородов (н-декана, н-нонана, изооктана, н-гертана, н-гексана и н-пентана) и петролейных эфиров состоит в последовательном проведении процессов адсорбции, предварительного концентрирования технического сырья (на установке предварительной ректификации), химической очистки и последующих точной и финишной ректификации [22, 23].

Результатом осуществления такой последовательности процессов являются шесть целевых продуктов (алифатических углеводородов) из основных фракций и двенадцать сопутствующих – петролейных эфиров, которые также представляют собой товарные продукты. Такую многоассортиментную технологию целесообразно реализовывать с использованием ГАПС – гибких автоматизированных производственных систем [24-29], позволяющих быстро реагировать при необходимости изменения ассортимента продукции, используемого сырья и режимов проведения технологических процессов [30, 31].

В используемой нами классификационной системе [18] технология алифатических углеводородов относится к производственно-технологическому уровню гибкости. На этом уровне решаются задачи: использование элементов гибкости для расширения производственных кластеров по наименованиям; рациональное использование общих видов исходного сырья; изменение мощности рассматриваемого технологического процесса [18]. Действие этого уровня характеризуется технологической гибкостью. Она иллюстрируется возможностью на входящем в производство оборудовании решать несколько производственно-технологических задач при небольших затратах на переналадку аппаратуры (остановка на промывку, перекоммутация трубопроводов и др.) или за счет

гибких производственно-технологических способов синтеза требуемых продуктов (по номенклатуре) [18].

При создании гибких автоматизированных производственных систем АУ и ПЭ реактивных квалификаций для заданного ассортимента проводят группирование продуктов на основе признаков химического и технологического сходства [32], с последующим выбором оптимальной последовательности получения (выпуска) целевых продуктов; при этом за критерий берется фактор наименьшего загрязнения оборудования при выпуске n -го продукта, ранее полученными продуктами (1, ..., $n-1$). После этого автоматически генерируются диаграммы Ганта и составляется оптимальное расписание [32].

Производство АУ и ПЭ осуществляется по стандартной схеме – от технического сырья (растворители технических марок) к целевым продуктам с повышенной степенью чистоты (растворителям реактивных квалификаций – «ч», «ч.д.а», «х.ч.»). При производстве веществ реактивных квалификаций целесообразно применять оборудование, которое возможно использовать при получении нескольких продуктов. Для этих целей перспективно использовать аппаратные модули глубокой очистки [33].

С конструкционной точки зрения технологическая схема состоит из последовательности стандартных аппаратно-технологических модулей. На модулях проводятся процессы глубокой очистки от соответствующей совокупности примесей, а также происходит выделение целевых продуктов. Выбор модулей, соответствующая последовательность их подключения, формирование и организация технологических потоков связаны с выбором сырья и требуемым уровнем качества.

Разработанная нами технология получения ассортимента алифатических (предельных) углеводородов и эфиров петролейных (рис. 1.5) основывается на пяти аппаратных модулях: химической очистки, адсорбции, и трех ректификаций – предварительной, точной и финишной.

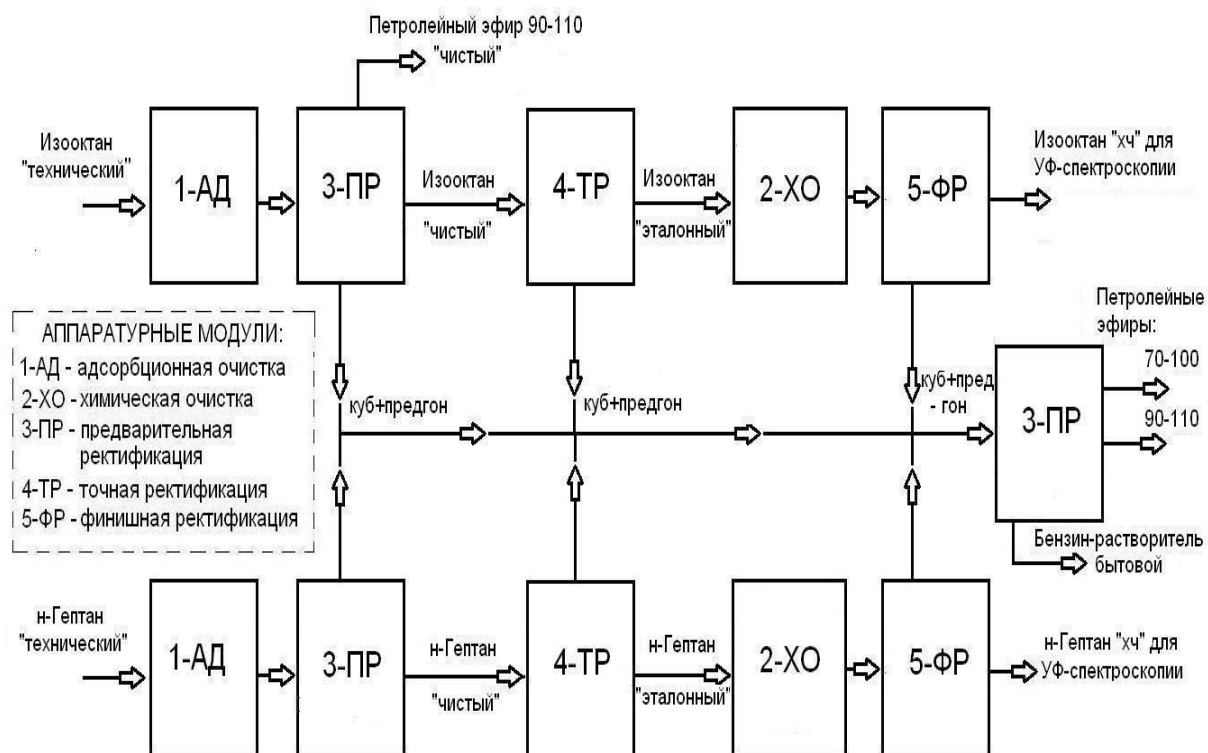


Рис. 1.5 Гибкая схема технологии получения АУ и ПЭ реактивных квалификаций

Выбор необходимых стадий гибкого производства проводился нами на основе экспертных оценок и экспериментальных исследований:

1. Стадия (модуль) адсорбционной очистки используется для решения только одной задачи - удаления лимитируемых в целевых продуктах (алифатических углеводородах) примесей ароматического класса (этилбензол, толуол, бензол, ксилол).

2. Стадия (модуль) химической очистки используют для отделения примесей, которые более химически активны, чем отделяемое вещество. При очистке алифатических углеводородов стадия химической очистки используется для избавления от примесей ненасыщенных, тяжелых и ароматических углеводородов, сернистых соединений, соединений фосфора. Процесс включает в себя 2 этапа: непосредственно химическая обработка (сырье обрабатывается специальным реагентом с целью перевода в химическую форму, легче отделимую от основного компонента); этап отмывки, при котором происходит удаление избыточного количества действующего агента (химического реагента), а также

осуществляется разделение продуктов реакции примесных компонентов с действующим химическим агентом.

3. Стадия (модуль) предварительной ректификации необходима для концентрирования (предварительного) сырья технической квалификации. Она используется перед точной ректификацией и служит для обогащения целевыми фракциями. По завершению предварительного концентрирования проводится аналитический контроль предгона и товарных фракций, по результатам которого продуктам присваивается соответствующая квалификация. Фракции, содержащие не менее 95 % масс. целевого вещества (пентана, гексана, гептана, нонана, изооктана, декана), подвергаются точной ректификации, а предгон, в зависимости от установленных показателей качества может квалифицироваться, как целевой продукт - петролейный эфир.

4. Назначение стадии (модуля) точной ректификации – получение целевых продуктов из концентрата (полученного на стадии предварительной ректификации) и доочистка товарных фракций. Процесс данной стадии осуществляется в периодическом режиме с отбором предгона и основных фракций в соответствующие сборники. После чего проводят аналитический контроль предгона и, в зависимости от его результатов, предгон квалифицируется как товарный продукт, либо направляется на стадию предварительной ректификации.

5. Стадия финишной ректификации предназначена для использования на финишной стадии получения алифатических углеводородов квалификаций «химически чистый» для различных областей применения, а также, в перспективе, и «особой чистоты».

Все три ректификационные стадии (модуля) - продукто-выпускающие. С этих стадий (финишная, точная и предварительная ректификация) проводится отбор целевых продуктов. Остальные стадии (модули) не являются выпускающими (адсорбционная и химическая очистка). Между этими модулями и выпускающими существуют внутренние технологические потоки, с которых не производится отбор продукции.

В таблице 1.1 приводится анализ модульной функциональности на примере получения изооктана ХЧ для УФС, отражающий сведения о том, на каких модулях происходит отделение 8 лимитирующих органических примесей.

Таблица 1.1 Анализ функциональности на примере получения изооктана ХЧ для ультрафиолетовой спектроскопии

| Наименование модуля | Примеси |
|--|--|
| Модуль адсорбции (АД) | 2,2-диметилгексан |
| Модуль предварительной ректификации (ПР) | 2,2-тетраметилбутан 3,3-тетраметилбутан |
| Модуль точной ректификации (ТР) | 3,4-триметилпентан |
| Модуль химической очистки (ХО) | бензол, толуол, ксилол |
| Модуль финишной ректификации (ФР) | 3,3-триметилпентан |

Из приведенных данных видно, что наибольшее количество регламентируемых в изооктане ХЧ для УФС органических примесей отделяются путем использования массообменных процессов – ректификация и адсорбция. С помощью процессов химического взаимодействия, реализуемых в модуле химической очистки, отделяются примеси ароматического класса.

В типовой модульной технологической схеме (рис. 1.5), на примере переработки н-гептана и изооктана, показаны связи между отдельными технологическими модулями, пересечение и объединения технологических потоков (основных, побочных и возвратных). Основным технологическим потоком является последовательный процесс очистки технологического сырья (н-гептана «технического»; изооктана «технического») до химического реактива низких квалификаций (н-гептан «чистый», изооктан «чистый»), более высоких (н-гептан «эталонный», изооктан «эталонный»), до реактивов специальной очистки (н-гептан «химически чистый» для УФ-спектроскопии; изооктан «химически чистый» для УФ-спектроскопии).

Побочными потоками являются технологические процессы получения эфиров петролейных марки 70-100 и марки 90-110 (рис. 1.5), которые являются

результатом переработки отходов основного технологического потока, с последующей переквалификацией. Квалификация получаемых побочных продуктов – петролейных эфиров (петролейный эфир 70-100 «чистый» и 90-110 «чистый»), путем последующей доочистки может быть улучшена до более высокой.

В таблице 1.2 приводится выпускаемый на нашем промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» ассортимент алифатических углеводородов и петролейных эфиров. В таблице приведены 39 марок ассортимента, производимых алифатических углеводородов (34 реактивной квалификации и 5 ОСЧ) и 7 марок петролейных эфиров реактивных квалификаций (CAS - регистрационный номер Chemical Abstracts Service).

Таблица 1.2 Ассортимент алифатических углеводородов и петролейных эфиров, реактивной квалификации, выпускаемых на АО «ЭКОС-1»

| № | Название | Марка |
|-------------------------------|--|---------|
| Гексан: CAS № 110-54-3 | | |
| 1 | Гексан особой чистоты (ос.ч, ОСЧ) 9-5 | ОСЧ 9-5 |
| 2 | Гексан особой чистоты(ос.ч, ОСЧ) для научно-лаб.практики | ОСЧ НЛП |
| 3 | Гексан химически чистый (ХЧ) без хлора и серы (БХС) | ХЧ БХС |
| 4 | Гексан химически чистый (ХЧ) для хроматографии | ХЧ ХР |
| 5 | Гексан химически чистый (ХЧ) | ХЧ |
| 6 | Гексан для УФ-спектроскопии (УФС) химически чистый (ХЧ) | ХЧ УФС |
| 7 | Гексан чистый для анализа (ЧДА) | ЧДА |
| 8 | Гексан чистый (Ч) для синтеза | Ч СНТ |
| 9 | Гексан чистый (Ч) для экстракции | Ч ЭКСТ |
| 10 | Гексан чистый (Ч) | Ч |
| Гептан: CAS № 142-82-5 | | |
| 1 | Гептан, ос.ч, особой чистоты, марка 0 | ОСЧ |
| 2 | Гептан химически чист. (ХЧ) для УФ-спектроскопии (УФС) | ХЧ УФС |
| 3 | Гептан химически чистый (ХЧ) для хроматографии | ХЧ ХР |
| 4 | Гептан химически чистый (ХЧ) | ХЧ |

| | | |
|--|--|----------|
| 5 | Гептан эталонный | ЭТАЛ. |
| 6 | Гептан чистый (Ч) | Ч |
| Декан: CAS № 124-18-5 | | |
| 1 | Декан для хроматографии химически чистый (ХЧ) | ХЧ ХР |
| 2 | Декан химически чистый (ХЧ) | ХЧ |
| 3 | Декан чистый (Ч) | Ч |
| 4 | Декан для синтеза чистый (Ч) | Ч СНТ |
| 5 | Декан чистый для анализа (ЧДА) | ЧДА |
| Изооктан: CAS № 540-84-1 | | |
| 1 | Изооктан особой чистоты (ос.ч, ОСЧ) 9-5 | ОСЧ 9-5 |
| 2 | Изооктан особой чистоты (ОСЧ, ос.ч) марка 100 | ОСЧ М100 |
| 3 | Изооктан хим.чистый (ХЧ) без хлора и серы (БХС) марка А | ХЧ БХС А |
| 4 | Изооктан хим. чистый (ХЧ) без хлора и серы (БХС) марка Б | ХЧ БХС Б |
| 5 | Изооктан хим. чистый (ХЧ) для УФ-спектроскопии (УФС) | ХЧ УФС |
| 6 | Изооктан химически чистый (ХЧ) для хроматографии | ХЧ ХР |
| 7 | Изооктан химически чистый (ХЧ) | ХЧ |
| 8 | Изооктан эталонный | ЭТАЛ. |
| 9 | Изооктан чистый (Ч) | Ч |
| 10 | Изооктан чистый для анализа (ЧДА) | ЧДА |
| Нонан: CAS № 111-84-2 | | |
| 1 | Нонан для синтеза чистый (Ч) | Ч СНТ |
| 2 | Нонан для хроматографии химически чистый (ХЧ) | ХЧ ХР |
| 3 | Нонан химически чистый (ХЧ) | ХЧ |
| 4 | Нонан чистый (Ч) | Ч |
| 5 | Нонан чистый для анализа (ЧДА) | ЧДА |
| Пентан: CAS № 109-66-0 | | |
| 1 | Пентан химически чистый (ХЧ) | ХЧ |
| 2 | Пентан чистый (Ч) | Ч |
| 3 | Пентан чистый для анализа (ЧДА) | ЧДА |
| Эфир петролейный: CAS № 8032-32-4 | | |
| 1 | Эфир петролейный 40-70 химически чистый (ХЧ) | ХЧ |
| 2 | Эфир петролейный 65-75 для экстракции жиров эфиров и масел химически чистый (ХЧ) | ХЧ ЭКСТ |
| 3 | Эфир петролейный 70-100 химически чистый (ХЧ) | ХЧ |
| 4 | Эфир петролейный 40-70 чистый (Ч) | Ч |

| | | |
|---|---|--------|
| 5 | Эфир петролейный 65-75 для экстракции жиров эфиров и масел чистый (Ч) | Ч ЭКСТ |
| 6 | Эфир петролейный 70-100 чистый (Ч) | Ч |
| 7 | Эфир петролейный 90-110 чистый (Ч) | Ч |

Для выпуска ассортимента продукции (табл. 1.2) на созданной гибкой установке (рис. 1.5) нами разработаны матрицы структуры потоков (табл. 1.3 – табл. 1.6, табл. 1.8 – табл. 1.10). По рассматриваемому продукту для каждой марки показывается - через какие модули должна проводиться наработка.

В таблице 1.3 приведена матрица структуры потоков для 10 марок гексана, выпускаемых на АО «ЭКОС-1». Из таблицы видно, что структура потоков меняется от использования всех пяти модулей (для гексана ос.ч. 9-5) до 2-х модульной схемы для гексана квалификации «Ч». Также можно отметить, что все 5 модулей используются не только для получения гексана особой чистоты, но и для гексана химически чистого (ХЧ) без хлора и серы (БХС), а также гексана для УФ-спектроскопии (УФС) химически чистого (ХЧ). Наиболее широко в производстве гексана используются стадии предварительной и точной ректификационной очистки. Затем по частоте использования следует химическая очистка и адсорбционная очистка. Наименее используется – финишная ректификация.

Таблица 1.3 Матрица структуры потоков на гибкой установке для получения гексана различных квалификаций

| № | ПРОДУКТЫ/СТАДИИ | АД | ПР | ТР | ХО | ФР |
|----|---|----|----|----|----|----|
| 1. | Гексан особой чистоты (ос.ч, ОСЧ) 9-5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2. | Гексан особой чистоты для науч/лаб. практики | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3. | Гексан хим.чистый (ХЧ) без хлора и серы (БХС) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4. | Гексан химич. чистый (ХЧ) для хроматографии | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| 5. | Гексан химически чистый (ХЧ) | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |

| | | | | | | |
|-----|--|---|---|---|---|---|
| 6. | Гексан для УФ-спектроскопии(УФС) хим.чис(ХЧ) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 7. | Гексан чистый для анализа (ЧДА) | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 8. | Гексан чистый (Ч) для синтеза | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 9. | Гексан чистый (Ч) для экстракции | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 10. | Гексан чистый (Ч) | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

В таблице 1.4 приведена матрица структуры потоков для 6 марок гептана, выпускаемых на АО «ЭКОС-1». Из таблицы видно, что структура потоков меняется от использования всех пяти модулей (для гептана особой чистоты и гептана химически чистого без хлора и серы) до 2-х модульной схемы для гептана квалификации «Ч». Для получения гептана химически чистого (ХЧ) для хроматографии используются только модули ректификационной очистки (предварительной, точной и финишной).

Таблица 1.4 Матрица структуры потоков для получения гептана различных квалификаций

| № | ПРОДУКТЫ/СТАДИИ | АД | ПР | ТР | ХО | ФР |
|---|--|----|----|----|----|----|
| 1 | Гептан, ос.ч, особой чистоты, марка 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | Гептан хим.ч.(ХЧ) для УФ-спектроскопии (УФС) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | Гептан химич. чистый (ХЧ) для хроматографии | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| 4 | Гептан химически чистый (ХЧ) | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 5 | Гептан эталонный | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 6 | Гептан чистый (Ч) | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

В таблице 1.5 приведена матрица структуры потоков для 5 марок декана, выпускаемых на АО «ЭКОС-1». Из таблицы видно, что структура потоков меняется от использования всех пяти модулей (для гексана х.ч. для хроматографии) до одномодульной схемы получения декана для синтеза (Ч).

Таблица 1.5 Матрица структуры потоков для получения декана различных квалификаций

| № | ПРОДУКТЫ/СТАДИИ | АД | ПР | ТР | ХО | ФР |
|----|--|----|----|----|----|----|
| 1. | Декан для хроматографии химич. чистый (ХЧ) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2. | Декан химически чистый (ХЧ) | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3. | Декан чистый (Ч) | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 4. | Декан для синтеза чистый (Ч) | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 5. | Декан чистый для анализа (ЧДА) | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

В таблице 1.6 приведена матрица структуры потоков для 10 марок изооктана, выпускаемых на АО «ЭКОС-1». Из таблицы видно, что структура потоков меняется от использования всех пяти модулей (для изооктана ос.ч. 9-5, ос.ч. марки 100, х.ч. для УФС) до 2-х модульной схемы получения изооктана квалификаций «Ч» и «ЧДА».

Таблица 1.6 Матрица структуры потоков для получения изооктана различных квалификаций

| № | ПРОДУКТЫ/СТАДИИ | АД | ПР | ТР | ХО | ФР |
|-----|---|----|----|----|----|----|
| 1. | Изооктан особой чистоты (ос.ч, ОСЧ) 9-5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2. | Изооктан особой чистоты (ОСЧ, ос.ч) марка 100 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3. | Изооктан химически чистый (ХЧ) без хлора и серы (БХС) марка А | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4. | Изооктан (ХЧ) без хлора и серы (БХС) марка Б | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 5. | Изооктан (ХЧ) для УФ-спектроскопии (УФС) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6. | Изооктан (ХЧ) для хроматографии | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| 7. | Изооктан химически чистый (ХЧ) | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| 8. | Изооктан эталонный | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 9. | Изооктан чистый (Ч) | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 10. | Изооктан чистый для анализа (ЧДА) | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

На примере изооктана различных квалификаций проведено обобщение разработанных модульных технологий (табл. 1.6) с показателями качества. Для

5-ти стадийного производства изооктана ХЧ для УФС (табл. 1.6, п. 5) рассматривается 15 качественных характеристик.

Кроме 8 лимитирующих органических примесей (табл. 1.1) в таблице 1.7 приводится информация о 7 других показателях качества.

Таблица 1.7 Показатели качества для изооктана ХЧ для УФС

| № | Показатели качества | Требуемые показатели | Фактические показатели |
|----|---|----------------------|------------------------|
| 1 | Масс. доля основного вещества, %, не менее | 99,0 | 99,1 |
| 2 | Плотность при 20°C, г/см ³ , в пределах | 0,6918-0,6920 | 0,6918 |
| 3 | Показатель преломления n_{20d} , в пределах | 1,3910-1,3920 | 1,3917 |
| 4 | Массовая доля воды, %, не более | 0,005 | 0,001 |
| 5 | Масс. доля кислот (в пересч. на HCl), %, не более | 0,0005 | 0,0001 |
| 6 | Массовая доля нелетучего остатка, %, не более | 0,0005 | 0,0002 |
| 7 | Оптическая прозрачность, %, не менее для длин волн λ , нм | | |
| 8 | 225 | 80 | 80 |
| 9 | 235 | 90 | 93 |
| 10 | 255 | 98 | 99 |

В итоге систематизации обобщенные результаты по матрице структуры потоков (табл. 1.6) сведены в блок-схему взаимосвязей между стадийностью процессов, количеством продуктов и числом максимально регламентируемых примесей (рис. 1.6). Также выявлены закономерности между количественными и качественными характеристиками разработанных технологий и целевых продуктов. Показано, что в 5-ти стадийном производстве выпускаются 3 марки целевых продуктов: два особой чистоты и одна – хч для УФС. Этим продуктам соответствует максимальное число показателей качества – 15.

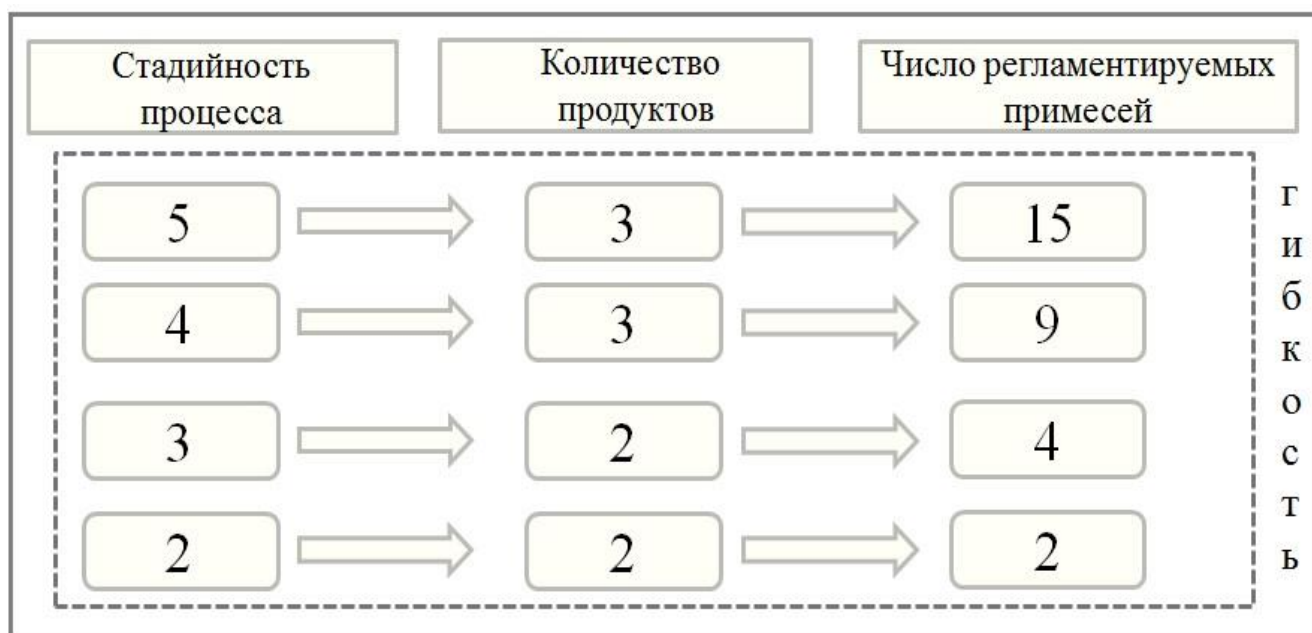


Рис. 1.6 Систематизация взаимосвязи матрицы структуры потоков с показателями качества для изооктана различных квалификаций

В 4-х стадийном производстве получают 3 марки целевого продукта квалификаций «химически чистый» – изооктан химически чистый (ХЧ) и изооктан химически чистый (ХЧ) без хлора и серы (БХС) марок А и Б. Максимальное число показателей качества соответствующее данным продуктам равно 9.

При 3-х стадийном получении нарабатывается 2 наименования целевых продуктов – изооктан (ХЧ) для хроматографии и изооктан эталонный, с максимальным числом качественных характеристик равным - 4.

Использование 2-х стадийного процесса достаточно для получения двух марок изооктана – чистого (Ч) и чистого для анализа (ЧДА). При этом лимитируется минимальное число показателей качества - 2.

В таблице 1.8 приведена матрица структуры потоков для 5 марок нонана, выпускаемых на АО «ЭКОС-1». Из таблицы видно, что структура потоков меняется от использования всех пяти модулей (для нонана х.ч.) до 2-х модульной схемы для нонана чистого для анализа (ЧДА).

Таблица 1.8 Матрица структуры потоков для получения нонана различных квалификаций

| № | ПРОДУКТЫ/СТАДИИ | АД | ПР | ТР | ХО | ФР |
|----|--|----|----|----|----|----|
| 1. | Нонан для синтеза чистый (Ч) | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 2. | Нонан для хроматографии химич. чистый (ХЧ) | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| 3. | Нонан химически чистый (ХЧ) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4. | Нонан чистый (Ч) | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 5. | Нонан чистый для анализа (ЧДА) | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

В таблице 1.9 приведена матрица структуры потоков для трех марок пентана, выпускаемых на АО «ЭКОС-1» (химически чистый, чистый для анализа и чистый). Из таблицы видно, что структура потоков меняется от использования всех пяти модулей (для пентана х.ч.) до 2-х модульной схемы (пентан чистый для анализа).

Таблица 1.9 Матрица структуры потоков для получения пентана различных квалификаций

| № | ПРОДУКТЫ/СТАДИИ | АД | ПР | ТР | ХО | ФР |
|----|---------------------------------|----|----|----|----|----|
| 1. | Пентан химически чистый (ХЧ) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2. | Пентан чистый (Ч) | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 3. | Пентан чистый для анализа (ЧДА) | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

На АО «ЭКОС-1» гибкая модульная установка (рис. 1.5) кроме алифатических углеводородов позволяет выпускать ассортимент петролейных эфиров реактивных квалификаций. В таблице 1.10 приведена матрица структуры потоков для 7 марок петролейных эфиров. Из таблицы видно, что структура потоков меняется от использования четырех модулей (для петролейных эфиров 40 - 70, 65 – 75, 70 – 100 химически чистых) до одномодульной схемы (70-100 чистый). Модуль финишной ректификации для получения петролейных эфиров не используется.

Таблица 1.10 Матрица структуры потоков для получения петролейных эфиров различных квалификаций

| № | ПРОДУКТЫ/СТАДИИ | АД | ПР | ТР | ХО | ФР |
|----|--|----|----|----|----|----|
| 1. | Эфир петролейный 40-70 химич. чистый (ХЧ) | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 2. | Эфир петролейный 65-75 для экстракции жиров эфиров и масел химически чистый (ХЧ) | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 3. | Эфир петролейный 70-100 химич. чистый (ХЧ) | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 4. | Эфир петролейный 40-70 чистый (Ч) | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 5. | Эфир петролейный 65-75 для экстракции жиров эфиров и масел чистый (Ч) | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 6. | Эфир петролейный 70-100 чистый (Ч) | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 7. | Эфир петролейный 90-110 чистый (Ч) | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

Для разработки гибкого модульного производства алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации нами (совместно с к.т.н. Степановой Т.И.) была разработана структура (рис. 1.7) информационной базы данных (БД). Эта разработка является глобальной аппаратурно-технологической систематизацией [34].



Рис. 1.7 Структура БД «Алифатические углеводороды»

В разработанной базе данных нами рассматривается пример (рис. 1.8) включающий следующую последовательность: класс – органические химические вещества, вещества – алифатические углеводороды, продукт – петролейный эфир 70-100, квалификация – чистый, документ – технологический регламент, раздел – технологическая схема, модуль – адсорбционный, аппарат – адсорбционная колонна.

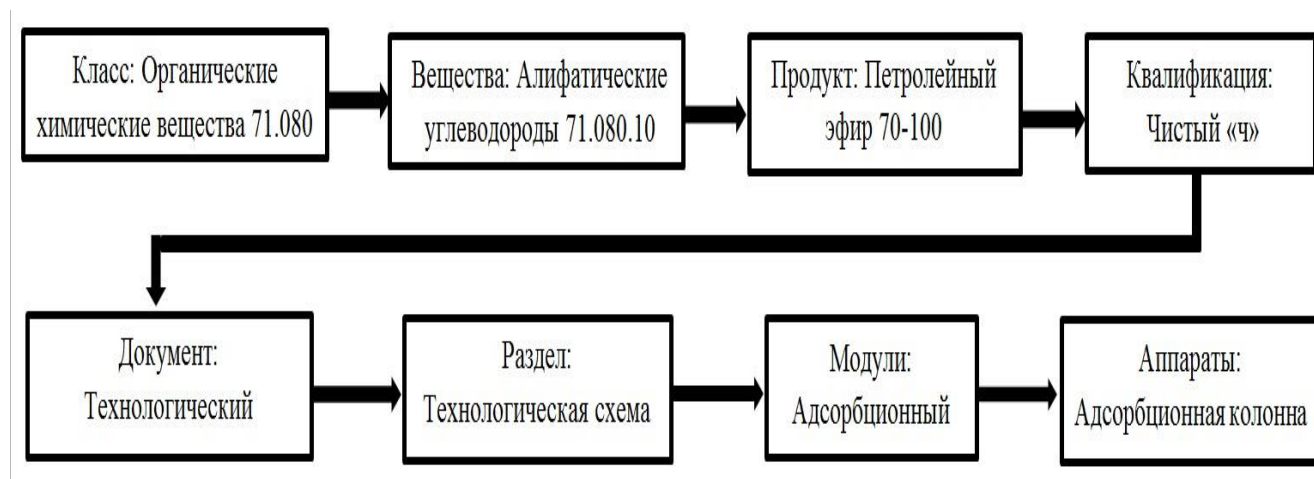


Рис. 1.8 Информационные блоки базы данных для технологии петролейного эфира 70-100 квалификации «чистый»

В разработанной базе данных на верхнем уровне представлены согласно Международному классификатору стандартов 2 класса веществ: «Органические химические вещества 71.080» и «Неорганические химические вещества 71.060». Рассматриваемые вещества – алифатические углеводороды – относятся к классу органических веществ и имеют соответствующий код - 71.080.10. В систему занесена информация о выпускаемых АУ реактивных квалификаций – декан, нонан, изооктан, гептан, гексан, пентан – и петролейных эфирах. Они перечислены в соответствующей таблице «Продукты» и имеют свой уникальный ID-код. Следующий подуровень рассматриваемой структуры представлен таблицей «Наименование квалификации», содержащий все получаемые квалификации указанных веществ: «технический», «чистый», «чистый для анализа», «химически чистый» и «особой чистоты».

Как видно из рисунка, обращение к папке соответствующей квалификации приводит к следующему подуровню – «Наименование документа», содержащему техническую документацию по используемой технологии: технические условия на получаемую продукцию, технологический и лабораторный регламенты на производство выбранной продукции, а также исходные данные на проектирование (в данном случае показано обращение к папке «Технологический регламент»). Дальнейшая траектория межуровневых переходов соответствует той же логике «от общего к частному» и продолжается подуровнем, который иллюстрирует табличное поле «Наименование раздела», состоящим из папок, содержащим информацию о разделах выбранного технического документа. В данном случае приведены разделы технологического регламента: начиная с «Общей характеристикой производства», и заканчивая «Спецификацией основного оборудования».

На рисунке 1.8 показано обращение к папке «Технологическая схема производства», открывающее следующий подуровень БД – «Наименование модуля». Этот подуровень включает в себя информационные папки, отражающие модульный состав установки, в данном примере: адсорбционный, предварительной ректификации, точной ректификации, химической обработки и финишной ректификации. Выбор интересующего нас модуля (в данном случае «Адсорбционный») приводит к последнему подуровню – «Наименование позиции», состоящему из папок с инженерно-технической информацией о каждом отдельном элементе выбранного модуля. На рисунке в этом табличном поле приведен элементный состав адсорбционного модуля: адсорбционная колонна рабочая, адсорбционная колонна резервная, сборник промежуточного продукта, холодильник конденсатор, насадка.

Разработанная нами модульная структура гибкой технологии алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивных квалификаций реализована и успешно эксплуатируется на базе производства АО «ЭКОС-1» (Московская обл.).

1.3 Разработка гибкой модульной схемы получения неорганических кислот особой чистоты

В настоящее время вследствие возрастающих потребностей науки и техники в чистых материалах, тенденция к повышению чистоты веществ приобретает все большее значение. В номенклатуре высокочистых веществ немалую роль играют неорганические кислоты, в т.ч. азотная, хлорная, соляная и плавиковая, применяющиеся в таких областях народного хозяйства, как полупроводниковая техника, микроэлектроника, атомная энергетика, волоконная оптика и др. [35].

Качество той или иной кислоты особой чистоты зависит от числа и концентрации содержащихся в ней примесей. При определении методов глубокой очистки, для получения высокочистых кислот, предпочтительными являются те, при использовании которых исключена или сведена к минимуму возможность дополнительного загрязнения.

Для глубокой очистки веществ часто применяются такие процессы как дистилляция, кристаллизация, абсорбция, ректификация, ионный обмен и т.д. [36-38] С помощью данных процессов осуществляется глубокая очистка кислот до квалификаций «ос.ч», с содержанием некоторых примесей в пределах 10^{-6} – 10^{-8} % масс.

Цель данной работы состоит в синтезе технологий ассортимента неорганических кислот особой чистоты (соляной, плавиковой, хлорной и азотной) на основе общих принципов формирования гибких технологических схем из типовых модулей. При этом достижение данной цели осуществлялось путем такого сочетания отдельных технологических процессов, которое дает возможность использования максимального разнообразия исходного сырья. В качестве примера такого синтеза приводится разработка технологий высокочистых азотной и хлорной кислот на одной технологической линии [39], и галогеноводородных кислот (плавиковой и соляной) – на другой [40]. При этом в последнем случае есть возможность использовать практически все возможные виды сырья (как разбавленные и концентрированные кислоты, так газ),

представленного на отечественном рынке химических продуктов. Эта гибкость существенно повышает надежность и стабильность выпуска заказанного ассортимента.

На основе литературных и экспериментальных данных, а также экспертных оценок нами были выбраны семь основных стадий, необходимых для разрабатываемого гибкого производства: химическая очистка, ректификационная очистка, десорбция, адсорбционная очистка, абсорбция, коррекция состава и фильтрация. Каждая из этих стадий выбирается для решения соответствующих задач:

1. Стадия химической обработки (ХО) предназначена для предварительной очистки кислоты (фтористоводородной 40-70 масс.% или соляной 38-45 масс.%) от микропримесей некоторых металлов, хлоридов (для HF) и некоторых органических соединений. В основе процесса лежит перевод (в процессе окисления) легколетучих соединений в нелетучие. В качестве окислителей используется избытки перманганата калия (для HCl и HF) и нитрата серебра (для HF). Эффективность химической обработки заключается в снижении концентрации ионов мышьяка (As^{3+} с 10^{-3} мас. % до 10^{-5} и с 10^{-2} мас. % до 10^{-4} для фтористоводородной и соляной кислот соответственно). Содержание хлорид ионов (Cl^-) в фтористоводородной кислоте уменьшается на два порядка: с 10^{-2} до 10^{-4} масс.%.

2. Стадия ректификации (РФ) используется для глубокой очистки предварительно подготовленных на предыдущих стадиях производства растворов неорганических кислот. Эффективность использования этой стадии определяется полученными нами экспериментальными данными по коэффициентам разделения примеси между жидкостью и паром. Из этих данных видно [40], что в лимитирующем процессе ректификации плавиковой кислоты наиболее трудноотделяемыми микропримесями являются примеси калия и хлорид-ионы, а также бор, магний и натрий. В соляной кислоте наиболее легко отделяется марганец и кобальт, трудно – калий, кальций, натрий, алюминий. Для азотной и

хлорной кислоты наименьший коэффициент разделения у натрия, бора и хлорид-ионов.

3. Стадия адсорбции (АД) применяется нами в получении высокочистых плавиковой и соляной кислот для поглощения микропримесей (т.е. их извлечение из очищаемого вещества адсорбентом) из газовой фазы. Она предназначена для очистки от микропримесей – в основном от хлористого метила и хлоридов железа (II, III). Очистка газовой фазы осуществляется в случае использования для получения высокочистых соляной и плавиковой кислот из газа (HF или HCl в схеме без деления потоков) или исходных кислот (40%-ая HCl или 70%-ая HF в схеме с делением потоков).

4. Стадия абсорбции (АБ) в схеме получения высокочистых кислот не относится к тем, на которых производится очистка продукта. Она предназначена для получения товарного продукта заданной концентрации, путем объединения жидкого и газового потоков, каждый из которых предварительно очищен. Данная стадия может быть использована для получения высокочистой соляной кислоты путем поглощения газообразного хлористого водорода соляной кислотой азеотропного состава в случае использования в качестве сырья жидкой соляной кислоты или высокочистой водой при использовании в качестве сырья газообразного хлористого водорода. Также абсорбция используется для получения высокочистой плавиковой кислоты путем поглощения паров фтористого водорода высокочистой водой. Стадия абсорбции является конечной выпускающей в получении соляной и плавиковой кислот.

5. В случае использования в качестве сырья 38-40% соляной и 40-70% плавиковой кислоты необходима стадия десорбции (ДС). Назначение стадии – деление потоков, в результате которого получают поток сверхазеотропного газа (HCl или HF) и поток соответствующей кислоты азеотропного состава. Данное деление производят в силу того, что ректификация таких концентрированных кислот, при которой происходит отделение основных катионов примесей, практически неосуществима.

6-7. После стадии адсорбции кислоты направляют на стадию коррекции

состава (КС) и/или в модуль фильтрации (ФЛ), где происходит отделение взвешенных частиц до требуемого уровня (если они лимитируются в целевом продукте). Для корректировки концентрации очищаемых кислот предусмотрен дополнительный подвод высокочистой воды

На рисунке 1.9 приведена блок-схема, на которой последовательно указаны все технологические стадии процессов (модули) для получения требуемого ассортимента кислот особой чистоты.

