

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

1

1976

ИЗДАЕТСЯ
С 1924 Г

СОДЕРЖАНИЕ

Гродненские химики в борьбе за повышение качества продукции — <i>Г. И. Соловьев</i>	3	Поиск оптимального технологического режима производства кальцинированной соды и поташа из нефелинов — <i>Е. Л. Кричевская, В. Д. Гогунский, М. Л. Варламов, А. С. Романец, М. П. Трунов</i>	35
Химия и технология органических производств		Адсорбционный метод разделения воздуха — <i>Ю. И. Шумяцкий, И. Д. Крылов, Н. С. Торочешников, В. И. Ермаков, И. Н. Каменчук</i>	39
Выбор оптимальной схемы ректификации метанола-сырца, получаемого на низкотемпературном катализаторе — <i>Е. Т. Шепелев, А. Д. Хайтун, Н. А. Кочергин, Л. С. Жулева, А. И. Лунина</i>	8	Активность катализаторов серии АПК — <i>С. И. Брязгина</i>	41
Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана на основе изобутилена и высококонцентрированного газообразного формальдегида — <i>С. К. Огородников, Г. С. Идлис</i>	11	Влияние добавок хромовых солей в электролите на технологические показатели хлоратных электролизеров — <i>В. И. Эбериль, Л. М. Елина, Р. А. Агапова, Ю. В. Добров, М. Б. Панченко, В. И. Корягин</i>	42
Получение трис(триметилсилокси)винилсилана гетерофункциональной конденсацией винилтриэтоксисилана и триметилацетоксисилана — <i>В. И. Иванов, А. Г. Кузнецова, Б. В. Грязнов, Г. В. Замбровская, В. Н. Монастырский</i>	14	Коррозионная стойкость металлических и неметаллических материалов в технологических средах производства карбоаммофоски — <i>В. А. Фишман, А. Р. Ефимова, В. В. Добролюбов, И. И. Паталах, В. И. Грабыльникова, Г. В. Федоренко</i>	44
Взаимная растворимость и фазовое равновесие жидкость — жидкость в системах жирные спирты — вода — метанол — <i>Н. А. Лебединская, Н. А. Филиппов, П. Н. Милосердов, В. И. Заяц, Л. А. Серафимов</i>	16	Процессы и аппараты химической технологии	
Макрокинетические закономерности радиационного хлорирования бензола в растворителе — <i>В. И. Косоротов, Б. Я. Стуль, В. В. Коваль, А. Ф. Колесниченко, Р. В. Джагацянян, И. З. Резниченко</i>	18	Кристаллизация перегретого расплава на охлаждаемых поверхностях — <i>Н. И. Гельперин, Г. А. Носов, В. Д. Пароконный</i>	45
Очистка сточных вод от хлорбензола методом обратного осмоса — <i>Л. В. Корнева, Ю. А. Авдонин, В. М. Олевский</i>	21	Расчет профиля реактора для гомогенных плазмохимических процессов — <i>В. Д. Пархоменко, В. И. Зражевский, Б. И. Мельников, П. И. Сорока</i>	49
Корреляционный анализ влияния молекулярной структуры горючего на нижние пределы взрываемости паро-газо-воздушных смесей — <i>С. Н. Осипов</i>	23	Исследование массообменной способности аппарата с вертикальными контактными решетками — <i>Э. Я. Тарат, Н. П. Болгов, В. В. Сахаров, Л. И. Майлибаева, Н. М. Соколов</i>	52
Температуры самовоспламенения ароматических кислот — <i>Л. В. Новикова, Б. Г. Пискунов, М. А. Гликин</i>	26	Вероятностные характеристики промышленных экстракторов фосфорной кислоты — <i>В. Б. Земельман</i>	54
Химия и технология неорганических производств		Аэрозольный унифицированный клапан — <i>Д. И. Дехтяр, И. Е. Кузьменко</i>	56
Производство двойного гранулированного суперфосфата с добавками бора и молибдена — <i>Г. Я. Трубицина, Б. И. Шрамбан, Е. М. Павлова, В. И. Голубева, В. И. Шестаков, И. К. Калманович</i>	29	Автоматизированные системы управления химическими производствами	
Получение концентрированных фосфорнокислых растворов — <i>И. И. Орехов, В. П. Свердлов, Г. Л. Слободкина, Т. Б. Копылева</i>	30	Создание автоматизированной системы проектирования в химической промышленности — <i>И. Д. Зайцев</i>	59
Проектирование химико-технологических систем и управление ими на примере реакторного блока сернокислотного производства — <i>В. В. Кафаров, В. П. Плутто, В. В. Золотарев, А. Шалгович</i>	31	Экономика химических производств	
Планирование промышленного эксперимента в цехе аммиачной селитры — <i>А. А. Вольберг, С. Г. Широков, Ю. П. Адлер, А. А. Князев, В. С. Гавриленко, Б. А. Дергачев, И. Я. Азбель, М. П. Лаврова</i>	33	Повышение квалификации и эффективность труда руководителей и специалистов — <i>В. В. Журавлев, Л. И. Гольдин</i>	66
		Краткие сообщения	
		Хроника	

