

коэффициент разделения для системы ИПБ — β,γ-ДХГ приближается к единице в области, близкой по составу к чистому ИПБ.

Поведение систем во всем диапазоне концентраций подчиняется уравнениям типа уравнения ван-Лаара [9], константы которых приведены в табл. 4. Все изученные системы значительно отклоняются от идеальных.

Анализ полученных данных показывает, что ректификационное выделение целевых продуктов вполне возможно. Существование азеотропа, а также малый коэффициент разделения для системы ИПБ — β,γ-ДХГ в области, близкой по составу к чистому ИПБ, приведут к постепенному накоплению ДХГ при рецикле ИПБ. Но благодаря значительному избытку ИПБ и относительно малому содержанию ДХГ, их влияние на реакцию эпоксицирования можно не учитывать.

#### Библиографический список

- Ошин Л. А., Шаховцева Г. А., Красоткина Б. Е. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 2. С. 281.
- Логина М. А., Бобылев Б. Н., Березкина В. А. и др. // Межвузов. сб. науч. трудов. 1976. Вып. 6. С. 101.
- Баранова В. Г. Аналитический контроль производст-

Таблица 4. Параметры уравнения ван-Лаара при давлении 101,32 кПа

Система	A	B
ЭХГ — ТБС	0,218	0,332
ТБС — аллилхлорид	0,296	0,702
ЭХГ — β, γ-ДХГ	-0,335	-0,627
ИПБ — α, γ-ДХГ	0,473	0,257
ИПБ — β, γ-ДХГ	0,328	0,223

ва мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1967. С. 212.

- Swientoslowski W. Ebullimetry. New York. 1937.
- Справочник химика. Т. 1. М.—Л.: Госхимиздат, 1962. С. 716.
- Стэпл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ М.: Издательство, 1949. С. 15.
- Landolt-Bornstein. Gleichgewichte Dampf — condensat und osmotische Phänomene. Berlin, 1960. S. 105, 129.
- Бушмакин И. М. // ЖПХ. 1959. Т. 32. С. 812.
- Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилли О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Издательство, 1962. С. 51.

УДК [661.7:547.594.3].002.68:66.074.3

## Усовершенствование очистки отходящих газов в производстве циклогексанона

А. И. ЕРШОВ, Д. Г. КАЛИШУК, М. Ф. ШНАЙДЕРМАН, С. К. ПРОТАСОВ, Е. М. ГОВАКО

При производстве капролактама по окислительной схеме промежуточный продукт — циклогексан получают гидрированием бензола [1, 2]. Необходимый для реакции водород поступает в реакторы гидрирования в виде азото-водородной смеси (АВС). Основная часть отработанной АВС после смешения со свежей смесью возвращается в реакторы, а остальная после охлаждения направляется на очистку от содержащегося в ней в виде паров и капель циклогексана и затем сбрасывается в атмосферу.

Существующие технологические схемы предусматривают улавливание жидкого циклогексана в сепараторах, а в ряде случаев и паров в установленных после сепараторов адсорберах периодического действия. Однако применяемые в настоящее время на практике сепараторы не обеспечивают достижения требуемой степени извлечения циклогексана из АВС вследствие высокой летучести его паров. Так, даже при температуре кристаллизации циклогексана (280 К) давление его насыщенных паров составляет 5,33 кПа.

Обследования, проведенные в цехе Гродненского ПО «Азот», показали, что при наличии только сепарационной очистки отходящей АВС потери циклогексана с ней значительны и составляют 6—8 кг на 1 т выпускаемого капролактама. Следует отметить, что сбрасываемый циклогексан отрицательно влияет на окружающую среду.

Адсорбционная очистка АВС от циклогексана после сепарации не получила широкого распространения из-за сложности аппаратного оформления и высокой стоимости.

Представляло интерес оценить адсорбционное улавливание циклогексана. В качестве эффективного погло-

пителя при его абсорбции может быть использован другой полупродукт производства капролактама — смесь циклогексанона и циклогексанола. Регенерацию поглотителя с выделением циклогексана можно осуществить с минимальными затратами непосредственно на действующем оборудовании стадии разделения продуктов окисления.