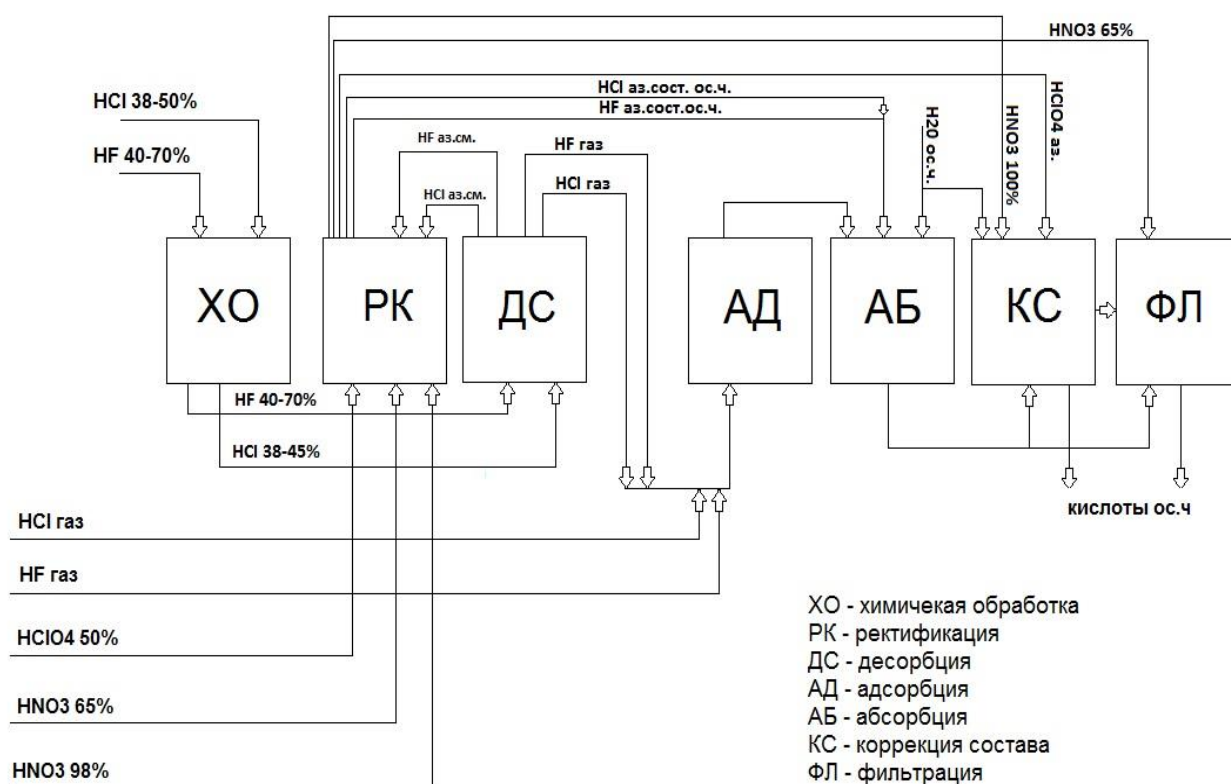


Рис. 1.9 Модульная схема гибкой технологии получения высокочистых соляной, плавиковой, хлорной и азотной кислот особой чистоты

Блочно-модульный состав многопродуктовой установки (для очистки хлорной, азотной соляной и плавиковой) по производству ассортимента указанных кислот особой чистоты строится на основе модульного принципа [41, 42]. Ниже приведена таблица используемых в промышленном производстве модулей, в зависимости от вида выпускаемой продукции – конкретной кислоты особой чистоты (табл. 1.11).

Таблица 1.11 Модульный состав установки в зависимости от исходного сырья для получения соответствующего ассортимента неорганических кислот ОСЧ

| Кислота, исходная. | Кислота ос.ч | Модуль | | | | | | |
|---------------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | ХО | РК | ДС | АД | АБ | ФЛ | КС |
| Фтористый водород (газ) | HF | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Плавиковая кислота (40-70 мас%) | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Хлористый водород (газ) | HCl | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Соляная кислота (38-45 мас.%) | | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Хлорная кислота (50 мас.%) | HClO₄ | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| Азотная кислота (65 мас.%) | HNO₃ | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| Азотная кислота (98 мас.%) | | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |

В таблице 1.12 представлены сводные данные по назначению используемых при получении 5-ти неорганических кислот модулей (модульная функциональность).

Таблица 1.12 Анализ модульной функциональности в технологии неорганических кислот особой чистоты

| Наименование модуля | Назначение и основные отделяемые примеси в кислотах | | | | |
|---------------------|---|--|--|--|---|
| | HNO ₃ , 65% | HNO ₃ , 98% | HClO ₄ , 72% | HF, 38% | HCl, 20% |
| ХО | – | – | – | As (в виде As ³⁺); Cl ⁻ ; орг.соед. | As (в виде As ³⁺); орг.соед. |
| РК | Катионы металлов, В, и Cl ⁻ | Катионы металлов, В, и Cl ⁻ | Катионы металлов, В, и Cl ⁻ | К, Mg, Na (и др. кат), Cl ⁻ , В | Mn, Co, K, Ca, Na, Al (и др. кат.) |
| ДС | – | – | – | Деление потоков (газ и кислоты аз.состава) | |
| АД | – | – | – | CH ₃ Cl, FeCl ₂ , FeCl ₃ | CH ₃ Cl, FeCl ₂ , FeCl ₃ |
| АБ | – | – | – | Объединение жидкого и газового потоков (для получения) | |

| | | | | | |
|----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|---------------------------|
| | | | | товарного продукта заданной концентрации | |
| ФЛ | Отделение взвешенных частиц | Отделение взвешенных частиц | Отделение взвешенных частиц | Отделение взвешен. частиц | Отделение взвешен. частиц |
| КС | Коррекция состава | | | | |

Из приведенных в таблице данных видно, что наибольшее количество микропримесей – катионов металлов, отделяется на стадии ректификации (исключением является ионы трехвалентного аммиака, избавление от которых происходит в модуле химической очистки). Также, в отличие от модулей используемых в технологии алифатических углеводородов, ряд модулей (аб- и десорбции) не используются непосредственно для глубокой очистки продукта, а служат для вспомогательных стадий технологии.

В итоге систематизации обобщенные результаты по матрице структуры потоков (табл. 1.11) сведены в блок-схему взаимосвязей между стадийностью процессов, количеством продуктов и числом максимально регламентируемых примесей (рис. 1.10).

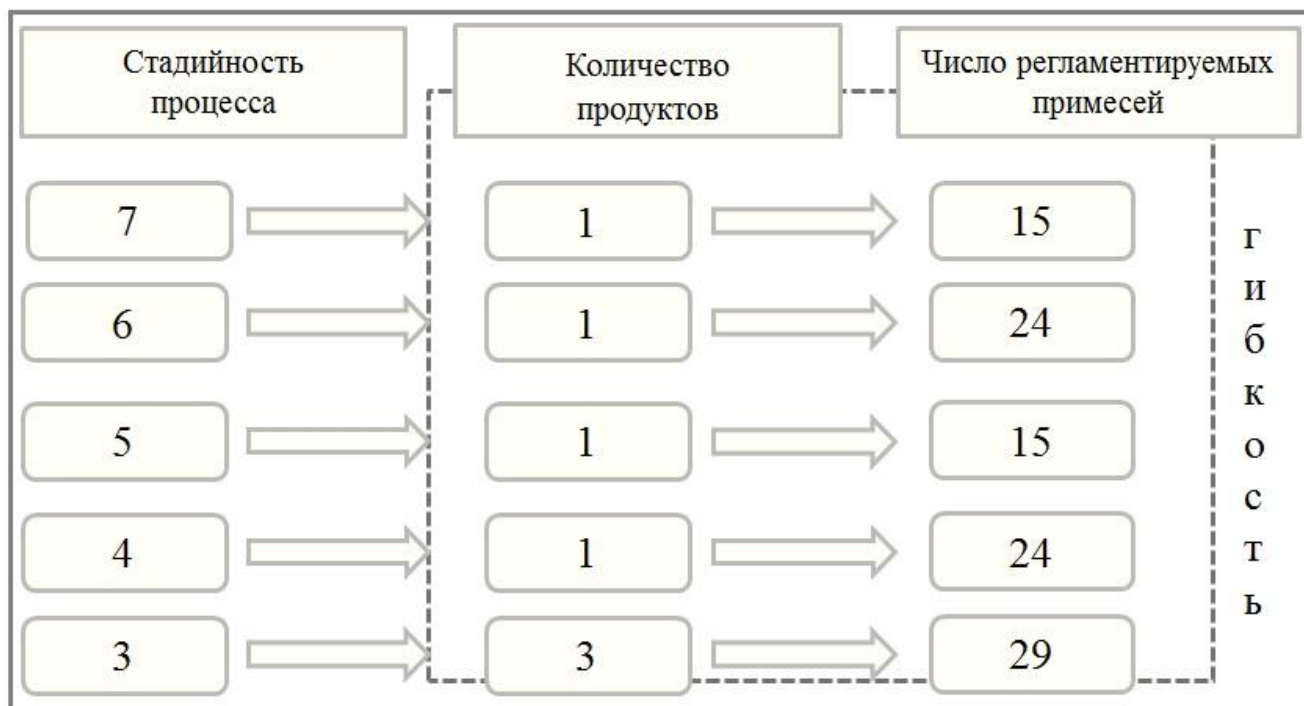


Рис. 1.10 Систематизация взаимосвязи матрицы структуры потоков с показателями качества для особо чистых неорганических кислот

В результате систематизации выявлены закономерности между количественными и качественными характеристиками разработанных технологий и целевых продуктов. Показано, что 7-и стадийное производство необходимо при получении концентрированной плавиковой кислоты. Этому продукту соответствует максимальное число показателей качества – 15. При 6-ти стадийном процессе получаем концентрированную особо чистую соляную кислоту (38-45 мас.%) с числом показателей качества равным 24. Также по одному целевому продукту приходится на 5-ти и 4-х стадийные производства, в которых получается соответственно плавиковая и соляная кислоты азеотропного состава, с соответствующими максимальными числами показателей качества – 15 и 24. Трехстадийная технология используется в получении 3-х марок целевых кислот – азотная кислота 65%, азотная кислота 98% и хлорная кислота 72%. Максимальное число регламентируемых примесей для азотной кислоты особой чистоты – 29 (табл. 1.13).

При очистки жидких плавиковой и соляной кислот неочищенное сырье поступает в модуль химической обработки (ХО), где часть лимитируемых примесей превращается в более легкоудаляемые формы ($As^{3+} \rightarrow As^{5+}$, СГ). Так как сырье и целевой продукт являются по сути растворенным газом в жидкости (для HCl и HF), в том числе с образованием азеотропных смесей, то глубокая очистка сырья от отдельных групп примесей требует дополнительной подготовки, которая заключается в приведении самого очищаемого вещества к той физико-химической форме, в которой становится возможным применение выбранного метода очистки.

Поэтому при использовании в качестве сырья жидких кислот (38-40% соляная, 40-70% плавиковая) необходимо произвести деление потоков, т.к. использование для ректификации, при которой происходит отделение микропримесей катионов, концентрированных кислот, – практически не осуществимо. Такое деление потоков производят в модуле десорбции (ДС). В результате этого получают 2 потока: кислоты (HF, HCl) азеотропного состава. и

соответствующего газа (сверхазеотропного состава). Это разделение дает возможность провести последующие стадии глубокой очистки: кислоты азеотропного состава проректифицировать (модуль РК), отделив тем самым микропримеси катионов металлов, а газообразную форму (предварительно пропустив через фильтр от аэрозолей) проадсорбировать (модуль АД) активным углем, устранив таким образом органические примеси. Очищенные данными способами потоки веществ объединяются в модуле абсорбции, в котором происходит поглощение сорбата (газ сверхазеотропного состава) всем объемом сорбента (кислота ос.ч) с образованием высокочистой кислоты. После этого кислоты направляют в модуль коррекции состава КС (имеется подвод воды особой чистоты для корректировки концентрации целевого продукта - кислоты) и/или в модуль фильтрации (ФЛ), где происходит отделение взвешенных частиц до требуемого уровня.

Технологический процесс получения хлорной и азотной кислот, как видно из схемы, менее трудоемок, т.к. в силу используемого сырья, не требует проведения никаких проректификационных стадий процесса (химическую очистку, десорбцию), а также исключает адсорбцию. Поэтому технология получения особо чистой хлорной и азотной кислот сводится к ректификации используемого сырья (устранение катионов металлов), с последующим проведением коррекции состава и фильтрации. В таблице 1.13 представлены показатели качества высокочистой азотной кислоты получаемой по рассматриваемой технологии.

Таблица 1.13 Показатели качества получаемой по описанной технологии азотной кислоты особой чистоты

| Наименование показателя | Значение |
|--|--------------------|
| Массовая доля азотной кислоты (HNO ₃), %, не менее | 70 |
| 1. Массовая доля окислов азота (NO ₂), %, не более | 0,1 |
| 2 Массовая доля алюминия (Al), %, не более | 4·10 ⁻⁶ |

| | |
|---|-------------------|
| 3. Массовая доля бора (В), %, не более | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| 4. Массовая доля висмута (Вi), %, не более | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 5. Массовая доля железа (Fe), %, не более | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 6. Массовая доля золота (Au), %, не более | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 7. Массовая доля кадмия (Сd), %, не более | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 8. Массовая доля калия (К), %, не более | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| 9. Массовая доля кальция (Са), %, не более | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| 10. Массовая доля кобальта (Со), %, не более | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| 11. Массовая доля кремния (Si), %, не более | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| 12. Массовая доля магния (Mg), %, не более | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 13. Массовая доля марганца (Mn), %, не более | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| 14. Массовая доля меди (Cu), %, не более | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 15. Массовая доля натрия (Na), %, не более | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| 16. Массовая доля никеля (Ni), %, не более | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 17. Массовая доля олова (Sn), %, не более | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 18. Массовая доля ртути (Hg), %, не более | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| 19. Массовая доля свинца (Pb), %, не более | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 20. Массовая доля серебра (Ag), %, не более | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| 21. Массовая доля сурьмы (Sb), %, не более | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 22. Массовая доля титана (Ti), %, не более | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 23. Массовая доля хрома (Cr), %, не более | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 24. Массовая доля цинка (Zn), %, не более | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 25. Массовая доля мышьяка (As), %, не более | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| 26. Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| 27. Массовая доля фосфора (P), %, не более | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| 28. Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| 29. Массовая доля нелетучих веществ, %, не более | $2 \cdot 10^{-4}$ |

При создании проблемно-ориентированной компьютерной системы для разработки гибкого модульного производства ассортимента неорганических

кислот особой чистоты [43], также как и для алифатических углеводородов, нами (совместно с к.т.н. Степановой Т.И.) была разработана структура информационной базы данных (рис. 1.11).

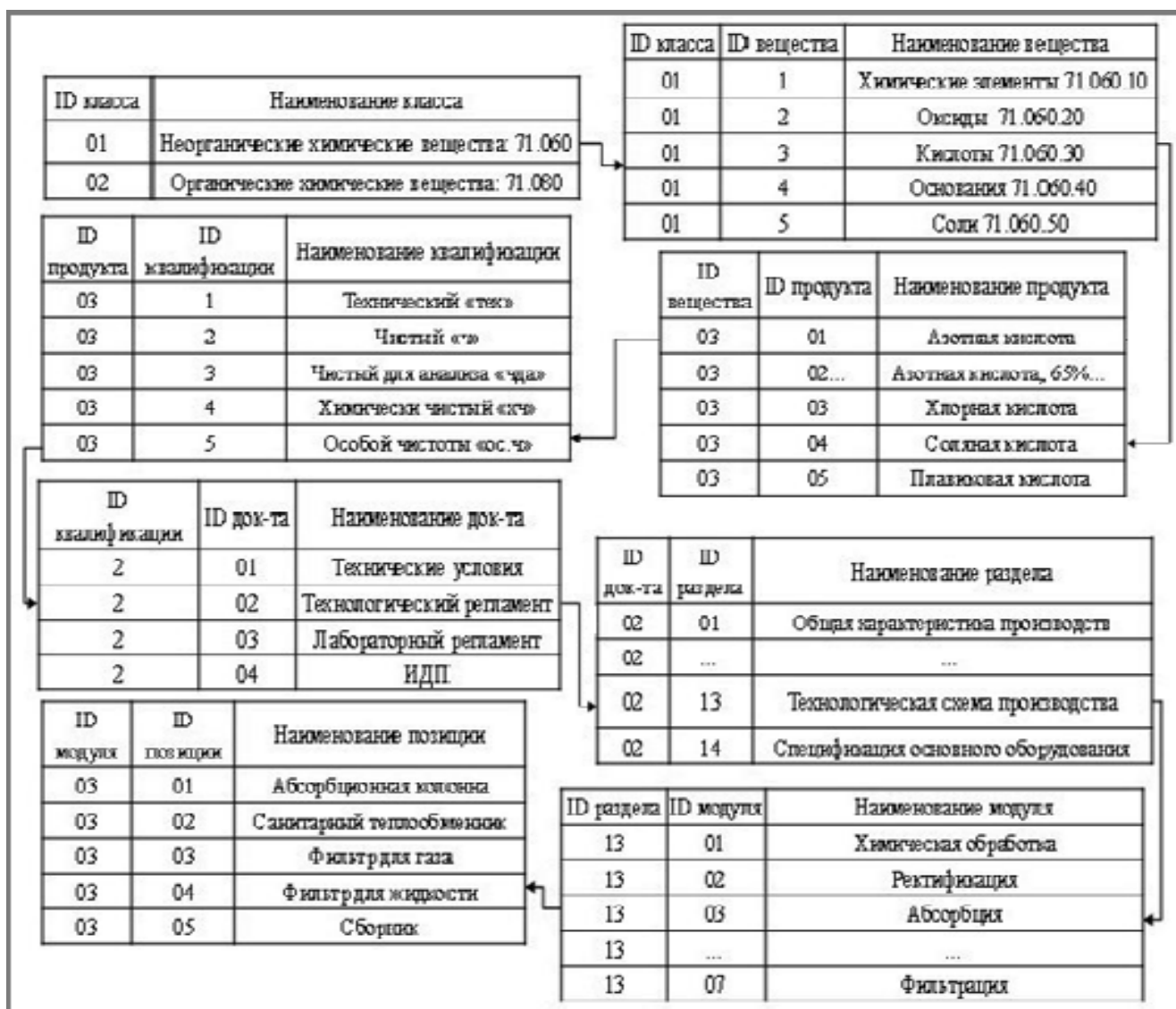


Рис. 1.11 Структура БД «Неорганические кислоты»

В разработанной базе данных нами рассматривается пример (рис. 1.12) включающий следующую последовательность: класс – неорганические и химические вещества, вещества – кислоты, продукт – соляная кислота, квалификация – особой чистоты, документ – технологический регламент, раздел – технологическая схема, модуль – адсорбционный, аппарат – фильтр для жидкости.



Рис. 1.12 Информационные блоки базы данных для технологии соляной кислоты особой чистоты

На верхнем уровне представлены 2 класса веществ: «Органические химические вещества 71.080» и «Неорганические химические вещества 71.060» (согласно МКС (Международному классификатору стандартов)). Рассматриваемые вещества – соляная, фтористоводородная, азотная и хлорная кислоты – относятся к классу неорганических веществ (код - 71.060) и относятся к «Неорганическим кислотам» - код 71.060.30. Эта информация представлена табличными полями «Наименование класса» и «Наименование вещества». Названия используемых продуктов представлены в поле «Наименование продукта», в данном случае содержащим наименования получаемых по нашей технологии кислот: азотная кислота, азотная кислота 65%, хлорная кислота, соляная кислота, плавиковая кислота. Как видно из примера, здесь также может содержаться информация о концентрации основного вещества.

Идущая следом подкатегория (подгруппа) «Наименование квалификации» отражает данные о квалификации качества нужного продукта: «ос.ч», «ч.д.а», «х.ч.», «ч» и «техн.». Обращение к нужной нам квалификации продукта дает возможность перейти на следующую подкатеорию – «Наименование документа». В этой подкатегории содержатся информация об основных технологических и конструкторских документах: регламенты, технические условия, исходные данные на проектирование и др. Следующий шаг – подкатегория «Наименование раздела», содержащая данные о составе выбранного документа. На приведенном

рисунке для этой подкатегории показано обращение к папке «Технологическая схема производства». Продолжением таких последовательных «обращений» является подкатегория «Наименования модуля», содержащая папки с данными о модулях, из которых состоит установка получения соответствующей кислоты. Обращение к папке нужного модуля (на рисунке это модуль абсорбции) ведет к последней подкатегории «Наименование позиции», которая отражает данные об элементах, составляющих ранее выбранный модуль (абсорбционная колонна, санитарный теплообменник, фильтр для газа, фильтр для жидкости, сборник).

Глава 2 Физико-химические исследования и расчет характеристик, необходимых для разработки процессов и аппаратурного оформления

В данной главе приводятся результаты физико-химических исследований и расчетов, необходимых для разработки процессов и аппаратурного оформления технологий получения неорганических кислот особой чистоты. Рассматриваются два основных процесса глубокой очистки (ректификационная и химическая), а также исследования, связанные с выбором конструкционных материалов.

2.1 Исследование и расчет предельных нагрузок процесса ректификационной очистки

Для расчета предельных нагрузок ректификационного модуля технологической схемы получения кислот особой чистоты были определены плотность и динамическая вязкость.

Вязкости азотной, хлорной и фтористоводородной кислот азеотропного состава определяли методом стечения жидкости через капилляр на приборе, описанном в работе [44]. Вискозиметр предварительно калибровался по дистиллированной воде. Кроме того, были определены значения вязкости расчетным методом путем обработки литературных данных. Вязкость фтористоводородной кислоты при температуре кипения определялась аппроксимацией из области умеренных температур в точку кипения. Значения вязкостей приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Значение экспериментальных и расчетных значений вязкости азотной, хлорной и фтористоводородной кислоты

| Кислота | t, °C | Вязкость эксп., сПз | Вязкость расч., сПз |
|------------------|-------|---------------------|---------------------|
| HNO ₃ | 80 | 0,55 | 0,68 |
| | 90 | 0,46 | 0,57 |
| | 100 | 0,39 | 0,48 |

| | | | |
|-------------------|-----|------|-------|
| HClO ₄ | 90 | 0,22 | 0,320 |
| | 100 | 0,2 | 0,310 |
| | 110 | 0,15 | 0,305 |
| HF | 30 | – | 0,63 |
| | 40 | – | 0,60 |
| | 45 | – | 0,55 |

Такая аппроксимация представляется корректной, так как все точки зависимости плотности фтористоводородной кислоты околоазеотропного состава удовлетворительно аппроксимируется прямой линией. Плотность определяли ареометром из полиэтилена, фтористоводородную кислоту термостатировали в фторопластовой ячейке с рубашкой с точностью $\pm 0,50\text{C}$. Значения плотностей представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Значение экспериментальных и расчетных значений плотностей азотной, хлорной и фтористоводородной кислоты

| Кислота | t, °C | Плотность эксп., г/см ³ | Плотность расч., г/см ³ |
|-------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|
| HNO ₃ | 90 | 1,5 | 1,58 |
| | 100 | 1,48 | 1,57 |
| | 110 | 1,47 | 1,55 |
| HClO ₄ | 90 | 1,5 | 1,58 |
| | 100 | 1,48 | 1,57 |
| | 110 | 1,47 | 1,55 |
| HF | 20 | 1,122 | – |
| | 30 | 1,122 | – |
| | 40 | 1,110 | – |
| | 60 | 1,102 | – |
| | 112 | 1,075 | – |

Также для фтористоводородной кислоты из значения плотности жидкости при температуре кипения была рассчитана молекулярная масса и мольный объем при температуре кипения для комплекса, соответствующего составу азеотропной смеси; причем мольный объем был рассчитан по методу Шредера [45]. Результаты расчета приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результат параметров фтористоводородной кислоты при температуре кипения

| Молекулярная масса кипения $2\text{HF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а.е.м. | Мольный объем комплекса $2\text{HF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по Шредеру, л/моль | Молекулярная масса из плотности и мольного объема по Шредеру, а.е.м. |
|---|--|--|
| 94 | 98 | 106 |

Был проведен проверочный расчет мольного объема при температуре кипения с использованием критических параметров фтористого водорода и воды по методу Тина и Клауса для комплекса $2\text{HF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Полученная величина составляет $114,23 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Плотность пара фтористоводородной кислоты азеотропного состава при температуре кипения для нормального давления вычисляли по уравнению состояния идеального газа с подстановкой молекулярной массы комплекса $2\text{HF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Полученная величина составила $0,003 \text{ г}/\text{см}^3$.

На основании определенных физико-химических свойств кислот околоазеотропного состава были рассчитаны предельные нагрузки для ректификационной части пилотной установки по уравнению Жаворонкова [46]:

$$\lg \left(\frac{(\omega^2 \cdot \sigma \cdot \rho_{\text{г}} \cdot \mu_{\text{ж}}^{0,16})}{(g \cdot V_{\text{св}} \cdot 3 \cdot \rho_{\text{ж}})} \right) = A - 1,75(L/G)^{0,25} \cdot (\rho_{\text{г}}/\rho_{\text{ж}})^{0,125} \quad (2.1),$$

где ω – скорость пара, м/с; σ – удельная поверхность насадки $\text{м}^2/\text{м}^3$; $\rho_{\text{г}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотность газовой и жидкой фазы, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\mu_{\text{ж}}$ – динамическая вязкость жидкости, $\text{Па}\cdot\text{с}$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; $V_{\text{св}}$ – свободный объем насадки,

$\text{м}^3/\text{м}^3$; $A = -0,125$ (константа); L и G – массовый расход пара и жидкости соответственно, кг/час.

Определение предельных нагрузок пилотной установки было также проведено экспериментально. Результаты расчетов по уравнению Жаворонкова и экспериментальные значения приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 Предельные нагрузки на ректификационные колонны ($d=100$ мм) при получение особо чистых кислот

| Наименование кислоты | Предельная нагрузка расчетная $L_{расч}^* \frac{кг}{час}$ | Предельная нагрузка экспериментальная $L_{эксп.}^* \frac{кг}{час}$ |
|---|--|---|
| HF около аз. состава 40% (112°C) | 42,3 | 39,2 |
| HClO_4 аз. состава (72% масс.) при 15-20 мм.рт.ст. (102°C) | 40,0 | 43,1 |
| HNO_3 аз. состава (~65÷68% масс.) при 400 мм.рт.ст. (90°C) | 50,6 | 54,1 |
| HNO_3 98% масс.) при 200 мм.рт.ст. (50°C) | 84,8 | 82,5 |
| HCl , 20%, (110°C) | 26,9 | 29,2 |

Как видно из приведенных данных, расчетные методы определения предельных нагрузок достаточно хорошо коррелируются с экспериментальными (погрешность менее 10%), которые в свою очередь обосновывают достаточную эффективность метода ректификации.

2.2 Исследование эффективности процесса ректификационной очистки

Для определения эффективности и возможности получения высокочистых неорганических кислот были проведены исследования равновесия «жидкость - пар» с целью определения коэффициентов разделения по регламентируемым примесям. Исследования проводились с использованием прибора типа Бушмакина, представляющий собой прибор циркуляционного типа.

Циркуляционный метод заключается в постоянном возвращении в нагреватель (кипятильник) конденсата паровой фазы вплоть до достижения равновесия, по установлению которого пробы жидкой фазы и конденсата отбираются и анализируются. Классический вид этого прибора приведен на рис. 2.1.

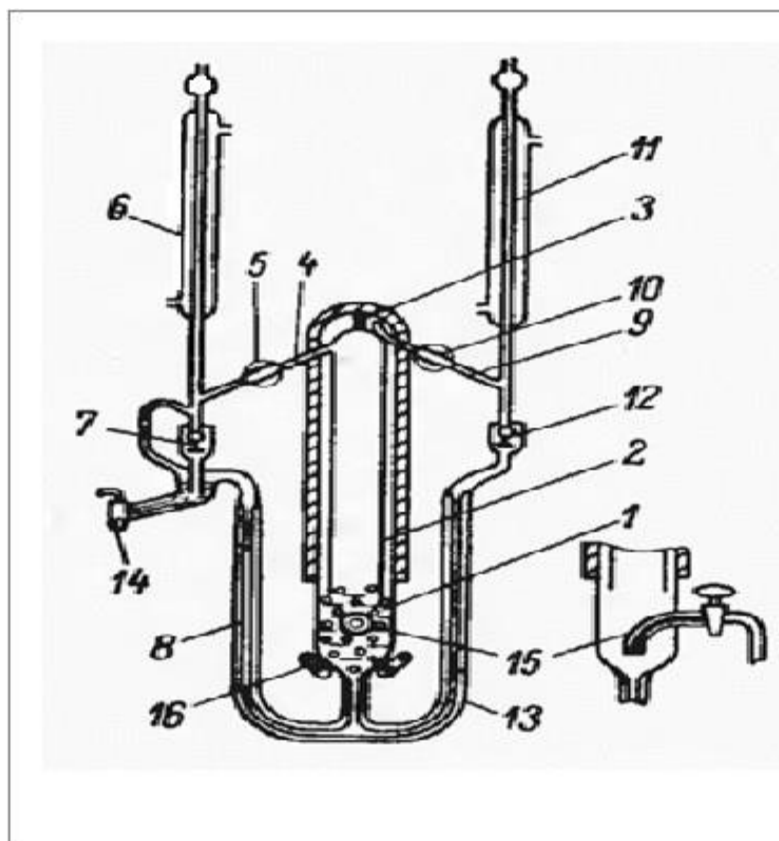


Рис. 2.1 Прибор Бушмакина: 1 – вертикальный сосуд; 2 – колокол; 3 – стерженек, 4, 8, 9, 13, 15 – трубки; 5, 10, 14 – краны; 6, 11 – обратные конденсаторы; 7 – приемник конденсата; 12 – счетчик капель; 16 – электрический нагреватель.

В прибор через трубку (15) направляется такой объем жидкости, чтобы ее уровень, с учетом заполнения переточных трубок (8, 13) и сборника конденсата, был примерно на 2 см выше окаймления колокола (2). Загрузка жидкости может также осуществляться через конденсаторы (6, 11), в которые впоследствии подается вода и начинается обогрев куба. При появлении первого конденсата в приемнике (7) производят нагрев парового пространства, увеличивая интенсивность нагрева до максимального увеличения числа капель в правой капельнице. После чего обогрев снижают до уменьшения числа капель примерно

на 10%, и фиксируют показания вмонтированного в изоляцию термометра. В следующих измерениях нагрев парового пространства подбирают таким образом, чтобы установилась «рабочая температура», найденная по методу, описанному выше. При этом варьирование интенсивности кипения жидкости должно обеспечивать образования примерно 125-ти капель в минуту в левой капельнице. В течение 1,5 – 3 часов, в зависимости от интенсивности кипения и количества жидкости, устанавливается равновесие жидкость-пар.

Для определения эффективности и возможности получения высокочистой фтористоводородной кислоты околоазеотропного состава были проведены исследования равновесия «жидкость - пар» с использованием прибора типа Бушмакина, изготовленном из фторопласта-4, с использованием стандартных деталей, которые применялись и для изготовления пилотной установки (блочный теплообменник, переходники, штуцера, арматура). Схема прибора приведена на рисунке 2.2.

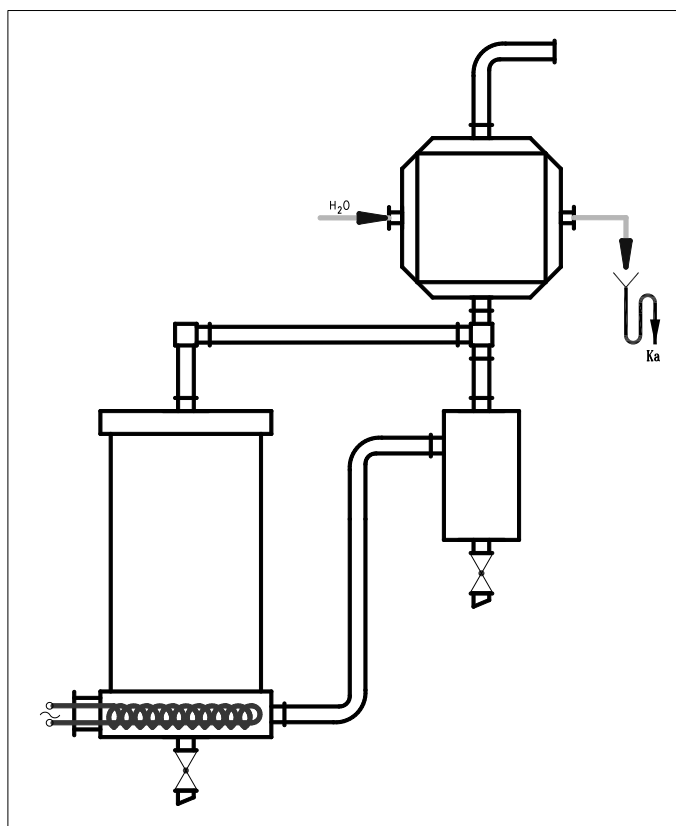


Рис. 2.2 Прибор для изучения равновесия жидкость-пар из фторопласта-4. (теплоизоляция не показана)

Метод, как уже было описано выше, состоит в установлении равновесия между паром и жидкостью и аналитическим определением состава равновесных фаз x и y . Коэффициент разделения вычисляется как отношение содержания летучего компонента в паровой фазе к содержанию летучего компонента в жидкой фазе, и представляет собой техническую характеристику, показывающую, насколько может быть очищено данное вещество при данных условиях на установке эффективностью в одну ступень разделения дистилляционным методом.

Анализ образцов фаз проводился стандартными методами, описанными в ГОСТ 10484-78 на фтористоводородную кислоту и методом ISP-МС (на катионы металлов) [47]. Коэффициенты разделения по регламентирующим примесям приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 Коэффициенты разделения по регламентируемым примесям в фтористоводородной кислоте околоазеотропного состава

| Наименование примеси | Содержание в жидкости, % масс. | Содержание в паре, %масс. | Коэффициент разделения |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------|
| Алюминий (Al) | 1×10^{-5} | 5×10^{-7} | 20 |
| Барий (Ba) | 8×10^{-6} | 2×10^{-7} | 40 |
| Бор (B) | 1×10^{-6} | 1×10^{-7} | 10 |
| Железо (Fe) | 5×10^{-5} | 1×10^{-6} | 50 |
| Калий (K) | 1×10^{-4} | 2×10^{-5} | 5 |
| Кальций (Ca) | 2×10^{-4} | 1×10^{-5} | 20 |
| Кобальт (Co) | 1×10^{-5} | 1×10^{-7} | 100 |
| Магний (Mg) | 1×10^{-4} | 1×10^{-5} | 10 |
| Марганец (Mn) | 2×10^{-5} | 2×10^{-7} | 100 |

| | | | |
|--------------|--------------------|--------------------|------|
| Натрий (Na) | 5×10^{-4} | 5×10^{-5} | 10 |
| Свинец (Pb) | 2×10^{-5} | 5×10^{-7} | 40 |
| Цинк (Zn) | 6×10^{-5} | 1×10^{-6} | 60 |
| Хлориды (Cl) | 5×10^{-4} | 8×10^{-5} | 6,25 |

Из анализа коэффициентов разделения можно сделать вывод о том, что дистилляционные методы эффективны для получения высокочистой фтористоводородной кислоты околоазеотропного состава.

Чтобы установить возможность получения хлорной кислоты квалификации «ос.ч» указанным методом, было осуществлено исследование фазового равновесия «жидкость-пар» при давлении 15-20 мм.рт.ст и температуре $\approx 100^{\circ}\text{C}$ (при условиях проведения процесса).

Исследования проводили на приборе типа Бушмакина изготовленным из кварцевого стекла. Чертеж прибора приведен на рис. 2.3.

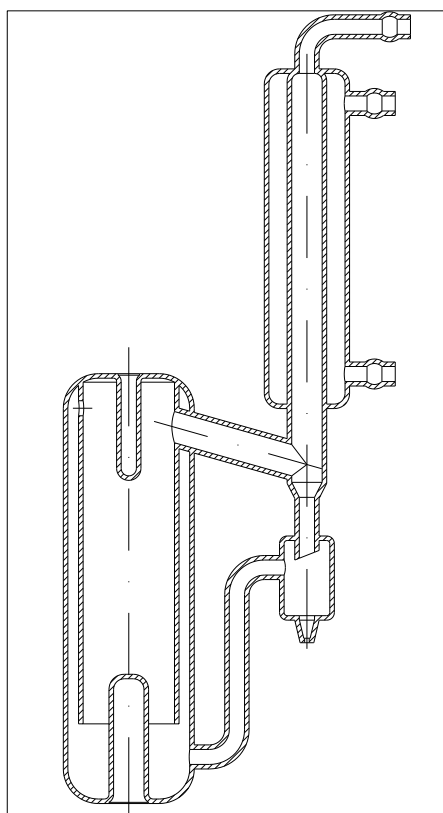


Рис. 2.3 Кварцевый прибор для изучения равновесия жидкость-пар типа Бушмакина

В ходе исследований были определены коэффициенты разделения между жидкостью и паром для всех регламентируемых примесей согласно требованиям к высокочистой хлорной кислоте. Коэффициент разделения определили в хлорной кислоте азеотропного состава (~72% масс.; давление 15-20 мм.рт.ст.; $t_{\text{кип}} \approx 100^{\circ}\text{C}$) и состава ниже азеотропного (~60% масс.; давление 15-20 мм.рт.ст.; $t_{\text{кип}} \approx 85^{\circ}\text{C}$), в зависимости от скорости испарения жидкости. Результаты исследований приведены в таблицах 2.6 и 2.7.

Коэффициент разделения по соответствующей примеси определялся как отношение концентрации примеси в жидкости к её концентрации в паре и представляет собой техническую характеристику, показывающую насколько может быть очищено данное вещество при данных условиях на установке эффективностью в одну ступень разделения дистилляционным методом. Анализ осуществлялся по примесям (SO_4^{2-} , SiO_2 , PO_4^{3-}) методами описанными в ТУ, а по металлическим примесям (тяжелые металлы (Pb), железо (Fe)) методом ISP-МС соответственно на Pb и Fe.

Таблица 2.6 Коэффициент разделения по регламентируемым примесям в хлорной кислоте концентрации ~60% масс.

| Наименование примеси | Коэффициент разделения при различных скоростях испарения, мл/мин. | | |
|-----------------------------|--|-----|-----|
| | 10 | 30 | 50 |
| Сульфаты SO_4^{2-} | 2 | 1.5 | 1.5 |
| Силикаты SiO_2 | 2.1 | 2 | 2 |
| Фосфаты PO_4^{3-} | 2 | 1.5 | 1.5 |
| Железо Fe | 30 | 20 | 20 |
| Свинец Pb | 50 | 30 | 30 |

Таблица 2.7 Коэффициент разделения по регламентируемым примесям в хлорной кислоте азеотропного состава (72% масс.)

| Наименование примеси | Коэффициент разделения при различных скоростях испарения, мл/мин. | | |
|-----------------------------|--|------|-----|
| | 10 | 30 | 50 |
| Сульфаты SO_4^{2-} | 1.5 | 1.25 | 1.2 |
| Силикаты SiO_2 | 1.7 | 1.72 | 1.8 |
| Фосфаты PO_4^{3-} | 1.5 | 1.3 | 1.3 |
| Железо Fe | 25 | 18 | 18 |
| Свинец Pb | 20 | 20 | 20 |

По результатам можно сделать вывод, что для получения высокочистой хлорной кислоты дистилляционные методы могут оказаться эффективными. При этом надо отметить, что коэффициенты разделения по всем примесям незначительно снижаются с увеличением скорости испарения и имеют большие значения в разбавленной кислоте, чем в концентрированной.

Для оценки эффективности метода ректификации для очистки хлорной кислоты азеотропного состава были определены факторы разделения ректифицирующей части установки, как отношение концентраций примесей в верхней части колонны к их концентрации в кубовой жидкости. Определение данного параметра проводилось при нескольких нагрузках по жидкости в безотборном режиме при условиях проведения процесса ректификации хлорной кислоты азеотропного состава ($\sim 72\%$ масс.; 15-20 мм.рт.ст.; $t_{\text{кип}} \approx 100^\circ\text{C}$). Результаты приведены в таблице 2.8.

По результатам, приведенным в данной таблице можно сделать вывод о том, что эффективность очистки возрастает с нагрузкой на колонну, что согласуется с общими правилами процесса ректификации.

Таблица 2.8 Факторы разделения по регламентируемым примесям пилотной установки для хлорной кислоты азеотропного состава

| Наименование примеси | Фактор разделения по данной примеси при различных нагрузках (кг/час) | | |
|-----------------------------|--|------|------|
| | 20 | 30 | 40 |
| Сульфаты SO_4^{2-} | 120 | 135 | 150 |
| Силикаты SiO_2 | 160 | 180 | 200 |
| Фосфаты PO_4^{3-} | 140 | 155 | 170 |
| Железо Fe | 1750 | 1800 | 2000 |
| Свинец Pb | 2500 | 2600 | 3000 |

Для определения возможности и эффективности получения высокочистой азотной кислоты внутренним методом ректификации были проведены исследования равновесия «жидкость-пар» при условиях проведения процесса (400 мм.рт.ст., 90°C). Исследования проводились на приборе типа Бушмакина, изготовленном из кварцевого стекла. Чертеж прибора приведен на рисунке 2.3.

В ходе исследований были определены коэффициенты разделения между жидкостью и паром для всех регламентируемых примесей согласно требованиям к азотной кислоте особой чистоты. Полученные результаты исследования приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 Коэффициенты разделения по регламентируемым примесям в азотной кислоте азеотропного состава

| Наименование примеси | Коэффициент разделения при различных скоростях испарения, мл/мин | | |
|---------------------------------|--|----|-----|
| | 10 | 30 | 50 |
| Железо (Fe) | 65 | 60 | 50 |
| Свинец (Pb) | 100 | 88 | 80 |
| Хлориды (Cl^-) | 2.2 | 2 | 1.4 |
| Сульфаты (SO_4^{2-}) | 8 | 7 | 6.8 |

Коэффициент разделения (табл. 2.9) определялся как отношение концентрации примеси в жидкости к её концентрации в паре и представляет собой техническую характеристику, показывающую, на сколько может быть очищено данное вещество при данных условиях на установке эффективностью в одну ступень разделения дистилляционным методом.

Анализ примесей в образцах жидкой и паровой фазы осуществлялся методами, описанными в ТУ на высокочистую азотную кислоту (по примесям SO_4^{2-} , Cl^-), либо методом ISP-МС [4] (по примесям металлов Fe, Pb). Коэффициенты разделения определялись на равновесном кубе при различных скоростях испарения жидкости.