CONTENTS

Effort of chemists at the Grodnensk works to raise the quality of products — <i>G. I. Solovev</i>	3	Selection of optimal technological conditions for the production of soda ash and potassium carbonate from the nephelite — <i>E. L. Krichevskaya, V. D. Gogunsky, M. L. Varlamov, A. S. Romanets, M. P. Trunov</i>	35
ORGANIC PROCESSES AND TECHNOLOGY		Adsorption method for the separation of air — <i>Yu. I. Shumyatsky, I. D. Krylov, N. S. Torocheshnikov, V. I. Ermakov, I. N. Kamenchuk</i>	39
Selection of an optimal route for distilling crude methanol obtained over a catalyst at low temperature — <i>E. T. Shepelev, A. D. Khaitun, N. A. Kochergin, L. S. Zhuleva, A. I. Lunina</i>	8	Activity of catalysts of the APK series — <i>S. I. Bryazgina</i>	41
Synthesis of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane from isobutylene and highly concentrated gaseous formaldehyde — <i>S. K. Ogorodnikov, G. S. Idlis</i>	11	Effect of addition of chromic salts to the electrolyte on the technological paraters of chlorate electrolytic cells — <i>V. I. Eberil, L. M. Elina, R. A. Agapova, Yu. V. Dobrov, M. B. Panchenko, V. I. Koryagin</i>	42
Synthesis of tris(trimethylxyloxy)vinylsilane via hetero-functional condensation of vinyltriethoxysilane and trimethylacethoxysilane — <i>V. I. Ivanov, A. G. Kuznetsova, B. V. Gryaznov, G. V. Zambroskaya, V. N. Monastyrsky</i>	14	Corrosion resistance of metallic and nonmetallic materials used in the production of carboammophos — <i>V. A. Fishman, A. R. Efimova, V. V. Dobrolyubov, I. I. Patalakh, V. I. Grabylnikova, G. V. Fedorenko</i>	44
Mutual solubility and liquid-liquid phase equilibrium in fatty alcohols-water-methanol systems — <i>N. A. Lebedinskaya, N. A. Filippov, P. N. Miloserdov, V. I. Zayats, L. A. Serafimov</i>	16	PROCESSES AND APPARATUS	
Macrokinetic characteristics of radiation-induced chlorination of benzene in a solvent — <i>V. I. Kosorotov, B. Ya. Stul, V. V. Koval, A. F. Kolesnichenko, R. V. Dzhagatspanyan, I. Z. Reznichenko</i>	18	Crystallization of a superheated melt on cooled surfaces — <i>N. I. Gelperin, G. A. Nosov, V. D. Parokonnyi</i>	45
Use of the reverse osmosis method for purifying waste waters from the production of chlorobenzene — <i>L. V. Korneva, Yu. A. Avdonin, V. M. Olevsky</i>	21	Calculation of the parameters of a reactor designed for homogeneous plasmochemical processes — <i>V. D. Parkhomenko, V. I. Zrazhevsky, B. I. Melnikov, P. I. Soroka</i>	49
Correlational analysis of the effect of molecular structure of a fuel on the lower limits of explosiveness of vapor-gas-air mixtures — <i>S. N. Osipov</i>	23	An investigation of the mass transfer ability of an apparatus with contact grid — <i>E. Ya. Tarat, N. P. Bolgov, V. V. Sakharov, L. I. Mailibaeva, N. M. Sokolov</i>	52
Spontaneous ignition temperature of aromatic acids — <i>L. V. Novikova, B. G. Piskunov, M. A. Glikin</i>	26	Probability characteristics of industrial extractors for phosphoric acid — <i>V. B. Zemelman</i>	54
INORGANIC PROCESSES AND TECHNOLOGY		A standardized aerosol valve — <i>D. I. Dekhtyar, I. E. Kuzmenko</i>	56
Production of double granulated superphosphate containing boron and molybdenum — <i>G. Ya. Trubitsina, B. I. Shamban, E. M. Pavlova, V. I. Golubeva, V. I. Shestakov, I. K. Kalmanovich</i>	29	AUTOMATED SYSTEMS IN MANAGEMENT AND PROCESS CONTROL	
Preparation of concentrated phosphoroacidic solutions — <i>I. I. Orekhov, V. P. Sverdlova, G. L. Slobodkina, T. V. Kopyleva</i>	30	Setting up of an automated system for designing in the chemical industry — <i>I. D. Zaitsev</i>	59
Designing of chemical-technological systems and their control using as a model the reactor unit used in the production of sulfuric acid — <i>V. V. Kafarov, V. P. Plyutto, V. V. Zolotarev, A. Shalgovich</i>	31	ECONOMIC ASPECTS OF THE CHEMICAL INDUSTRY	
Planning an industrial-scale experiment in a plant producing ammonium nitrate — <i>A. A. Volberg, S. G. Shirokov, Yu. P. Adler, A. A. Knyazev, V. S. Gavrilenko, B. A. Dergachev, I. Ya. Azbel, M. P. Lavrova</i>	33	Updating of skills of managerial and engineering personnel and their labor productivity — <i>V. V. Zhuravlev, L. I. Goldin</i>	66
		SHORT COMMUNICATIONS	
		NEWS ITEMS	