Поскольку цена данного абсорбента в полтора раза выше цены улавливаемого компонента, возможность его применения потребовала предварительного технико-экономического обоснования, так как одной из важнейших статей эксплуатационных затрат являются затраты на компенсацию потерь поглотителя. Потери абсорбента вызываются, главным образом, уносом его из аппарата с газовым потоком. При определении предельно допустимого значения уноса поглотителя мы исходили из условия, что экономия от улавливания циклогексана должна превышать затраты на осуществление процесса абсорбции, т. е.

$$G_A C_A > (EK_3 + \text{ЭЗ}) / \tau_{\text{год}} \quad (1)$$

$$\text{ЭЗ} = \text{ЭЗ}' + (G_A C_P + G_L C_L) \tau_{\text{год}}$$

где  $G_A$  — расход улавливаемого компонента, кг/ч;  $C_A$  — его цена, руб/кг;  $E$  — нормативный коэффициент, 1/год;  $K_3$  — капитальные затраты на абсорбционно-десорбционную установку, руб;  $\text{ЭЗ}$  — эксплуатационные затраты, руб/год;  $\tau_{\text{год}}$  — годовой ресурс работы абсорбционно-десорбционной установки, ч/год;  $\text{ЭЗ}'$  — эксплуатационные затраты на транспорт газа и поглотителя, ремонт и обслуживание установки и т. д. за исключением затрат на компенсацию потерь поглотителя и выделение улавливаемого компонента в чистом виде, руб/год;  $C_P$  — стоимость выделения улавливаемого компонента в чистом виде, руб/кг;  $G_L$  — расход уносимого поглотителя, кг/ч;  $C_L$  — цена поглотителя, руб/кг.

Для расчета расхода уносимого поглотителя приняты

1. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты / Под ред. М. С. Фурмана и А. Н. Гольдмана. М.: Химия, 1967.

2. Производство капролактама / Под ред. В. И. Овчинникова и В. Р. Ручинского. М.: Химия, 1977.

следующие допущения: состав уносимых из противоточного абсорбера каплей жидкости идентичен составу поступающего в абсорбер (свежего) поглотителя; концентрация паров поглотителя в выходящей из абсорбера газовой смеси определяется по закону Рауля. Тогда:

$$G_L = M_L(1-x)(Ll + G_r P_L/P) \quad (2)$$

где  $M_L$  — молярная масса чистого поглотителя, кг/моль;  $x$  — мольная доля улавливаемого компонента в свежем поглотителе;  $L$  — расход свежего поглотителя, кмоль/ч;  $l$  — относительный унос капель поглотителя, кмоль/кмоль поглотителя;  $G_r$  — расход газовой смеси на выходе из абсорбера, кмоль/ч;  $P_L$  — давление насыщенных паров чистого поглотителя при температуре абсорбции, Па;  $P$  — давление в вершине абсорбера, Па.

Используя уравнения материального баланса и принимая, что концентрация улавливаемого компонента в свежем поглотителе равна нулю (в реальных установках она близка к нулю), получили

$$l_G < \{M_A(\Pi_A - \Pi_D)(y - y') - (EKЗ + ЭЗ')(1 - y')\} / (G_{г0} \tau_{г0д}) / [\Pi_L(1 - y) - M_L P_L/P] / M_G \quad (3)$$

где  $l_G$  — относительный унос капель поглотителя, кг/кг газа;  $y$  и  $y'$  — мольная доля улавливаемого компонента в газовой смеси соответственно на входе в абсорбер и выходе из него;  $G_{г0}$  — расход газовой смеси на входе в абсорбер, кмоль/ч;  $M_G$  и  $M_A$  — молярная масса соответственно выходящей из абсорбера газовой смеси и улавливаемого компонента, кг/кмоль.