Из рассмотренных результатов можно сделать вывод о том, что для получения высокочистой азотной кислоты дистилляционные методы очистки, могут рассматриваться как достаточно эффективные. При этом надо отметить, что коэффициенты разделения по всем примесям значительно снижаются с увеличением скорости испарения.

Для оценки метода ректификации для очистки азотной кислоты азеотропного состава были определены факторы разделения ректификационной части установки, определяемые как отношения концентраций примесей в верхней части ректификационной колонны к их концентрациям в кубовой жидкости. Определение данного параметра проводилось при нескольких нагрузках по жидкости в безотборном режиме при условиях проведения процесса ректификационной очистки азотной кислоты азеотропного состава (~67÷68% масс.), 400 мм.рт.ст. (90°C). Результаты приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 Факторы разделения по регламентируемым примесям в пилотной установке для азотной кислоты азеотропного состава

| Наименование примеси | Фактор разделения по данной примеси при различных нагрузках, кг/час | | |
|-------------------------|--|----|----|
| | 20 | 30 | 48 |
| | | | |

| | | | |
|---|------|------|------|
| Железо (Fe) | 1050 | 1100 | 1200 |
| Свинец (Pb) | 1700 | 1800 | 2000 |
| Хлориды (Cl ⁻) | 180 | 180 | 200 |
| Сульфаты (SO ₄ ²⁻) | 280 | 300 | 350 |

По этим данным можно сделать вывод о том, что эффективность очистки возрастает с увеличением нагрузки на колонну, что согласуется с общими правилами процессов ректификации.

2.3 Исследование химической очистки фтористоводородной кислоты от микропримесей мышьяка

Мышьяк в плавиковой кислоте может существовать в разных степенях окисления и обладать разной летучестью. В связи с чем возникает ряд трудностей при использовании дистилляции для очистки кислоты.

Согласно литературным данным перевод мышьяка (III) в нелетучее состояние с помощью окисления диоксидом свинца, облучения кислоты ультрафиолетом, продувки через жидкий фтористый водород и фтористоводородную кислоту озона с последующей дистилляцией водных растворов позволяют снизить содержание мышьяка в дистилляте лишь до $(1-5) \cdot 10^{-4}$ % масс., при исходном содержании 10^{-3} % масс.

Для выбора наиболее оптимального реагента-окислителя были проведены серии экспериментов, заключающиеся в обработке плавиковой кислоты несколькими сильными окислителями различных концентраций: калием перманганатом, калием бихроматом и перекисью водорода.

С целью подбора наиболее подходящего окислителя нами проводилась обработка фтористоводородной кислоты сильными окислителями (пероксидом водорода, бихроматом калия, перманганатом калия) различной концентрации.

Принципиальная технологическая схема лабораторной установки, на которой мы исследовали очистку фтористого водорода от микропримеси мышьяка с использованием окислителей, приведена на рисунке 2.4.

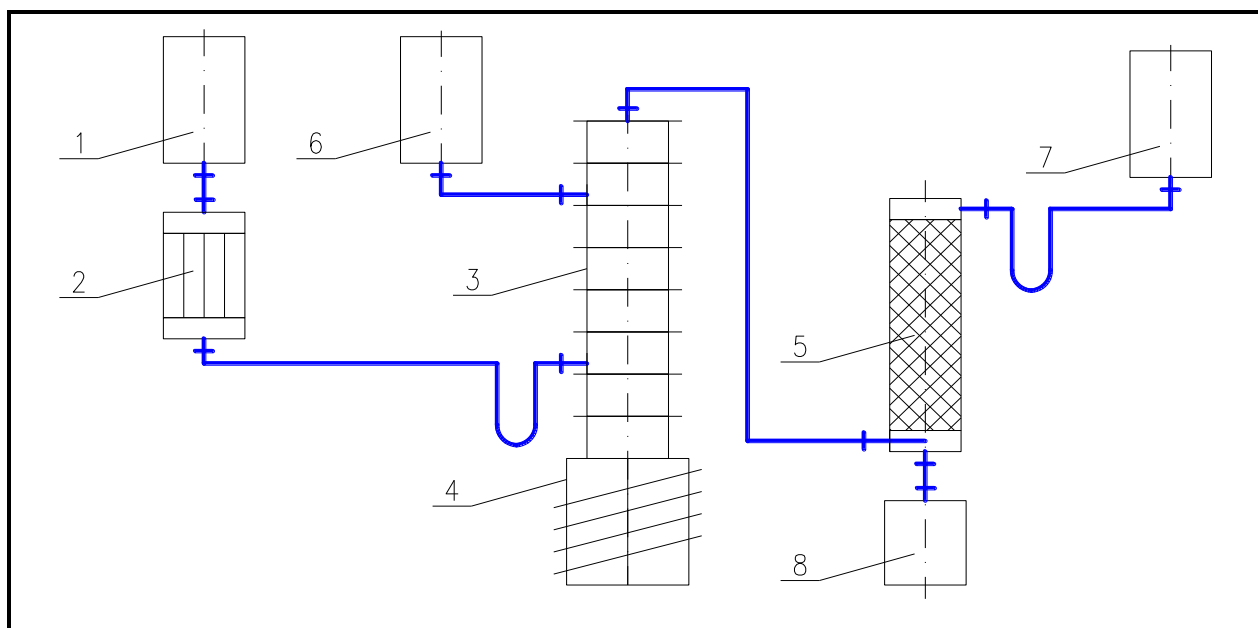


Рис. 2.4 Установка для исследования процесса очистки фтористоводородной кислоты от примеси мышьяка

Исследовательская установка включает в себя следующие узлы: 1 – емкость напорная, 2 – подогреватель, 3 – десорбер, 4 – куб, 5 – абсорбер, 6 – емкость для раствора окислителя, 7 – емкость для раствора фтористоводородной кислоты азеотропного состава, 8 – сборник готового продукта. Исследования проводили для 70% фтористоводородной кислоты квалификации «чистая» по ТУ 6-09-2622-88, разбавленной бидистиллированной водой до содержания фтористого водорода, соответствующего азеотропной смеси (34,5%) и 60% масс. Исходное содержание мышьяка в исследуемой кислоте – $1 \cdot 10^{-4}\%$. Интервал исследованных концентраций окислителей – от 0,05 до 10 г/л.

Процесс очистки производили следующим образом. Исходная фтористоводородная кислота из емкости (1) пропусканием через подогреватель (2) нагревается до температуры 333 К и подается в нижнюю часть десорбера (3). Одновременно в верхнюю часть десорбера при температуре непрерывно поступает подогретый до 323К 0,2% раствор окислителя в 40%-ной фтористоводородной кислоте. Выделяющийся газ после взаимодействия с окислителем направляется в абсорбер (5), где поглощается кислотой особой чистоты азеотропного состава с содержанием мышьяка $3 \cdot 10^{-8} \%$ масс.

Анализ продукта на содержание мышьяка проводили в соответствии с ГОСТ 10485-75, марганца – в соответствии с ГОСТ 22001-87. Данные по полученным коэффициентам распределения примеси мышьяка в азеотропной фтористоводородной кислоте между исходным и очищенным продуктом при использовании для обработки различных окислителей приведены в таблицах 2.11.

Таблица 2.11 Влияние различных окислителей на коэффициент распределение микропримеси As (III) между жидкостью и паром HF азеотропного состава (концентрация HF 35,4%, исходная концентрация мышьяка (III) $1 \cdot 10^{-4}$ %)

| Окислитель | Коэффициент распределения для различных концентраций (г/л) окислителя | | | | | |
|--|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 1 |
| Пероксид водорода H_2O_2 | 2 | 5 | 10 | 23 | 50 | 76 |
| Калий марганцовокислый (перманганат) $KMnO_4$ | 2 | 50 | 100 | 100 | – | 800 |
| Калий двухромовокислый (бихромат) $K_2Cr_2O_7$ | 2 | 2 | 5 | 7 | 10 | 12 |

Приведенные в таблице 2.11 экспериментальные данные (исходная концентрация мышьяка (III) $1 \cdot 10^{-4}$ %) отображены на гистограмме (рис. 2.5).



Рис. 2.5 Влияние различных окислителей на коэффициент распределения микропримеси As (III) между жидкостью и паром HF азеотропного состава

Данные по полученным коэффициентам распределения примеси мышьяка в концентрированной фтористоводородной кислоте между исходным и очищенным продуктом при использовании для обработки различных окислителей приведены в таблицах 2.12

Таблица 2.12 Влияние различных окислителей на коэффициент распределения микропримеси мышьяка (III) между жидкостью и паром для концентрированной (60%) фтористоводородной кислоты (исходная концентрация As (III) $1 \cdot 10^{-4}$ %)

| Окислитель | Коэффициент распределения для различных концентраций (г/л) окислителя | | | | | |
|--|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 5 | 10 |
| Пероксид водорода H_2O_2 | 1 | 2 | 5 | 50 | 150 | 300 |
| Калий марганцовокислый (перманганат) $KMnO_4$ | 1 | 5 | 50 | 100 | 300 | 800 |
| Калий двухромовокислый (бихромат) $K_2Cr_2O_7$ | 1 | 2 | 5 | 20 | 50 | 200 |

Приведенные в таблице 2.12 экспериментальные данные отображены на гистограмме (рис. 2.6).



Рис. 2.6 Влияние различных окислителей на коэффициент распределения микропримеси мышьяка (III) между жидкостью и паром для концентрированной (60%) фтористоводородной кислоты, исходная концентрация As (III) $1 \cdot 10^{-4}$ %

В рамках проведенных исследований было установлено, что единственно подходящим и надежным реагентом является перманганат калия, окисляющий мышьяк со степенью окисления 3+, до мышьяка со степенью окисления 5+, и позволяющим получить продукт после дистилляции с содержанием этой примеси на уровне $10^{-7} - 10^{-8}$ % масс. Как видно из рисунка 2.5, минимальная концентрация калия перманганата, необходимого для полного окисления примеси As^{3+} в As^{5+} в плавиковой кислоте (HF) азеотропного состава, должна составлять не менее 0,2 г/л. При более низких концентрациях мышьяк окисляется не полностью.

Анализ соотношений концентраций применяемого окислителя и окисляемых веществ указывает, что для полного окисления необходимо добавлять перманганат калия в значительном избытке. Это происходит в силу того, что перманганат калия расходуется также на окисление ряда других примесей (органических и др.), содержащихся в исходной кислоте. Следует отметить, что содержание примеси марганца в дистилляте во всех случаях не превышало $10^{-7} - 10^{-8}$ % масс.

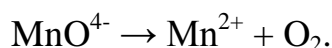
Таким образом, при том, что большинство примесей неорганического характера во фтористоводородной кислоте являются труднолетучими, при условии окисления мышьяка, в принципе, возможно организовать простой и эффективный технологический процесс очистки фтористоводородной кислоты азеотропного состава.

При проведении исследований было показано, что процесс окисления мышьяка (As) перманганатом калия ($KMnO_4$) заметно затрудняется в концентрированной плавиковой кислоте, по сравнению с тем же окислением во фтористоводородной кислоте азеотропного состава. Восстановление перманганата калия в кислоте с относительно невысокой концентрацией фтористого водорода, описывается следующей полуреакцией:



а при росте концентрации фтористого водорода весьма вероятно

происходит разрушение перманганата калия:



Скорость второй реакции увеличивается с повышением температуры и увеличением концентрации фтористого водорода. В случае фтористого водорода безводного, превращение протекает практически мгновенно, экзотермически, с быстрым выделением кислорода.

Как показывают данные таблицы 3.1, окисление мышьяка в концентрированной фтористоводородной кислоте возможно до содержания его в готовом продукте порядка 10^{-8} % масс., однако расход окислителя при этом значительно возрастает.

При увеличении концентрации фтористого водорода, например, до 80 % масс., расход перманганата калия достигает 54 г, и использование данного метода становится бессмысленным.

Таким образом, показана возможность проведения окисления микропримеси As (мышьяка) перманганатом калия (с соблюдением технологических рекомендаций по количеству добавляемого окислителя) в концентрированной и разбавленной плавиковой кислоте, при концентрации фтористого водорода не более 70% масс.

Также, полученные нами результаты, подтверждают тот факт, что при применении калия перманганата в технологии получения концентрированной плавиковой кислоты особой чистоты, имеется риск привнесения в чистый продукт примеси марганца, за счет того, что значимые количества калия перманганата разрушаются, образуя летучие соединения марганца. Содержание избыточного количества перманганат-иона ведет к реакции образований оксида марганца (IV), но скорость данной реакции незначительна, поэтому в рамках проведения технологического процесса для ликвидации указанного эффекта необходимо провести соответствующую выдержку между стадиями обработки окислителем и последующей дистилляцией в обеспечение превращения летучих соединений марганца в нелетучие.

2.4 Исследование и выбор конструкционных материалов

Вопросы технологии особо чистых веществ очень сложны, и только учет всех факторов обеспечивает успех решаемых проблем. Одним из важнейших факторов для создания аппаратуры и тары является проблема выбора конструкционных материалов и разработка способов их подготовки, а также определения оптимальных параметров для их использования.

При анализе и подборе подходящих конструкционных материалов для аппаратурного оформления тех или иных стадий процессов очистки нами анализировался широкий спектр параметров. Параметры конструкционных материалов и изделий из них, а также параметры жидких сред сгруппированы в однородные кластеры. Например: термические, механические, электрические и др. Кроме того, происходит постоянное пополнение этой группы результатами проводимых исследований по таким направлениям, как: физико-химическая стойкость в различных средах, проницаемость различных групп фторполимеров по электролитам, сорбционно-десорбционные свойства на границе раздела фторполимер-среда, а также структура и состояние поверхностного слоя и влияние их на эксплуатационные свойства материалов. В соответствии с этим и производится доступ к ним при задании условий на поиск информации или при выдаче информации о найденных материалах и изделиях.

Технико-экономические характеристики включают в себя: название, марка, сорт, отраслевой код предприятия, область применения, цена (руб./кг), технические условия, разработчик, производитель. Термические свойства: температура плавления и стекловарения, термостабильность (час), температура эксплуатации, короткий и длительный период, теплостойкость по Вика, термический коэффициент линейного расширения, термостабильность, температура потери прочности, коэффициент теплопроводности.

Механические свойства: разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, показатель текучести сплава, разрушающее напряжение при изгибе, модуль упругости при изгибе, ударная вязкость, твердость по Бринелю, относительное удлинение строганой пленки при

разрыве, пластичность (%), разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при растяжении, растекаемость (%), предел текучести при растяжении.

Физико-химические свойства: показатель текучести расплава, вязкость 14%-ного раствора в ацетоне, отношение вязкостей 1%-ного раствора полимера и ацетона, растворимость в ацетоне, относительная вязкость 1%-ного раствора, отношение вязкостей 1%-ного раствора и растворителя, массовая доля летучих соединений при 230⁰С, водопоглощение за 24 часа.

Химические свойства: стойкость к действию концентрированных минеральной и уксусной кислот, стойкость к действию органических растворителей, горючесть, наполнитель, содержание посторонних включений в гранулах, теоретическая и экспериментальная структурная группа, исходные полимеры при получении, метод получения, ингредиент при получении.

Специфической особенностью справочников «Конструкционные материалы» в технологии особо чистых веществ [48, 49] является наличие данных о загрязняющих эффектах конструкционного материала при его контакте с особо чистой жидкой средой. Степень загрязнения определяется техническими требованиями заказчика к продукту ос.ч. Загрязнения делятся, по крайней мере, на четыре группы (в зависимости от требований): неорганические растворимые примеси, органические растворимые примеси и взвешенные (гетерогенные) микрочастицы, а также влага (для органических растворителей) [50, 51]. Контакт конструкционных материалов в течение нескольких месяцев не должен приводить к увеличению содержания указанных примесей в особо чистой среде выше требуемых норм. Конкретные требования по допустимому содержанию различных примесей зависят от целевого использования особо чистых продуктов. Значимыми параметрами применительно к технологии особо чистых веществ являются в первую очередь: загрязнение от вымывания в высокочистые среды при контакте с конструкционными материалами; изменения молекулярной структуры и состояния поверхностного слоя полимерного материала; изменение кинетических характеристик при химических, технологических и термических

воздействиях; изменение величины сорбционно-десорбционных процессов на границе раздела конструкционный материал-жидкость по примесям неорганических, органических веществ и взвешенным микрочастицам; проницаемость в системе конструкционный полимер-жидкость [52].

Весьма существенной характеристикой для анализа является возможность отмывки конструкционного материала с целью подготовки для работы с ос.ч. веществами [53]. То есть сам материал может быть загрязнен при его изготовлении. Загрязнения находятся либо в сорбированном состоянии на поверхности, либо включены в структуру поверхностного слоя. При отмывке сорбированные загрязнения десорбируются в отмывающую жидкостную рецептуру. Загрязнения, включенные в структуру поверхностного слоя материала, медленно десорбируют в жидкость (несколько быстрее – если происходит химическое взаимодействие со средой, например с кислотой [54] и т.п.).

Главной трудностью в нашей работе с точки зрения конструкционных материалов – является их выбор, с целью аппаратного оформления постадийных процессов очистки фтористоводородной кислоты до квалификации ос.ч.

Долгое время основным конструкционным материалом в получении фтористоводородной кислоты особой чистоты служила платина [55], но после того, как было обнаружено, что на лимитированном уровне ($1 \cdot 10^{-5}$ % масс.) она также растворяется во фтористоводородной кислоте, применение ее ограничилось получением кислоты реактивной чистоты («чистая», «чистая для анализа», «химически чистая»).

Исследования по подбору материалов для использования их в технологии фтористоводородной кислоты особой чистоты показали, что наилучшими являются фторопласт-4 и его модификации (4Д, 4МБ и др.), а также полипропилен и полиэтилен.

Применение графита, пропитанного фенолформальдегидной смолой, ограничивается его сравнительно малой стойкостью, особенно в

концентрированной кипящей кислоте. Опыт промышленной эксплуатации графитовых кубов на Опытно-экспериментальном заводе ИРЕА и Уральском заводе химических реактивов в ректификационных установках для получения фтористоводородной кислоты показал, что срок их работоспособности составляет несколько месяцев.

Полипропилен может быть использован для создания аппаратуры, работающей только до температур порядка 363 К. Материал этот, как правило, служит для внутренней облицовки оборудования, не подвергающегося термическим нагрузкам.

Использование полиэтилена ограничено низкой температурой его плавления и другими отрицательными свойствами. Как правило, в производстве особо чистых веществ рекомендуется использовать полиэтилен только высокого давления [46], поскольку полиэтилен низкого давления содержит включения многих тяжелых и щелочных металлов, попадающих в материал из катализаторов. Зольность в таком полиэтилене достигает 2%.

Полиэтилен высокого давления нашел широкое применение при изготовлении тары для фасовки особо чистых продуктов, но он также применяется на тех технологических стадиях, где нет повышенных температур. Однако, в последнее время было установлено, что из полиэтилена высокого давления во фтористоводородную кислоту вымываются органические примеси, и тем больше, чем выше концентрация растворенного фтористого водорода.

Из всех известных полимерных материалов наилучшим в технологии фтористоводородной кислоты является фторопласт-4, так как он обладает наибольшей механической стойкостью при повышенных температурах (вплоть до 523 К) в самых различных средах, в том числе и во фтористоводородной кислоте. Трубы, пластины, пленки, емкости и другие изделия из фторопласта-4 выпускаются промышленным способом.

К числу серьезных недостатков фторопласта-4 следует отнести его хладотекучесть, плохую теплопроводность, а также отсутствие способности к

свариванию и склеиванию.

Учитывая незаменимость фторопласта в производстве высокочистой фтористоводородной кислоты в работе [56] изучалось вымывание в нее инородных примесей, попавших во фторопласт-4 при его изготовлении, хранении и т.п. Исследования кинетики процесса проводили на примере искусственно вводимой во фторопласт примеси марганца. Авторами было показано, что скорость загрязнения фтористого водорода лимитируется диффузией в порах, образующихся при вымывании поверхностных вкраплений примеси, и не зависит от интенсивности перемешивания [56, 57].

Особые трудности вызывает создание теплообменной аппаратуры из фторопласта. При тепловых нагрузках до $15000 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч}$ и температурах реакционной среды 390 К используются фторопластовые аппараты с внешним обогревом.

Для создания тепловых нагрузок, достигающих $35000 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч}$, применяются трубчатые электронагреватели, покрытые тонким слоем фторопласта и помещенные внутрь аппаратов. Эффективность таких теплообменных устройств приближается к эффективности металлических теплообменных аппаратов. Для конденсации паров, охлаждения или нагрева высокоагрессивных жидкостей, в частности, фтористоводородной кислоты, разработаны теплообменники пластинчатого типа.

Для дозирования и перемешивания особо чистых жидкостей предложены сильфонные дозирочные насосы, у которых рабочая часть полностью выполнена из фторопласта-4. Сильфонные насосы не имеют трущихся деталей и сальниковых уплотнений в проточной части, что обуславливает их высокую герметичность. Опыт эксплуатации теплообменной аппаратуры, выполненной из фторопласта-4, в опытных лабораторных установках показал, что охлаждающая вода, вытекающая из конденсаторов, имела повышенную кислотность. Для определения проницаемости фтористого водорода через фторопласт авторами работы [58] были проведены соответствующие исследования.

Результаты опытов показали, что проницаемость фтористого водорода через фторопласт действительно довольно велика: уже через 1 час концентрация его в воде, охлаждающей стенку толщиной 0,4 мм и площадью 1 м², достигала 0,1 моль/литр, что и приводило к увеличению кислотности внешней воды. Эффект этот необходимо учитывать, поскольку подобная кислотность оборотной (охлаждающей) воды вызывает коррозию трубопроводов и приводит к другим неприятным последствиям, вызывающим необходимость введения дополнительных нейтрализаторов. То же самое относится к трубопроводам конденсата при использовании пара для нагрева указанной системы.

Исследования, проведенные ранее, показали, что для практического исключения проницаемости требуется стенка толщиной не менее 1 мм. Такая толщина стенки обеспечивает содержание фторид-иона во внешней воде (конденсате) на уровне ПДК, равного $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Таким образом, для аппаратного оформления процессов получения высокочистой фтористоводородной кислоты основным конструкционным материалом является фторопласт-4. причем толщина стенок оборудования, относящегося к основным технологическим стадиям, должна быть порядка 4-5 мм. Подобная толщина стенки обеспечивает достаточную формостойкость изделий при тепловых нагрузках и малое воздействие агрессивной среды вследствие проницаемости материала.

Глава 3 Разработка аппаратурных модулей в производстве алифатических углеводов и неорганических кислот особой чистоты

Как уже было отмечено в главе 1, технологические схемы для получения рассматриваемого ассортимента веществ состоят из последовательностей разработанных нами коммутированных друг с другом типовых аппаратурных модулей. В свою очередь, каждый модуль состоит из технологических аппаратов и отдельных технологических элементов (трубопроводы, запорная арматура и др.). Разработка типовых аппаратурных модулей проводилась под руководством к.х.н. Трохина В.Е. и при участии к.х.н. Попова А.К. Анализ специфического для технологии химических реактивов и особо чистых веществ аппаратурного оформления проводился на примере нашего производственного комплекса АО «ЭКОС-1».

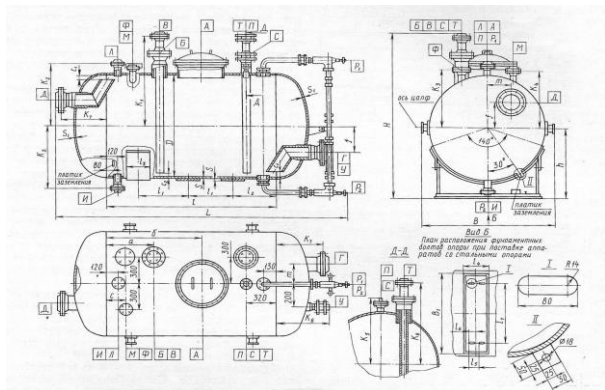
3.1 Анализ аппаратурного оформления на примере производственного комплекса АО «ЭКОС-1»

Нами рассматривались основные виды оборудования, используемые в наших многоассортиментных производствах алифатических углеводов и неорганических кислот особой чистоты. На заводском комплексе АО «ЭКОС-1» технологические производства базируются в основном на емкостном оборудовании и колонных аппаратах.

3.1.1 Емкостное оборудование на заводе АО «ЭКОС-1»

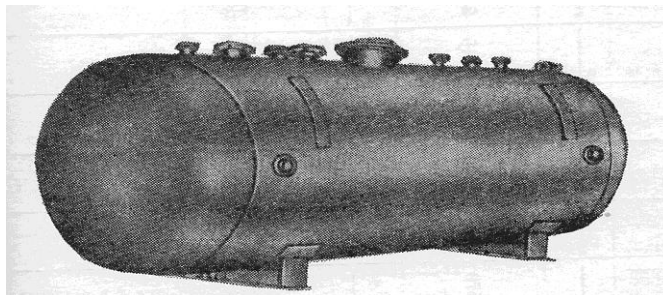
Емкостное оборудование в настоящее время является главной составляющей технологического процесса во многих отраслях промышленности: химической, пищевой, фармацевтической и др. [59]. Для реализации рассматриваемых нами производств на АО «ЭКОС-1» применяются многие виды емкостного оборудования (рис. 3.1).

Горизонтальные неразъемные аппараты с эллиптическими днищами (алюминий)



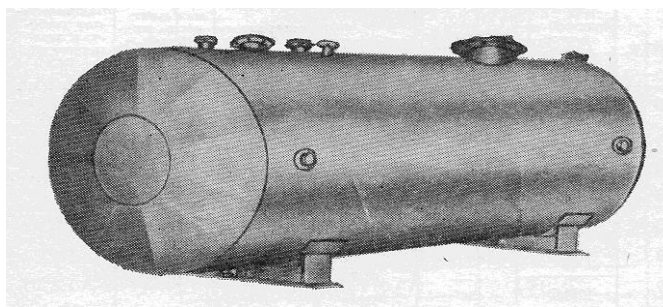
Склад химического сырья, площадка № 1.
16 м³, для приёмки и хранения сырья
(ацетон, н-бутанол и др.)

Горизонтальные цельносварные аппараты с эллиптическими днищами



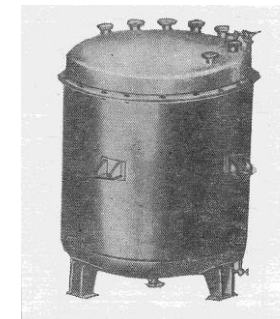
Склад химического сырья, площадка № 1.
60 м³, для приёмки и хранения сырья и готовой
продукции (толуол, хлороформ и др.)

Горизонтальные цельносварные аппараты с коническими не отбортованными днищами



Склад химического сырья, площадка № 2.
4 аппарата по 16 м³, для приемки и хранения
сырья (гексан и петролейные эфиры)

Вертикальные аппараты с эллиптическими днищем и крышкой



Участки № 2, 3, 4.
0,1-4 м³, мерники, емкости для сбора и
хранения готовой продукции (АУ, ПЭ)

Кубовые емкости,
футерованные фторопластом



Экспериментальный участок (пом.250).
0,02 м³, куб для ректификации
плавиковой и соляной кислоты

Рис 3.1. Емкостные аппараты, используемые на заводе «ЭКОС-1».

Емкостные аппараты применяются, главным образом, на производствах, связанных с хранением и транспортировкой жидких и газообразных продуктов под давлением. Емкости, используемые в реактивной, фармацевтической, косметической и лакокрасочной промышленности нередко оснащены перемешивающими устройствами (лопастными, рамными, пропеллерными) [59].

На производственном комплексе АО «ЭКОС-1» на складе химического сырья (площадка № 1) установлены горизонтальные неразъемные емкостные аппараты с эллиптическими днищами (рис. 3.1) для хранения сырья (ацетон, н-бутанол и др). Объем используемых нами аппаратов составляет 16 м³. Данные аппараты используются для жидких и газообразных веществ при условном давлении до 0,7 и 2,5 кгс/см². Выдача жидких веществ производится самотеком. В аппаратах, предназначенных для работы под давлением до 2,5 кгс/см², выдача жидких веществ может также производиться путем передавливания сжатым воздухом, технологическим или инертным газом.

Также на АО «ЭКОС-1» используются горизонтальные цельносварные аппараты с эллиптическими днищами (рис. 3.1). Аппараты установлены на складе химического сырья (площадка № 1). Они используются для хранения газообразных и жидких веществ при давлении от 0,6 до 1,6 МПа (6-16 кгс/см²). Выдача жидких сред может осуществляться как самотеком, так и передавливанием сжатым воздухом, технологическим или инертным газом. В нашем производстве эти аппараты предназначены для приёмки и хранения как сырья, так и готовой продукции (толуол, хлороформ и др.).

Другим используемым в нашем производстве емкостным оборудованием являются горизонтальные цельносварные аппараты с коническими неотбортованными днищами (рис. 3.1). Они размещены на складе химического сырья (площадка № 2). Их назначение – прием, хранение и выдача жидких и газообразных сред при рабочем давлении не более 0,07 МПа (0,7 кгс/см²) и не более предельного давления. Выдача жидких сред осуществляется самотеком. В нашем производстве эти аппараты предназначены для приёмки и хранения как

сырья, так и готовой продукции (гексан и петролейные эфиры).

Следующим используемым АО «ЭКОС-1» емкостным оборудованием являются вертикальные аппараты с эллиптическим днищем и крышкой (рис. 3.1). Их основная функция заключается в приемке, хранении выгрузке газообразных и жидких веществ при давлении (условном) в аппарате от 0,6 до 1 МПа (6-10 кгс/см²). Выдача жидких сред может осуществляться как самотеком, так и перекачиванием сжатым воздухом, технологическим или инертным газом. Аппараты могут быть использованы в качестве отстойников. На нашем производстве они размещаются на участках №№ 2, 3, и 4, и используются для сбора и хранения готовой продукции (алифатические углеводороды и петролейные эфиры).

Другим очень важным видом емкостного оборудования, широко используемого на нашем производстве, являются емкости футерованные фторопластом-4 (рис. 3.1). Данные аппараты объемом от 0,02 м³ и толщиной футеровки 2-6 мм используются при рабочем давлении до 600 кПа и температуре от -10 до +200 °С. Одним из наиболее распространенных направлений применения этих аппаратов являются кубы ректификационных колонн. Они располагаются на экспериментальном участке (пом. 250) и используются в процессе ректификации фтористоводородной и соляной кислоты.

Рассмотрим связь емкостных (и других) аппаратов в технологическое производство. Важнейшим взаимосвязывающим элементом технологического производства является трубопроводная арматура.

3.1.2. Специализированная трубопроводная арматура

Невозможно представить современное производство без трубопроводной арматуры (рис. 3.2). Трубопроводную арматуру можно представить в виде технического устройства, установленного на трубопроводах, агрегатах, сосудах и других емкостях. Ее главной задачей является управление жидкой, газообразной, порошкообразной и других сред за счет изменения площади проходных сечений.






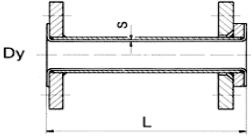
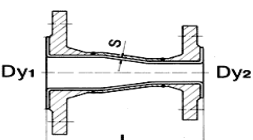
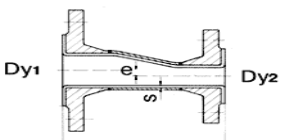

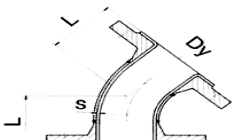
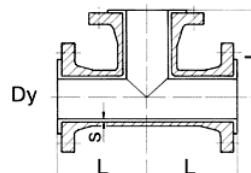
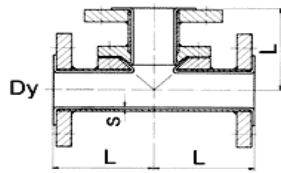
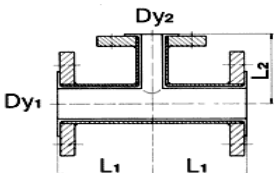
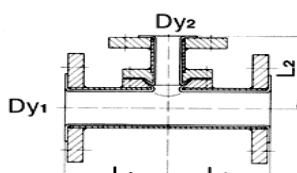
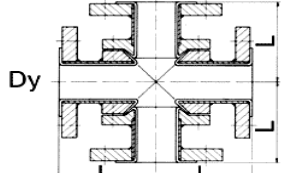
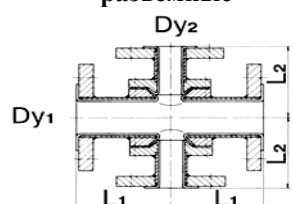
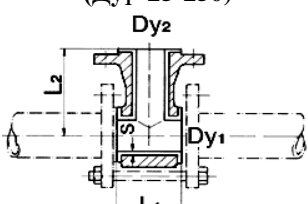
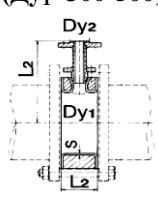
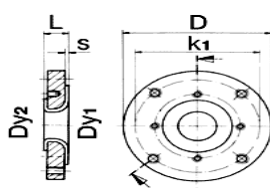
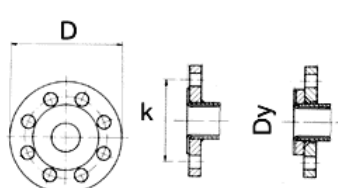
| | | | | |
|---|---|--|---|---|
| <p>Шаровые краны</p>  | <p>Дроссельные клапаны</p>  | <p>Затворы обратные</p>  | <p>Смотровые стекла</p>  | <p>Фильтры</p>  |
| <p>Трубы</p>  | <p>Переходы концентрические</p>  | <p>Переходы эксцентрические</p>  | <p>Отводы 90°</p>  | <p>Отводы 45°</p>  |
| <p>Тройники однопроходные разъемные</p>  | <p>Тройники однопроходные неразъемные</p>  | <p>Тройники разнопроходные неразъемные</p>  | <p>Тройники разнопроходные разъемные</p>  | <p>Крестовины однопроходные разъемные</p>  |
| <p>Крестовины разнопроходные разъемные</p>  | <p>Измерительные тройники ($Dy_1=25-250$)</p>  | <p>Измерительные тройники ($Dy_1=300-500$)</p>  | <p>Переходные фланцы</p>  | <p>Фланцы</p>  |

Рис. 3.2 Элементы трубопроводной арматуры, футерованной фторопластом

Под управлением с помощью трубопроводной арматуры принято подразумевать смешивание, регулирование, распределение, перекрытие, разделение на фазы. Также другие операции, которые проводятся с потоками рабочих сред. Трубопроводная арматура бывает двух основных типов: регулирующая – кран, клапан; запорная – затвор, задвижка.

Наибольший интерес для нас представляет трубопроводная арматура, футерованная фторопластом (рис. 3.2). Она включает в себя: шаровые краны, дроссельные клапаны, обратные затворы, смотровые стёкла, и фильтры. Футерованная фторопластом арматура применяется при использовании в системах трубопроводов при контакте с агрессивными газами и жидкостями, а также в фармацевтической промышленности и технологии особо чистых веществ для сохранения чистоты целевой продукции.

Корпуса запорной арматуры изготавливают из чугуна либо чугуна с шаровидным графитом (при эксплуатации при низких температурах). Детали для крепежа изготавливают из нержавеющей стали. Материал футеровки: ПФА (фторопласт-50) и ФЭП (фторопласт-4МБ). Толщина футеровки: 2,5 мм (по дополнительному запросу толщина футеровки может быть изменена). Обратные затворы можно установить не только в вертикальном, но и в горизонтальном положении. Шаровые краны и дроссельные клапаны поставляются с различным типом приводов. Основные характеристики эксплуатации: температура от -45 до +200°C (с футеровкой ПФА) и от -45 до +150°C (с футеровкой ФЭП); давление: < 19 Бар (196 Па).

3.1.3 Колонные аппараты в технологии особо чистых веществ

В технологии ХР и ОСЧВ широко применяются колонные аппараты (рис. 3.3). Они предназначены для проведения процессов тепло- и массообмена (ректификация, дистилляция, абсорбция, десорбция и др.).

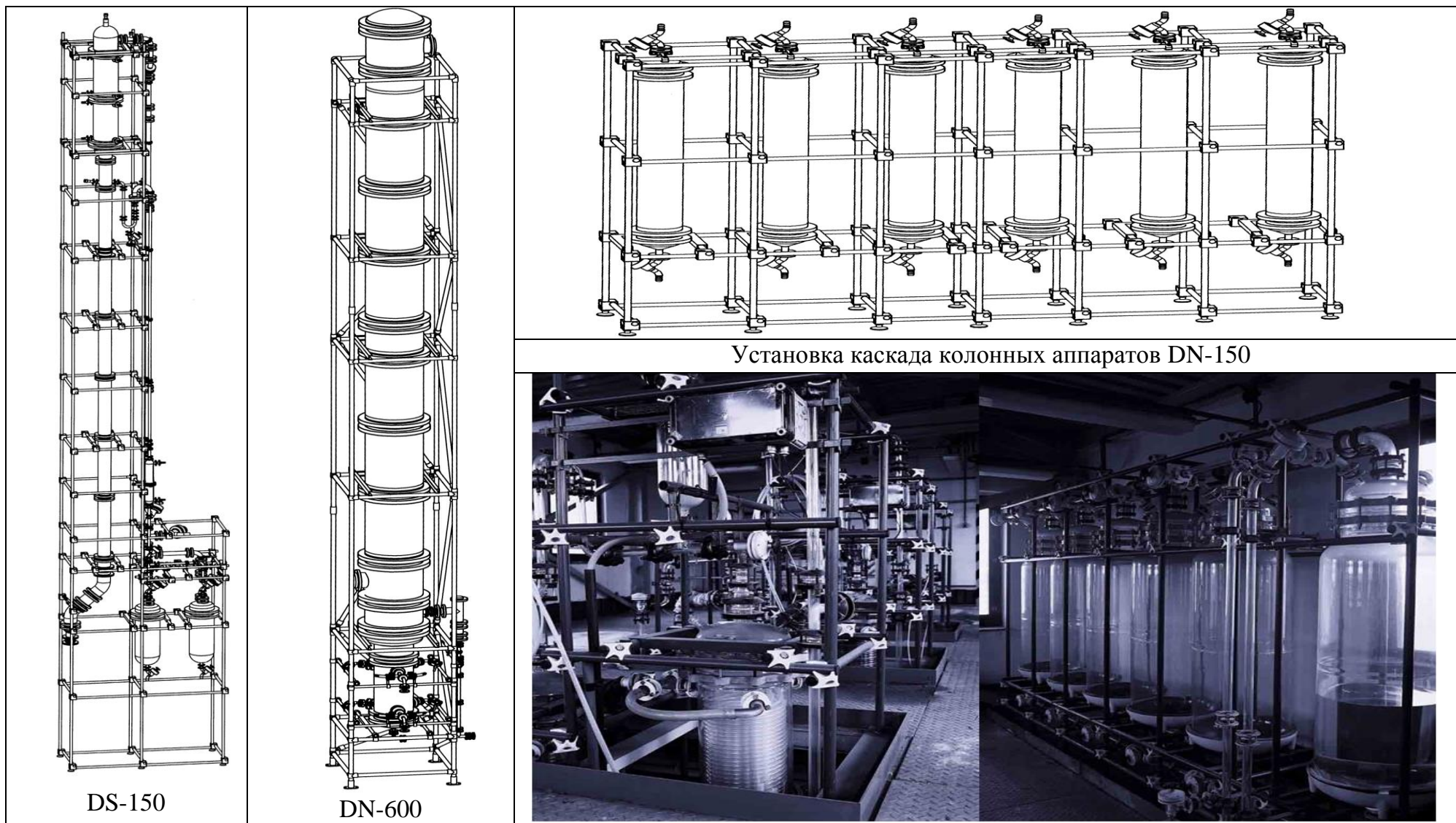


Рис. 3.3 Колонные аппараты, используемые на АО «ЭКОС-1»

Колонные аппараты эксплуатируются при следующих режимах: температура от -40°C до $+200^{\circ}\text{C}$; избыточное давление не превышает 1 МПа; при использовании регулярной насадки не превышает 1,6 МПа; а при использовании насыпной насадкой – 2,5 МПа. Кроме того, колонные аппараты эксплуатируются под вакуумом и при нормальном давлении.

Колонные аппараты изготавливают двух видов: состоящие из царг - диаметром 100—800 мм, и цельносварные — диаметром 1000—3600 мм. При выборе конструкционных материалов для колонн учитываются различные параметры проводимых в них процессов: температура, давление, хим. состав и условия рабочей среды, а также технологические свойства материалов.

Во многих технологических процессах на АО «ЭКОС-1» используют стеклянные колонные аппараты «Simax» (рис. 3.3), разработанные как для универсального, так и для специализированного применения. Использование стекла особенно выгодно с точки зрения его высокого химического сопротивления, возможности визуального осмотра для управления процессами и надежного контроля аппаратуры, собранной из широкого ассортимента стеклянных элементов. Нами широко используются стеклянные колонные аппараты для отделений экспериментального и наработочного производства, которые могут перестраиваться в соответствии с требованиями заказчика, а впоследствии восстанавливаться (например, с заменой некоторых частей технологических модулей).