Поиск оптимального технологического режима производства кальцинированной соды и поташа из нефелинов

Е. Л. КРИЧЕВСКАЯ, В. Д. ГОГУНСКИЙ, М. Л. ВАРЛАМОВ,
А. С. РОМАНЕЦ, М. П. ТРУНОВ

В настоящее время все большее значение приобретает производство кальцинированной соды и поташа при комплексной переработке нефелинов. Образующиеся в производстве глинозема карбонатные шелока, содержащие ионы Na, K, CO₃, SO₄ и Cl, поступают в содовый цех, где их перерабатывают на соду, поташ, сульфат и хлорид калия [1]. Последние два продукта получают в относительно небольших количествах. На каждой стадии поли-термического разделения из раствора выделяют один из основных компонентов.

На рис. 1 приведен один из вариантов структурно-технологической схемы содового цеха. Соду выделяют в две стадии с промежуточной кристаллизацией сульфата калия. Затем из системы выводят хлорид калия и поташ. Двойную соль KNaCO₃ возвращают в процесс. Кроме внешнего цикла двойной соли существует внутренний рецикл маточного раствора. Наличие рециклов создает положительные обратные связи, значительно усложняющие управление производством. Количество и состав исходных шелоков, поступающих из производства глинозема, зависят от применяемого сырья, топлива и работы предыдущих звеньев. В соответствии с этим может изменяться оптимальный по экономическим показателям технологический режим.

В качестве целевой функции управления цехом принята величина

$$E = \sum_1^n R_i - \sum_1^m S_j \quad (1)$$

представляющая собой разность между суммарной стоимостью произведенной продукции $\sum_1^n R_i$ и переменной частью технологических затрат $\sum_1^m S_j$, завися-

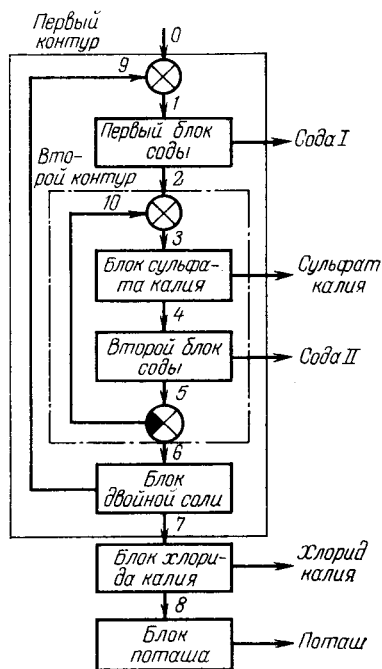


Рис. 1. Структурная схема содового цеха.