Выражение (3) пригодно для технико-экономической оценки вновь создаваемых абсорбционно-десорбционных установок, использующих дорогостоящие поглотители. При реконструкции же действующих установок очистки капитальные затраты обычно невелики. В этом случае также в сравнительно небольшой степени возрастают эксплуатационные затраты ЭЗ' и затраты на выделение улавливаемого компонента в чистом виде. Учитывая, что  $P_L/P$  стремится к нулю, а молекулярная масса газовой смеси на выходе из абсорбера близка к молекулярной массе газа-носителя и пренебрегая приращением капитальных и эксплуатационных затрат, из уравнения (3) получаем следующую упрощенную формулу

$$l_G < [M_A \Pi_A (y_{рк} - y'_{рк})] / [M_{гн} \Pi_L (1 - y'_{рк})] \quad (4)$$

где  $y_{рк} = y'$  — т. е. мольная доля улавливаемого компонента в газовой смеси на входе в реконструированный абсорбер принимается равной его мольной доле в смеси на выходе из очистного аппарата до реконструкции;  $y'_{рк}$  — мольная доля улавливаемого компонента в газовой смеси на выходе из реконструированного абсорбера;  $M_{гн}$  — молярная масса газа-носителя, кг/кмоль.

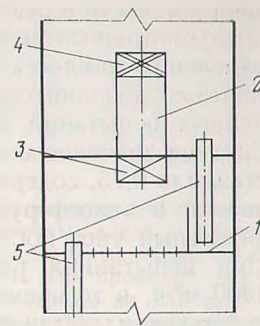
Так как величина  $y_{рк}$  для рассматриваемого случая близка к нулю, а  $y'_{рк} \ll y_{рк}$ , из выражения (3) вытекает условие, ограничивающее соотношение стоимостей улавливаемого компонента и поглотителя

$$\Pi_A / \Pi_L > (M_G l_G + M_L P_L/P) / (y_{рк} M_A) \quad (5)$$

Расчеты, проведенные с использованием зависимостей (3)–(5) для абсорбционного улавливания паров циклогексана из отходящей АВС, показали, что унос поглотителя (смесь циклогексана с циклогексанолом) не должен превышать 0,004–0,005 кг/кг поглотителя. По литературным данным [3], в типовых массообменных аппаратах, работающих в наиболее эффективных режимах, унос жидкости значительно выше. Поэтому с учетом

Принципиальная схема прямоточно-центробежного контактного устройства:

1 — ситчатая тарелка; 2 — контактно-сепарационный элемент; 3 — завихритель; 4 — узел сепарации; 5 — переливное устройство.



существующего аппаратного оформления процесса очистки отходящей АВС было предложено использовать высокопроизводительные прямоточно-центробежные контактные устройства (ПЦКУ), отличающиеся пониженным уносом жидкости [4].

Лабораторные исследования ПЦКУ (рисунок) показали, что при величине уноса жидкости с ситчатой тарелки, достигающей 15 %, после узла сепарации уносится не более 0,08 % жидкости, а максимальное гидравлическое сопротивление не превышает 3 кПа. Угол закручивания газового потока относительно оси контактно-сепарационного элемента составлял 50°, скорость воздуха в контактно-сепарационном элементе изменялась от 10 до 25 м/с, вязкость модельной жидкости — от 1 до 3 мПа·с.

Результаты проведенных исследований были использованы нами при проектировании установки абсорбционного улавливания циклогексана в производстве капролактама на Гродненском ПО «Азот». В качестве корпуса абсорбера было предложено использовать существующий сепаратор — колонку отдувочных газов. В результате в одном и том же аппарате были совмещены сепарация капель циклогексана и абсорбция его паров. Поскольку давление АВС в аппарате составляет 1,6–1,85 МПа и в дальнейшем по схеме дросселируется до атмосферного, повышенное гидравлическое сопротивление ПЦКУ в данном случае отрицательной роли не играет. Для по-