3.2 Модульная технология для получения неорганических кислот особой чистоты

Как уже отмечалось выше, создание модульной технологии для получения особо чистых кислот базировалось на стремлении разработать такое сочетание отдельных технологических процессов, которое позволило бы использовать в качестве исходного сырья наиболее широкий ассортимент продуктов, представленный на отечественно рынке. И тем самым уменьшить зависимость производства от возможного дефицита одного из них.

Разработанная нами технология получения ассортимента особо чистых неорганических кислот основывается на 7 типовых аппаратных модулях, из которых три модуля являются вспомогательными (десорбция, фильтрация и коррекция состава), а 4 модуля соответствуют определенным стадиям очистки: абсорбции, химической очистки, ректификации и адсорбции. В каждом модуле осуществляется очистка от определенных микропримесей и достигаются необходимые для дальнейших стадий физико-химические параметры.

3.2.1 Модуль ректификации

Очистка кислот от многих примесей происходит в модуле ректификации. Назначения модуля ректификации заключается в глубокой очистке предварительно подготовленных на предыдущих стадиях производства растворов кислот. Эффективность использования этого модуля определяется величиной коэффициента разделения примеси между жидкостью и паром (отношение равновесных концентраций в жидкости и паре (табл. 3.1).

Таблица 3.1 Коэффициенты разделения в ректифицируемых кислотах

| Наименование примеси | Коэффициенты разделения | | | |
|----------------------|-------------------------|-----|------------------|-------------------|
| | HF | HCl | HNO ₃ | HClO ₄ |
| Алюминий (Al) | 20 | 15 | 20 | 40 |
| Барий (Ba) | 40 | 50 | 50 | 30 |
| Бор (B) | 10 | 10 | 15 | 20 |
| Железо (Fe) | 50 | 45 | 70 | 45 |
| Калий (K) | 5 | 10 | 25 | 20 |
| Кальций (Ca) | 20 | 10 | 30 | 30 |
| Кобальт (Co) | 100 | 80 | 25 | 30 |
| Магний (Mg) | 10 | 15 | 35 | 35 |

| | | | | |
|---------------|------|----|----|----|
| Марганец (Mn) | 100 | 90 | 50 | 80 |
| Натрий (Na) | 10 | 10 | 15 | 10 |
| Свинец (Pb) | 40 | 50 | 40 | 60 |
| Цинк (Zn) | 60 | 45 | 50 | 60 |
| Хлориды (Cl) | 6,25 | - | 10 | 10 |

Из таблицы 3.1 видно, что в процессе ректификации плавиковой кислоты наиболее трудноотделяемыми микропримесями являются примеси калия и хлорид-ионы, а также бор, магний и натрий. В соляной кислоте наиболее легко отделяется марганец и кобальт, трудно – калий, кальций, натрий, алюминий. Для азотной и хлорной кислотам наименьший коэффициент разделения у натрия, бора и хлорид-ионов.

3.2.1.1 Аппаратурно-технологический расчет процесса ректификационной очистки

Процесс ректификации, используемый нами в процессе очистки галогеноводородных кислот, проводился в полунепрерывном режиме, т.е. с постоянным уровнем жидкости в кубе. При ректификации плавиковой кислоты флегмовое число устанавливается равное единице, а выход продукта составляет порядка 90 процентов. Предгон отсутствует. Аналогичные параметры имеет и ректификация соляной кислоты, с отличием только флегмового числа, которое в данном случае равно 5.

Ректификация азотной и хлорной кислот ведется в периодическом режиме. Отбор предгона при такой ректификации составляет порядка 10% от исходного количества и ведется при флегмовых числах равных 10 и 20. Отбор основной фракции проводится при флегмовом числе равном 1, и составляет примерно 80 процентов от исходного количества кислоты. Ректификация азотной кислоты (65 %) ведется при 400 мм.рт.ст., азотной кислоты (98%) - при 100 мм.рт.ст., а хлорной кислоты (72%) - при 18 мм.рт.ст.

В таблице 3.2 представлены основные параметры режимов по ректификационной очистке рассматриваемых кислот (справочные и экспериментальные данные): температура отбора предгона, °С (Т1); температура ректификации или отбора основной фракции, °С (Т2); давление, при котором производят отбор продукта, мм рт.ст (Р); флегмовое число отбора предгона (F1); флегмовое число отбора основной фракции (F2); доля предгона, % (X1), доля кубового остатка, % (X2); доля готового продукта, % (X3).

Таблица 3.2 Основные параметры ректификации рассматриваемого ассортимента неорганических кислот

| Наименование кислоты | Т1 | Т2 | Р | F1 | F2 | X1 | X2 | X3 |
|----------------------|-------|-----|-----|----|----|----|----|----|
| Хлорная 70-72% | 40-90 | 100 | 18 | 20 | 1 | 30 | 25 | 45 |
| Азотная 65% | 80-95 | 100 | 400 | 10 | 1 | 10 | 10 | 80 |
| Азотная 98% | 45-50 | 50 | 200 | 10 | 1 | 5 | 15 | 80 |
| Плавиновая 40% | – | 112 | 760 | – | 1 | – | 30 | 70 |
| Соляная 20% | – | 110 | 760 | – | 5 | – | 10 | 90 |

Для расчета производительности ректификационной колонны в случае 72%-ой хлорной кислоты использовали плотность паров-газа (ρ_r) бинарной системы «хлорная кислота – вода» и скорость прохождения пара (ω) через верх колонны (рабочая скорость):

$$G = \rho_r \cdot \omega \quad (3.1)$$

Рабочая скорость пара (ω) определяли путем эмпирического положения, согласно которому рабочая скорость пара составляет примерно 80% от фиктивной скорости пара в точке захлебывания – скорость захлебывания (ω_3):

$$\omega = 0,8 \cdot \omega_3 \quad (3.2)$$

ω_3 определяли из уравнения Жаворонкова (2.1):

$$\lg \omega_3 = \frac{A - 1,75 \left(\frac{\rho_r}{\rho_{ж}} \right)^{0,125} \times \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} - \lg \left(\frac{\tau \cdot \rho_r \cdot \mu_{ж}^{0,16}}{g \cdot V_{св}^2 \cdot \rho_{ж}} \right)}{2}, \text{ при } \rho_{ж} \gg \rho_r \quad (3.3)$$

где τ – удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; $V_{\text{св}}$ – свободный объем насадки, $\text{м}^3/\text{м}^3$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; $\mu_{\text{ж}}$ – динамический коэффициент вязкости; $\text{мПа}\cdot\text{с}$; $\rho_{\text{г}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотности газа и жидкости соответственно, $\text{кг}/\text{м}^3$; L и G – соответственно массовые расходы жидкости и газа, $\text{кг}/\text{с}$., коэффициент $A = 0,125$ (для периодического режима ректификации); $L/G = 1$, т.к. в нашем случае режим безотборный.

Для расчета по уравнению (3.3) мы определили вязкость компонентов жидкой смеси $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$. В результате из справочных данных [45] методом экстраполяции мы получили следующие значения: $\mu_{\text{HClO}_4}^{100\text{C}}=0,04$ сПз ($\text{мПа}\cdot\text{с}$); $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{100\text{C}}=0,282\cdot 10^{-3}$ ($\text{н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$)= $0,282$ сПз. Вязкость жидкой смеси $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ находим по уравнению: $f(\mu_{\text{ж}})_L=\sum x_i f(\mu_i)_j$. Отсюда: $\mu_{\text{смеси}}=0,72\cdot 0,04+0,28\cdot 0,282=0,1$ сПз
Затем определяется плотность 72% HClO_4 при 100°C [45]: $^{100\text{C}}\rho_{\text{ж}}^{72\%}=1570$ $\text{кг}/\text{м}^3$

Плотность паров газовой смеси находим по уравнению:

$$\rho_{\text{г}}=(P_{\text{общ.}}\cdot M_{\text{ср.}})/(R\cdot T), \quad (3.4)$$

где $\rho_{\text{г}}$ – $\text{г}/\text{см}^3$; T – К; $M_{\text{ср}}$ – $\text{г}/\text{моль}$; $P_{\text{общ}}$ – МПа; $R=8,314$ Дж/моль·К.

Давление насыщенных паров HClO_4 : при 100°C рассчитывается следующим образом: $\lg P = 8,175-(2007/T) = 2,795$, $\Rightarrow P=623,7$ мм.рт.ст.

Парциальное давление HClO_4 $P_{\text{HClO}_4}= 0,72\cdot 627,3=451,6$ мм.рт.ст.

Давление насыщенного водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}}=760$ мм.рт.ст.

Парциальное давление H_2O : $P=0,28\cdot 760=212,8$ мм.рт.ст.

Общее давление $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ $P_{\text{общ.}}=451,6+212,8=664,4$ мм.рт.ст.= $0,089$ МПа.

Средняя молярная масса смеси: $M_{\text{ср.}}=M_{\text{HClO}_4}\cdot x_1+M_{\text{H}_2\text{O}}\cdot x_2=100\cdot 0,72+18\cdot 0,28=77$ г/моль

Плотность газовой смеси (3.4): $\rho_{\text{г}}^{\text{HClO}_4+\text{H}_2\text{O}}=(0,089\cdot 77)/(8,314\cdot 373)=2\cdot 10^{-3}$ $\text{г}/\text{см}^3$

Данные для расчета сведены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 Справочные и расчетные данные для ректификации хлорной кислоты

| $\rho_{\text{ж}}^{\text{кип.}}$ | $\rho_{\text{г}}^{\text{кип.}}$ | $\mu_{\text{ж}}$ | τ^* | $V_{\text{св}}^*$ |
|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1570 $\text{кг}/\text{м}^3$ | 2 $\text{кг}/\text{м}^3$ | 0,1 $\text{мПа}\cdot\text{с}$ | 580 $\text{м}^2/\text{м}^3$ | 0,68 $\text{м}^3/\text{м}^3$ |

* кольца Рашига «10x10x1»

Используя приведенные расчетные данные получаем фиктивную скорость газа (по уравнению 3.3), которая составляет в нашем случае 0,89 м/с. Отсюда, по уравнению 3.2 определяем рабочую скорость пара: 0,7 м/с.

Исходя из полученных значений вычисляем нагрузку по жидкости – G (уравнение 3.1), которая составила 5040 кг/м²•ч. Отсюда удельные нагрузки (с учетом площади их поперечного сечения) для колонн диаметрами 100 мм и 200 мм составили 40 кг/час и 158 кг/час соответственно.

В разработанном нами лабораторном регламенте на получение хлорной кислоты указаны времена операций процесса ректификационной очистки. На рисунке 3.4 приведен график (диаграмма) Ганта по последовательности технологических операций.

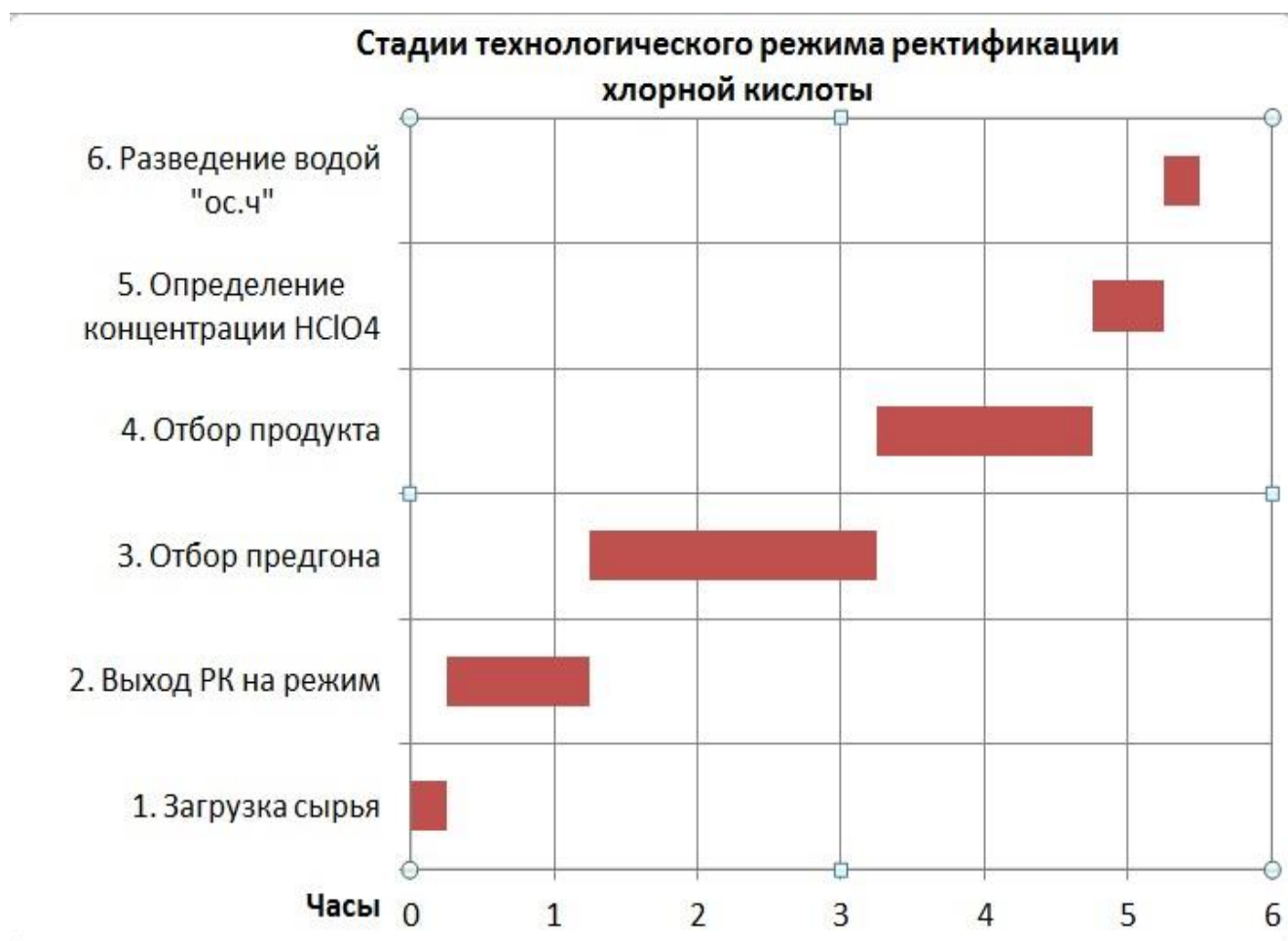


Рис. 3.4 График Ганта по операциям ректификационной очистки хлорной кислоты ос.ч "12-5"

Как видно из графика вдоль оси времени ориентированно шесть блоков, каждый из которых соответствует определенной технологической операции: загрузка сырья, выход ректификационной колонны на режим, отбор предгона, отбор продукта, определение концентрации хлорной кислоты и разведение кислоты особой чистой водой. Указанные задачи (операции) располагаются на вертикальной оси графика снизу вверх по порядку их проведения. Наиболее важная веха в приведенной диаграмме связана с завершением отбора предгона (п.3) и началом отбора готового продукта (п.4). Ее сдвиг вправо может привести к перерасходу сырья и уменьшению количества продукта, смещение влево негативно отразится на качестве получаемой кислоты.

Более развернутые данные по нормам технологического режима при ректификационной очистке хлорной кислоты представлены в таблице 3.4

Таблица 3.4 Нормы технологического режима при ректификационной очистки хлорной кислоты

| Наименование стадий и потоков реагентов | Наименование технологических показателей | | | |
|--|--|-----------------|---------------------------------|---|
| | Время операции, мин | Температура, °С | Давление | Количество загружаемых компонентов |
| 1 Загрузка технической хлорной кислоты в куб | 15 | 20 ± 2 | 520 – 560 мм рт. ст. остаточные | 5,0 л хлорной кислоты по ТУ 212-297-00209792-2010 |
| 2 Вывод ректификационной колонны на режим | 60 | 20÷40 | 15 ÷ 20 мм рт. ст. остаточные | « - « |
| 3 Отбор предгона | 120 | 40÷90 | 15 ÷ 20 мм рт. ст. остаточные | 2,5 кг |
| 4 Отбор продукта | 90 | 100 | 10 ÷ 15 мм рт. ст. | 3,75 кг |
| 5 Определение концентрации хлорной кислоты | 30 | 20 ± 2 | ~ 760 мм рт. ст. | — |
| 6 Разведение хлорной кислоты водой ос.ч. | 15 | 20 ± 2 | ~ 760 мм рт. ст. | 0,259 кг воды ос.ч 27-5 |

Первой из основных операций на стадии ректификационной очистки хлорной кислоты является загрузка «технической» кислоты в емкость сырья, откуда она самотеком отправляется в кубовую емкость. Это операция занимает 15 минут.

Следующая операция – вывод ректификационной колонны на режим – заключается в постепенном нагреве под вакуумом кубовой емкости до 40°C и, с момента начала конденсации паров и возврата жидкости обратно в колонну, выдержки колонны в безотборном режиме. Операция длится порядка 1 часа времени. После чего приступают к третьей операции – отбор предгона – длящийся 3 часа при давлении 15-20 мм рт.ст. Затем отбор переводится на ёмкость готового продукта, куда начинается отбор очищенной кислоты – это является четвертой технологической операцией длящейся порядка 2,5 часов. По завершению процесса из ёмкости готового продукта отбирается проба с целью определения содержания хлорной кислоты в дистилляте. В случае, если концентрация хлорной кислоты превышает 69% масс., в ёмкость подаётся необходимое количество воды особой чистоты ос. ч. 27-5 из ёмкости особо чистой воды (5-ая и 6-ая операция длящиеся 30 и 15 минут соответственно).

Предлагаемая ректификационная колонна с 5 литровым кубом обеспечивает 3,75 кг требуемого продукта в одну загрузку. При одной загрузке в смену (рис.3.4) и при 4-х сменной работе нарабатывается ~ 300 кг/месяц, что покрывает потребности заказчиков в отгружаемой хлорной кислоте ос.ч "12-5" равные 250 кг/месяц. Это полностью покрывает месячную потребность отгрузки, а также потребности всех аналитических лабораторий отрасли в аналитическом реактиве данного качества.

Для определения нагрузок при ректификации азотной кислоты 3-х концентраций (HNO_3 , масс. 65%, 68%, 98%) и расчета режимных параметров ректификационных колонн использовали аналогичные методы, что и для хлорной кислоты. При этом промежуточные расчетные данные занесены в таблицу 3.5

Таблица 3.5 Справочные и расчетные данные для ректификации азотной кислоты

| ω К-ТЫ | $\rho_{ж}^{кип.}$ (кг/м ³) | $\rho_{г}^{кип.}$ (кг/м ³) | $\mu_{ж}^{кип.}$ (мПа•с) | τ^* (м ² /м ³) | $V_{св.}^*$ (м ³ /м ³) |
|---------------|---|---|-----------------------------|---|--|
| 65% | 1287 | 7 | 0,48 | 580 | 0,68 |
| 68% | 1292 | 6,4 | 0,48 | 580 | 0,68 |
| 98% | 1376 | 30 | 0,38 | 580 | 0,68 |

* кольца Рашига «10x10x1»

После чего по уравнению 3.3 были найдены скорости захлебывания, а по уравнению 3.2 рабочие скорости пара для азотной кислоты трех необходимых концентраций: для 65%: $\omega_3=0,32$ м/с, $\omega = 0,256$ м/с; для 68%: $\omega_3=0,34$ м/с, $\omega=0,272$ м/с; для 98% $\omega_3 = 0,13$ м/с, $\omega = 0,1$ м/с.

Затем по уравнению 3.1. находим удельные нагрузки по жидкости: 6451 кг/час•м², 6267 кг/час•м², 10800 кг/час•м² для 65%, 68% и 98%-ой азотной кислоты соответственно. Таким образом нагрузки по жидкости для колонн с диаметром 100 мм и 200 мм составили:

- для 65%-ой азотной кислоты: $^{100}G_{г}^{65\%} = 50,6$ кг/час, $^{200}G_{г}^{65\%} = 203$ кг/час;
- для 68%-ой азотной кислоты: $^{100}G_{г}^{68\%} = 49$ кг/час, $^{200}G_{г}^{68\%} = 197$ кг/час;
- для 98%-ой азотной кислоты: $^{100}G_{г}^{98\%} = 84,8$ кг/час, $^{200}G_{г}^{98\%} = 339$ кг/час.

Для ректификационной очистки азотной кислоты (65%) ос.ч "27-5" используется куб объемом 5 литров. Отсюда, выход с одной загрузки (XЗ = 80%) составляет 5,6 кг. При одной загрузке в смену и при 4-х сменной работе нарабатывается ~ 448 кг/месяц, что покрывает потребности заказчиков в отгружаемой азотной кислоты (65%) ос.ч "27-5" равные 400 кг/месяц.

Для ректификационной очистки азотной кислоты (98%) ос.ч "18-4" используется куб объемом 5 литров. Отсюда, выход с одной загрузки (XЗ = 80%) составляет 6 кг. С учетом 30% последующего разбавления получается 7,8 кг. При 0,5 загрузки в смену и при 4-х сменной работе нарабатывается ~ 312 кг/месяц, что покрывает потребности заказчиков в отгружаемой азотной кислоты (98%) ос.ч "18-4" равные 350 кг/месяц.

Для определения производительности ректификационной колонны при ректификационной очистке 20%-ой соляной кислоты использовали аналогичные приемы, что и для кислот рассмотренных выше. В качестве насадки, также как и в первых двух вариантах, использовали кольца Рашига 10x10x1. В таблице 3.6 приведены справочные и расчетные данные для ректификации соляной кислоты.

Таблица 3.6 Справочные и расчетные данные для ректификации соляной кислоты

| $\rho_{\text{ж}}^{\text{кип.}}$ | $\rho_{\text{г}}^{\text{кип.}}$ | $\mu_{\text{ж}}^{\text{кип.}}$ | $P_{\text{общ.}}$ |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 1046 кг/м ³ | 6,8 кг/м ³ | 0,52 мПа•с | 106 кПа 0,1 МПа |

Таким образом, удельная нагрузка по жидкости составила 3427 кг/м²•ч, а в пересчете на размеры типовых колонн диаметрами 100 мм и 200 мм – 26,9 кг/час и 107,6 кг/час соответственно.

Для ректификационной очистки соляной кислоты ос.ч "20-4" используется напорная емкость объемом 20 литров, из которой сырье самотеком (регулируется вентилем) направляется в ректификационный куб объемом 5 литров. Отсюда, с учетом полунепрерывности режима, процента выхода готового продукта ($X_3 = 90\%$) и последующего укрепления на 18% безводным хлористым водородом (стадия абсорбции), месячная производительность (за 20 дней) составляет 510 кг. Это покрывает потребности заказчиков в отгружаемой соляной кислоте ос.ч "20-4" равные 400 кг/месяц.

Для определения производительности при ректификационной очистке 45%-ой фтористоводородной кислоты использовали аналогичные приемы, что и для кислот рассмотренных выше. В качестве насадки, также как и в первых трех вариантах, использовали кольца Рашига 10x10x1 (фторопласт). Расчетная удельная нагрузка по жидкости составила 5898 кг/м²•ч, а в пересчета на диаметр типовых колонн диаметрами 100 мм и 200 мм – 42,3 кг/час и 169 кг/час соответственно.

Для ректификационной очистки фтористоводородной кислоты ос.ч "27-5" используется напорная емкость объемом 20 литров, из которой сырье самотеком

(регулирується вентилем) направляется в ректификационный куб объемом 5 литров. Отсюда, с учетом полунепрерывности режима и процента выхода готового продукта ($X_3 = 70\%$), месячная производительность (за 20 дней) составляет 314 кг. Это покрывает потребности заказчиков в отгружаемой фтористоводородной кислоте ос.ч "27-5" равные 250 кг/месяц.

В таблице 3.7 представлена ежемесячная производительность неорганических кислот особой чистоты, реализуемая по описываемой в данной работе технологии. Как видно из приведенных данных месячное производство азотной кислоты 65%-ой составляет 448 кг/мес при одноразовой загрузки установки в одну смену, производство азотной кислоты с 98%-ой концентрацией составляет 312 кг/мес при 0,5 загрузки в смену. Производство хлорной (72% масс.) происходит при одноразовой загрузки в смену и обеспечивает 300 кг/мес готового продукта; получение плавиковой (45% масс.) и соляной (20% масс.) кислот осуществляется при 0,25 загрузки в смену и составляет 314 и 510 килограмм в месяц соответственно.

Таблица 3.7 Ежемесячная производительность неорганических кислот по разработанной гибкой технологии

| Наименование кислот | Длительность ректификац. очистки, час | Кол-во смен | Кол-во загрузок в смену | Производительность, кг/мес | Отгрузка потребителю, кг/мес |
|-----------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Азотная, 65% ос.ч "27-5" | 6 | 4 | 1 | 448 | 400 |
| Азотная, 98% ос.ч "18-4" | 11 | 4 | 0,5 | 312 | 300 |
| Хлорная, 72% ос.ч "12-5" | 5,5 | 4 | 1 | 300 | 250 |
| Плавиковая, 40% ос.ч "27-5" | 24 | 4 | 0,25 | 314 | 250 |
| Соляная, 20% ос.ч "20-4" | 24 | 4 | 0,25 | 510 | 400 |

Помимо данных о ежемесячной производительности и числа загрузок за смену в таблице 3.7 также представлены сведения об отгрузках производимых

неорганических кислот в соответствии с потребностями предприятий-потребителей.

В заключении нами проводится проверка величины реальных массовых потоков в ректификационной колонне по сравнению с предельной нагрузкой. В таблице 3.8 представлены данные по производительностям стадий ректификаций при получении особо чистых неорганических кислот – азотной, хлорной, плавиковой и соляной, где: предельная нагрузка по жидкости экспериментальная ($G_{\text{эксп}}$, кг/ч); время отбора предгона и готового продукта в часах ($\tau_{\text{п}}$ и $\tau_{\text{г}}$); масса отбираемых предгона и готового продукта в килограммах ($M_{\text{п}}$ и $M_{\text{г}}$); производительности по предгону и готовому продукту ($G1_{\text{п}}$ и $G1_{\text{г}}$); производительности по предгону и готовому продукту с учетом флегмовых чисел ($G2_{\text{п}}$ и $G2_{\text{г}}$).

Таблица 3.8 Производительности колонн по предгону и готовому продукту

| К-ТА | $G_{\text{эксп}}$, кг/ч | $\tau_{\text{п}}$ час | $M_{\text{п}}$ кг | $G1_{\text{п}}$ кг/ч | $G2_{\text{п}}$ кг/ч | $\tau_{\text{г}}$ час | $M_{\text{г}}$ кг | $G1_{\text{г}}$ кг/ч | $G2_{\text{г}}$ кг/ч |
|------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| HNO_3 65% | 54,1 | 2,2 | 0,7 | 0,32 | 3,2 | 1,6 | 5,6 | 3,5 | 3,5 |
| HNO_3 98% | 82,5 | 4,0 | 0,4 | 0,10 | 1,0 | 3,0 | 6,0 | 2,0 | 2,0 |
| HClO_4 72% | 43,1 | 2,0 | 2,5 | 1,25 | 25,0 | 1,5 | 3,75 | 2,5 | 2,5 |
| HF 40% | 39,2 | – | – | – | – | 21,5 | 20,7 | 0,96 | 0,96 |
| HCl 20% | 29,2 | – | – | – | – | 22,0 | 21,4 | 0,97 | 4,86 |

Сравнивая приведенные значения экспериментальных предельных нагрузок с производительностью по основному веществу и предгону (табл. 3.8) мы можем сделать вывод, что все реальные массовые потоки в ректификационной колонне значительно меньше предельных нагрузок, определенных нами экспериментально и рассчитанных по уравнению Жаворонкова (табл. 2.4). Единственным исключением можно считать массовый поток предгона хлорной кислоты равный

25 кг/час. По сравнению с экспериментальной предельной нагрузкой (43,1 кг/час) это наиболее близкое значение из всех остальных массовых потоков.

3.2.1.2 Варианты аппаратурной реализации модуля ректификации

В нашей технологической схеме предусмотрено 2 варианта реализации модуля ректификации [60], принципиальное отличие которых друг от друга заключается в материале из которых они изготавливаются, чем обуславливается конструкционные особенности исполнения. Модуль ректификации задействован только в том случае, когда исходным сырьем является жидкая кислота. Использование того или иного модуля определяется физической возможностью осуществления процесса разделения в аппарате данного исполнения [61-63]: фторопластовая установка позволяет работать с соляной и плавиковыми кислотами; установка из кварцевого стекла – со всеми, кроме плавиковой.

При очистки хлорной, азотной и соляной кислот используется периодическая ректификация на установке выполненной из кварцевого стекла (рис. 3.8). При этом ректификация хлорной кислоты ведется при вакууме (15-20 мм рт.ст.), во избежание разложения последней с образованием хлора и кислорода. В случае получения плавиковой кислоты, в силу химической ее агрессивности, модуль ректификации выполнен из фторопласта-4, а процесс ведется в полунепрерывном режиме с постоянным уровнем сырья в кубе. При этом восходящие потоки пара HF делятся – часть, конденсируясь в дефлегматоре (поз. 9, рис.3.7) возвращается на орошение колонны, а другая часть азеотропного состава конденсируется в двухуровневом блочном холодильнике и направляется в модуль абсорбции, где происходит объединение соответствующих газовых и жидких фаз и/или воды ос.ч.

На рисунке 3.5 представлен чертеж модуля ректификации из фторопласта-4 – используемого для очистки фтористофодородной кислоты, а на рисунке 3.7 – ректификационный модуль из стекла, используемый для очистки остальных неорганических кислот.

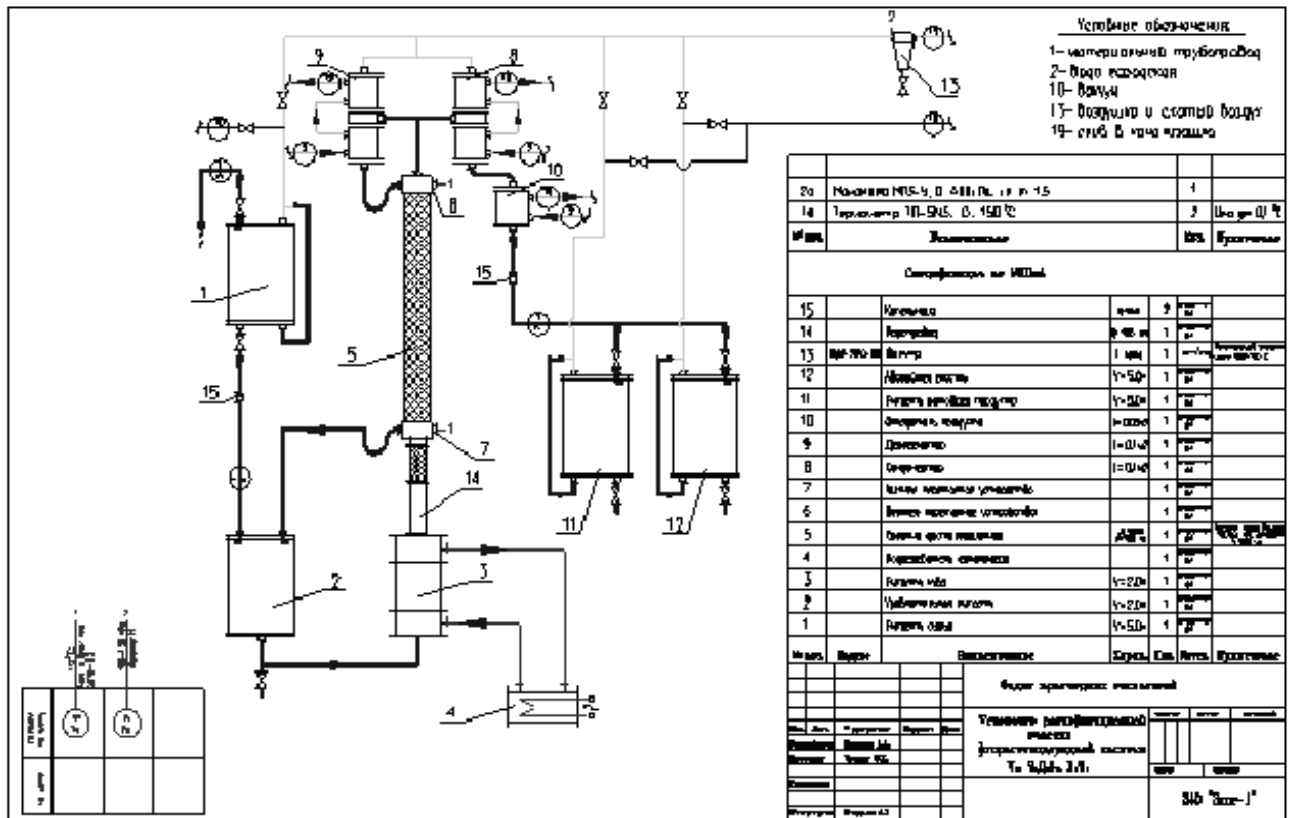


Рис. 3.5 Модуль ректификационной очистки фтористоводородной кислоты выполненный из фторопласта-4.

Основным элементом модуля, выполненного из фторопласта, является дистилляционная колонна, которая представляет собой царгу диаметром 100 мм и высотой 1000 мм из фторопласта-4 с разбортовками под фланцы. Царга заполнена насадкой – кольцами из фторопласта-4 10X10X1 мм (кольца Рашига), изготовленными из трубки. В состав модуля ректификации также входят:

Напорная емкость – емкость для исходной кислоты, представляющая собой фторопластовую обечайку толщиной стенок 2 мм в стальной броне (Сталь 3) с разбортовкой под фланец с двумя крышками из фторопласта-4 (каждая с двумя штуцерами и крепится к обечайке при помощи прижимных фланцев из конструкционной стали (Сталь 3) при помощи шпилек, к фланцам приварены трубчатые направляющие для мерной трубки из прозрачного фторопласта. Полезная емкость – 5 литров.

Кубовая емкость. Представляет собой фторопластовую обечайку толщиной

стенок 2 мм в стальной броне (Сталь 3) с разбортовкой под фланец с двумя крышками из фторопласта-4, каждая с двумя штуцерами; крышки крепятся к обечайке при помощи прижимных фланцев на шпильках (Сталь 3).

Выносной кипятильник. Представляет собой готовое изделие – фторопластовый тройник в стальной броне (Сталь 3) с разбортовками под фланцы с двумя крышками из фторопласта-4, в одну из которых вмонтирован ТЭН в оболочке из фторопласта, во вторую – штуцер для ввода кислоты; третья горловина тройника крепится через компенсирующий сильфон к паропроводу-царге. Паропровод-царга состоит из двух частей, которые представляют собой трубы из фторопласта-4 толщиной 2 мм в броне (Сталь 3), соединенные через фторопластовый компенсатор – опорную решетку, на которую в верхнюю половину засыпана фторопластовая стружка, служащая каплеотбойником для выносного кипятильника.

Дистилляционная колонна (поз.4), являющаяся основным элементом модуля, представляет собой царгу диаметром 100 мм и высотой 1000 мм из фторопласта-4 с разбортовками под фланцы. Царга заполнена насадкой – кольцами из фторопласта-4 10X10X1 мм (кольца Рашига), изготовленной из трубки.

Переточные устройства (поз.5 и 6) представляют собой изделия из фторопласта-4 с двумя боковыми штуцерами, один из которых предназначен для ввода /вывода жидкой фазы, второй – для установки чехла термометра.

Теплообменник-конденсатор состоит из двух блочных теплообменников из фторопласта-4, соединенных под переходник с боковым штуцером для ввода пара; с двумя крышками со штуцерами – для вывода жидкости и соединения системы с атмосферой. Теплообменник-дефлегматор состоит из двух блочных теплообменников из фторопласта-4, соединенных через переходник с боковым штуцером для ввода пара; с двумя крышками со штуцерами – для вывода жидкости и соединения с атмосферой. Теплообменник-захолаживатель продукта блочный теплообменник из фторопласта-4 с крышками со штуцерами для входа и выхода жидкости. Емкости готового продукта, аналогичны напорной емкости.

Фильтр, находящийся на воздушной линии, соединяющей установку с атмосферой – готовое изделие из полипропилена. Капельница представляет собой составную конструкцию с корпусом из орг. стекла и собственно капельницей из фторопласта-4 для контроля скорости потока жидкости.

На рисунке 3.6 приведен исследовательский модуль ректификационный очистки, изготовленный из фторопласта и установленный на экспериментальном участке нашего промышленного комплекса АО «ЭКОС-1».



Рис. 3.6 Исследовательский модуль ректификационной очистки выполненный из фторопласта-4 и установленный на экспериментальном участке АО «ЭКОС-1»

Ректификационный модуль выполненный из кварцевого стекла, используемого в получении других особо чистых кислот, кроме плавиковой,

принципиально имеет тот же конструкционный состав, что и модуль выполненный из фторопласта (рис. 3.6). Отличием от фторопластового является отсутствие дефлегматора, так как деление потока здесь происходит с помощью вентиля прямым регулированием.

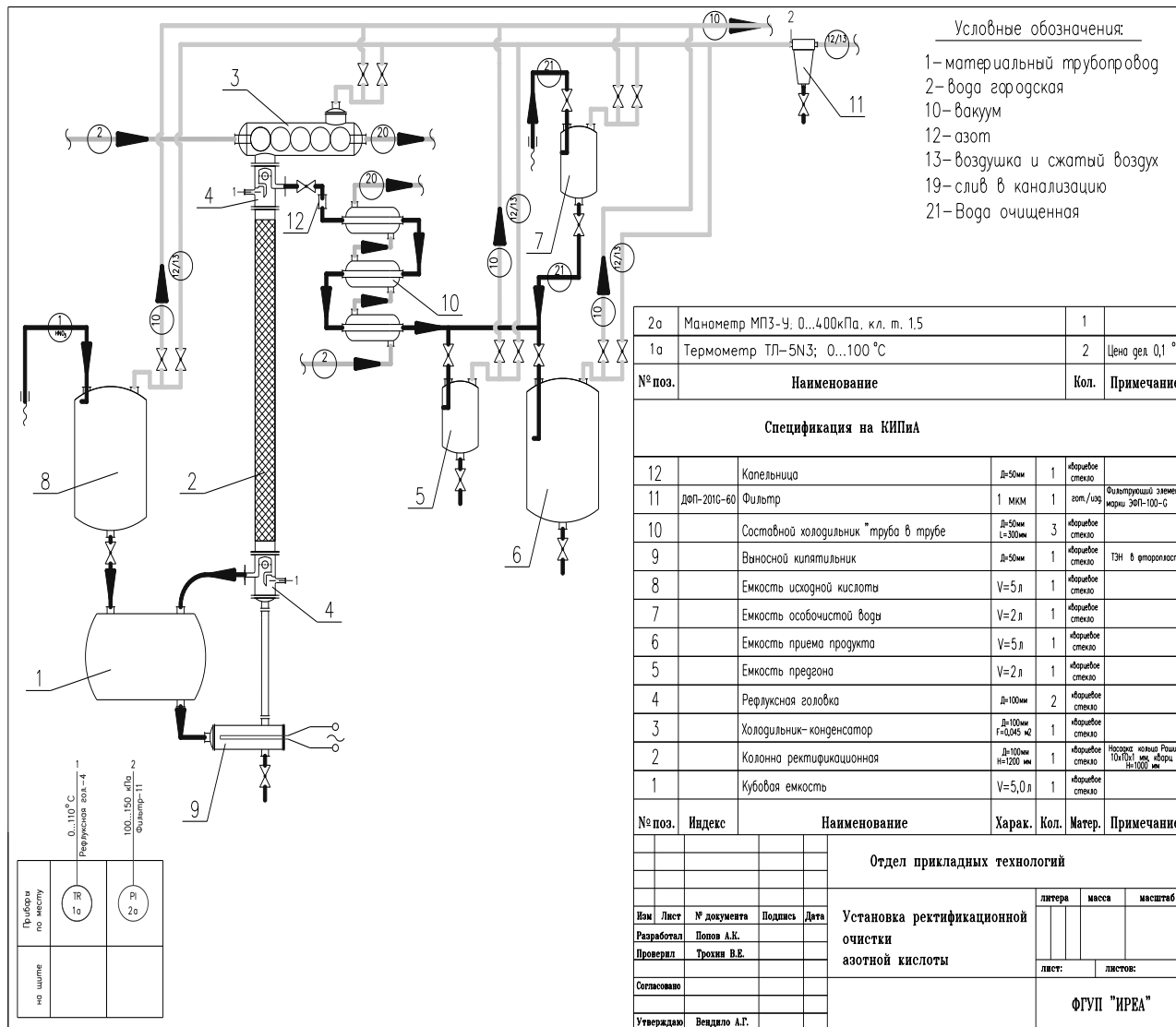


Рис. 3.7 Модуль ректификационной очистки кислот, выполненный из кварца

При необходимости оба модуля могут работать в двух режимах: при переработки относительно небольших количеств веществ возможно использования их в качестве установок периодического действия с отбором предгона, основной фракции и кубовым остатком; при переработки значительных количеств установки могут эксплуатироваться в режиме дистилляции с

постоянным отбором предгона и периодическим сливом кубового остатка, в котором концентрируются труднолетучие примеси.