щей от технологического режима [1—5]. Критерием оптимизации процесса является достижение максимального значения целевой функции E .

Для определения E необходимо рассчитать составы и количества получаемых продуктов, а также воды, испаряемой на каждой стадии производства. При поиске оптимального режима эти расчеты выполняли на основе разработанного авторами математического описания статики разделения многокомпонентной солевой системы [2, 3].

При системном подходе к моделированию все стадии процесса могут быть представлены как самостоятельные аппаратно-технологические блоки (АТБ), каждый из которых включает совокупность ряда процессов: выпарки или вакуум-кристаллизации, отстаивания, центрифугирования, промывки и сушки [3]. Отличие АТБ как объектов моделирования состоит лишь в том, что на каждой конкретной стадии необходимо моделировать выделение из растворов различных основных компонентов. Возможность кристаллизации из растворов соответствующих солей определяется физико-химическими особенностями солевой системы; поэтому процессы разделения моделируют, используя диаграммы состояния. Представление границ полей кристаллизации взаимных систем Na⁺, K⁺ || CO₃²⁻, SO₄²⁻ + H₂O и Na⁺, K⁺ || CO₃²⁻, Cl⁻ + H₂O в виде полиномов [5] позволяет формализовать методику определения качественного и количественного составов выпадающих осадков.

Математическая модель статики процесса в целом получена путем сочетания типовых АТБ и простых блоков смешения и разделения. Число степеней свободы F равно сумме степеней свободы всех блоков (основных АТБ и дополнительных) за вычетом числа переменных, повторяющихся дважды при сочетании блоков

$$F = \sum_1^n F_i - k(n + z - 1) \quad (2)$$

где n — общее число блоков; z — число рециклов; k — максимальное число компонентов в потоках.

Число степеней свободы любого объекта характеризуется разностью между числом переменных, описывающих процесс, и числом связывающих их уравнений.

Для типового АТБ число степеней свободы равно

$$F_{\text{АТБ}} = (3k + 2) - 2k = k + 2 \quad (3)$$

где $3k + 2$ — число переменных; $2k$ — число уравнений материальных балансов по компонентам и уравнений равновесия.

Детальное описание АТБ приведено в работе [3]. При расчете АТБ должны быть заданы ($k + 2$) исходных параметра; ими могут быть k количеств компонентов на входе или выходе, температура и один из параметров, характеризующий глубину процесса кристаллизации (например, плотность упаренного раствора, температурная депрессия, индекс по калию, степень достижения границы поля кристаллизации [3] либо степень выделения основного компонента и т. п. Все эти показатели отражают процесс кристаллизации и связаны между собой функционально [6—8].

При описании блока смешения $3k$ переменных входят в k уравнений материального баланса. В этом случае число степеней свободы рассчитывают по формуле

$$F_{\text{см}} = 3k - k = 2k \quad (4)$$

Число степеней свободы блока разделения равно

$$F_p = 3k - (2k - 1) = k + 1 \quad (5)$$

так как $3k$ переменных связаны k уравнениями материального баланса и $(k - 1)$ соотношениями компонентов в разделяемых потоках.

Принимая во внимание, что $z = n_{\text{см}}$, получим из уравнений (2)–(5):

$$F = k + 2n_{\text{АТБ}} + n_p \quad (6)$$

где $n_{\text{АТБ}}$, $n_{\text{см}}$, n_p — число АТБ, блоков смешения и разделения в структурной технологической схеме. Если температурный режим процесса разделения задан, то число степеней свободы

$$F_i = k + n_{\text{АТБ}} + n_p = k + n - z \quad (7)$$

Количество и состав исходного раствора не зависят от технологического режима моделируемого объекта, а определяются работой предыдущего цеха и свойствами сырья. Таким образом, количества компонентов в исходном растворе известны. В этом случае число степеней свободы определяется разностью между общим числом всех блоков и числом рециклов. Для схемы, изображенной на рис. 1