#### Результаты испытаний реконструированной установки очистки АВС

Расход поглотителя, м <sup>3</sup> /ч	Концентрация паров циклогексана в смеси на входе, % (мол.)	Относительный унос поглотителя $l_G$ , 10 <sup>-4</sup> кг/кг поглотителя	Степень извлечения циклогексана
$G_{ABC} = 600 \text{ м}^3/\text{ч}$			
0,570	0,535	0,37	0,94
0,315	0,518	0,96	0,79
$G_{ABC} = 1000 \text{ м}^3/\text{ч}$			
0,315	0,463	1,95	0,76
0,315	0,403	1,47	0,79
$G_{ABC} = 1250 \text{ м}^3/\text{ч}$			
0,440	0,655	1,70	0,70
0,440	0,655	1,32	0,72
0,440	0,576	3,14	0,82
$G_{ABC} = 1300 \text{ м}^3/\text{ч}$			
0,440	0,589	1,49	0,80
0,440	0,589	1,09	0,78
0,440	0,589	0,96	0,71
$G_{ABC} = 1400 \text{ м}^3/\text{ч}$			
0,440	0,589	2,65	0,56
0,440	0,535	1,17	0,65
0,570	0,589	1,01	0,68

3. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1979.

4. Ершов А. И. Докт. дис. Л.: ЛТИ им. Ленсовста, 1975.

дачи жидкости в реконструированную установку очистки предусмотрено ответвление от линии абсорбента стадии окисления циклогексана, что исключило потребность в монтаже дополнительного насоса. Результаты промышленных испытаний установки представлены в таблице. Среднее значение степени извлечения циклогексана составляло 0,75, содержание циклогексана в АВС, сбрасываемой в атмосферу, снизилось до 0,2 % (мол.), относительный унос поглотителя не превышал 0,0003 кг/кг. При испытаниях расход АВС изменялся от 600 до 1400 м<sup>3</sup>/ч, в то время как его номинальное значение на действующих установках составляет 800 м<sup>3</sup>/ч. Плотность

АВС составляла 16—18 кг/м<sup>3</sup>, ее скорость в контактно-сепарационном элементе изменялась от 3,6 до 8,3 м/с. Удельная линейная плотность орошения в контактно-сепарационном элементе достигала 1 м<sup>3</sup>/(м·ч), а удельная плотность орошения ситчатой тарелки — 8 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).

Внедрение установки очистки позволило снизить удельный расход бензола и АВС, годовой экономический эффект превысил 48 тыс. руб. при капитальных затратах около 7 тыс. руб. Кроме того, содержание циклогексана в отходящих газах стадии гидрирования снизилось в 2,5—2,7 раза.

УДК [620.193:669.15-194]:628.543  
[620.193:678.5]:628.543

## Коррозионная стойкость конструкционных материалов в промышленных сточных водах

В. Т. КОПЫЛОВ, И. М. СПИРИДОНОВА, Т. П. РУДАЯ

Охрана водных ресурсов от загрязнения промышленными сточными водами выросла в весьма важную проблему во всех экономически развитых странах. Большое количество сточных вод промышленных предприятий, которые прямым или косвенным путем поступают в поверхностные водоемы и подземные водоносные горизонты, загрязняют минеральными и высокоотоксичными органическими веществами природные воды, используемые для питьевых и технических нужд. Очень сложные и нестабильные по составу стоки химической промышленности отличаются значительной агрессивностью и вызывают быстрое коррозионное разрушение конструкционных и защитных материалов сооружений биологической очистки, оборудования и трубопроводов установок для закачивания промышленных сточных вод в глубокие поглощающие горизонты.

Нами проведена работа по испытанию и подбору коррозионно-стойких конструкционных материалов, которые смогли бы обеспечить надежную работу трубопроводов, насосов, внутренних устройств железобетонных сооружений, а также материала разгрузочных скважин в случае необходимости откачки пластовых вод. Испытывали металлические и неметаллические материалы. Образцы готовили к испытаниям и обрабатывали их после испы-

таний в соответствии с РТМ 26-01-21—68 и ГОСТ 12020—72. Стойкость металлов оценивали по шкале коррозионной стойкости (ГОСТ 13819—68), стойкость неметаллических материалов — по изменению массы и внешнего вида (ГОСТ 12020—66). Характер коррозии определяли визуально и с помощью стереоскопического микроскопа МБС-9 при 8-кратном увеличении. Глубину и размеры язвенных поражений устанавливали под микроскопом ММУ-3 и путем металлографического исследования.