Аналогичный модуль очистки алифатических углеводородов и петролейных эфиров выполнен из нержавеющей стали и допускает эксплуатацию только в периодическом режиме, в то время как в процессе получения высокочистых кислот этот модуль может работать как в периодическом режиме, так и в режиме с постоянным уровнем сырья в кубе.

3.2.2 Модуль химической очистки

Модуль химической очистки (рис. 3.8) предназначен для первичной очистки кислоты (фтористоводородной 40-70 масс.% или соляной 38-45 масс.%) от микропримесей мышьяка [64], хлорид-ионов (для HF) и некоторых органических соединений. Основой данного процесса является превращение легколетучих соединений в нелетучие путем окислительно-восстановительных реакций [65, 66]. В качестве окислителей применяется нитрат серебра (AgNO_3), взятый в избытке (для HF), [67, 68] и калия перманганат (для HCl и HF) [69, 70].

Предварительные операции по очистке кислот проводят при комнатной температуре при перемешивании в реакторе смешения. В реактор добавляют расчетное количество действующего агента. Так процесс окисления происходит во времени, то для проведения технологического процесса необходима соответствующая выдержка (между обработкой кислоты соответствующим реагентом и дистилляцией).

Основа модуля – реакционный аппарат, представляющий собой месильный бак, выполненный из фторопласта, и снабженный пропеллерной мешалкой (с частотой вращения до 120 об/мин), донным затвором, термометром и плоской фторопластовой крышкой с необходимой обвязкой [71, 72]. Кроме этого, реактор имеет обратный холодильник. Остальные элементы модуля химической очистки: емкость исходного сырья, емкость химического реактива, фильтр для газа, поршневой мембранный насос, составной паропровод. Все детали, составляющие элементы модуля и находящиеся в непосредственном контакте с кислотой, также

выполнены из химически инертного материала – фторопласта-4 (рис. 3.8).

Эффективность химической очистки заключается в снижении концентрации ионов мышьяка (As^{3+} с 10^{-3} мас. % до 10^{-5} и с 10^{-2} мас. % до 10^{-4} для фтористоводородной и соляной кислот соответственно. Содержание хлорид ионов (Cl^-) в фтористоводородной кислоте уменьшается на 2 порядка: с 10^{-2} до 10^{-4} масс. %.

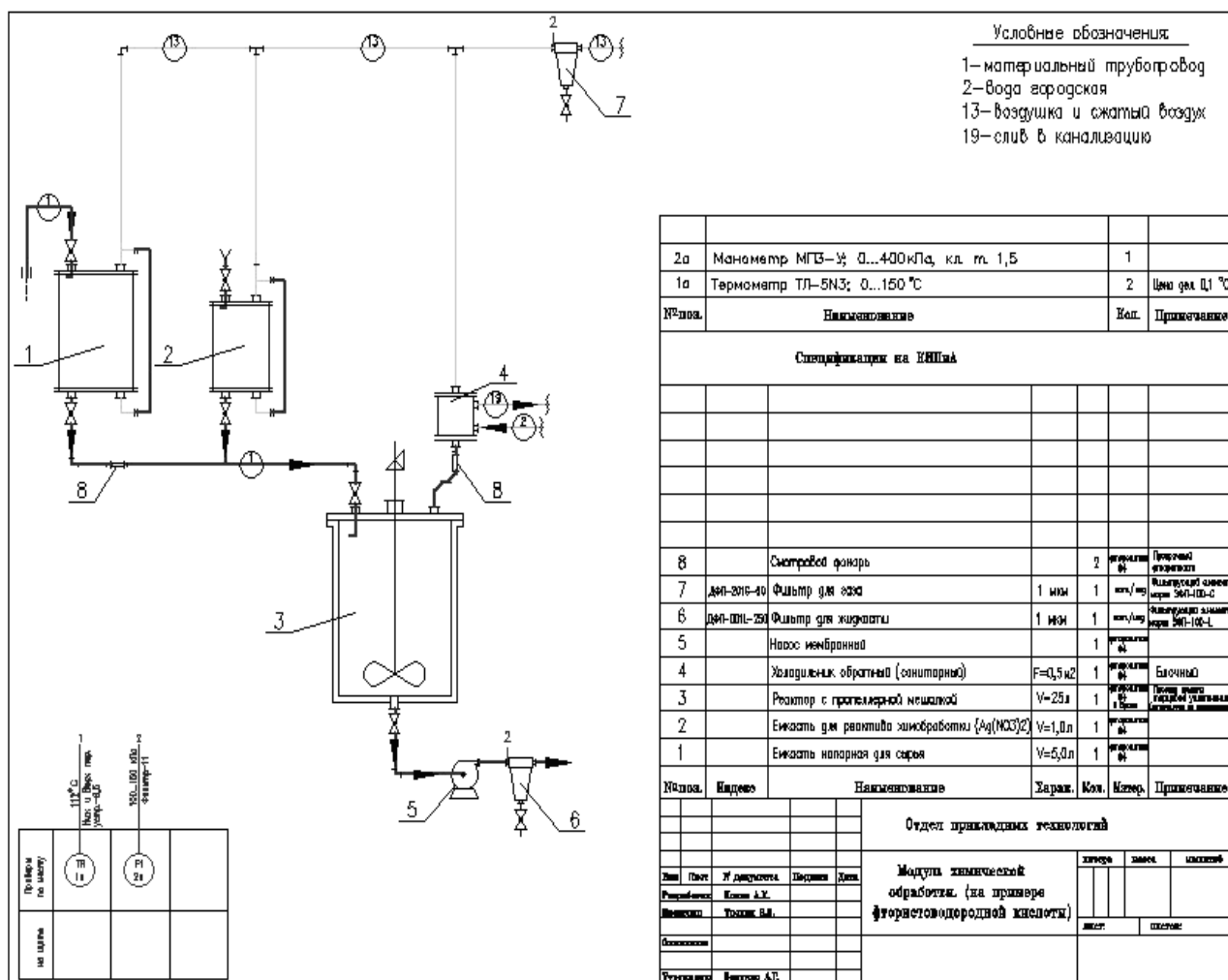


Рис. 3.8 Технологический чертеж модуля химической обработки.

Основное отличие модуля химической обработки от аналогичного в очистке алифатических углеводородом и петролейных эфиров – материал исполнения. В последнем случае модуль был выполнен из нержавеющей стали с эмалированным покрытием.

3.2.3. Модуль адсорбции

При получении высокочистых плавиковой и соляной кислот используется процесс адсорбции микропримесей (т.е. их извлечение из очищаемого вещества адсорбентом) как из жидкой, так и из газовой фазы. Модуль адсорбционной очистки предназначен для очистки от микропримесей – в основном от хлористого метила и хлоридов железа (II, III). В качестве адсорбента использовался активированный уголь различных марок (АР, СКТ – для газа, БАУ – для жидкости). Характеристики процесса сорбции, на примере хлористого водорода, приведены в таблице 3.9 [46].

Таблица 3.9 Характеристики процесса сорбции хлористого водорода углями БАУ, АР-3, СКТ.

| Адсор- бент | Величина сорбции (a_0), моль/кг при $t^{\circ}\text{C}$ | | | | | Коэфф. аффинно- сти, β | Теплота адсорбции, кДж/кг | W_0 , м ³ / кг, $\times 10^{-3}$ |
|----------------|---|---------|---------|---------|--------|------------------------------------|---------------------------------|---|
| | 0 | 15 | 25 | 35 | 50 | | | |
| БАУ | 7550,9 | 6736,8 | 6243,1 | 5785,9 | 5162,2 | 0,667 | 45,1-40,1 | 0,24 |
| АР-3 | 7638,4 | 6814,2 | 6314,9 | 5852,5 | 5221,6 | 0,665 | 46,0-39,7 | 0,24 |
| СКТ | 13353,2 | 11913,2 | 11047,8 | 10231,8 | 9128,8 | 0,858 | 52,3-44,7 | 0,42 |

Очистка газовой фазы осуществляется в случае использования для получения высокочистых соляной и плавиковой кислот из газа (HF или HCl в схеме без деления потоков) или исходных кислот (40%-ая HCl или 70%-ая HF в схеме с делением потоков).

Адсорбция из жидкой фазы используется для очистки соляной или фтористоводородной кислот азеотропного состава.

Конструктивное отличие модулей адсорбционной очистки для газа и жидкости заключается только в способе подачи подвижной фазы на установку. При этом при работе с соляной кислотой возможно выполнение этого модуля как

из фторопласта, так и из кварца; в случае плавиковой кислоты – только из фторопласта.

Модуль адсорбционной очистки конструктивно состоит из адсорбционной колонны в одну или несколько царг (1000x100 мм), выполненных из фторопласта-4 в стальной броне (для HF и HCl), а также из стандартных опорно-распределительных устройств. К вспомогательному оборудованию относятся фильтр для газа, установленный на выходе из верхнего распределительного устройства в линии для очищенного газа.

В модуль также входят фильтры для воздуха и фильтр для жидкости (с диаметром пор 1 мкм) необходимыми для улавливания микрочастиц примесей.

Эффективность очистки газа путем адсорбции на активном угле может быть показана на примере поглощения хлористого метила из хлористого водорода – содержание которого уменьшается с 0,008 до 0,00004 (масс.%), а содержание мышьяка в плавиковой кислоте снижается с 0,002 до $5 \cdot 10^{-7}$.

Необходимо отметить, что в отличие от дистилляционных методов, метод адсорбции является более специфическим, направленным на отделение только одной или, редко, нескольких примесей, но таких, отделение которых другими методами неэффективно, или невозможно.

3.2.4. Модуль абсорбции

Модуль абсорбции в схеме получения высокочистых кислот не относится к тем, на которых производится очистка продукта. Он предназначен для получения товарного продукта заданной концентрации, путем объединения жидкого и газового потоков, каждый из которых предварительно очищен. Данный модуль может быть использован для получения высокочистой соляной кислоты путем поглощения газообразного хлористого водорода соляной кислотой азеотропного состава в случае использования в качестве сырья жидкой соляной кислоты (глава 1, рис.1.9, траектория с делением потоков) или высокочистой водой при использовании в качестве сырья газообразного хлористого водорода (глава 1, рис. 1.9 траектория без деления потоков); а также для получения высокочистой

плавиковой кислоты путем поглощения паров фтористого водорода высокочистой водой. Модуль абсорбции является конечным выпускающим в получении соляной и плавиковой кислот.

Показатели качества высокочистой воды, использованной в качестве абсорбента, и соляной кислоты азеотропного состава приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 Показатели качества высокочистой воды и соляной кислоты азеотропного состава.

| № | Наименование примеси | Содержание примесей, масс.% | |
|----|------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| | | Высокочистая вода | Соляная кислота аз.состава (20%) |
| 1 | Калий (<i>K</i>) | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 2 | Кальций (<i>Ca</i>) | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 3 | Железо (<i>Fe</i>) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| 4 | Алюминий (<i>Al</i>) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ |
| 5 | Цинк (<i>Zn</i>) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ |
| 6 | Хром (<i>Cr</i>) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| 7 | Мышьяк (<i>As</i>) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| 8 | Ртуть (<i>Hg</i>) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| 9 | Бор (<i>B</i>) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| 10 | Сурьма (<i>Sb</i>) | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ |

При этом абсорбционный модуль в технологии получения высокочистой соляной кислоты выполнен из стандартных кварцевых деталей (рис.3.9), а в случае плавиковой кислоты - из фторопластовых (рис.3.10).

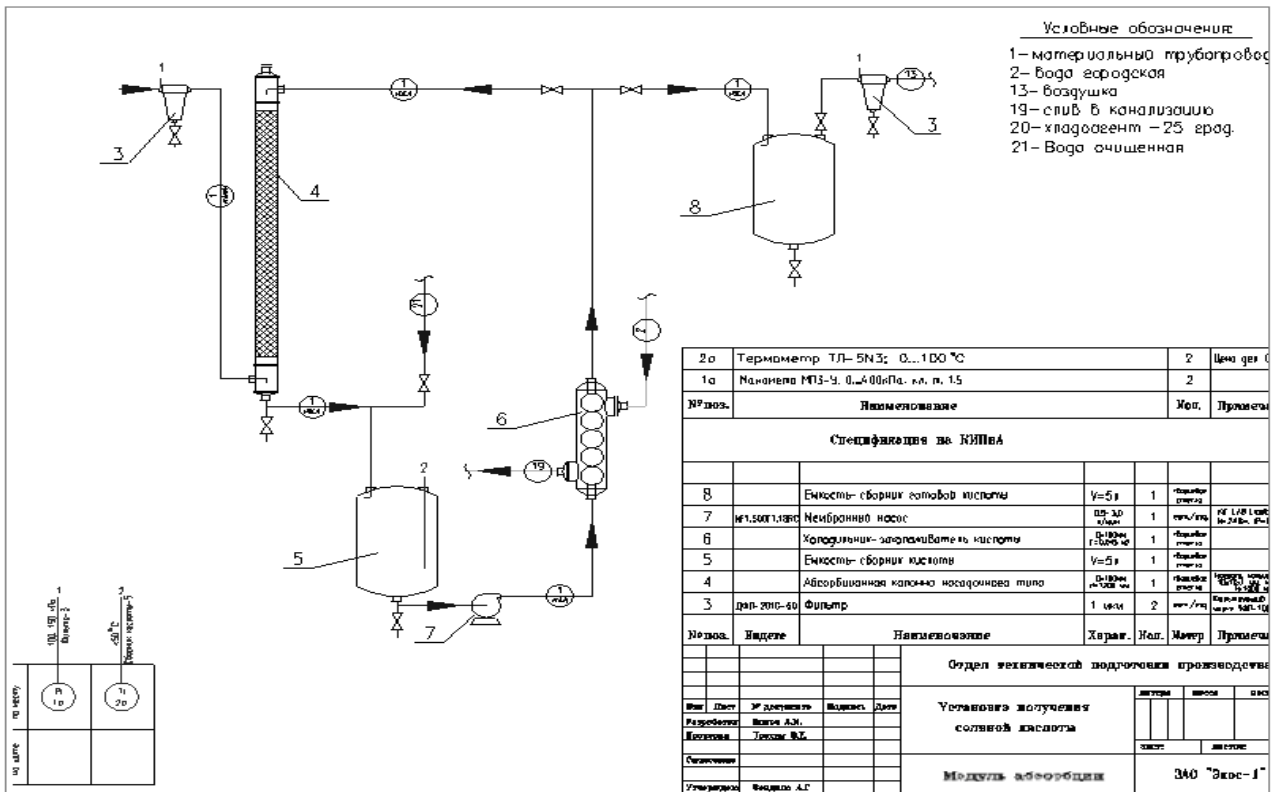


Рис. 3.9 Модуль абсорбционной очистки кислот, выполненный из кварца.

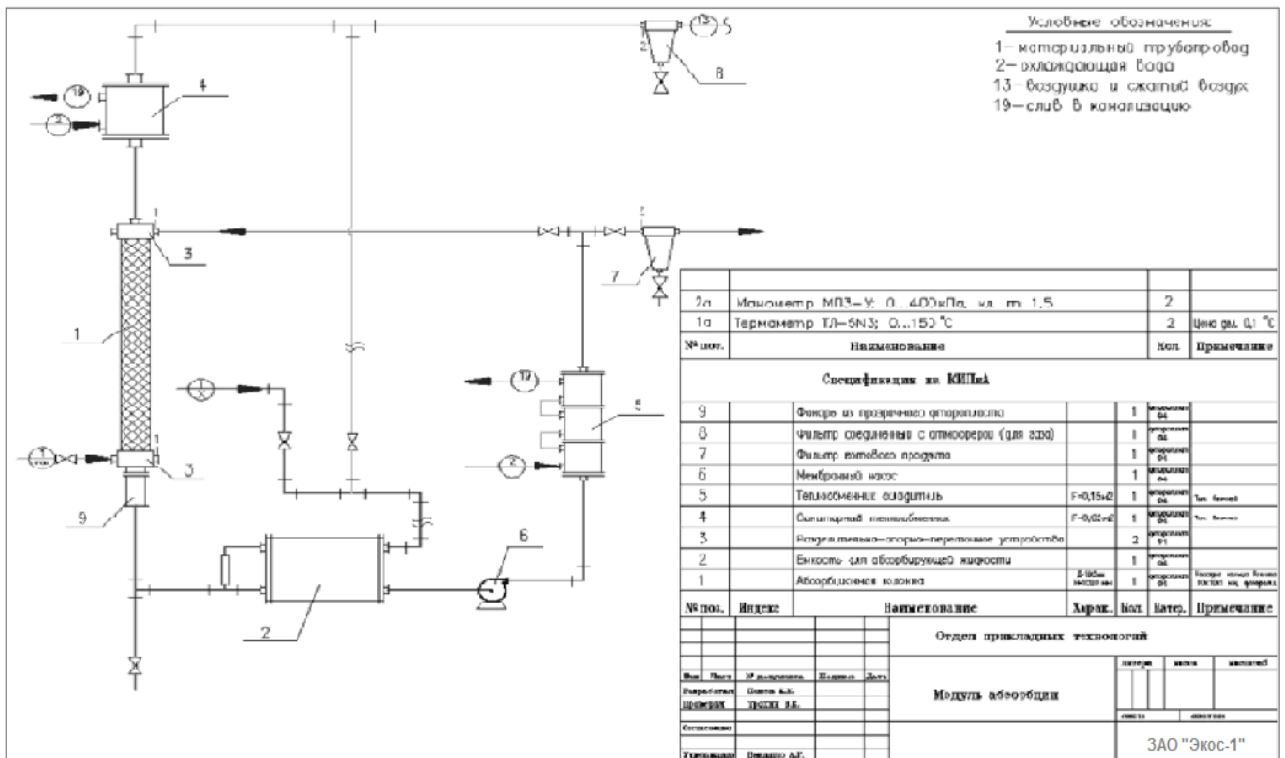


Рис. 3.10 Модуль абсорбционной очистки кислот, выполненный из фторопласта.

Необходимо отметить, что для производства соляной кислоты возможно использование оборудования как из кварца, так и из фторопласта, а для плавиковой кислоты – только из фторопласта.

Конструктивно модуль абсорбции, выполненный из фторопласта, состоит из абсорбционной колонны (высота 2000мм, диаметр 150мм), являющейся основным элементом модуля, а также вспомогательных элементов – теплообменника охладителя (полезной поверхностью $0,15\text{ м}^2$), санитарного теплообменника ($0,05\text{ м}^2$) (необходимый для предотвращения уноса паров кислоты в газовую систему), фильтра для газа, соединенного с атмосферой, фильтр готового продукта, емкость для абсорбирующей жидкости. В качестве насадки колонны используются кольца Рашига 10x10x1 из фторопласта.

3.3 Модульный состав технологической схемы для получения алифатических углеводородов реактивной квалификации

Разработанная нами технология получения алифатических углеводородов реактивной квалификации и петролейных эфиров основывается на 5 типовых аппаратных модулях, соответствующих определенным стадиям технологии: адсорбции, химической очистки, предварительной, точной и финишной ректификации.

Модуль адсорбционной очистки (рис. 3.11) предназначен для очистки продукта (алифатических углеводородов, петролейных эфиров) от ароматических углеводородов – в основном от бензола, толуола, ксилолов, этилбензола. Кроме того, модуль адсорбции может быть использован для финишной очистки от примесей кислот и воды после химической обработки, либо для предварительной ректификации (в случае необходимости). Модуль адсорбционной очистки собирается из аппаратов и агрегатов, которые использованы для конструкции других модулей (кроме модуля химической очистки), на основании общих принципов конструирования и способов технологических приемов.

Основой модуля являются две параллельные друг другу колонны (рабочая

и резервная) из нержавеющей стали, заполненные цеолитом NaX. Остальные детали изготавливаются с учетом технологической специфики при помощи обычных технологических приемов. Следует отметить, что основные аппараты, входящие в состав этого модуля, являются либо распространенными серийными изделиями, либо легко изготавливаются с использованием обычных технических приемов с использованием имеющихся материалов. Царги и переточные устройства изготавливаются из металлического проката (сталь 12x18H10T); трубопроводы, арматуры, фасованные детали трубопроводов из нержавеющей стали, уплотнения из фторопласта-4 (рис. 3.11).

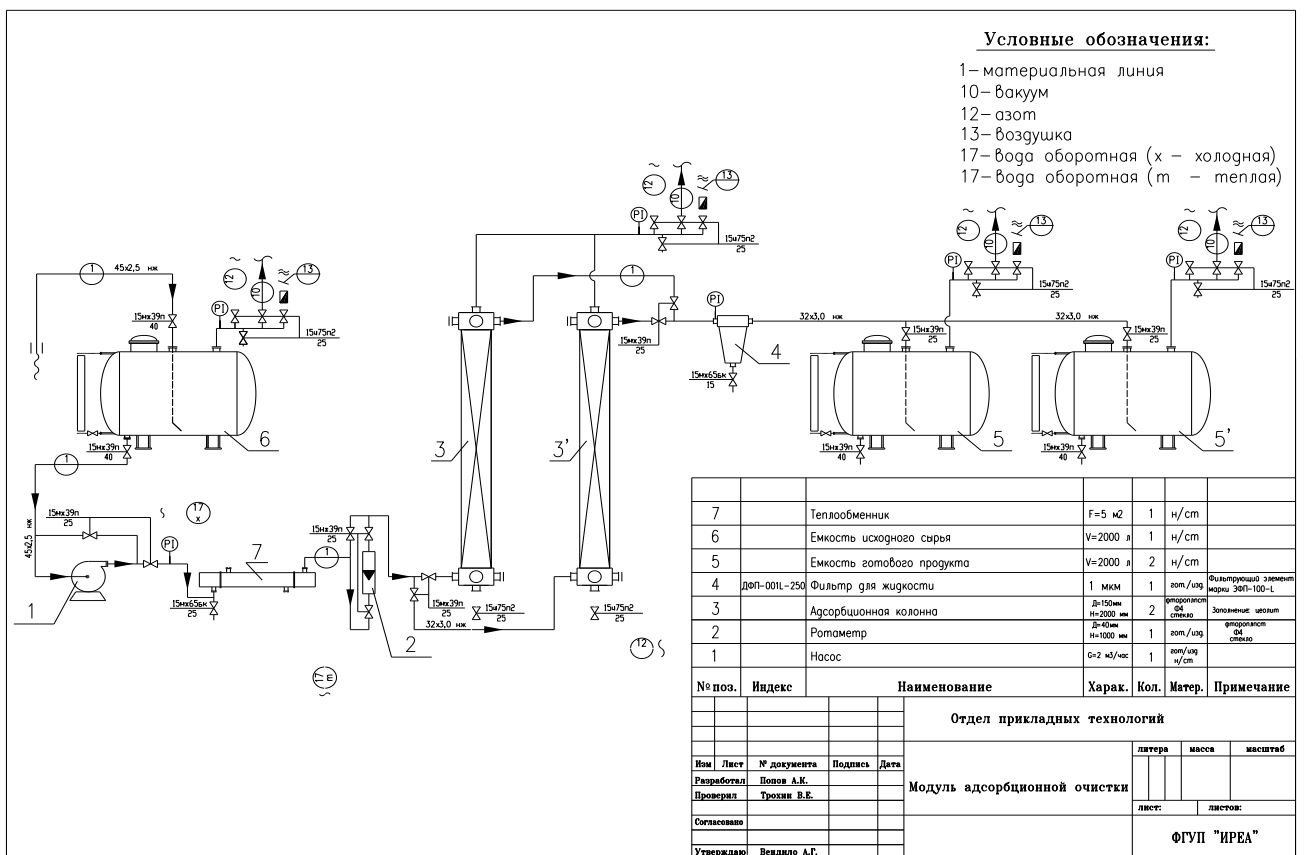


Рис. 3.11 Модуль адсорбционной очистки.

При создании модуля адсорбционной очистки, кроме технологической эффективности, по возможности, прилагались усилия выполнить требования по технологичности изготовления деталей, узлов и всей установки в целом. Выполнение этого требования связано с необходимостью легкости формирования технологической схемы, доступностью и ремонтпригодностью составляющих ее

частей, возможности быстрой замены вышедших из строя частей путем приобретения или их изготовления при помощи стандартных технологических приемов (сварка, токарные и фрезерные работы). Для выполнения этого требования, при формировании технологической схемы адсорбционного модуля были максимально использованы агрегаты и аппараты (адсорбционная колонна, теплообменники, емкости, насосы), унифицированные с аналогичными частями модуля предварительной ректификации.

Модуль химической очистки предназначен для очистки сырья от примесей с большей химической активностью, чем отделяемое вещество. При очистке алифатических углеводородов модуль химической очистки можно использовать для отделения непредельных углеводородов, ароматических углеводородов, активных соединений, соединений серы, фосфора, тяжелых углеводородов. Основой модуля химической очистки (рис. 3.12) служит реактор смешения, объемом целесообразным производительности. Химической агрессивностью среды определяется выбор конструкционных материалов. При этом сложность может представлять то, что коррозионное воздействие различно на разных стадиях (кислота и щелочь). Тем не менее, при сравнении степеней химического воздействия на конструкционный материал, было установлено, что основной вклад вносит реактив – действующий агент (бром, олеум), а не нейтрализатор (раствор щелочи).

В технологическую схему модуля очистки входят: реактор смешения, эмалированный, снабженный якорной мешалкой, а также оборудованный донным затвором, пароводяной рубашкой, термометром; вертикальная емкость сырья; вертикальная емкость химического реактива из стекла Simax; емкость отмывочной жидкости (реактор щелочи) – вертикальная емкость для приемки, хранения и дозирования в реактор отмывочного щелочного раствора. В реакторе используется обратный холодильник, в качестве которого применен кожухотрубчатый теплообменник (изготовитель фирма «Поликс+»), а при небольших нагрузках используются стеклянные теплообменники (Simax).

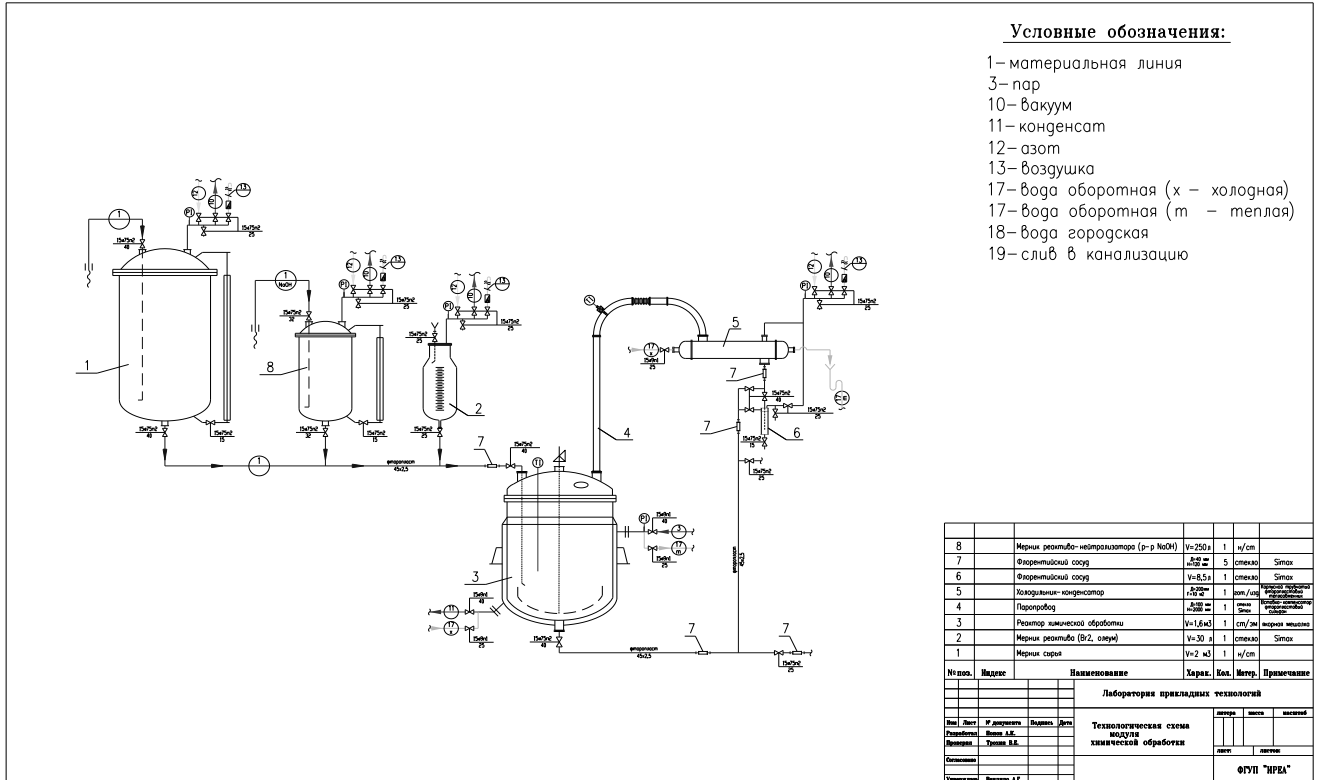


Рис. 3.12 Модуль химической очистки

В модуле химической очистки паропровод комплектуется из фасованных деталей (стекло Simax). Для контроля потока жидкости аппаратчиками трубопроводы оснащены специальными фонарями.

Модули предварительной ректификации (рис. 3.13), точной ректификации (рис. 3.14) и финишной ректификации (рис. 3.15) являются выпускающими. С этих модулей осуществляется выпуск целевых продуктов требуемого ассортимента. Один из этих модулей всегда является конечным для любой технологической линии (траектории) для получения соответствующего алифатического углеводорода.

Модуль предварительной ректификации (рис. 3.13) предназначен для первоначального концентрирования сырья, нужного для обогащения фракций, подвергаемых точной ректификации. Модуль состоит из куба и насадочной колонны (нержавеющая сталь). Также из нержавеющей стали выполнена насадка (кольца Палля). Модуль включает в себя также промежуточные и мерные емкости.

Оборудование выполнено из нержавеющей стали с уплотнениями из фторопласта. Установка может эксплуатироваться как под вакуумом (до 40 мм рт. ст.) так и при атмосферном давлении. Система соединений технологической схемы выполнена таким образом, что сырье, загружаемое через мерную емкость в аппарат предварительного концентрирования, ректифицируется (с предварительным отделением воды в флорентийском сосуде) на предгон и четыре товарные фракции, с оставлением кубового остатка, который перемещается вакуумом в сборник кубовых остатков. После проведения предварительного концентрирования производится анализ проб предгона и основных товарных фракций, по результатам которого принимается решение о квалификации указанных продуктов. Фракции с содержанием целевого продукта (пентана, гексана, гептана, нонана, изооктана, декана) не менее 95% масс. подвергаются точной ректификации, а остальные фракции и предгон, в зависимости от показателей качества, классифицируются как соответствующие петролейные эфиры. Если они проходят квалификацию как товарный продукт, то расфасовываются в потребительскую тару и направляются на склад готовой продукции.

Модуль точной ректификации (рис. 3.14) предназначен для выделения из концентрата целевых продуктов и доочистки товарных фракций. Главный элемент модуля точной ректификации представляет собой ректификационную периодическую установку, в которую входят куб и ректификационная насадочная колонна. Насадкой являются изготовленные из нержавеющей стали кольца Рашига.

Модуль финишной ректификации (рис. 3.15) предназначен для использования на финишной стадии получения растворителей – химических реактивов квалификаций «химически чистый», «особой чистоты». Этим объясняется выбор материалов и деталей установки.

Поверхности, имеющие контакт с готовым продуктом, являются либо стеклянными, либо изготавливаются из фторопласта. Нержавеющая сталь используется только для изготовления кубовой емкости, арматуры и трубопроводов обвязки куба и сырьевой емкости.

Модуль включает в себя следующие элементы: изготовленный из стали 12Х18Н10Т: куб ректификационного аппарата; ректификационная колонна, представляющая собой составную конструкцию из двух царг из стекла Simax, заполненных насадкой – стеклянными кольцами Рашига; верхнее переточное устройство для разделения жидкой и паровой фаз (готовое изделие – стеклянная рефлюксная головка - Simax); холодильник-конденсатор; емкость предгона; расширительная емкость и сборники готового продукта.

Глава 4 Разработка CALS-проектов технологических регламентов модульных производств химических реактивов и особо чистых веществ

Все научные исследования и создание гибких производств химических реактивов и особо чистых веществ проводились с использованием перспективной и современной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии [73, 74].

4.1 CALS-технологии при разработке процессов получения химических реактивов и особо чистых веществ

Концепция CALS основывается на совокупности типовых информационных моделей, правильной интерпретации информации и унификации доступа к ней. Главное, что составляет концепцию CALS и отличает ее от других - инвариантные понятия, полностью или частично реализующиеся на протяжении жизненного цикла продукта (рис. 4.1.) [75-76].



Рис. 4.1 Принципиальная модель информационных CALS-технологий

В ходе работы мною рассмотрены главные этапы жизненного цикла (ЖЦ) изделия в рамках концепции CALS: маркетинг, разработка-проектирование, производство, реализация и эксплуатация. При этом основной упор был сделан на

этап «разработка и проектирование».

Основные функции CALS-технологий. CALS-технологии являются собой рациональную организацию стадий процессов разработки, производства, сервиса, эксплуатации изделий за счет информационного обеспечения их ЖЦ на основе унификации методов представления данных по каждому этапу ЖЦ и безбумажного электронного обмена данными. Концепция CALS устанавливает ряд правил, стандартов и регламентов, согласно которым осуществляется интерактивное взаимодействие всех участников разработки [74]:

1. CALS – это принципиальный подход к информационному взаимодействию на всех стадиях жизненного цикла. Включение всех этапов жизненного цикла (ЖЦ) продукции – от идеи до утилизации – обеспечивает системность информационного подхода.

2. Единство взаимодействия достигается посредством унификации представления информации (данных) в процессах проектирования, производства, сервиса, материально-технического обеспечения и т.д. Данный подход создает основу для информационной интеграции и преемственности в использовании информации.

3. В современном бизнесе тенденция к географической удаленности друг от друга его участников диктует необходимость в эффективной кооперации, которая бы обеспечила слаженность совместной работы над сложным проектом. Вследствие этого стали возникать «виртуальные» предприятия – объединения на договорной основе организаций и предприятий, участвующих в поддержке ЖЦ продукта, и связанные общими интересами. Такой сложный механизм может функционировать только по общим правилам в едином информационном поле, позволяющем участникам проекта надежно, просто и эффективно обмениваться данными в процессе совместной работы. При изменении состава участников, как то смена поставщиков или производителей – обеспечивается преемство и сохранность уже наработанных результатов (баз данных, расчетов, моделей, документации и т.п.).

Использование CALS на предприятиях позволит [75]: повысить

производительность труда сотрудников; минимизировать материальные и временные затраты и повысить общее качество работ. Это обеспечивается за счет: облегчение доступа к нужной информации; реорганизации деятельности (с сохранением поставленных целей); компьютеризации рабочего пространства; коррекции взаимосвязей между предприятиями-партнерами. Таким образом, реорганизация деятельности в рамках CALS позволит увеличить производительность труда, сократить временные и материальные затраты, что достигается более качественной реализацией следующих операций: обработки и применения информации, проведение консультаций и аналитического обзора результатов работы; пересмотра или утверждения информации; распределения информации; исправление ошибок и анализа причин их появления.

Независимо от масштаба предприятия, планирующего освоить выпуск нового продукта и обеспечить его технико-экономическую поддержку, оно сможет извлечь всестороннюю выгоду, используя такие достоинства CALS-технологии, как единоразовое создание и многократное использование общих данных и планирование ЖЦ. Эти предприятия будут обладать рядом преимуществ: оперативно реагировать на изменение рыночной ситуации (оптимальное реагирование на потребности потребителей, минимизация времени на восполнение материальных запасов и снижение их объема); сократить свои затраты (уменьшение трудоемких операций по использованию аналогичных данных, сокращение расходных материалов и т.д.); повысить качество и надежность своей продукции (снижение брака на стадиях производства и разработки, совершенствование согласованности данных).

Разработка и внедрение CALS-технологий. В настоящее время ориентация мирового рынка наукоемкой высокотехнологичной продукции в сторону перехода на безбумажную электронную технологию проектирования, производства и сбыта продукции, весьма очевидна. Согласно прогнозам зарубежных аналитиков, в скором времени реализация высокотехнологичной продукции на всемирном рынке будет невозможна без соответствующей международным стандартам CALS электронной документации [76].

В Российской Федерации для выполнения передовых научных исследований в сфере CALS-технологий создан НИЦ «Прикладная логистика» (CALS-технология). Центр является ведущим предприятием в сфере создания CALS-технологий в оборонно-промышленном комплексе России [77, 78]. Данным НИЦ разработанные CALS-технологии адаптированы на таких предприятиях, как ВПК им. Сухого, ВПК «МАПО» и в ряду других оборонных предприятиях [79].

При этом за рубежом аналогичные работы по CALS-технологиям проводятся уже достаточно давно и в других сферах промышленности (в т. ч. химической). Конкурентоспособность отечественной высокотехнологичной химической продукции, лишенной современного компьютерного обеспечения ее жизненного цикла (CALS-технологии), со временем будет еще больше снижаться в сравнении с конкурентоспособностью мировых аналогов химической продукции, производимой с использованием новых электронных технологий.

Для устранения таких проблем были выполнены комплекс работ в рамках проекта Минпромнауки РФ №140-20-19 “Анализ процессов создания промышленной продукции в химическом комплексе и определение первоочередных мероприятий по внедрению CALS-технологий”. Работа выполнялась при частичной поддержке гранта INTAS №971-30770 [80, 81].

Одним из факторов, определяющих рост экономики является использование современных информационных технологий для сопровождения процессов, имеющих место на протяжении всего ЖЦ продукции. Согласно «международному стандарту ISO 9004-1, жизненный цикл продукта – это совокупность процессов, выполняемых от момента выявления потребностей общества в определенной продукции до удовлетворения этих потребностей и утилизации продукта» [75].

В широком понимании ЖЦ представляет собой Жизненный Цикл как самого конечного продукта так и Жизненный Цикл составляющих его элементов, результатов работы субпоставщиков. Использование открытых архитектур, международных стандартов и испытанные коммерческие продукты обмена данными – составляют основу концепции единого информационного

пространства. Поэтому параметры представления данных, способы доступа к ним и их точная интерпретация подлежат обязательной стандартизации [82].

Изначально создание такого целостного информационного пространства было осуществлено в 80-х годах XX века в оборонно-промышленном комплексе США, и было вызвано острой необходимостью в обеспечивании оперативного обмена данными в цепочке «заказчик – производитель – потребитель», а также стремлением повысить управляемость и существенно сократить бумажный документооборот и связанные с ним расходы [74].

Согласно заключениям экспертов, использование CALS-технологий в промышленных масштабах экономит десятки миллиардов долларов в год и позволяет сократить сроки реализации всех работ на 16-20% [83]. В связи с этим, в области CALS промышленно развитыми странами постоянно проводятся широкомасштабные программы по развитию и внедрению CALS-технологий. На сегодняшний день существует более 25 национальных центров в различных странах мира, в том числе странах-членах НАТО [84], занимающихся вопросами CALS-технологий.

Структура компьютерной информации в CALS-стандарте.

Информация об изделии (детале, аппаратуре, модуле) – это совокупность данных, создающихся и использующихся на протяжении всего его жизненного цикла. Она содержит в себе данные о структуре и конфигурации изделия, его свойства и характеристики, данные о проведенных испытаниях, документы, формирующиеся и сопутствующие изделию с момента его проектирования до продажи и сервисного обслуживания, и т.д. [85, 86].

Информация в CALS структурируется по этапам ЖЦ изделия [85]:

1. Конструкторская информация – информация на стадии разработки и проектирования изделия, несущая сведения о составе изделия, компонентах, геометрических характеристиках, о результатах моделирования и расчетов и т.д.

2. Технологические данные об изделии – совокупность информации, созданной на стадии технологической подготовки производства. Включает в себе сведения о методах изготовления изделия и его компонентов в процессе

производства; входного и выходного контроля; описание технологических маршрутов; нормы расхода ресурсов; управляющие программы с числовым программным управлением; данные о специальных сопутствующих приспособлениях и инструментах и т.д.

3.Производственные данные об изделии – совокупность информации, созданной в процессе производства, описывающая изделия и его компоненты в производственном цикле.

4.Данные о качестве изделия – совокупность информации, созданной при выполнении всех видов контроля, и содержащая сведения о соответствии изделия техническим требованиям, стандартам и др.

5.Логистические данные – информация, созданная для разработки и проектирования. Она содержит сведения нужные для всесторонней логистической поддержки – постпроизводственной стадии ЖЦ.

6.Эксплуатационные данные – информация о проектировании и разработке. В эти данные входит компьютерное руководство, связанное с ремонтом и эксплуатацией.