$$F_{i, \kappa} = n - z = 9 - 2 = 7 \quad (8)$$

Эта величина характеризует число независимых параметров процесса, от которых зависит распределение компонентов между видами продукции и технологические затраты на их получение. При этом следует отметить, что выбор независимых переменных определяет способ решения уравнений материального баланса сложной химико-технологической схемы и возможность непосредственной проверки ограничений, накладываемых на процесс. Так, например, глубину процесса кристаллизации при упаривании растворов можно характеризовать степенью достижения границы поля кристаллизации η , конечным значением индекса по калию K , плотностью маточного раствора ρ и т. д.

Однако, в то время как величина η позволяет сразу проверить ограничения (нахождение фигуративной точки маточника внутри поля кристаллизации выделяемой соли), выбор в качестве независимого параметра K или ρ не дает прямого ответа на этот вопрос и требует проведения дополнительных расчетов на каждом шаге поиска оптимального режима. Для данного состава исходного раствора каждой комбинации значений независимых переменных соответствует определенная совокупность управляющих параметров, которые могут контролироваться в процессе производства (плотность, состав раствора, расход и некоторые другие) и использоваться для автоматического регулирования.

Для рассматриваемой схемы (см. рис. 1) выбраны следующие независимые переменные: η_2 , η_8 , η_{11} — степень достижения границы поля кристаллизации в АТБ соответственно соды I, хлорида калия и поташа; K_4 , S_4 — индексы по K^+ и SO_4^{2-} в маточнике АТБ сульфата калия; K_5 — индекс по K^+ на выходе из АТБ соды II; Cl_9 — индекс по Cl^- в осадке двойной соли. Условие упаривания поташа «досуха» — $\eta_{11} = \text{тах}$.

Расчет стационарного режима проведен с использованием методов структурного анализа сложных

технологических схем [8] и особенностей процесса разделения. В рассматриваемой схеме могут быть выделены два контура (см. рис. 1). Первый включает всю содовую ветвь схемы, второй контур — АТБ сульфата калия и соды II. Контур рассчитывают методом итераций. Для выбора начального приближения при расчете первого контура учитывают, что хлорид калия и поташ выводят из АТБ, входящих в этот контур, в незначительных количествах только с удержанными маточниками. Поэтому в первом приближении количества KCl и K_2CO_3 в маточнике АТБ двойной соли на выходе из первого контура могут быть приняты равными количествам этих компонентов в исходном растворе.

Исходя из начальных количеств KCl и K_2CO_3 и уравнений границ полей кристаллизации, на которых заканчивается процесс в АТБ двойной соли, рассчитывают потоки по каждому компоненту в точке 7; совокупность их в дальнейшем будем именовать поток 7.

Принимая во внимание, что $S_5/S_4 = K_5/K_4$, при заданных значениях K_5 и Cl_9 рассчитывают АТБ двойной соли и определяют потоки 9 и 6. Далее рассчитывают АТБ соды I. Исходя из величин потоков 2 и 6 на входе и выходе второго контура, вычисляют коэффициент циркуляции оборотного маточника соды II, характеризующий соотношение потоков 10 и 6.

Циркуляция должна обеспечивать соответствие состава маточника АТБ сульфата калия заданным параметрам K_4 и S_4 . Рассчитываем АТБ сульфата калия и соды II. Уточняем поток 6 и коэффициент циркуляции оборотного маточника L . Расчет второго контура, входящего в качестве составной части в первый, заканчивается при выполнении на j -й итерации условия

$$\left| \frac{L_j - L_{j-1}}{L_j} \right| < \xi_0 \quad (9)$$

где ξ_0 — допустимая относительная погрешность расчета (в настоящей работе принято $\xi_0 = 10^{-4}$).

Далее рассчитывают АТБ двойной соли на основе уточненного потока 6 и проверяют соответствие принятых количеств G_{KCl} и $G_{K_2CO_3}$ в маточнике АТБ двойной соли на выходе из первого контура:

$$\xi_1 = \left| \frac{G_{KCl}^i - G_{KCl}^{i-1}}{G_{KCl}^i} \right| < \xi_0 \quad (10)$$

$$\xi_2 = \left| \frac{G_{K_2CO_3}^i - G_{K_2CO_3}^{i-1}}{G_{K_2CO_3}^i} \right| < \xi_0 \quad (11)$$

где ξ_0 — допустимое относительное расхождение баланса; i — номер итерации при расчете первого контура.