В промышленных условиях в кислых сточных водах испытаны стали Ст3, СтД, 08Х17Т, 15Х25Т, 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т, 10Х17Н13М2Т, сплавы 06ХН28МДТ и АТ-3, титан ВТ1-0, медь, замазки арзамит-5 и диабазовая, полиэтилен ВД, эпоксидная смола ЭД-20, фторопласт-4, в нейтрализованных — аналогичные материалы, кроме диабазовой замазки, и дополнительно чугун и сталь 12Х13. Испытания проведены в весенне-летний период в колодцах кислых сточных вод и в нейтрализованных стоках. Движение жидкости в колодце ламинарное, в желобе нейтрализованных и осветленных вод — турбулентное.

В лабораторных условиях проведены коррозионные испытания в сточных водах, нейтрализованных 9,3 %-ным раствором технической соды до рН=7,0—7,1, 9,9 %-ным раствором известкового молока до рН=5,5, а затем 9,3 %-ным раствором технической соды до рН=7,0—7,1. Также в лабораторных условиях в пластовых водах горизонта С<sub>2</sub> испытаны стали Ст3, СтД, 12Х18Н10Т и 08Х22Н6Т.

Данные химического анализа стоков приведены в таблице, характеристика пластовых вод горизонта С<sub>2</sub> представлена ниже:

### Характеристика сточных вод

Показатели	Кислые сточные воды	Сточные воды, нейтрализованные		
		10 %-ным известковым молоком (цеховые условия)	известковым молоком и содой (лабораторные условия)	содой (лабораторные условия)
Пороговое разбавление до исчезновения цвета	1:10 000	1:8000		
Величина рН	0,95—2,7	5,8—7,4	7,1	7,0
Сухой остаток, г/л	21,4—51,0	23,1—29,4	23,5	
Прокаленный остаток, г/л	12,0—24,0	14,4—19,6	18,2	
Кислотность, г/л	3,4—33,0			
Бихроматная окисляемость, г/л	3,2—11,3	4,9—9,1	7,7	10
Содержание, г/л взвешенных веществ	0,52—17,2	0,31—0,49	0,007	0,005
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			7,4	7,9
Br <sup>-</sup>			0,2	0,8
Cl <sup>-</sup>	3,2—10,3	3,2—6,4	3,7	5,8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,13	0,21	0,05	0,04
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,26	0,66	0,085	0,077
нитросоединений	0,008—0,300	0,03—0,05		
аминсоединений	0,17—0,40	0,24—0,36		
фенолсодержащих веществ	0,007—0,028	0,009—0,036		

Прозрачность . . . . .	0
Вкус . . . . .	Солёный
Запах . . . . .	Неопределённый
Индекс цветности . . . . .	5
Цвет осадка . . . . .	Коричневый
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,079
Величина рН . . . . .	6,4—6,8
Общая жесткость, г/л . . . . .	8,9—19,7
Окисляемость, г O <sub>2</sub> /л . . . . .	0,007

Сухой остаток, г/л . . . . .	129,0
Прокаленный остаток, г/л . . . . .	95,9
Содержание, г/л солей общее . . . . .	128,2
Na <sup>+</sup> . . . . .	36,0
Ca <sup>2+</sup> . . . . .	10,3
Mg <sup>2+</sup> . . . . .	2,0
Fe <sup>2+</sup> . . . . .	0,006
Cl <sup>-</sup> . . . . .	79,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . . . . .	0,002

Примечание. Ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>,

NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> отсутствуют.

Испытания металлических материалов в лабораторных условиях проводили в односторонних круглодонных колбах емкостью