В процессе развития CALS неизбежно столкнулись с проблемой – как сформировать информацию, чтобы обеспечить универсальный доступ к ней другим различным прикладным программам, будь то CAD, MRP, CAM, бухгалтерские программы и др. Решением для такой задачи стал (рис 4.2) «разработанный и получивший широкое применение международный стандарт ISO 10303 STEP (ГОСТ Р ИСО 10303) - стандарт о представлении информации об изделии и способам работы с ней» [87]. Данный стандарт обеспечивает скоординированность новых информационных моделей, как с собственно стандартом, так и с иными моделями данных созданных на его основе, что позволяет приспособить информационную модель под нужды определенного предприятия или отрасли [88, 89].

Становление CALS-технологий за рубежом. За рубежом CALS-направленный подход используется заказчиками и исполнителями во многих сферах промышленности: будь то автомобилестроение или военно-

промышленный комплекс, от здравоохранения до производственной сферы[84].

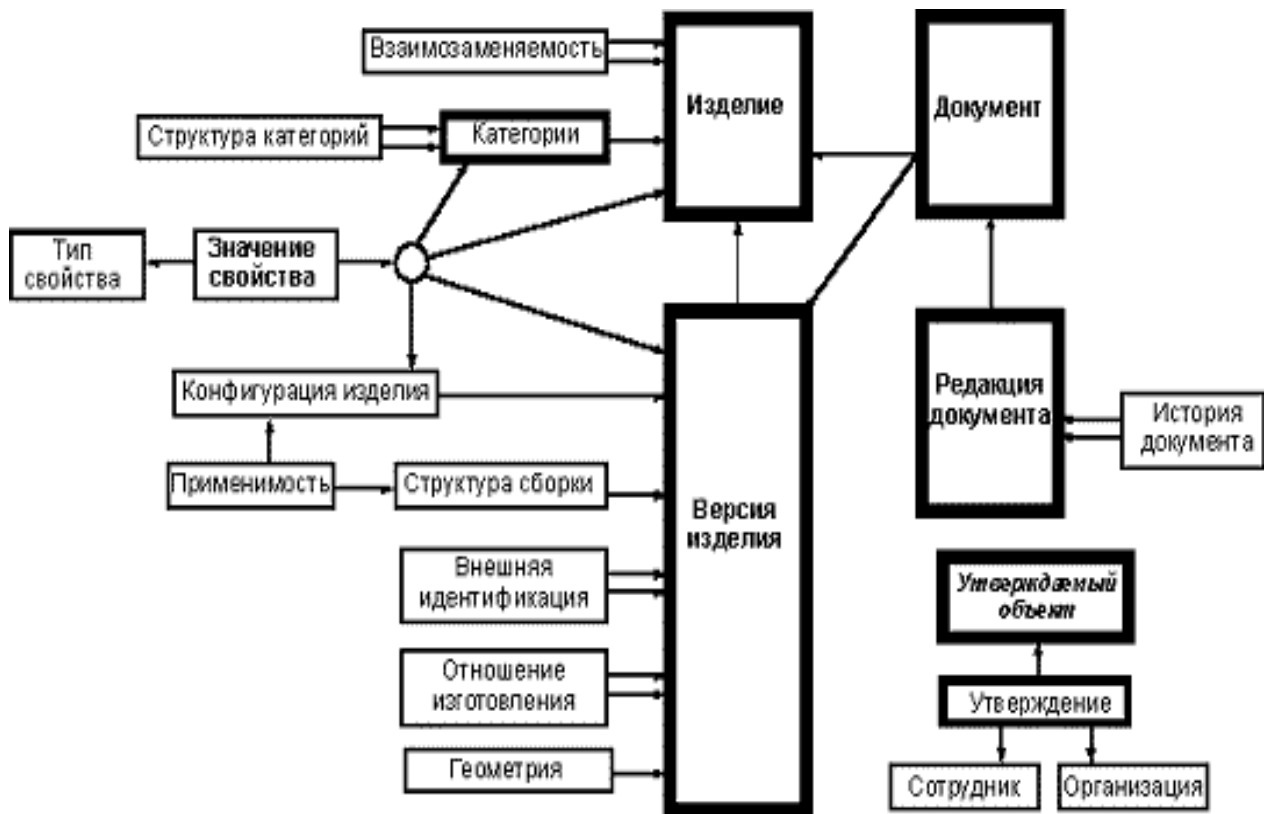


Рис. 4.2 Схема описания изделия по стандарту ISO 10303

Каждый из пользователей адаптирует подходы CALS-технологий для выполнения локальных и общих целей. При этом следует отметить, что разные отрасли характеризуются различной степенью внедренности CALS-технологии: от полной деинтеграции информации до широкой применяемости CALS-концепций [74, 90].

В США работы по CALS-технологиям ведутся с 1985 года в рамках программы национального статуса. Уже спустя шесть лет была успешно проведена масштабная апробация разработанных CALS-технологий в рамках производства военной техники и вооружений. Взгляд на проектирование с точки зрения концепции «Жизненного цикла Продукции» появился в 1987 году, когда «Newport News Shipbuilding» получил от ВМФ США заказ на разработку проекта подводной лодки «Sea Wolf». Это был первый проект, в котором полностью использовалась концепция CALS. В 1987 году создан Американский Комитет в

области CALS. [74].

В 1993 году правительство Великобритании приступило к продвижению концепции CALS. Главной задачей UKCIC является популяризация и поддержка прогрессивных методов усовершенствования предпринимательской деятельности путем внедрения электронного обмена информацией. Североатлантический альянс – НАТО также немалое внимание уделяет CALS-технологиям. Так, в 1994 году в структуре альянса было создано ведомство по вопросам CALS. К обязанностям данного ведомства относится проведение исследований, включающих: техстандарты, функциональные метамодели, CITIS, сетевую инфраструктуру, принципы электронной коммерции, оценка рентабельности, контрактное право и другие правовые вопросы. В Тихоокеанском регионе использование CALS тоже растет. В Японии проводится широкомасштабная программа по разработкам, испытаниям и внедрениям в области CALS [74].

Разработка и внедрение концепции CALS в химической промышленности. Адаптация CALS-технологий в химическую отрасль промышленности в России впервые была начата во ФГУП «ИРЕА», а в дальнейшем продолжена в ПАО НЦ «Малотоннажная химия». За последние 20 лет был создан широкий ассортимент пилотных CALS-проектов для химических и смежных с химическим производств. Разработка проблемно- и объектно-ориентированных систем – два основных направления, по которым велись работы по созданию CALS-систем.

В области проблемно-ориентированных CALS-систем можно выделить работы к.т.н. А.Н. Афанасьева [81] и к.т.н. О.А. Жданович [91]. А.Н. Афанасьев создал протокол применения для исходных данных на проектирование, который впоследствии использовался указанными авторами-исследователями для разработки рабочей конструкторской документации (РКД). Работа О.А. Жданович посвящена аналитическому мониторингу в рамках систем компьютерного менеджмента качества (КМК). В диссертации А.Н. Афанасьева приведено достаточно много CALS-проектов, в т.ч. проект автоматизации технологии получения плавиковой кислоты особой чистоты для микроэлектроники [82].

Предложенные в работе [81] основные подходы впоследствии были использованы как задел для разработки объектно-ориентированных CALS-систем по различным актуальным направлениям работ. Так, в рамках работ А.Ю. Демьянюка [92, 93], впервые в Российской Федерации, был создан CALS-проект технологии получения ассортимента БАД (биологически активных добавок), содержащий информационные кластеры по всем этапам ЖЦ.

В работах к.т.н. А.Н. Пономаренко осуществлена разработка информационного комплекса, основывающегося на концепции CALS, для синтеза в плазмохимическом реакторе нанодисперсных материалов [94].

Результатом работ к.т.н. Т.В. Заколадиной [95] стали разработанные структуры CALS-моделей для технологий переработки отходов фосфорных производств. В границах наиболее интересного с точки зрения ресурсосбережения метода утилизации отходов – «вторичной переработки», использованы три индивидуальные технологические операции рециклинга фосфорного шлама в конечные целевые продукты. Также на основе CALS была создана структура информационной модели по маркетинговым исследованиям [96].

Для объекта исследования «Материалы дорожной химии» [97] под руководством к.т.н. Глушко А.Н. на основе концепции CALS создаются КМК-системы в следующих трех направлениях: противогололедные реагенты (ПГР) [98]; влияние ПГР на окружающую среду [99]; дорожные пропитки [100].

За последние годы интересные работы в рассматриваемой сфере проведены к.т.н. Степановой Т. И. С помощью программного обеспечения PSS-EE ею разработаны CALS-системы технической документации на примере производства четыреххлористого углерода и других продуктов ХР и ОСЧВ [101]. Также в рамках международной системы классификации химических веществ ею разработаны соответствующие базы данных, которые положены в основу разрабатываемых CALS-проектов. Совместно с автором настоящей работы (Казаков А.А.) Степановой Т.И. рассмотрены вопросы разработки специализированных справочников в рамках CALS-системы [102].

4.2 Разработка специализированных справочников CALS-системы

В программируемой системе управления PSS имеется возможность создания как справочника понятий (СП), так и справочника понятий и объектов (СПО, объектный справочник). Одно понятие в СП соответствует строго одному элементу структуры справочника. Наличие иерархии в элементах структуры справочника позволяет создавать структурированный список понятий. В СПО наряду с понятиями, соотносящимися с элементами справочника, могут быть и объекты, размещенные в базе данных.

Одной из проблем при разработке технологии получения ОСЧ продуктов является подбор технологического оборудования. В системе PSS-EE, с целью создания интегрированной базы по технологическому оборудованию, были составлены справочники по типам оборудования, используемого в нашем производстве: химические реакторы, различные емкости, ректификационные колонны и т.д.

В нашей базе данных (БД) составлено несколько СПО по технологическому оборудованию. «Элемент справочника» представляет собой определенный тип оборудования (сборники, колонны, кубы и др.). Ко всем элементам справочника соотнесены характеристики: размер, материал, комплектующие, параметры прочности. Соотнесение характеристик осуществляется из ранее созданных словарей.

Так, для ректификационной колонны, входящей в справочник технологического оборудования «Колонны», было присоединено 2 группы характеристик: «Характеристики насадки» и «Характеристики царги» (рис. 4.3). В качестве основных характеристик царги занесены: высота (ID соотв. 2), диаметр (ID соотв. 1), материал (ID соотв. 3) и количество (ID соотв. 4). Для насадки использованы следующие характеристики: материал, размеры, вид и удельный свободный объем.



Рис. 4.3 Структура БД. Справочники по технологическому оборудованию

Все оборудование, используемое в рассмотренных технологиях и в производстве вообще, входит в созданный справочник. Следует отметить, что ректификационные стадии имеются во всех рассмотренных технологиях: как при получении АУ [103], так и при получении неорганических кислот [104]. Но при этом материал, используемый в аппаратном оформлении этой стадии разный, что наглядно отображено в подразделе «характеристиках изделия» созданного справочника.

В статье [102] показано, что справочник может быть представлен как в виде таблицы (в отдельном окне), так и иметь древовидную структуру (рис. 4.4). В окне PSS древо справочников расположено сразу под деревом папок и раскрывается из корневого каталога «Справочники».

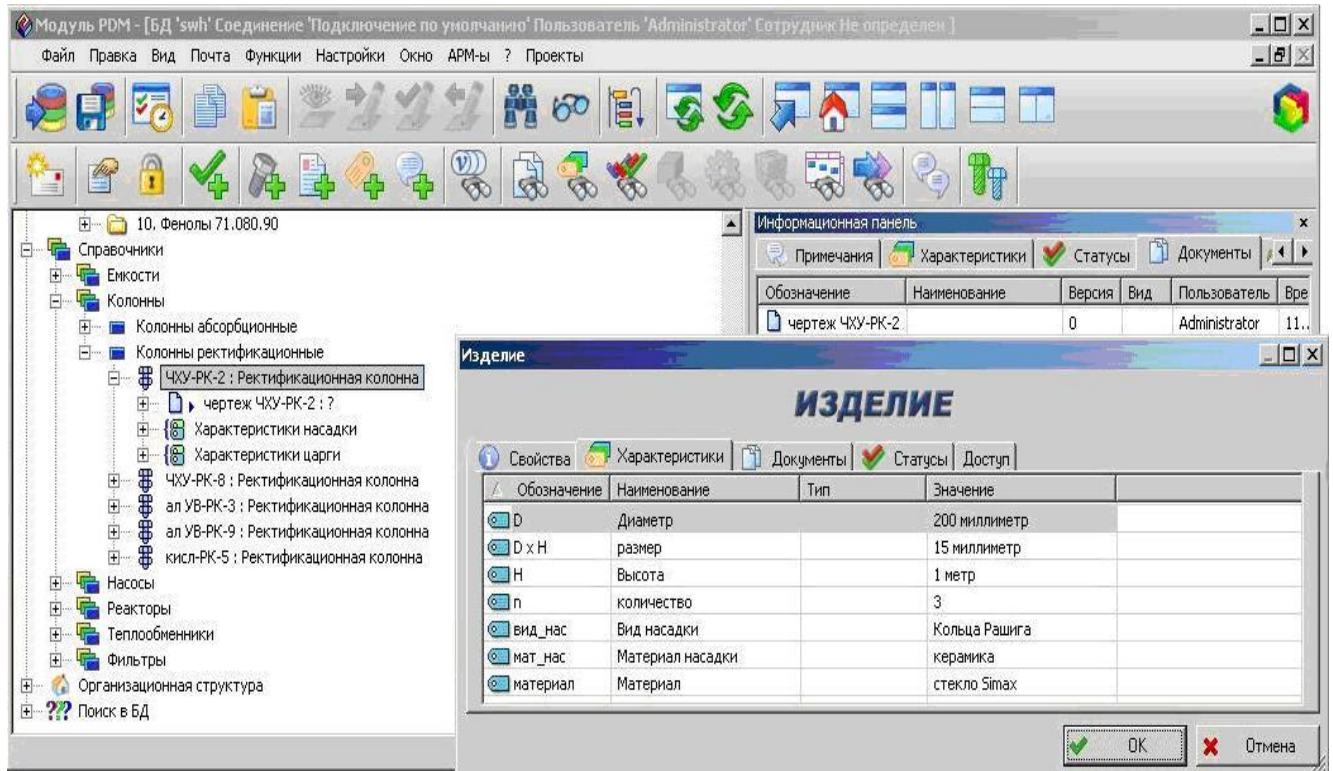


Рис. 4.4 Справочники по технологическому оборудованию, характеристики изделия «ректификационная колонна»: РК-2

При добавлении в справочник объектов из уже созданных БД сохраняются соответствующие им документы и характеристики, а при создании нового объекта возможно присоединение документов и характеристик из созданных словарей. Добавление изделий производят из табличного режима. В отдельном окне «Изделие» отображаются присоединенные файлы и характеристики (рис. 4.4). В группе «Характеристики царги» объединены: количество (НИЦ) – 2 шт., материал (стекло Simax), высота (НИЦ) – 2 м., диаметр (ДИЦ) – 150 мм., а в группе «Характеристики насадки» приводятся три параметра – вид, материал и размер насадки (рис. 4.4).

Также в объектно-понятийном справочнике нами была создана и заполнена соответствующей информацией подкатегория по широко используемому элементу оборудования – адсорбционным колоннам (рис. 4.5). Этот элемент оборудования применяется в гибкой технологии неорганических кислот особой чистоты. На рисунке приведены изображения двух окон справочника: структура

справочника по разработанной технологии высокочистых неорганических кислот и поля характеристик рассматриваемого нами элемента аппаратного оформления – адсорбционной колонны, используемой в модуле адсорбции соляной и плавиковой кислот. В качестве геометрических характеристик колонны в справочник занесены ее фактическая высота и диаметр, измеряемые в миллиметрах.

Кроме этого, как видно из рисунка 4.5, есть возможность перейти в подкатегорию с чертежом колонны, выполненным в AutoCad согласно требованиям ЕСКД. Чертеж и спецификация содержат более подробную техническую информацию об объекте.

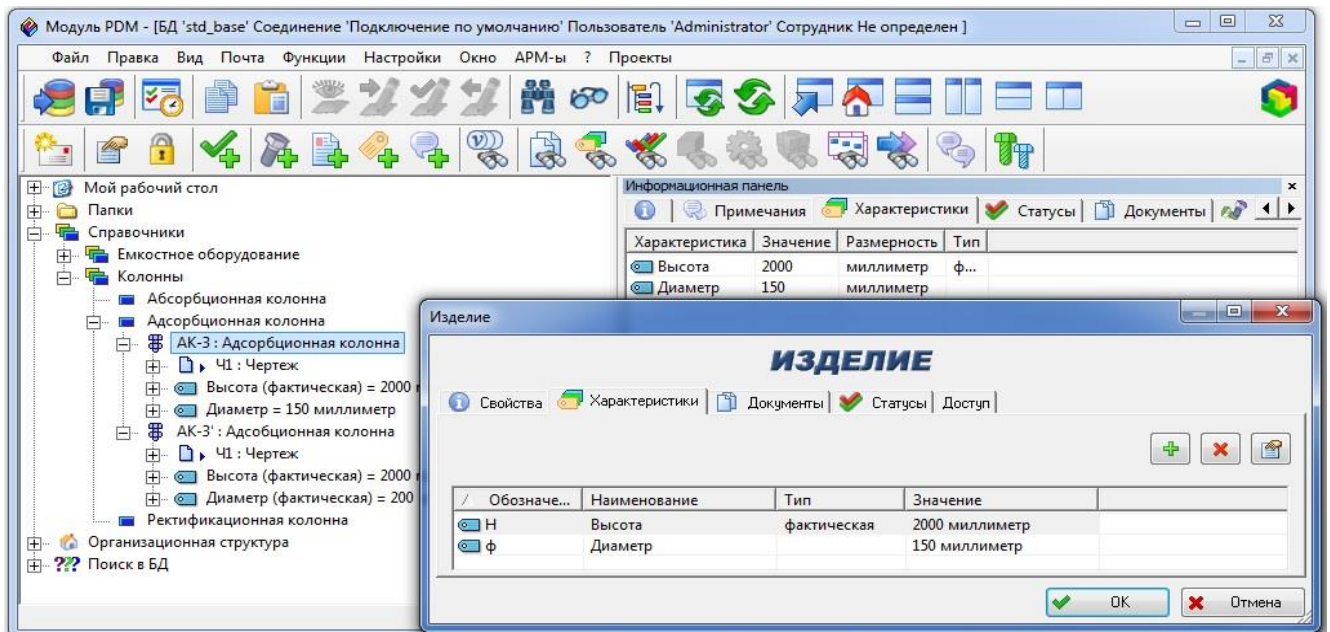


Рис. 4.5 Справочники по технологическому оборудованию, характеристики изделия «адсорбционная колонна»: АК-№

Древовидная структура справочника позволяет быстро и легко переключаться между созданными категориями: помимо приведенных блоков информации об адсорбционной колонне, категория «Колонны» содержит подраздел «Адсорбционная колонна», также включающий в себя всю необходимую информацию – характеристики, документы – с возможностью удаления, редактирования и добавления нужных данных.

Кроме СПО (объектный справочник) в системе PSS имеется возможность составления СП (понятийный справочник), где возможно хранить данные о каждом объекте базы данных. Добавление элементов в СП осуществляется аналогично добавлению элементов в СПО [105]. Так, например, в элементе справочника, посвященному проведению капитального ремонта ректификационных колонн (рис. 4.6), информация структурирована по нескольким основным направлениям работ, проводимых при ремонте колонн: пропарка, продувка и чистка; отсоединение коммуникаций; демонтаж царг вместе с тарелками; дефектация царг, тарелок и колпачков; ремонт тарелок; сборка тарелок и царг; монтаж колонны и испытание колонны.

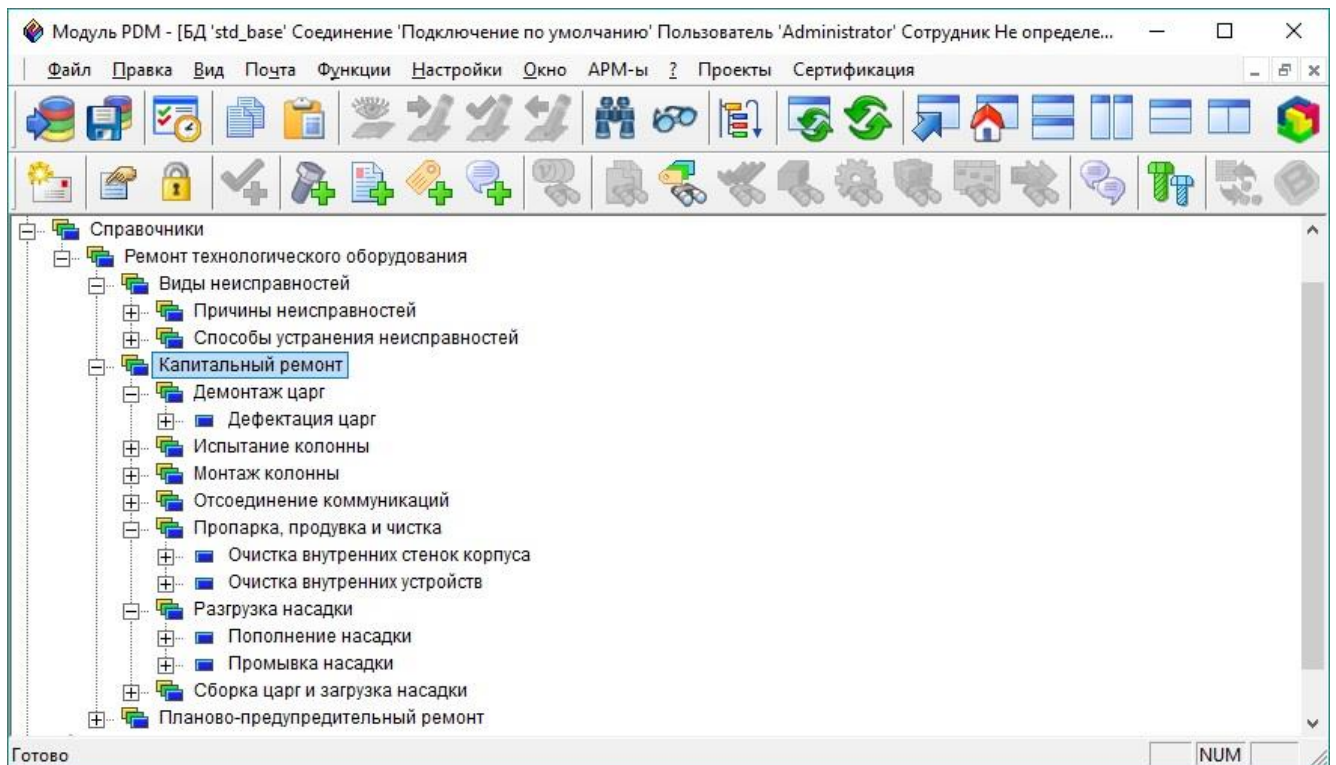


Рис. 4.6 Пример понятийного справочника «Причины неисправностей» для ремонта ректификационных колонн

Большое внимание в элементе справочника по способам устранения неисправностей уделено наиболее часто встречающейся неполадке в работе колонны – выход из строя уплотнительного материала. Анализируя данные, занесенные в справочник, можно выделить наиболее часто встречающиеся на конкретном производстве неисправности и рационально спланировать график

плановых ремонтов и регламентных работ, фиксировать всю историю проводимых работ и изменений.

Созданные нами справочники позволяют перейти к разработке CALS-проектов выходной технической документации многоассортиментных производств алифатических углеводородов реактивной квалификации и неорганических кислот ОСЧ.

4.3 Информационная структура CALS-проекта технологического регламента

В работе Степановой Т. И. были созданы базы данных для таких видов нормативной техдокументации производства высокочистых веществ, как: технические условия (ТУ), технологические и лабораторные регламенты (ТР и ЛР), исходные данные на проектирование (ИДП). При этом наиболее подробно описывается разработка технических условий и технологических регламентов в рамках концепции CALS, при этом в качестве основополагающего документа при создании информационной структуры принято «Положение о ТР от 6 мая 2000 г..» Этот документ определяет процедуру формирования и утверждения технологических регламентов для химических отраслей независимо от форм собственности предприятий. Лабораторные регламенты выделяются Степановой в отдельную категорию базы данных, в силу того, что состоят из отличных от других подразделов для документов, относящихся к лабораторным регламентам: производственным методикам, пусковым запискам. Взамен 14-ти разделов, составляющих технологический регламент, регламент лабораторный (пусковая записка, производственная методика) в общем виде содержит следующие сведения: характеристики используемого химсырья, промежуточных и целевых продуктов, а также образующихся отходов с описанием их вредности, взрыво- и пожароопасных характеристик; цель использования установки; описание технологической схемы и спецификация входящего в нее оборудования, пояснения схем контрольно-измерительных устройств и автоматики; описание сетей электрообеспечения; чертежи технологической схемы и входящего оборудования; и требования по безопасности – экологической, эксплуатационной.

При этом, исходя из сложности процесса, возможно как сокращение, так и расширение структуры лабораторного регламента (пусковой записки, производственной методики) [106].

На рисунке 4.7 представлена схема данных в зависимости от вида НТД (нормативно-технической документации) для ХР и ОСЧВ.



Рис. 4.7 Виды технической документации, рассматриваемые в системе

Здесь и общая информация о технологии в целом, и данные выполненных научно-исследовательских и прикладных работ; результаты технико-экономического обоснования; показатели качества используемого сырья, промежуточных и целевых продуктов, конструкционных материалов; патентный формуляр; физико-химические показатели основных веществ участвующих в процессе; химизм процесса и технологические параметры, в том числе материальный баланс; технические характеристики побочных продуктов и отходов, включая области их применения и способы утилизации; способы и сроки

хранения полученных продуктов; инженерно-технологические описания процессов и аппаратов; данные для расчета и конструирования необходимого технологического оборудования; сведения по автоматизации, защите конструкций и по аналитическому мониторингу качества; методы обезвреживания сточных вод и газовых выбросов; комплекс мероприятий по технике безопасности, охране труда и профилактическим санитарным работам; список рекомендуемых источников информации.

Созданием CALS-систем для ИДП ряда производств также занимались, уже отмеченные выше, к.т.н. А.Н. Афанасьев [107], к.т.н. А.Н. Пономаренко [108], к.т.н. Т.В. Заколотина [109] и др.

Технологический регламент, являясь одним из важнейших технических документов, определяет оптимальные режимы технологических процессов и их последовательность, обеспечивающие изготовление продуктов заданного качества; условия по безопасной эксплуатации и соблюдения предписаний по охране окружающей среды.

Исходя из степени оснащенности производства и поставленных целей предполагаются регламенты: пусковые, временные, постоянные, разовые и лабораторные. Для разработки лабораторного регламента получения особо чистой плавиковой кислоты мы следовали упомянутому ранее положению о технологических регламентах. Следует отметить, что данный документ не распространяется на производство химикатов и заказных реактивов, но, несмотря на это, устанавливает общие основные требования для лабораторных регламентов (пусковым запискам, производственным методикам), подробно иллюстрирует содержание технологического документа, сопровождающего процесс, в связи с чем, использование его в качестве руководства является вполне обоснованным. При создании лабораторного регламента можно ограничиться и меньшим числом данных описанных выше, но обязательными будут: цели, для которых используется установка (технологическая линия); данные по исходному сырью и др.

Раздел «Характеристика производимой продукции» содержит сведения о

названии продукта в соответствии с техническим паспортом, наименование стандарта, согласно требованиям которого выпускается продукция и перечисление требований к качеству производимой продукции, а также физико-химические показатели: внешний вид, температуры кипения (плавления, застывания и проч.), плотность, упругость паров, растворимость, вязкость, электропроводность и другие, необходимые в конкретном случае, значения.

В разделе «Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов» данные, характеризующие сырье, продукты, энергоресурсы, как правило, представляют в виде таблицы, с указанием ссылок на соответствующий стандарт (ГОСТ, ОСТ и т.п.); здесь также приводят указание на сопутствующие технические документы, касающихся подготовки сырья и показателей качества обязательных к контролю.

Кроме того, в той же таблице возможно указать токсические и пожаровзрывоопасные свойства приведенных веществ.

«Описание технологического процесса» – раздел, отображающий принцип процесса (его химизм, физико-химическую основу). Может содержать сведения об основных и побочных реакциях, тепловых эффектах, температуре, активаторах, скоростях и других подобных составляющих процесса. Интерпретация схемы технологии производится в соответствии с последовательностью технологических стадий процесса: от подачи сырья до фасовки готового продукта.

Создание информационного блока «Технологические регламенты» на получение алифатических углеводородов реактивных квалификаций. Для каждого рассматриваемого в CALS-проекте растворителя – алифатического углеводорода (н-пентан, н-гексан, изооктан, н-гептан, н-нонан и н-декан) приведены данные по всем необходимым разделам и подразделам; каждый такой раздел представлен в соответствующей «папке», обращение к которой осуществляется посредством SQL-запросов (SQL – structured query language – «язык структурированных запросов») (рис. 4.8).

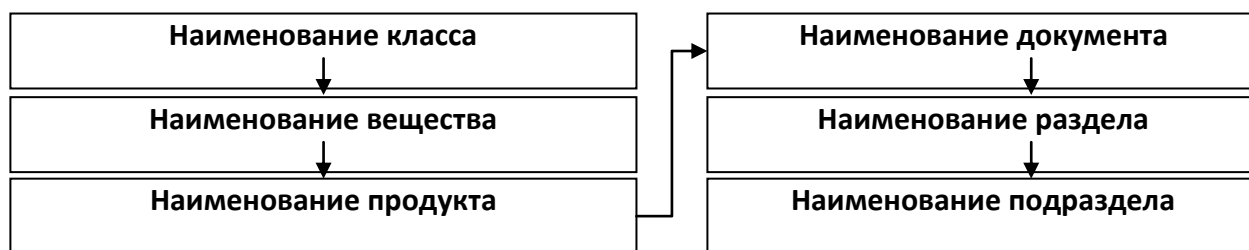


Рис. 4.8 Последовательность информационных запросов при обращении к подразделу ТР

Для временных, постоянных и разовых регламентов в БД занесены 14 вышеприведенных разделов. Всем разделам регламента присваивается индивидуальный «адрес» – ID таблицы в системе управления базами данных Oracle «Разделы регламента».

Все из приведенных выше 14-ти разделов содержат иерархическую структуру подразделов 2-го, 3-го, 4-го и последующих уровней. Так, в категории, посвященной общим сведениям о производстве, перечисляются следующие положения: наименование производства; дата ввода в эксплуатацию; производительность (планируемая и достигнутая); число технологических потоков и отдельных стадий; способ производства; предприятия, участвовавшие в проекте (предприятия-проектировщики, предприятия-разработчики); данные о реконструкции.

Согласно с разработанной в диссертации Т.И. Стапановой базой данных (БД), нами был создан CALS-проект разработанного мной временного технологического регламента на производство алифатических углеводородов реактивных квалификаций. Рассмотрим его на примере технологического регламента в производстве получения н-гексана «чистого» из гексана «технического».

В раздел «Общая характеристика производства» CALS-проекта занесена общая информация о способе получения: получение н-гексана «чистого» экстрагента состоит из одного технологического потока, включающего два последовательных процесса периодической ректификации н-гексана квалификации «технический».

В разделе «Характеристика готовой продукции» содержится информация о требуемых показателях качества к н-гексану «чистому». Показано, что н-гексан является алифатическим углеводородом с неразветвленной углеродной цепью. Представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным запахом. В проект занесены технические требования (таблица 4.1).

Таблица 4.1 Технические требования к гексану «чистому» экстрагенту (ТУ 38.1011228-90 с изм.1)

| Наименование показателя | Норма |
|---|-----------|
| 1. Содержание меркаптановой серы, %, не более | 0,01 |
| 2. Содержание тяжелых металлов (в пересчете на свинец), %, не более | 10^{-5} |
| 3. Содержание ароматических углеводородов, %, не более | 1 |
| 4. Бромное число (1 г брома на 100 см ³), не более | 0,06 |

Раздел «Характеристика исходного сырья и материалов» отражает информацию об установленных требованиях к показателям качества использованного в технологии сырья и их фактические значения (результаты анализа). Все эти данные также занесены в проект (таблица 4.2).

Следующий раздел, занесенный в CALS-проект – «Описание технологической схемы производства». В него занесена технико-конструкторская информация об установке, используемой для получения н-гексана «чистого».

Таблица 4.2 Технические требования к н-гексану «техническому» и результаты его анализа

| Наименование показателей | Норма для марки Б | Фактические значения |
|---|-------------------|----------------------|
| 1. Цветность по йодной шкале | 10 | 8 |
| 2. Массовая доля основного вещества, %, масс., не менее | 90,0 | 91,0 |
| 3. Цветность сернокислой вытяжки по йодной шкале | 10 | 7 |

Технологическая схема получения гексана «чистого» состоит из установки периодической ректификации, снабженной необходимыми подключениями (электричество, вода, воздух, азот).

Установка конструктивно состоит из следующих частей:

Куба, представляющего собой аппарат из нержавеющей стали, емкостью 1600 литров, снабженный пароводяной рубашкой для создания и поддержания необходимой температуры процесса;

Ректификационной колонны, представляющая собой двучарговую конструкцию из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, диаметром 300 мм и высотой 4000 мм. Колонна заполнена насадкой – кольца Палля 25х25х1;

Холодильника-конденсатора площадью 32 м^2 из нержавеющей стали 12Х18Н10Т; холодильника готового продукта полезной площадью 1 м^2 (диаметром 160 мм, и длиной 1500 мм) и холодильника хвостового с рабочей площадью $6,3\text{ м}^2$. Все перечисленные холодильники кожухотрубчатого типа и изготовлены из коррозионно-стойкой стали марки 12Х18Н10Т

Сборников: сборник-ловушка, сборники целевой фракции, сборника товарного предгона и резервного сборника. (Все указанные сборники представляют собой емкости из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, вместимостью 630 литров каждый, и снабженные смотровыми окошками. При этом сборник-ловушка имеет водяную рубашку для охлаждения легколетучих фракций (36-40°C), если таковые имеют место быть); сборник целевой фракции – нержавеющая сталь, объемом 2000 литров; сборники фасовочные выполнены из стекла, вместимостью 100 литров. А также сборников кубового остатка объемом 400 литров, изготовленные из нержавеющей стали той же марки.

Мерников сырья (нержавеющая сталь, $V=1000\text{ л}$) и готового продукта (нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, $V=400\text{ л}$).

Вторая установка, предназначенная для отделения узкокипящих фракций и обеспечивающая тем самым заключительный процесс очистки гексана технического до гексана «чистого» экстрагента с необходимыми показателями

качества, конструктивно имеет следующий состав:

Куб, представляющий собой аппарат из нержавеющей стали, емкостью 400 литров, снабженный пароводяной рубашкой для создания и поддержания необходимой температуры процесса;

Ректификационная колонна, представляющая из себя двучарговую конструкцию из коррозионно-стойкой стали, диаметром 150 мм и высотой 4 м. Колонна заполнена насадкой – кольца Рашига 15x15x1;

Холодильник-конденсатор площадью 8,3 м² из коррозионно-стойкой стали; холодильника готового продукта (Т-38) полезной площадью 0,1 м² (диаметром 100 мм, и длиной 1000 мм) из коррозионно-стойкой стали; холодильник хвостовой (из нержавеющей стали площадью 4,0 м²). Все перечисленные холодильники кожухотрубчатого типа.

Сборники: сборник предгона, представляющего собой емкость объемом 100 литров с окошком для контроля уровня предгона; сборники продукта, представляющие собой вертикальные цилиндрические емкости (из нержавеющей стали) объемом 250 литров каждой; сборник конденсата объемом 100 литров; сборник кубового остататка объемом 400 литров. Все сборники выполнены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Мерник сырья – цилиндрическая емкость из коррозионно-стойкой стали (объемом 400 литров), снабженный смотровым фонарем. Большинство выполненного их стали оборудования имеет уплотнения из фторопласта-4.

Аппаратура снабжена необходимыми приборами КИП для контроля параметров процесса. Также схема оснащена всеми необходимыми подводящими системами: паро- и водоснабжение; вакуумирование: соединение с атмосферой, имеющее огнезащитный фильтр.

Раздел «Описание процесса» содержит постадийное описание технологического процесса получения n-гексана.

Процесс получения состоит из основных и вспомогательных стадий.

1. К вспомогательным стадиям относятся:

Проверка неисправности и герметичности оборудования, проверка

работоспособности и проверка средств измерений, приборов КИПиА.

Проверка оборудования на герметичность заключается в создании в установке разряжения до 25 мм рт.ст. остаточных. Вакуум в установке создается путем соединения к цеховой вакуумной системе. Установка считается прошедшей испытание и пригодной к эксплуатации, если уменьшение вакуума составляет не более 10% за 20 минут при отключении вакуума. Проверка средств измерений заключается в поверке измерительных термометров по кипящей дистиллированной воде. Все остальные приборы КИП должны пройти ГосПоверку согласно графику Поверки предприятия. Кроме того производится визуальный осмотр целостности всех частей установки, подводящих линий, воздушки, работоспособность вентиляции, готовности средств защиты и пожаротушения.

Уборка помещений: перед проведением технологического процесса производится штатная влажная уборка помещения, в котором находится установка, протирается пыль.

Подготовка тары для товарного продукта: гексан «чистый» экстрагент фасуется в канистры из белой жести или оцинкованного железа вместимостью 11 литров. Канистры снабжены крышками на резьбе из того же материала (ГОСТ 3885, тип тары 9-2).

2. К основным производственным стадиям относятся ректификационная очистка *n*-гексана, фасовка, упаковка и маркировка готового продукта.

Ректификационная очистка гексана «технического» марки Б до гексана «чистого» экстрагента. Процесс ведется при атмосферном давлении.

Ректификационная очистка n-гексана:

Подача исходного сырья на цеховую площадку в бочках (вместимость 200 литров) с предварительным контрольным взвешиванием. Сырье из бочек загружается остаточным вакуумом в мерную емкость, из которой самотеком сливается в куб установки. Перед началом проведения процесса ректификационная установка заполняется азотом.

Пуск установки. После обязательной проверки всей запорной арматуры и целостности частей установки и особенно соединений и уплотнений начинают нагрев куба за счет подачи пара в рубашку куба. Обязательно проверяется соединения всей установки с атмосферой;

Работа колонны в безотборном режиме. С целью стабилизации параметров разделения установки после того, как пары н-гексана прошли колонну и начался возврат жидкости, работает без отбора в течение не менее чем 1 час. Температура в голове колонны при этом должна быть в пределах 65-670С (постепенно снижается в процессе стабилизации параметров). Контроль орошения колонны производится визуально с помощью смотрового фонаря. Если температура существенно ниже 650С (а также если визуально видно наличие воды), процесс необходимо прекратить для очистки установки;

Отбор предгона. При наличии легких фракций, кипящих в температурном диапазоне 36-40°С, предгон собирается через хвостовой холодильник в емкость сборника-«ловушки», снабженный дополнительным охлаждением, и в дальнейшем утилизируется. В температурном диапазоне 40-65°С (при флегмовом числе 10) в сборник отбирается товарный предгон, который маркируется как петролейный эфир 40-70 и реализуется в качестве самостоятельного продукта. Самотеком направляется в фасовочные емкости. В сборники и в температурном интервале 65-71 °С и при флегмовом числе равное 2 отбирается основная фракция, по характеристикам соответствующая гексану «чистому».

Фасовка, упаковка, маркировка готового продукта.

Продукт разливается в предварительно подготовленную тару. Маркировка, упаковка и отбор пробы на анализ осуществляются в соответствии с ГОСТ 3885-73 (с изм.).

Раздел «Материальный баланс» содержит информацию (таблица 4.3) о количественном соотношении исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов.

Таблица 4.3 – Материальный баланс

| Расход | | Приход | |
|---------------------------------|--------|---------------------|--------|
| Наименование | Кол-во | Наименование | Кол-во |
| Гексан «технический» марки Б | 800 | Предгон | 62 |
| | | н-гексан экстрагент | 615 |
| | | кубовый остаток | 123 |
| Итого: | 800 | Итого: | 800 |

Раздел «Норма технологического процесса» отображает сведения (таблица 4.4) об основных режимах процесса.

Таблица 4.4 – Норма технологического процесса

| Наименование стадий | Наименование технологических показателей | | | |
|--|--|------------------|--------|--------------------|
| | Температура, °С | Давление, атм | Кол-во | Флегмовое число |
| 1 Загрузка сырья | 18-25 | 1 | 1200л. | — |
| 2 Пуск установки | Подъем с 18-25 до 40 | 1 | — | — |
| 3 Работа колонны в безотборном режиме | 40 | 1 | — | — |
| 5 Отбор товарного предгона | 40-65 | 1 | — | 10 |
| 6 Отбор основной фракции | 65-71 | 1 | — | 2 |
| 7 Отбор предгона второй ректификации | 67,5-70 | 1 | — | 12 |
| 8 Отбор готового продукта | 67,5-70 | 1 | — | 5 |
| 9 Анализ готового продукта | — | 1 | — | — |
| 10 Фасовка готового продукта | — | 1 | — | — |

Следующий раздел – «Пожароопасные свойства» - содержит информацию о свойствах гексана, характеризующие его склонность к возгоранию, особенность и характер горения, способы тушения; а также меры по предотвращению и ликвидации чрезвычайных ситуаций.