Если условия (10) и (11) не удовлетворяются, расчет повторяют. После расчета первого контура определяют потоки АТБ хлорида калия и поташа.

Итерационные расчеты дают хорошую сходимость. Значения ξ_1 , $\xi_2 < 10^{-4}$ достигаются уже после шестой итерации, а ξ_1 , $\xi_2 < 10^{-5}$ — после восьмой итерации. При этом изменение исходных данных и

значений независимых переменных практически не влияют на сходимость.

Затраты машинного времени на выполнение одного варианта расчета в значительной мере зависят от величины ξ_0 . Для выбора допустимого значения ξ_0 определено влияние его на целевую функцию E . Результаты расчетов, проведенных на ЭВМ «Наири-2» при одних и тех же значениях независимых переменных для постоянного состава исходного раствора, приведены в табл. 1. Значения E даны в рублях на 100 молей сухих солей исходного раствора.

Таблица 1

ξ_0	E , руб/100 моль	Время счета, мин
$1 \cdot 10^{-3}$	522,770	0,1
$1 \cdot 10^{-4}$	522,865	0,5
$1 \cdot 10^{-5}$	522,870	6,0
$0,5 \cdot 10^{-7}$	522,871	43
$0,5 \cdot 10^{-8}$	522,871	60

Как видно из таблицы, относительное расхождение баланса $\xi_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ может быть принято в качестве допустимого; дальнейшее уточнение расчетов изменяет целевую функцию E менее чем на 0,001%, время расчета при этом существенно возрастает.

Для определения чувствительности целевой функции E и переменной части технологических затрат к изменению независимых параметров проведено несколько серий расчетов технологических режимов, в каждой из которых изменяли один параметр. В качестве базового принят режим: $\eta_2 = 0,8$, $K_4 = 50$, $S_4 = 1$, $K_5 = 58$, $Cl_9 = 3$, $\eta_8 = 1$, $\eta_{II} = \max$. Результаты расчетов приведены на рис. 2 и 3, где изменения параметров указаны в нормализованном виде:

$$y_j = \frac{x_j - x_{j_{\min}}}{x_{j_{\max}} - x_{j_{\min}}} \quad (12)$$

где x_j — текущее значение j -го параметра для интервалов варьирования, соответствующих возможным

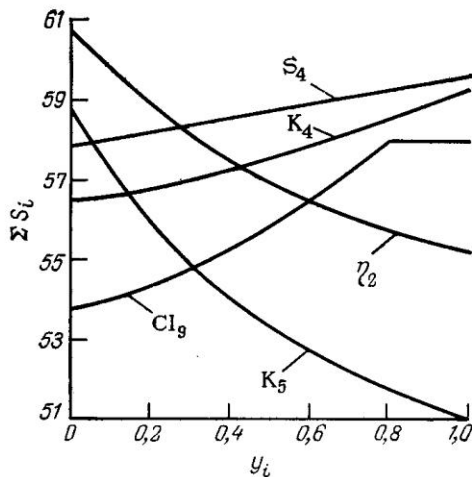


Рис. 2. Влияние независимых переменных на переменную часть технологических затрат.

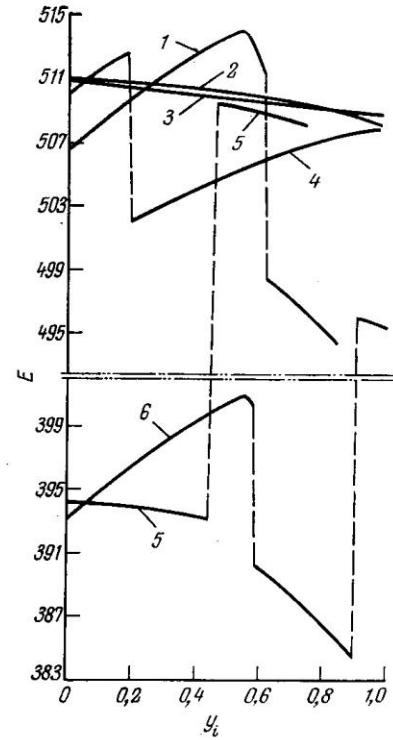


Рис. 3. Влияние независимых переменных на целевую функцию: 1 — $E = E(\eta_2)$; 2 — $E = E(K_4)$; 3 — $E = E(S_4)$; 4 — $E = E(K_5)$; 5 — $E = E(Cl_9)$; 6 — $E = E(\eta_2)$