Гексан – легковоспламеняющаяся жидкость, характеризуемая: температура самовоспламенения 233°C ; температура вспышки 230°C ; концентрационные пределы распространения пламени: 1,24-7,5 % об. в воздухе, 0,69-21,8%об. в гемеоксиде азота; температурные пределы распространения пламени: нижн. - 260°C ; верхн. 40C ; минимальная энергия зажигания 0,25мДж; максимальное давление взрыва 850кПа; МВСК при разбавлении паровоздушной смеси диоксидом углерода 14,6%об., азотом 11,9%об.; максимальная нормальная скорость распространения пламени 0,385м/с; скорость выгорания $10,3 \times 10^{-2} \text{кг}/(\text{м}^2 \bullet \text{с})$ [45].

Меры по предотвращению и ликвидации чрезвычайных ситуаций (ЧС). К общим рекомендациям по предупреждению и ликвидации ЧС относятся: непрерывно действующая местная и приточно-вытяжная вентиляция в производственных помещениях по ГОСТ 12.4.021-75; контроль воздуха рабочей зоны (ПДК р.з.); герметичность оборудования и коммуникаций; защита от статического электричества, использование искробезопасного инструмента; взрывобезопасное исполнение электро-оборудования и искусственного освещения; использование СИЗ.

Рекомендации по обращению и хранению: Исключить прямой контакт с веществом. Хранить в герметичной таре в сухих, закрытых складских помещениях, предназначенных для хранения ЛВЖ. Рекомендации по обеспечению безопасности персонала: Вентиляция помещений, обеспечение персонала СИЗ. Рекомендации связанные с защитой окружающей среды: не позволять рассеивание в окружающей среде, попадания в водоемы и почву. Рекомендации по обезвреживанию, утилизации и ликвидации отходов: сбор и организованное размещение отходов, вывоз на сжигание.

При возникновении ЧС: опасную зону на расстоянии 200 м изолировать и вывести из нее персонал, не занятый ликвидацией аварии. В опасную зону входить в СИЗ. Провести замеры на соответствие уровню ПДК р.з.

В качестве средств индивидуальной защиты необходимо использовать: ПДУ-3 (в течение 20 мин.), защитный костюм и противогаз ИП-4М. Рекомендуемые средства пожаротушения: распыленная вода, воздушно-механическая пена.

Раздел CALS-проекта «Охрана труда и безопасность персонала» содержит информацию о мерах по обеспечению содержания вредных веществ в допустимых концентрациях, а также меры и средства защиты персонала.

4.4 CALS-проекты модульных гибких производств алифатических углеводородов реактивной квалификации и неорганических кислот ОСЧ

При создании проблемно-ориентированной компьютерной CALS-системы для разработки технологического регламента гибкого модульного производства алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации необходимо разработать типовую структуру соответствующую всем информационным разделам технической документации (раздел 4.2).

Стандарт ISO 10303 имеет такую структуру, что кроме основных элементов (встроенного по умолчанию обеспечения) в него входят прикладные протоколы, определяющие строение информационной модели для разных конкретных направлений (строительство, самолето- и судостроение, электротехника и т. д.) [110-122].

С целью создания аппаратных блоков (модулей) с использованием информационного CALS-стандарта ISO 10303 STEP был разработан протокол применения (типовая схема) для технологического регламента. В основу структуры взято «Положение о ТР ...» [38].

Производство алифатических углеводородов и петролейных эфиров.

CALS-проект гибкого производства алифатических углеводородов и петролейных эфиров. В типовую схему CALS-проекта технологического регламента многоассортиментного модульного производства алифатических углеводородов реактивных квалификаций и петролейных эфиров, занесены 14 категорий верхнего уровня (рис.4.9) описанных выше .

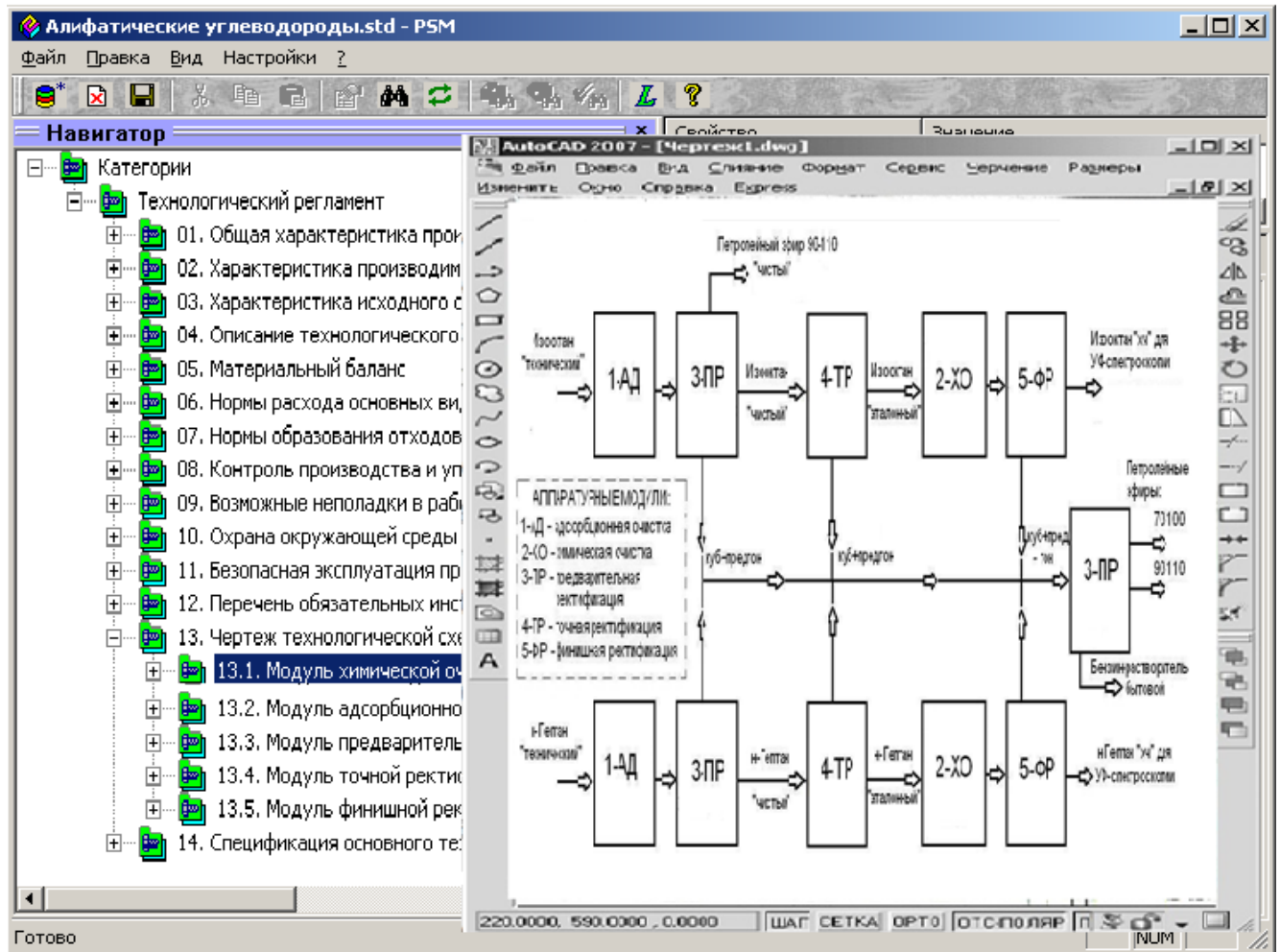


Рис. 4.9 CALS-проект гибкого производства алифатических углеводородов и петролейных эфиров

Рассмотрим категорию «Чертеж технологической схемы». Данная категория содержит в себе 5 информационных подкатегорий с данными о модулях, составляющих технологическую схему, и имеющие названия в соответствии с названиями аппаратных модулей (модуль химической обработки, модуль адсорбции, модуль, модуль предварительной ректификации, точной

ректификации, и модуль финишной ректификации).

Как и рассмотренная категория, большинство остальных внесенных в CALS-проект категорий, также содержат информационные подкатегории в целях удобства пользования представленной в них информацией.

CALS-проект адсорбционного модуля. В типовую схему CALS-проекта технологического регламента модульного производства алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации занесены 14 основных категорий верхнего уровня. В приведенном элементе (рис. 4.10) подробно рассматривается раздел № 13 «Чертеж технологической схемы производства».

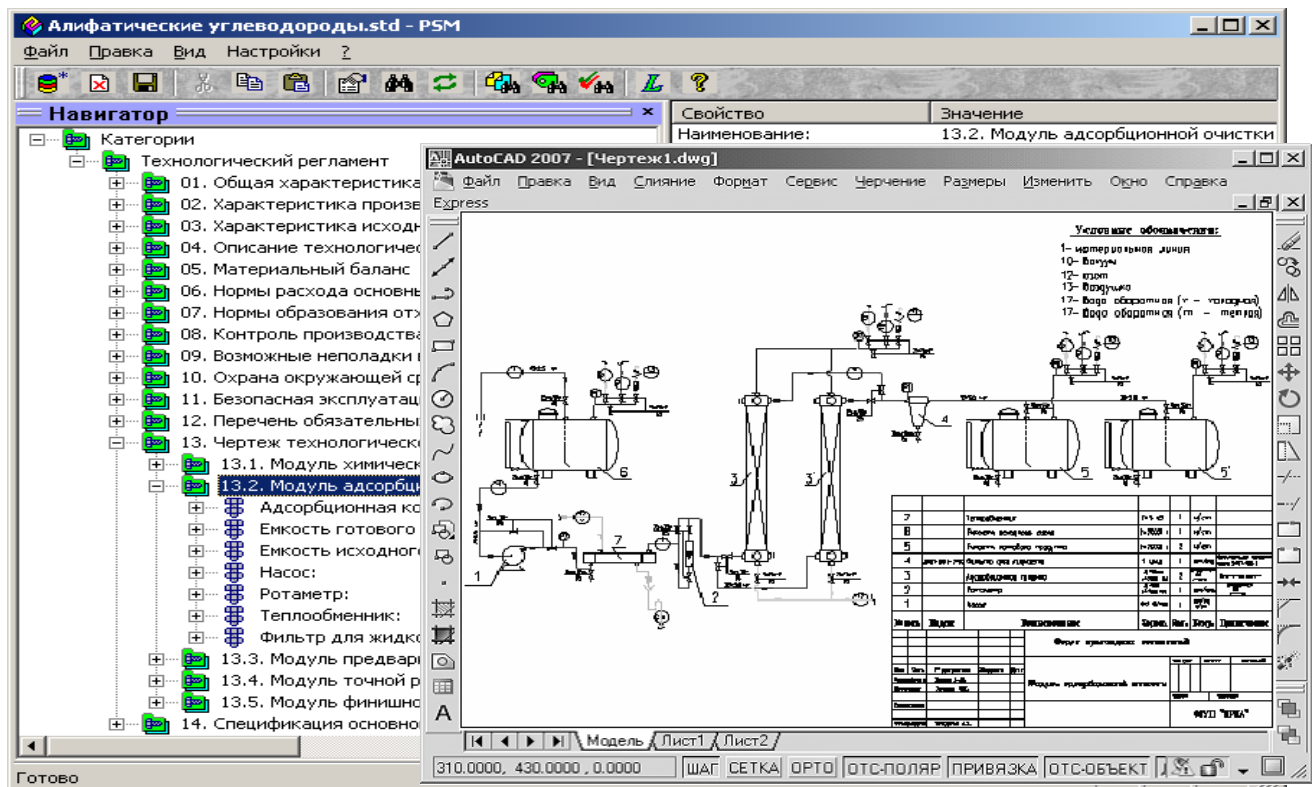


Рис. 4.10 Элемент CALS-проекта модуля адсорбционной очистки производства алифатических углеводородов реактивной квалификации.

Категория № 13 включает в себя 5 информационных модульных подкатегорий: 13.1 – Модуль химической очистки; 13.2 – Модуль адсорбции; 13.3 – Модуль предварительной ректификации; 13.4 – Модуль точной ректификации; 13.5 – Модуль финишной ректификации. В каждой из этих подкатегорий

находятся чертежи технологической схемы соответствующего модуля (пример – адсорбция: рис. 4.5) и все технологические и конструкционные характеристики, входящих в модуль элементов. Для приведенного в элементе CALS-проекта адсорбционном модуле приведены следующие информационные подкатегории: адсорбционная колонна, емкость готового продукта, емкость исходного сырья, насос, ротаметр, теплообменник, фильтр для жидкости.

CALS-проект модуля химической обработки. В разработанном CALS-проекте информация о модуле химической обработки находится в информационной подкатегории № 13.1 (рис. 4.11).

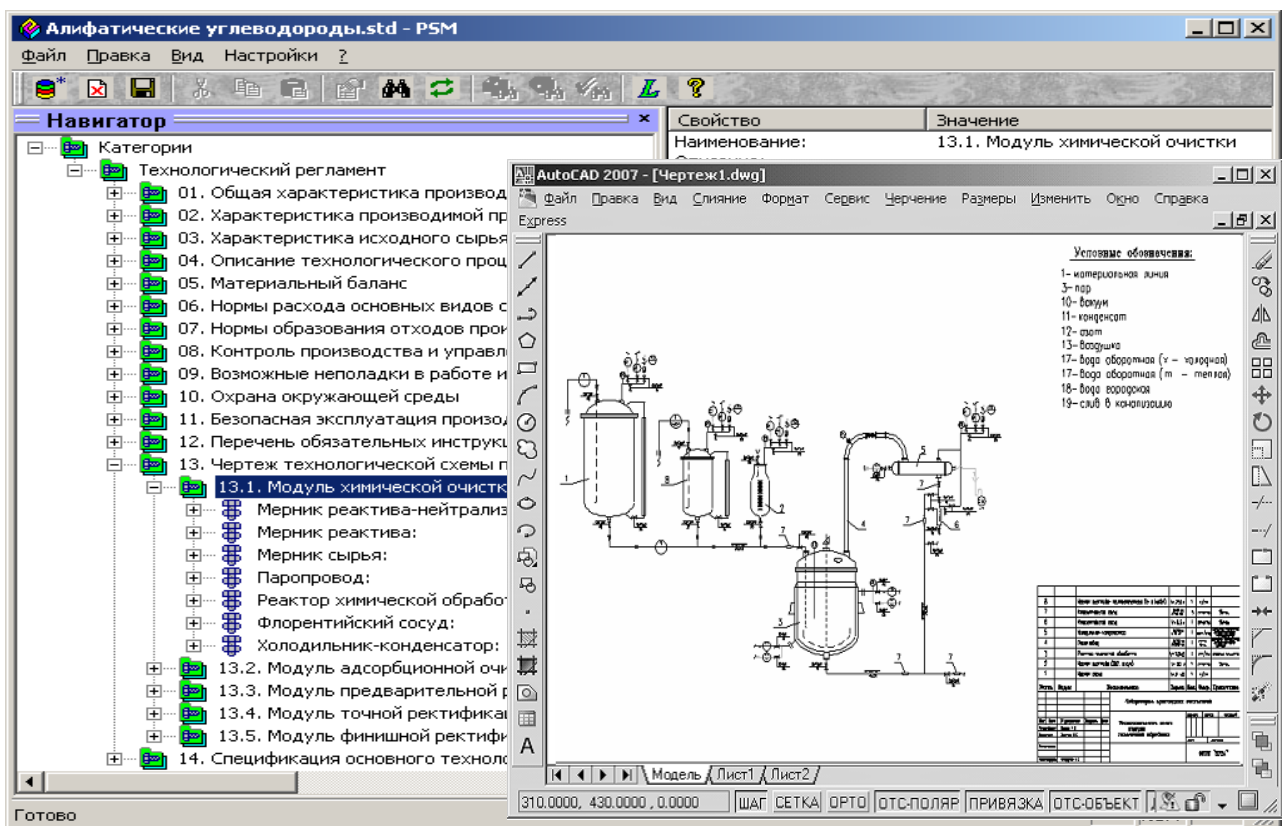


Рис. 4.11 Элемент CALS-проекта модуля химической очистки производства алифатических углеводородов реактивной квалификации.

Прежде всего это технологическая схема модуля, приведенная в AutoCad. Кроме того в подкатегорию входят 7 подкатегорий нижнего уровня с информацией об отдельных элементах: мерник реактива-нейтрализатора, мерник реактива, мерник сырья, паропровод, реактор химической обработки,

флорентийский сосуд, холодильник-конденсатор.

Для каждого из рассматриваемых элементов имеется чертеж со спецификацией. Аналогичная информация находится и в основной категории № 14 «Спецификация основного технологического оборудования».

CALS-проекты ректификационного оборудования. В CALS-проект многоассортиментного производства алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации входят 3 ректификационных модуля: предварительной, точной и финишной ректификации. Информация об этих модулях находится в подкатегориях 13.3, 13.4 и 13.5. В приведенном CALS-проекте (рис. 4.12) рассматривается модуль предварительной ректификации.

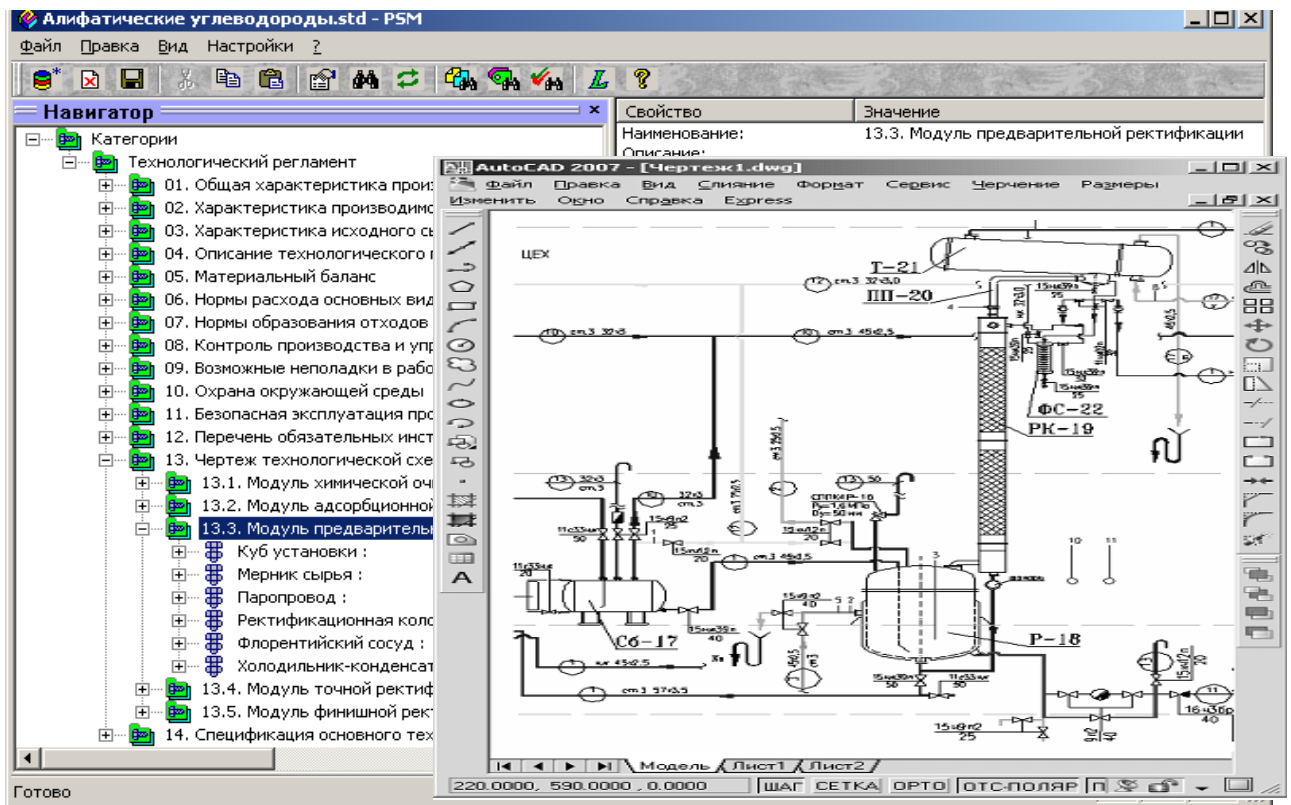


Рис. 4.12 Элемент CALS-проекта модуля предварительной ректификации производства алифатических углеводородов реактивной квалификации.

Этот модуль является вторым в последовательности модулей разработанной технологии алифатических углеводородов, и является выпускающим для некоторых петролейных эфиров: в случае изооктана – петролейного эфира 90-110 квалификации «чистый». В информационные подкатегории модуля

предварительной ректификации входят 6 подкатегорий нижнего уровня с информацией об основных элементах: куб установки, мерник сырья, паропровод, ректификационная колонна, флорентийский сосуд, холодильник-конденсатор. Информационные подкатегории модулей точной и финишной ректификации очень незначительно отличаются от модуля предварительной ректификации.

Производство неорганических кислот особой чистоты.

CALS-проект гибкого производства неорганических кислот ОСЧ. В типовую схему CALS-проекта технологического регламента многоассортиментного модульного производства неорганических кислот ОСЧ, также как и для CALS-проекта производства алифатических углеводородов и петролейных эфиров занесены 14 категорий верхнего уровня (рис.4.13), из которых подробно рассматривается - «Чертеж технологической схемы».

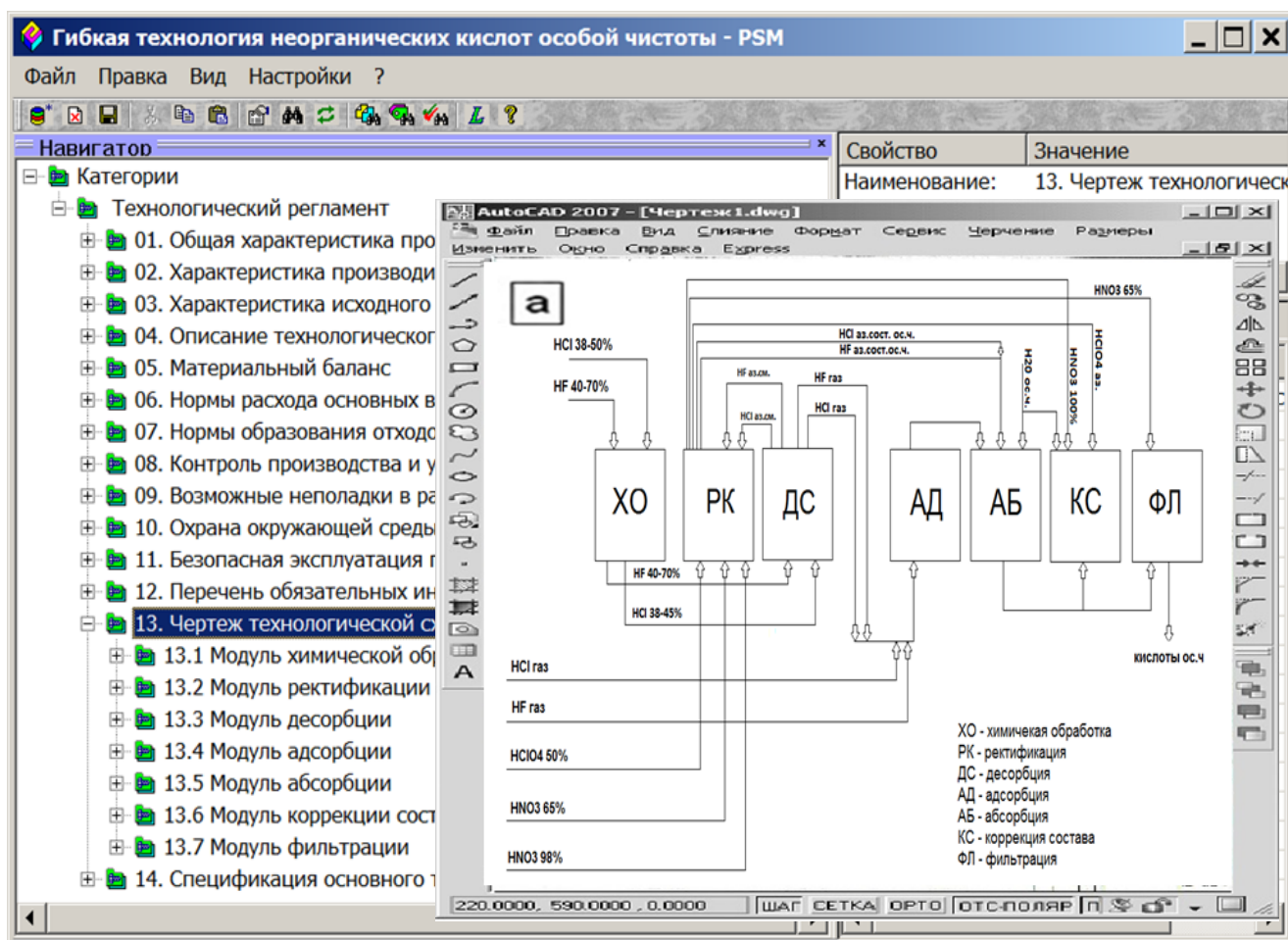


Рис. 4.13 Элемент CALS-проекта модульного производства неорганических кислот особой чистоты (а – гибкая схема модульного производства)

Данная категория содержит в себе 7 информационных подкатегорий с данными о модулях, составляющих технологическую схему, и имеющие названия в соответствии с названиями аппаратурных модулей (модуль химической обработки, модуль ректификации, модуль десорбции, модуль адсорбции, модуль абсорбции, модуль коррекции состава и модуль фильтрации).

CALS-проект модуля химической обработки. В типовую схему CALS-проекта модуля химической обработки (подкатегория 13.1, рис. 4.14) помимо чертежа всего модуля, занесена информация о его конструкционном составе.

The screenshot displays a software application window titled "Гибкая технология неорганических кислот особой чистоты - PSM". The interface is divided into several sections:

- Navigation Tree (Left):** A hierarchical list of categories and sub-categories. The selected item is "13.1 Модуль химической обработки".
- Property Table (Top Right):** A table with columns "Свойство" and "Значение". It lists "Наименование: 13.1 Модуль химической обработки" and "Описание:".
- CAD Drawing (Center):** A technical drawing of the chemical processing module, showing various tanks, pumps, and piping. The drawing is labeled with numbers 1 through 8, corresponding to the specification table.
- Specification Table (Right):** A detailed table listing the components of the module. The table includes columns for item number, name, quantity, and other details.

| № | Наименование | Единица измерения | Количество | Примечание |
|----------------------------|---|-------------------|------------|---------------------|
| 2а | Манометр МПС-У, 0...400кПа, к.л. м. 1,5 | шт | 1 | |
| 1а | Термометр ТР-5Н3, 0...150 °С | шт | 2 | Шкал от 0 до 150 °С |
| УРавн | Вакуумметрич. УР | Ваку. | | Применяется |
| Спецификация на ЭОМ | | | | |
| 8 | Смотровой фонарь | шт | 1 | Исполн. 100мм |
| 7 | Фитинг для насоса | шт | 1 | Исполн. 100мм |
| 6 | Фильтр для жидкости | шт | 1 | Исполн. 100мм |
| 5 | Насос мембранный | шт | 1 | Исполн. 100мм |
| 4 | Холодильник обратный (санитарный) | шт | 1 | Исполн. 100мм |
| 3 | Реактор с пропеллерной мешалкой | шт | 1 | Исполн. 100мм |
| 2 | Емкость для реактива химической обработки | шт | 1 | Исполн. 100мм |
| 1 | Емкость напорная для сырья | шт | 1 | Исполн. 100мм |

Рис. 4.14 Элемент CALS-проекта модуля химической обработки производства неорганических кислот особой чистоты

Эта информация содержится в восьми подкатегориях: 1 – Емкость напорная для сырья, 2 – Емкость для реактива химической обработки, 3 – реактор с пропеллерной мешалкой, 4 – Холодильник обратный, 5 – насос мембранный, 6 – Фильтр для жидкости, 7 – Фильтр для газа, 8 – Смотровой фонарь.

Каждая из этих подкатегорий содержит подробную информацию о конструкционном элементе.

CALS-проекты адсорбционного и абсорбционного модуля. В типовую схему CALS-проекта производства неорганических кислот особой чистоты входят также CALS-проекты модулей абсорбции и десорбции (рис. 4.15 и 4.16).

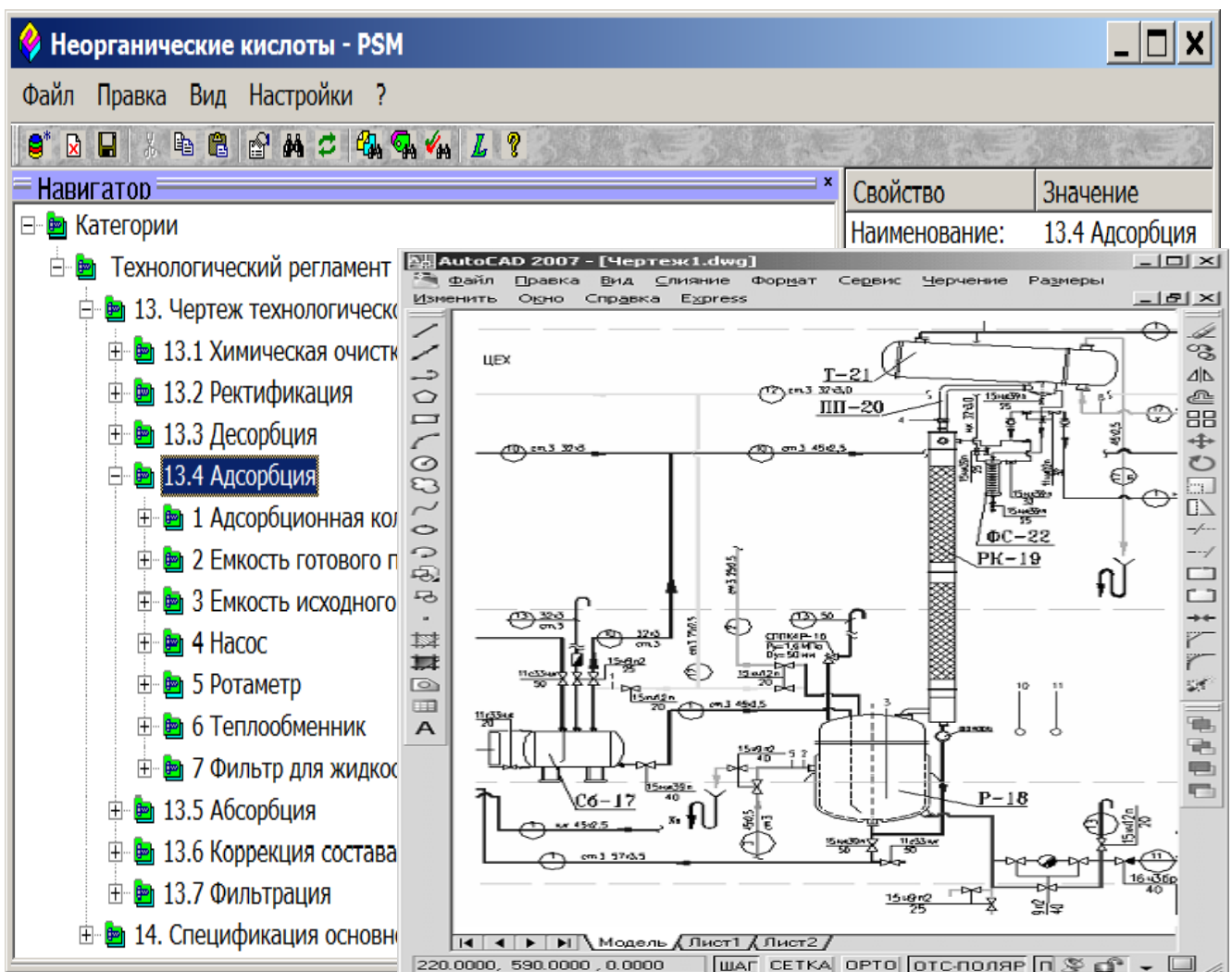


Рис. 4.15 Элемент CALS-проекта модуля адсорбционной очистки производства неорганических кислот особой чистоты

Эти модули являются подразделами категории «Технологический регламент» и являются неотъемлемой частью CALS-проекта производства в целом.

Известно, что объемы разрабатываемой технической документации при создании высокотехнологических продуктов весьма значительны. В связи с чем поддержка, обмен, корректировка и архивирование такой документации влечет за собой существенные расходы, уменьшает эксплуатационную наглядность и рентабельность продукта [123-126].

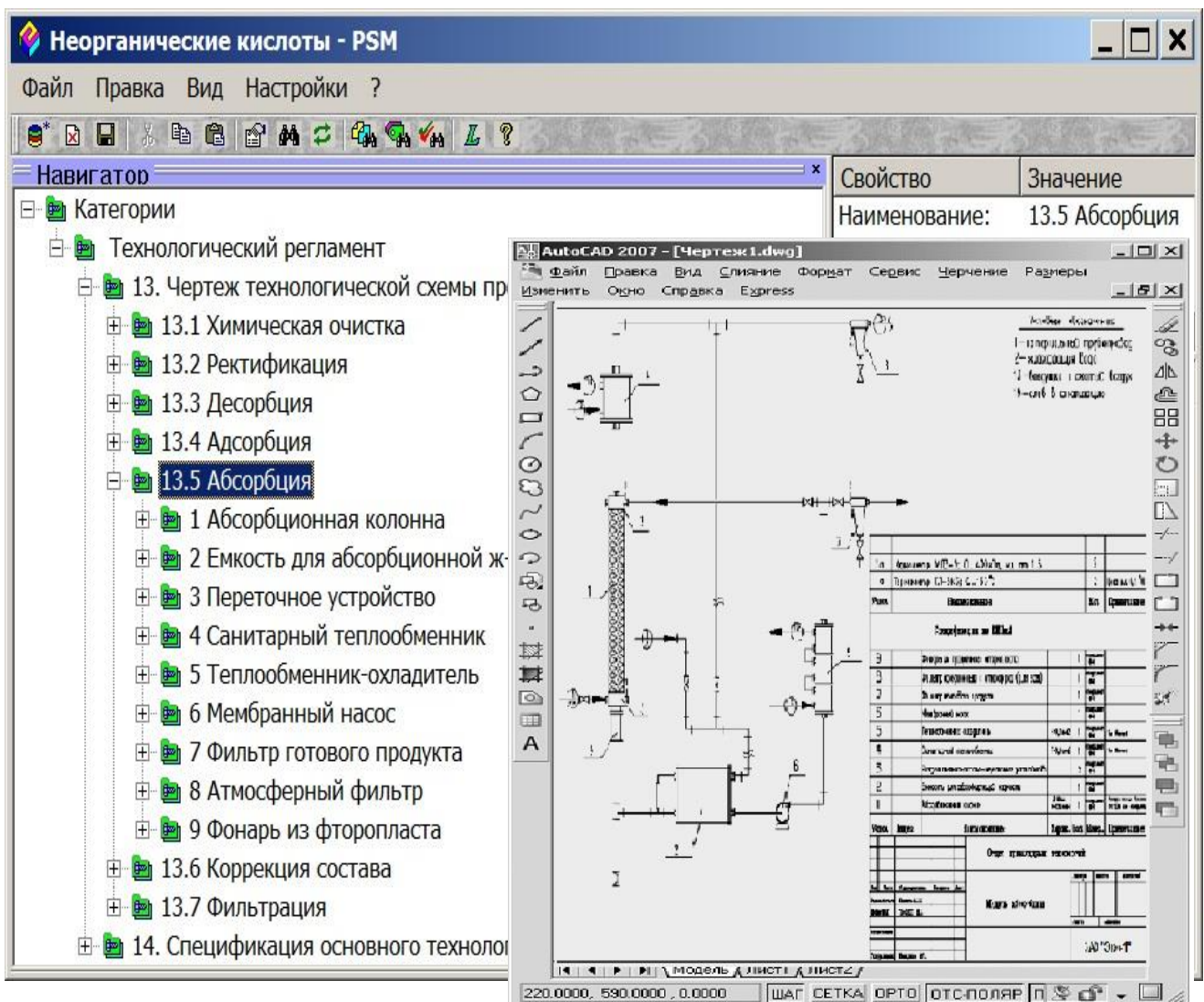


Рис. 4.16 Элемент CALS-проекта модуля абсорбции производства неорганических кислот особой чистоты.

Предложенное нами компьютерное описание технологических регламентов во многом решает указанную проблему посредством перевода технологической и

технической документации в электронный вид. Кроме того, набор компьютерной техдокументации рассматривается в виде составной части комплексной информационно-аналитической модели изделия [127-130].

Применение CALS-технологий для создания гибких модульных производств имеет неопровержимые достоинства. На сегодняшний день, остается все меньше и меньше производств, не использующие преимущества информационной поддержки на основе компьютерных технологий, в том числе CALS, которые делают производство более рентабельным, а продукцию – конкурентоспособной. Использование технологий CALS в создании гибких модульных производств ХР и ОСЧВ обеспечивает не только электронный оборот технической документации и компьютерное сопровождение, но и значительно повышает качество инженерно-конструкторских и исследовательских работ.

Выводы

1. На основе методологии синтеза гибких систем в технологии особо чистых веществ разработана структура многоассортиментных модульных производств алифатических углеводородов и неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты. Выбор необходимых стадий гибкого производства проводился нами на основе экспертных оценок и экспериментальных исследований.

2. Для процессов ректификационной очистки проведены экспериментальные исследования и определены физико-химические характеристики, с помощью которых рассчитаны предельные нагрузки. Экспериментально определены коэффициенты разделения по регламентируемым примесям. Проведены исследования конструкционных материалов и выбор их для основных аппаратурно-технологических элементов.

3. Для исследования химической очистки фтористоводородной кислоты от микропримесей мышьяка была создана экспериментальная установка. Исследовано влияние различных окислителей на коэффициент распределения микропримеси As (III) между жидкостью и паром фтористоводородной кислоты азеотропного состава и для концентрированной кислоты (60%). Был выбран оптимальный реагент-окислитель.

4. Разработаны типовые аппаратурные модули для процессов глубокой очистки (химическая, ректификационная, адсорбционная, абсорбционная), состоящие из технологических аппаратов и отдельных технологических элементов (трубопроводы, запорная арматура и др.). В зависимости от ассортимента выпускаемых продуктов модули созданы с использованием специальных конструкционных материалов (фторопласт, кварцевое стекло, стекло «Simax» и др.).

5. На примере лимитирующего модуля ректификационной очистки неорганических кислот проведены экспериментальные исследования и расчеты скорости захлебывания, коэффициентов разделения, режимов ректификации (давление, температура, флегмовые числа для отбора предгона и основной

фракции).

6. Разработаны универсальные, обладающие конструкторской гибкостью модульные установки для получения особо чистых неорганических кислот и алифатических углеводородов (и их смесей - петролейных эфиров) реактивных квалификаций. Получены: азотная кислота квалификации «ос.ч» концентрацией 98% масс., хлорная, соляная и плавиковая кислоты «ос.ч» азеотропного состава; алифатические углеводороды (н-пентан, н-гексан, н-гептан, изооктан, н-нонан, н-декан) квалификаций «ч», «чда», «хч», «ос.ч» (39 марок) и петролейные эфиры 7 марок квалификаций «ч» и «хч».

7. Разработаны базы данных аппаратурного оформления для производственного комплекса АО «ЭКОС-1» (реакторы, колонные аппараты, запорная арматура и др.). В рамках CALS-проектов разработаны объектные справочники для ректификационной и адсорбционной колонн и понятийный справочник «Причины неисправностей» для ремонта ректификационных колонн.

8. Созданы CALS-проекты технологических регламентов модульных производств алифатических углеводородов и неорганических кислот особой чистоты на основе типовых компьютерных протоколов применения.

9. Разработанные технологии реализованы и успешно используются на базе промышленного производства АО «ЭКОС-1», что подтверждается соответствующими актами внедрения.

10. Полученные результаты защищены патентами РФ, а так же вошли в грант Российского фонда фундаментальных исследований, конкурсные проекты Минобрнауки России, Минпромторга России, Госкорпорации «Роскосмос» и Евразийской экономической комиссии.

Список литературы

1. Кафаров В. В. Гибкие автоматизированные системы в химической промышленности / В. В. Кафаров, В. В. Макаров В. В. // М.: Химия. –1990. –320 с.
2. Легасов В. А. Гибкая химическая технология / В. А. Ленгасов, М. С. Сафонов // Химическая промышленность. – 1985. – № 3. – С. 22-29.
3. Дворецкий Д. С. Интегрированное проектирование гибких химико-технологических процессов, аппаратов и систем управления / Д. С. Дворецкий // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48. – №5. – С. 557-564.
4. Мешалкин В. П. Сущность и виды инжиниринга энергоресурсоэффективных химико-технологических систем / В. П. Мешалкин, С. М. Ходченко // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 6. – С. 2-10.
5. Егоров А. Ф. Одновременный синтез и составление расписания выпуска продукции многоассортиментных химических производств / А. Ф. Егоров, В. П. Бельков, Т. В. Савицкая, Ю. А. Комиссаров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. № 10. – С. 93-98.
6. Kopanos G. M. Production planning and scheduling of parallel continuous processes with product families / G. M. Kopanos, L. Puigjaner, C. T. Maravelias // Industrial and engineering chemistry research. – 2011. V. 50. – № 3. – P. 1369-1378.
7. Kopanos G. M. Simultaneous production and logistics operations planning in semicontinuous food industries / G. M. Kopanos, L. Puigjaner, M. C. Georgiadis // Omega. – 2012. – V. 40. – № 5. – P. 634-650.
8. Кафаров В. В. Математическое пособие основных химических производств / В. В. Кафаров, М. Б. Глебов // М.: Юрайт. – 2018. – 404 с.
9. Глебов М. Б. Применение нейронных сетей в химии и химической технологии / М. Б. Глебов, А. И. Галушкин // Нейрокомпьютеры: разработка, применение. – 2003. – № 3-4. – С. 66-107.

10. Guillin G. Multiobjective supply chain design under uncertainty / G Guillin, F. D. Mele, M. J. Bagajewicz, A. Espuia, L. Puigjaner // *Chemical Engineering Science*. – 2005. – V. – 60. № 6. – P. 1535-1553.
11. Макаров В. В. Оптимальная организация производств многономенклатурной химической продукции / В. В. Макаров // *Химическая промышленность сегодня*. – 2008. – № 1. – С. 29-35.
12. Козлова М. А. Синтез оптимальных технологических схем производства химических реактивов и веществ особой чистоты с применением экспертной системы: автореферат дисс. ... канд. техн. наук. – М. – 1996.- 16 с
13. Яковенко М. М. Принципы создания гибкой химической техники для производства химических реактивов / М. М Яковенко., В. М. Задорский, Р. М. Малышев // *Реактивы и особо чистые вещества*. М.: НИИТЭХИМ. – 1990. – 42 с.
14. Kazakov A. A. Development of equipment modules for flexible technology of high-purity inorganic acids / A. A. Kazakov, A. M. Bessarabov, V. E. Trokhin, A. G. Vendilo // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2015. – V. 51. – № 9. – P. 597-603.
15. Bessarabov A. M. Technological flexibility at production of highly pure substances / A. M. Bessarabov, V. P. Efimova, E. M. Koltsova, L. Puigjaner // *14th International congress of chemical and process engineering (CHISA 2000)*. Praha. Czech Republic. 27-31 August 2000, v. 4, p. 309.
16. Лысенко А. Ю. Моделирование и оптимизация при реконструкции действующих многоассортиментных производств: дисс. ... канд. техн. наук. – М. –1988. – 180 с.
17. Bessarabov A. Development and implementation of methods of cybernetics in technologies of chemical reagents and high purity substances / A. Bessarabov // *Chemical Engineering Transactions*. – 2014. – V. 39. – P. 1003-1008.
18. Bessarabov A. Cybernetic researches in technology of chemical reagents and high-purity substances / A. Bessarabov, A. Kvasyuk // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2015. – V. 17. – Issue 5. – P. 1365-1371.
19. Bessarabov A. System analysis and design of flexible plant of ultra pure

materials / A. Bessarabov, I. Bulatov, A. Kvasyuk, A. Kochetygov // *Chemical Engineering Transactions*. – 2011. – V. 25. – P. 435-440.

20. Роганов Г. Н. Расчет давлений паров алифатических углеводородов аддитивными методами и определение на этой основе их критических параметров / Г. Н. Роганов, И. В. Гарист, Е. В. Гарист, Е. Н. Степурко // *Журнал физической химии*. – 2015. – Т. 89. – № 10. – С. 1524-1530.

21. Татаевский В. М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / В. М. Татаевский // М.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ. – 1960. – 412 с.

22. Вендило А. Г., Ковалева Н. Е., Трохин В. Е., Казаков А. А., Антонов В. В., Удовенко А. В. Способ получения петролейных эфиров-экстрагентов для растительных и эфирных масел: пат. 2562543 Рос. Федерация. № 2013130880/05; заявл. 05.07.2013; опубл. 10.01.2015. 4 с.

23. Казаков А. А. Информационная база данных для разработки гибкой технологии алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации / А. А. Казаков, Т. И. Степанова, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов // *Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»*: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. – 2014. – Т. 28. – № 1 (150). – С. 108-110.

24. Сердюк А. И. Автоматизированная среда предпроектных исследований гибких производственных систем FMS CONCEPT / А. И. Сердюк, А. И. Сергеев, М. А. Корнипаев, Д. А. Проскурин // *Автоматизация в промышленности*. – 2016. – № 11. – С. 50-53.

25. Bessarabov A. M. Modernization of multi-assortment manufacturing of ultra pure materials / A. M. Bessarabov, A. V. Avseev, E. M. Koltsova, L. Puigjaner // *4th European Congress of Chemical Engineering (ECCE-4)*. Granada, Spain. 21-25 September 2003, book 9, p. 9–11.

26. Ryabenko E.A. Flexible multiproduct chemical-engineering systems for the production of reagent chemicals and reagent-grade substances / E. A. Ryabenko, R. M. Malyshev, A. M. Bessarabov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 1996. V 30. – № 1. – P 93-96

27. Kafarov V. V. Calculation of intermediate transfer capacities in retrofits

based on flexible manufacturing systems / V. V. Kafarov, A. Yu. Lysenko, V. V. Makarov, A. M. Bessarabov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 1991-1992. – V. 25. – № 3. – P. – 387-391

28. Trokhin V. E. Chemistry and technology of special-purity trimethyl alkoxysilanes / V. E. Trokhin, A. M. Bessarabov, E. M. Gafitulina, E. V. Zabolotnaya // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – № 6. – P. 880-886.

29. Сбоева Ю. В. Многокритериальная оптимизация блочно-модульных химико-технологических систем (на примере производства азокрасителей): дисс. ... канд. техн. наук. – М. – 1995. – 139 с.

30. Викулина Т. И. Синтез многоассортиментных гибких химических производств с учетом последующего функционирования (на примере производства органических реактивов): дисс. ... канд. техн. наук. – М. – 1995. – 184 с.

31. Кадосова Е. С. Синтез модульных ХТС в промышленности синтетических красителей: дисс. канд. техн. наук. – М. – 1990. – 132 с.

32. Макаров В. В. Оптимальная организация многоассортиментных химических производств: дисс. ... докт. техн. наук. – М. – 1998. – 588 с.

33. Казаков А. А. Разработка аппаратурных модулей для гибкой технологии неорганических кислот особой чистоты / А. А. Казаков, А. М. Бессарабов, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 13-17.

34. Казаков А. А. Информационная база данных для разработки гибкой технологии алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации / А. А. Казаков, Т. И. Степанова, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва. – 2014. – Т. 28. – № 1 (150). – С. 108-110.

35. Аллахвердов Г. Р. Физико-химические основы технологии особо чистых неорганических веществ / Г. Р. Аллахвердов, А. Л. Михлин // Научно-технические технологии. – 2013. – Т. 14. – № 3. – С. 53 - 61.

36. Кафаров В. В. Принципы создания гибких многоассортиментных производств в химической промышленности на примере подотрасли химических

реактивов / В. В. Кафаров, Р. М. Малышев // *Высокочистые вещества*. – 1994. – № 1. – С. 53–58.

37. Блюм Г. З. Современные разработки блочно-модульной технологии получения фтороводородной кислоты / Г. З. Блюм, Е. А. Рябенко, А. М. Ярошенко, В. М. Полосин, С. Б. Соболев, Д. А. Большакова, Г. Е. Заиков // *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т. 77. – № 6. – С. 890-893.

38. Kirillov Y. P. Modeling the ultrapurification of substances by simple distillation / Y. P. Kirillov, V. A. Shaposhnikov, M. F. Churbanov // *Inorganic Materials*. – 2017. – Т. 53. – № 8. – С. 853-858.

39. Казаков А. А. Информационная база данных для разработки гибкой технологии неорганических кислот особой чистоты / А. А. Казаков, Т. И. Степанова, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов // *Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»: РХТУ им. Д.И. Менделеева*. Москва. – 2015. – Т. 29. – № 4 (163). – С. 132-133.

40. Трохин В. Е. Разработка информационного CALS-проекта гибкой технологии соляной и плавиковой кислот особой чистоты / В. Е. Трохин, Л. В. Трынкина, А. А. Казаков, А. М. Бессарабов // *Вестник Саратовского государственного технического университета*. – 2011. – № 4. (62). – Выпуск 4. – С. 253-257.

41. Bessarabov A. Rectification purification of inorganic acids / A. Bessarabov, V. Trokhin, A. Kazakov, G. Zarembo, A. Vendilo // *Chemical Engineering Transactions*. – 2015. – V. 43. – P. 1021-1026.

42. Kazakov A. A. Development of equipment modules for flexible technology of high-purity inorganic acids / A. A. Kazakov, A. M. Bessarabov, V. E. Trokhin, A. G. Vendilo // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2015. – Vol. 51. – № 9-10. – P. 597-603.

43. Bessarabov A. Rectification purification of inorganic acids / A. Bessarabov, V. Trokhin, A. Kazakov, G. Zarembo, A. Vendilo // *12th International Conference on Chemical & Process Engineering (ICheaP-12)*. Milan, Italy. Technical Program. 19-22 May 2015, p. 18.

44. Красавин В.П. Глубокая очистка триметилалюминия и триметилсурьмы: дис. ... канд. хим. наук. – М. – 1981. – 134 с.
45. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. / С. Бретшнайдер// М.: Химия. – 1966. – 529 с.
46. Степин Б.Д. Методы получения особо чистых неорганических веществ/ Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блюм, Г. М. Курдюмов И. П. Оглоблина // Л.: Химия. – 1969. – 480 с.
47. Методические указания 0020-97-92-9-93е изм.1. «Определение элементов с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой» – М.: ИРЕА. – 1993. – 6 с.
48. Авсеев В. В. Разработка экспертной системы "Конструкционные материалы / В. В. Авсеев, А. М. Бессарабов, А. М. Ярошенко, Г. З. Блюм Г.З., Р. М. Малышев // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т.67. – №7. – С. 1110-1115.
49. Степанова Т. И. Экспертная система по выбору конструкционных материалов в технологии химических реактивов и особо чистых химических веществ / Т. И. Степанова, В. Е. Трохин, А. Л. Кочетыгов, М. Ю. Гафитулин, А. М. Бессарабов // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»: РХТУ им. Д.И. Менделеева.– М.– 2012.– Т. XXVI.– № 1. – С. 84-87.
50. Торун Я. Основы технологии СБИС / Я. Торун // Радио и связь. – 1985. – 345 с.
51. Рябенко Е. А. Принципы создания гибких технологий особо чистых веществ на основе блочно-модульных установок / Е. А. Рябенко, Г. З. Блюм, А. А. Ефремов, А. М. Ярошенко, Р. М. Малышев // Высокочистые вещества. – 1990. – №6. – С. 12-28.
52. Blum G. Z. Use of the unique properties of fluoropolymers in the design of new, highly effective, ecologically friendly technologies for the fine purification of hydrogen halides and their aqueous solutions / G. Z. Blum, E. A. Ryabenko, A. M. Yaroshenko, G. E. Zaikov, V. G. Zaikov // Journal of Applied Polymer Science. – 2001. – Т. 80. – № 9. – С. 1383-1387.
53. Yaroshenko A.M. Physico-chemical stability of engineering fluoro-

polymers in highly-pure liquid media / A.M. Yaroshenko, G.E. Zaikov // *Oxidation Communications*. – 2001. – V. 24. – № 2. – P. 224-229.

54. Ярошенко А. М. Автоматизированный стенд по исследованию процессов отмывки / А. М. Ярошенко, Г. З. Блюм, А. М. Бессарабов, Д. О. Мацкевич, Р. И. Глухан, Е. И. Южакова // *Перспективные конструкционные материалы и аппаратура для технологии особо чистых веществ. Научные труды: М., ИРЕА.* – 1991. – С.48-52.

55. Степин Б. Д. Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. / Б. Д. Степин, В. А. Рябенко, Б. А. Цейтленок // *М.: Наука.* – 1976. – 83 с.

56. Zaikov G. E. Fluoropolymers in the purification of hydrogen halides / G. E. Zaikov, V. G. Zaikov, G. Z. Blum, E. A. Ryabenko, A. M. Yaroshenko // *Polymers and Polymer Composites*. – 2000. – Т. 8. – № 3. – С. 193-197.

57. Ярошенко А. М. Исследование диффузионной проницаемости фторполимерных пленок / А. М. Ярошенко, Г. З. Блюм, Т. А. Коваль, О. В. Алексеева, А. М. Бессарабов, Г. В. Божко, Г. Г. Виноградов // *Журнал прикладной химии.* – 1994. – Т.67, №11. – С. 1859-1862.

58. Ярошенко А. М. Разработка автоматизированного банка данных по конструкционным материалам / А. М. Ярошенко, В. В. Авсеев, Г. З. Блюм, Р. М. Малышев, А. А. Ефремов, Ю. Л. Гордеева, А. М. Бессарабов // *Перспективные конструкционные материалы и аппаратура для технологии особо чистых веществ. Научные труды: М., ИРЕА.* – 1991. – С.41-47.

59. Игнатович Э. Химическая техника. / Э. Игнатович // *Процессы и аппараты.* М.: Техносфера. – 2007. – 655 с.

60. Беляев Е.А. Ректификационная очистки тетраэтоксисилана / Е. А. Беляев, М. Г. Беренгартен, Е. Е. Гринберг // *Химическая промышленность сегодня.* – 2016. – № 12. – С. 39-42.

61. Bessarabov A. Rectification purification of inorganic acids / A. Bessarabov, V. Trokhin, A. Kazakov, G. Zaremba, A. Vendilo // *Chemical Engineering Transactions*. – 2015. – V. 43. – P. 1021-1026.

62. Трохин В. Е. О влиянии лабильности примеси на пусковой период работы ректификационной колонны / В. Е. Трохин, С. Н. Аносов, Ю. М. Фетисов, А. А. Ефремов // *Высокочистые вещества*. – 1994. – №5. – С. 70-73.
63. Kirillov Y. P. Effect of diffusion on the purification of substances by distillation / Y. P. Kirillov, L. A. Kuznetsov, Shaposhnikov, V. A. Churbanov M.F. // *Inorganic Materials*. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1092-1096.
64. Демахин А. Г. Усовершенствование существующих промышленных способов очистки воды от соединений мышьяка / А. Г. Демахин, С. В. Акчурин, Н. Н. Кузнецов, А. Ю. Палагин, С. Н. Курсков // *Вода: химия и экология*. – 2016. – № 7. – С. 57-63.
65. Елфимов В.И. Некоторые новые подходы к составлению уравнений окислительно-восстановительных реакций / В. И. Елфимов, Е. М. Мясоедов, И. В. Степина // *Вестник МГСУ*. – 2015. – № 3. – С. 108-118.
66. Ахметов Н. С. *Общая и неорганическая химия.* / Н. С. Ахметов // М.: Высшая школа. – 2001. – 345 с.
67. Рысс И. Г. *Химия фтора и его неорганических соединений.* / И. Г. Рысс // М. – 1956. – 252 с.
68. Файнзильберг А. А. *Фтористый водород как реагент и среда в химических реакциях.* / А. А. Файнзильберг, Г. Г. Фурин // М.: Наука. – 2008. – 311 с.
69. Левинский М. И. *Хлористый водород и соляная кислота.* / М. И. Левинский, А. Ф. Мазанко, И. Н. Новиков // М.: Химия. – 1985. – 175 с.
70. Якименко Л. М. *Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов.* / Л. М. Якименко // М.: Химия. – 1974. – 537 с.
71. Трохин В. Е. Разработка на основе концепции CALS модульной технологии для ассортимента триметилалкоксисиланов особой чистоты / В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов, А. Г. Вендило, О. В. Стоянов // *Вестник технологического университета*. – 2016. – Т. 19. – № 2. – С. 94-97.
72. Trokhin V. Distillation and absorption modules in the technology of high-purity inorganic acids / V. Trokhin , A. Kazakov, L. Trynkina , D. Sevastyanov , A.

Bessarabov // 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012. Prague. Czech Republic. 25-29 August 2012. Final program, p. 62 (full version on CD-ROM) www.elibrary.ru/item.asp?id=20486669

73. Holden T. Commerce at light speed - an international comparative evaluation of CALS strategy and implementation in the USA and Japan / T. Holden, R. Schmidt // *Industrial Management & Data Systems*. – 2001. – V. 101. – № 1.– P. 32-40.

74. Saaksvuori A. Product Lifecycle Management / A. Saaksvuori, A. Immonen //3rd edition. Springer. – 2010. – 257 p.

75. Павлов В. В. CALS-технологии в машиностроении. / В. В. Павлов // *Математические модели*. М.: ИЦ МГТУ «Станкин». – 2002. – 328 с.

76. Судов Е. В. CALS-идеология и технология / Е. В. Судов // *Управление качеством*. – 2009. – № 5. – С. 24-25.

77. Гродзенский С. Я. CALS-технологии - ресурс повышения качества и конкурентоспособности наукоемкой продукции / С. Я. Гродзенский, Я. С. Гродзенский, Е. А. Калачева // *Стандарты и качество*. – 2014. – № 5 (923). – С. 90-93.

78. Давыдов Ю. В. CALS-технологии - основа качества при производстве наукоемких изделий / Ю. В. Давыдов // *Информационные технологии в проектировании и производстве*. – 2005. – №4. – С. 3-6.

79. Блинков Е. В. Применение CALS-технологий в условиях разработки и постановки на производство изделий ракетно-космической техники / Е. В. Блинков, А. М. Шишаев, В. П. Назаров // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. – 2014. – Т. 1. – № 10. – С. 42-43.

80. Афанасьев А. Н. Компьютерные CALS-технологии в химической промышленности (на примере технологий получения неорганических веществ особой чистоты): автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.– 2001. – 16 с.

81. Лобанова А. В. Системные метрологические исследования на основе концепции CALS / А. В. Лобанова, Т. И. Степанова, К. К. Булатицкий, А. М. Бессарабов // *Российский химический журнал*. – 2014. – Т. 58. – № 1. – С. 6-14.

82. Shpitalni M. Practical Aspects of CALS in Design and Manufacturing of Sheet Metal Products / M. Shpitalni, L. Alting, A. Bilberg // CIRP Annals – Manufacturing Technology. – 1998. – V. 47. Issue 1. – P. 393-396.

83. Лазарева Е. Ю. Разработка системы качества предприятия с применением CALS-технологий / Е. Ю Лазарева // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 5. С. 98-98.

84. Ковалев С. В. Анализ внедрения информационных (CALS) технологий на наукоемких предприятиях в России и за рубежом / С. В. Ковалев // Информационные технологии моделирования и управления. – 2010. – Т. 63. – № 4. – С. 534-543.

85. Быков В. П. Ранние стадии проектирования в условиях применения CALS-технологий / В. П. Быков, М. В. Овсянников // Вестник машиностроения. – 2008. – № 10. – С. 63-66.

86. Денисов А. Р. Принципы конструкторско-технологического проектирования в условиях мелкосерийного машиностроительного производства / А. Р. Денисов // Известия вузов. Приборостроение. – 2007. – Т.50. – № 12. – С. 56-60.

87. Барабанов В. П. Стратегия внедрения CALS-технологий в оборонной промышленности России / В. П. Барабанов // Управление качеством. – 2009. – № 5. – С. 13-17.

88. Pogosyan M. A. CALS technology in the creation of the ssj100 airplane / M. A. Pogosyan, D. Y. Strelets, A. G. Bratukhin, E. P. Savel'evskikh, V. A. Zlygarev // Russian Engineering Research. – 2017. – Т. 37. – № 8. – С. 694-700.

89. Bessarabov A. CALS-based computer-aided support in the chemical industry / A. Bessarabov, T. Stepanova, G. Zarembo, E. Poluboiarinova // Chemical Engineering Transactions. – 2016. – V. 52. – P. 97-102.

90. Елизаров П. М. Управление жизненным циклом наукоемкой продукции / П. М. Елизаров, Е. В. Судов, А. В. Карташев // Качество и жизнь. – 2015. – № 1(5). – С. 40-43.

91. Bessarabov A. M. Development of information CALS-technologies in the

industry of chemical reagents and high-pure substances / A. M. Bessarabov, O. A. Zhdanovich, A. M. Yaroshenko, G. E. Zaikov // Journal of the Balkan Tribological Association. – 2005. – Vol. 11, № 3. – P. 429-437.

92. Бессарабов А. М. Информационная модель технологии биологически активных добавок нового поколения на основе концепции CALS / А. М. Бессарабов, Р. М. Малышев, А. Ю. Демьянюк // Теоретические основы химической технологии. – 2004. – Т.38. – №3. – с. 343-348.

93. Bessarabov A. M. CALS-Based Information Model of the Technology of Biologically Active Additives of a New Generation / A.M. Bessarabov, R. M. Malyshev, A. Yu. Dem'yanyuk // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2004. – V. 38. – № 3. – P. 322-327.

94. Bessarabov A. M. CALS Information Technologies (ISO-10 303 STEP) in Development of Plasmochemical Processes for Synthesis of Ultrapure Ultradispersed Oxides / A.M. Bessarabov, A.N. Ponomarenko, M.Ya. Ivanov, A.M. Yaroshenko, G.E. Zaikov // Russian Journal of Applied Chemistry.– 2007. – Vol. 80. – No. 1. – P. 13-18.

95. Бессарабов А. М. CALS-технологии при разработке гибкого производства фосфорсодержащих соединений (продуктов утилизации фосфорного шлама) / А. М. Бессарабов, Т. В. Заколотина, Э. М. Кольцова, Г. Е. Заиков, А. М. Кочнев, О. В. Стоянов, В. Ф. Шкодич, С. В. Наумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 21. – С. 164-169.

96. Бессарабов А. М. Системные исследования утилизации отходов фосфорной промышленности России и Казахстана / А. М. Бессарабов, М. К. Жекеев, Д. А. Баранов, А. В. Квасюк, Т. И. Степанова, Т. В. Заколотина // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. – № 7. – С. 440-447.

97. Бессарабов А. М. Аналитический мониторинг химических противогололедных материалов на основе концепции CALS / А. М. Бессарабов, А. Н. Глушко, Т. И. Степанова, А. В. Лобанова // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2012. – № 1. (64). – Выпуск 2. – С. 225-229.

98. Бессарабов А. М. Компьютерный экологический мониторинг

химических противогололедных реагентов / А. М. Бессарабов, А. Н. Глушко, Т. И. Степанова, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 20. – 280-283.

99. Глушко А. Н. Разработка CALS-системы компьютерного менеджмента качества пропиточных составов для дорожных покрытий / А. Н. Глушко, А. М. Бессарабов // Известия МГТУ «МАМИ». – 2013. – Т. 2. – № 3 (17). – С. 91-94.

100. Степанова Т. И. Разработка проблемно-ориентированных CALS-систем для предметной области «особо чистые вещества» / Т. И. Степанова, А. М. Бессарабов // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – №12. – с. 44-52.

101. Бессарабов А.М. Автоматизированная разработка технологических регламентов в малотоннажной химии на основе информационных CALS-систем / А. М. Бессарабов, Т. И. Степанова, А. А. Казаков, В. Е. Трохин // Сборник трудов XXIX Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (ММТТ-29). Россия. С.-Петербург. 31 мая – 3 июня 2016, т. 9, с. 161-163.

102. Казаков А. А. Объектно-понятийные справочники при разработке CALS-проектов в предметной области «особо чистые вещества» // А. А. Казаков, Т. И. Степанова, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 31, № 8 (189) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2017. – с. 33-35.

103. Вендило А. Г., Ковалева Н. Е., Трохин В. Е., Казаков А. А., Антонов В. В., Удовенко А. В., Луговой Ю. М. Способ определения количества экстрагента – н-гексана и петролейного эфира в растительном масле // Патент РФ № 2560681. Заявка 2013130881/15 от 05.07.2013. Опубликовано 20.08.2015.

104. Казаков А. А. CALS-технология модуля химической очистки неорганических кислот особой чистоты / А. А. Казаков, Т. И. Степанова, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 30, № 4 (173). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2016. – с. 18-20.

105. Степанова Т. И. Разработки на основе концепции CALS нормативной документации в технологии получения материалов особой чистоты / Т. И.

Степанова, А. М. Бессарабов, М. А. Гришин, А. В. Поляков и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2014. – № 1. – С. 16-25.

106. Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса» // Минэкономразвития России, от 06 мая 2000 г.

107. Бессарабов А. М. CALS-технологии и их внедрение в химическом комплексе России / А. М. Бессарабов, А. Н. Афанасьев, В. П. Ефимова, Е. А. Рябенко // Химия и рынок. – 2001. – №3. – С. 43-45.

108. Пономаренко А. Н. Разработка комплекса информационных CALS-технологий для плазмохимического синтеза особо чистых наноматериалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М. – 2008. – 18 с.

109. Bessarabov A. CALS-technologies in synthesis of multiassortmental manufacturing for phosphoric sludge utilization / A. Bessarabov, T. Zakolodina, R. Sandu , G. Zaikov. // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3. – No. 4. – P. 327-333.

110. Сидорова М. В. Применение CALS-технологий в управлении инновациями / М. В. Сидорова // Техника и технология: новые перспективы развития. – 2015. – № XIX. – С. 10-12.

111. Новикова Т. П. Информационная система управления дизайн-центрами микроэлектроники на базе CALS-технологий и cloud computing / Т. П. Новикова // Информационные технологии. Радиоэлектроника. Телекоммуникации. – 2015. – № 5-2. – С. 123-126.

112. Bessarabov A. Development of the CALS-technology of drying-agglomeration process in production of biologically active additives of the new generation / A. Bessarabov, A. Kvasyuk, T. Stepanova, E. Sudarikova, A. Vendilo // Chemical Engineering Transactions. – 2015. – V. 43. – pp. 145-150.

113. Поспелова Е. А. Применение CALS-технологий в управлении качеством / Е. А. Поспелова, В. А. Здесенко // Экономика. Инновации. Управление качеством. – 2015. – № 1 (10). – С. 76-80.

114. Братухин А. Г. Международная энциклопедия CALS-технологий.

авиационно-космическое машиностроение / А.Г. Братухин. // Вестник Российской академии наук. – 2016. – Т. 86. – № 9. – С. 859-860.

115. Польский Е. А. Технологическое обеспечение точности сборки на основе анализа размерных связей с применением CALS - технологий / Е. А. Польский // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. – 2016. – № 2 (53). – С. 83-92.

116. Елисеев Д. Н. АСТПП в производстве газотурбинных двигателей на основе CALS-технологий / Д. Н. Елисеев, И. И. Кузнецов, А. Г. Братухин // Авиационная промышленность. – 2016. – № 2. – С. 39-44.

117. Малкина И.В. CALS/ИПИ-технологии в формировании компьютерной системы качества изделий автомобилестроения / И. В. Малкина // Технология машиностроения и материаловедение. – 2017. – № 1. – С. 9-12.

118. Капинос Д. Е. Предпосылки появления комплексных информационных систем и CALS -технологий / Д. Е. Капинос // Стратегический менеджмент. – 2016. – № 2. – С. 126-138.

119. Балинская К. Н. ИПИ-технологии как важнейший инструмент эффективного стратегического управления предприятием / К. Н. Балинская // Методы науки. – 2017. – № 1. – С. 5-6.

120. Smith Joan M. CALS in europe: an integrated information base / Joan M. Smith // Logistics information management. – 1991.– V.1. – №. 1. P.26-31

121. Рындин А. А. Ступени внедрения ИПИ-технологий / А. А. Рындин, Л. М. Рябенский, А. А Тучков., И. Б. Фертман // Судостроение. – 2005. – № 4 (761). – С.60-63.

122. Разинов А. Л. Разработка информационной CALS-технологии модульного производства дорожных пропиток / А. Л. Разинов, А. Н. Глушко, А. М. Бессарабов, Е. А. Чигорина, Г. Г. Приоров, О. В. Стоянов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 14. – С. 94-98.

123. Халфун Л. М. Преимущества CALS-технологий и культуры проектного управления на машиностроительных предприятиях российской федерации на примере АО «МПО имени И. Румянцева» / Л. М. Халфун, И. Г.

Новиков // Молодой ученый. – 2015. – № 23 (103). – С. 256-258.

124. Вольсков Д. Г. Автоматизация технологичности в CALS-методологии при изготовлении деталей самолёта механической обработкой / Д. Г. Вольсков // Вестник Ульяновского государственного технического университета. – 2016. – № 3 (75). – С. 53-57.

125. Шаповалова К. И. Использование CALS-технологий в космической отрасли / К. И. Шаповалова, Н. С. Грудинина // Решетневские чтения. – 2016. – Т. 2. – № 20. – С. 461-463.

126. Веретехина С. В. Стандартизация процессов разработки интерактивных электронных технических руководств с целью повышения качества информационного сопровождения наукоемких изделий в рамках технологии CALS / С. В. Веретехина, В. В. Веретехин // ИТ-Стандарт. – 2015. – Т. 1. – № 3-1 (4). – С. 16-23.

127. Верхова Г. В. Многоаспектное моделирование системных объектов в CALS-технологиях / Г. В. Верхова, С. В. Акимов // Международная конференция по мягким вычислениям и измерениям. – 2017. – Т. 2. – С. 31-34.

128. Кристалинский В. Р. О прогнозировании экономической эффективности выпуска продукции в рамках CALS-технологии / В. Р. Кристалинский, А. А. Берестнева // Современные информационные технологии и ИТ-образование. – 2016. – Т. 12. – № 4. – С. 224-230.

129. Lobanova A. V. CALS-based systemic metrological studies / A. V. Lobanova, T. I. Stepanova, K. K. Bulatitsky, A. M. Bessarabov // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – V. 85. – No. 10. – Pp. 2431–2440.

130. Новиков А. Е. Разработка интегрированного конструкторско-технологического электронного документа как элемента повышения эффективности применения CALS-технологий / А. Е. Новиков // Путь науки. – 2016. – № 7 (29). – С. 22-24.

ПРИЛОЖЕНИЕ

(акты внедрения и патенты)

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н., доцент**А.Г. Вендило**

«ЭКОС-1» 2013 г.

АКТ

о проведении для ЗАО «Экос-1»
разработки проблемно-ориентированных компьютерных систем
технологического и аналитического мониторинга производства
четырёххлористого углерода реактивной квалификации и особой чистоты

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель директора ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Ковалева Н.Е., зав. отделом ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Попов А.К., директор Научного центра «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»), к.х.н. Трохин В.Е., зам. директора, д.т.н., проф. Бессарабов А.М., зав. лабораторией Трынкина Л.В., научный сотрудник Степанова Т.И., мл. научный сотрудник Казаков А.А. настоящим удостоверяем, что сотрудниками НЦ «МТХ» под руководством к.х.н. Трохина и д.т.н. Бессарабова успешно проведены три комплекса работ:

1. Мл. научным сотрудником Казаковым А.А. совместно с научным сотрудником Степановой Т.И. разработана CALS-система исходных данных на проектирование для гибкой технологии ассортимента четырёххлористого углерода реактивной квалификации и особой чистоты.

2. Зав. лабораторией Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга 9 марок четырёххлористого углерода разработана CALS-система компьютерного менеджмента качества.

3. Научным сотрудником Степановой Т.И. на основе современного трехуровневого программного комплекса PSS-EE разработаны базы данных, словари характеристик и единиц измерения и справочники проблемно-ориентированных CALS-систем для четырёххлористого углерода реактивной квалификации и особой чистоты.

От Научного Центра
«Малотоннажная химия»

Директор, к.х.н.

В.Е. Трохин

Зам. директора, д.т.н., проф.

А.М. Бессарабов

Зав. лабораторией

Л.В. Трынкина

Научный сотрудник

Т.И. Степанова

Мл. научный сотрудник.

А.А. Казаков

От ЗАО «ЭКОС-1»

Зам. директора, к.х.н.

Н.Е. Ковалева

Зав. отделом, к.х.н.

А.К. Попов

УТВЕРЖДАЮ:
 Генеральный директор
 ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н., доцент
 А.Г. Вендило
 2013 г.

АКТ

о проведении для ЗАО «Экос-1»
 разработки проблемно-ориентированных компьютерных систем
 технологического и аналитического мониторинга производства
 алифатических углеводородов реактивной квалификации

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель директора ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Ковалева Н.Е., зав. отделом ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Попов А.К., директор Научного центра «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»), к.х.н. Трохин В.Е., зам. директора, д.т.н., проф. Бессарабов А.М., зав. лабораторией Трынкина Л.В., научный сотрудник Степанова Т.И., мл. научный сотрудник Казаков А.А. настоящим удостоверяем, что сотрудниками НЦ «МТХ» под руководством к.х.н. Трохина и д.т.н. Бессарабова успешно проведены три комплекса работ:

1. Мл. научным сотрудником Казаковым А.А. совместно с научным сотрудником Степановой Т.И. разработана CALS-система исходных данных на проектирование для гибкой технологии ассортимента алифатических углеводородов реактивной квалификации.

2. Зав. лабораторией Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга ассортимента алифатических углеводородов реактивной квалификации разработана CALS-система компьютерного менеджмента качества.

3. Научным сотрудником Степановой Т.И. на основе современного трехуровневого программного комплекса PSS-EE разработаны базы данных, словари характеристик и единиц измерения и справочники проблемно-ориентированных CALS-систем для алифатических углеводородов реактивной квалификации.

От Научного Центра
 «Малотоннажная химия»

Директор, к.х.н.

В.Е. Трохин

Зам. директора, д.т.н., проф.

А.М. Бессарабов

Зав. лабораторией

Л.В. Трынкина

Научный сотрудник

Т.И. Степанова

Мл. научный сотрудник.

А.А. Казаков

От ЗАО «ЭКОС-1»

Зам. директора, к.х.н.

Н.Е. Ковалева Ковалева Н.Е.

Зав. отделом, к.х.н.

А.К. Попов Попов А.К.

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н., доцент
А.Е. Вендило

2013 г.

АКТ

о проведении для ЗАО «Экос-1»
разработки проблемно-ориентированных компьютерных систем
технологического и аналитического мониторинга производства
неорганических кислот особой чистоты

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель директора ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Ковалева Н.Е., зав. отделом ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Попов А.К., директор Научного центра «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»), к.х.н. Трохин В.Е., зам. директора, д.т.н., проф. Бессарабов А.М., зав. лабораторией Трынкина Л.В., научный сотрудник Степанова Т.И., мл. научный сотрудник Казаков А.А. настоящим удостоверяем, что сотрудниками НЦ «МТХ» под руководством к.х.н. Трохина и д.т.н. Бессарабова успешно проведены три комплекса работ:

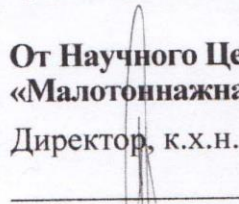
1. Мл. научным сотрудником Казаковым А.А. совместно с научным сотрудником Степановой Т.И. разработана CALS-система исходных данных на проектирование для гибкой технологии ассортимента неорганических кислот особой чистоты.

2. Зав. лабораторией Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга ассортимента неорганических кислот особой чистоты разработана CALS-система компьютерного менеджмента качества.

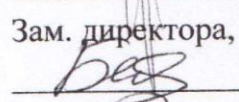
3. Научным сотрудником Степановой Т.И. на основе современного трехуровневого программного комплекса PSS-EE разработаны базы данных, словари характеристик и единиц измерения и справочники проблемно-ориентированных CALS-систем для неорганических кислот особой чистоты.

От Научного Центра
«Малотоннажная химия»

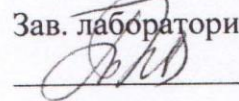
Директор, к.х.н.


В.Е. Трохин

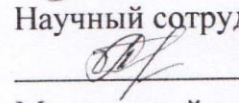
Зам. директора, д.т.н., проф.


А.М. Бессарабов

Зав. лабораторией


Л.В. Трынкина

Научный сотрудник

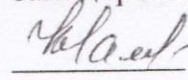

Т.И. Степанова

Мл. научный сотрудник.


А.А. Казаков

От ЗАО «ЭКОС-1»

Зам. директора, к.х.н.


Ковалева Н.Е.

Зав. отделом, к.х.н.


Попов А.К.

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «ЭКОС-1»

А. А. Клевцов

2017 г.

АКТ

о проведении для АО «ЭКОС-1»
разработки технологии получения и аналитического мониторинга
неорганических кислот особой чистоты

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер АО «ЭКОС-1», к.х.н. Трохин В.Е., начальник производственного отделения - главный технолог Удовенко А.В., заместитель директора ПАО научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ ПАО «Малотоннажная химия»), д.т.н., проф. Бессарабов А.М., главный метролог Трынкина Л.В., научный сотрудник Казаков А.А., настоящим удостоверяем, что сотрудниками ПАО научный центр «Малотоннажная химия» под руководством к.х.н. Трохина В.Е и д.т.н. Бессарабова А.М успешно проведены два комплекса работ:

1. Научным сотрудником Казаковым А.А. разработана технология получения неорганических кислот (соляной, плавиковой, хлорной и азотной) особой чистоты на основе гибкого принципа построения многоассортиментных производств. Проведена разработка аппаратных модулей с использованием перспективных конструкционных материалов (фторопласт, кварц). Созданная установка размещена на производственном комплексе АО «Экос-1» (экспериментальный участок, помещение № 250).

2. Главным метрологом Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга неорганических кислот особой чистоты разработаны и внедрены следующие технические условия: кислота серная ос.ч. 14-6 (ТУ 2121291-001-114178118-2013), кислота соляная ос.ч. 14-6 (ТУ 2122101-001 - 114178118- 2013), кислота фтористоводородная ос.ч. 14-6 (ТУ 2122206-001-114178118- 2013).

От ПАО Научный центр
«Малотоннажная химия»

Зам. директора, д.т.н., проф.

А.М. Бессарабов

Главный метролог

Л.В. Трынкина

Научный сотрудник

А.А. Казаков

От АО «ЭКОС-1»

Гл. инженер, к.х.н.

В.Е. Трохин

Начальник производственного
отделения - главный технолог

А.В. Удовенко

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «ЭКОС-1»



А.А. Клевцов

Декабрь 2017 г.

о проведении для АО «ЭКОС-1»

разработки технологии получения и аналитического мониторинга ассортимента органических растворителей реактивных квалификаций

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер АО «ЭКОС-1», к.х.н. Трохин В.Е., начальник производственного отделения - главный технолог Удовенко А.В., заместитель директора ПАО научный центр «Малотоннажная химия», д.т.н., проф. Бессарабов А.М., главный метролог Трынкина Л.В., научный сотрудник Казаков А.А., настоящим удостоверяем, что сотрудниками ПАО Научный центр «Малотоннажная химия» под руководством к.х.н. Трохина В.Е и д.т.н. Бессарабова А.М успешно проведены два комплекса работ:

1. Научным сотрудником Казаковым А.А. разработана и внедрена гибкая технология получения широкого класса органических растворителей (алифатических углеводородов: гептан, гексан, изооктан и петролейных эфиров марок: 40-70, 70-100, 90-110 реактивных квалификаций) с размещением на производственном комплексе АО «Экос-1», участок № 4.

2. Главным метрологом Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга ассортимента органических растворителей реактивной квалификации внедрено «Свидетельство о состоянии измерений в лаборатории № 02-2016». Настоящим Свидетельством удостоверяется наличие в лаборатории обособленного подразделения АО «Экос-1» условий, оборудования и реактивов, необходимых для выполнения измерений в закрепленной за лабораторией области деятельности (органические растворители реактивной квалификации).

От ПАО Научный центр
«Малотоннажная химия»

Зам. директора, д.т.н., проф.

Бес А.М. Бессарабов

Главный метролог

Трынкина Л.В. Трынкина

Научный сотрудник

Казаков А.А. Казаков

От АО «ЭКОС-1»

Гл. инженер, к.х.н.

Трохин В.Е. Трохин

Начальник производственного
отделения - главный технолог

Удовенко А.В. Удовенко

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2562543

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕТРОЛЕЙНЫХ ЭФИРОВ-
ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ И ЭФИРНЫХ
МАСЕЛ**

Патентообладатель(ли): *Закрытое акционерное общество "ЭКОС-1" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013130880

Приоритет изобретения **05 июля 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **18 августа 2015 г.**

Срок действия патента истекает **05 июля 2033 г.**

*Заместитель руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Курий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2560681

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ЭКСТРАГЕНТА-
Н-ГЕКСАНА И ПЕТРОЛЕЙНОГО ЭФИРА В
РАСТИТЕЛЬНОМ МАСЛЕ**

Патентообладатель(ли): *Закрытое акционерное общество "ЭКОС-1" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013130881

Приоритет изобретения 05 июля 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 22 июля 2015 г.

Срок действия патента истекает 05 июля 2033 г.

*Заместитель руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Кирий