колебаниям технологического режима: $0,8 \leq \eta_2 \leq 1,15$; $48,0 \leq K_4 \leq 52,0$; $0,7 \leq S_4 \leq 1,2$; $58,0 \leq K_5 \leq 63,5$; $0 \leq Cl_9 \leq 5,0$.

Как видно из рис. 2, наибольшее влияние на переменную часть затрат оказывают параметры K_5 и η_2 . С увеличением K_5 уменьшается количество циркулирующей двойной соли. При возрастании η_2 происходит перераспределение количеств воды, упариваемой в производствах соды I и II, так как выделяется больше соды I. Влияние остальных параметров на переменные затраты менее существенно.

Характер зависимости целевой функции от независимых переменных более сложный. На кривых 1, 4—6 (см. рис. 3) обнаруживаются разрывы, соответствующие переходу продуктов из одного сорта в другой. Разрыв при изменении K_5 происходит за счет перехода соды II из первого во второй сорт, причем в точке срыва уменьшение целевой функции составляет $\Delta E = 10,5$ руб. на 100 молей исходного раствора. Еще более ощутим переход в нестандартный поташ (кривая 5); в точке срыва $\Delta E = 117,7$ руб. на 100 молей исходного раствора.

Для получения поташа второго сорта необходимо обеспечить определенное соотношение компонентов $G_{KCl}/G_{K_2CO_3}$ в маточнике двойной соли. При любом составе исходного раствора необходимого соотношения можно добиться путем изменения Cl_9 (кривая 5). При увеличении содержания хлоридов в циркулирующей двойной соли больше хлоридов выводится с продуктами первого контура, в результате уменьшается G_{KCl} .

На кривой 1 имеется максимум в окрестности $\eta_2 = 1$. Дальнейшее увеличение η_2 приводит к выделению в осадок примеси глазерита $K_2Na(SO_4)_2$, что ухудшает качество соды I и вызывает уменьшение величины E .

Если содержание хлоридов Cl_9 в осадке двойной соли слишком мало для получения стандартного поташа, то на кривой I появляется еще один скачок при $\eta_2 > 1$, так как в результате обменной реакции выделение глазерита эквивалентно добавлению в исходный раствор поташа. Эта особенность процесса на практике не используется, так как более рационально повышать качество поташа путем увеличения Cl_9 .

Проведенные расчеты позволили составить представление о характере целевой функции E и наметить пути оптимизации процесса. В приведенных на рис. 3 сечениях обнаруживаются четыре локальных экстремума, соответствующих различным сочетаниям сортов выпускаемых продуктов — соды и поташа. Потери предприятия от выпуска нестандартного поташа весьма значительны, поэтому экстремумы, соответствующие выпуску такого продукта, необходимо сразу исключить из рассмотрения.

Таким образом, оптимальный технологический режим содового цеха характеризуется одной из следующих совокупностей сортов основных продуктов: сода I и II — первый сорт, поташ — второй сорт; сода I — первый сорт, сода II и поташ — второй сорт.

Поиск локальных экстремумов осуществляют методом наискорейшего спуска. Алгоритм разработан для поиска локального экстремума на модели содового цеха с учетом ограничений, накладываемых на процесс, и разрывов целевой функции. Результаты поиска для двух составов исходных растворов приводятся в табл. 2.

Как видно из таблицы, положение глобального экстремума изменяется в зависимости от состава исходного раствора. При относительно большом содержании сульфатов (первый раствор) оптимальный режим достигается при выпуске соды I и соды II первого сорта; при уменьшении количества сульфатов (второй раствор) глобальный экстремум соответствует выпуску соды II в виде продукта второго сорта благодаря снижению переменной части технологических затрат. В обоих случаях предусмотрен выпуск поташа второго сорта. Оптимальные значения K_4 и S_4 соответствуют их нижней границе в области определения; три остальных параметра варьируют. Содержание хлоридов в двойной соли должно обеспечить в достаточной мере вывод части KCl с продуктами первого контура и получение поташа второго сорта.

В настоящее время действующие предприятия выпускают соду II в виде продукта второго сорта. Загрязнение соды примесями калийных солей в основном обусловлено удерживанием осадком части маточного раствора, не удаляемого полностью при центрифугировании. Для приведенных в табл. 2 составов исходных растворов индекс $K_5 = 59,1$ определяет границу перехода соды II из первого сорта во второй, рассчитанную с учетом степени удерживания маточника. В дальнейшем эта величина должна быть уточнена ввиду дополнительного загрязнения соды, обусловленного адсорбцией ионов кристаллами Na_2CO_3 , что приведет к некоторому снижению граничного значения K_5 . Результаты поиска локальных экстремумов позволяют предложить алгоритмы глобального поиска оптимального технологического режима.

Поиск разделяют на два этапа. Вначале осуществляют выход в область значений управляющих параметров, обеспечивающих выпуск продукции с определенным набором сортов по критерию — минимуму рассогласования Φ между требованиями ГОСТ и качеством получаемых продуктов, зависящим от вектора управляющих воздействий

$$\Phi = \Phi(X) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{p_i} [(B_{ij}^- - B_{ij})^2 + (B_{ij} - B_{ij}^+)^2] \quad (13)$$

где B_{ij} — значения показателей качества продуктов, нормируемых ГОСТ; B_{ij}^- , B_{ij}^+ — требования ГОСТ для заданной совокупности сортов [(—) — ограничения снизу; (+) — ограничения сверху]; i — номер продукта ($i = 1, 2, \dots, m$); j — номер показателя качества i -го продукта ($j = 1, 2, \dots, p_i$).

После выхода в области с различными сочетаниями сортов переходят ко второму этапу — локальному поиску экстремума в каждой из областей по критерию — максимуму целевой функции управления E .

Поиск экстремума для заданных областей сортов можно также осуществлять в один этап путем введения штрафных функций, резко возрастающих при выходе за пределы области:

$$V_1 = \sum_{i=1}^m \left(\alpha_i \sum_{j=1}^{p_i} \psi_{ij}^2 \right) \quad (14)$$

$$V_2 = \sum_{i=1}^m \left(\beta_i \prod_{j=1}^{p_i} \phi_{ij}^2 \right) \quad (15)$$

Таблица 2

Состав исходного раствора	Значения управляющих параметров при локальных экстремумах					Целевая функция E	Сорт			Характер экстремума
	K_4	η_2	K_4	S_4	Cl_9		соды I	соды II	поташа	
Первый раствор										
$K = 13,35, S = 3,95,$ $Cl = 0,51, H_2O = 3100$	59,1	1,0	48,0	0,7	2,28	516,74	1	1	2	Глобальный
	63,5	1,0	48,0	0,7	1,99	514,13	1	2	2	Локальный
Второй раствор										
$K = 13,35, S = 2,0,$ $Cl = 0,51, H_2O = 3100$	59,1	0,86	48,0	0,7	3,9	525,38	1	1	2	Локальный
	63,5	1,0	48,0	0,7	5,0	527,66	1	2	2	Глобальный

где V_1 и V_2 — штрафные функции за нарушение минимальных и максимальных требований ГОСТ; α_i — и β_i — весовые коэффициенты; ψ_{ij} и φ_{ij} — признаки принадлежности продуктов заданному сорту, которые формируются по аналогии с работой [9]:

$$\psi_{ij} = \begin{cases} a_{ij}^- - a_{ij}, & \text{если } (a_{ij}^- - a_{ij}) \geq 0 \\ 0, & \text{если } (a_{ij}^- - a_{ij}) < 0 \end{cases}$$

$$\varphi_{ij} = \begin{cases} a_{ij} - a_{ij}^+, & \text{если } (a_{ij} - a_{ij}^+) \geq 0 \\ 0, & \text{если } (a_{ij} - a_{ij}^+) < 0 \end{cases}$$

Для основного компонента $a_{ij} = V_{ij}$, для примесей $a_{ij} = 1/V_{ij}$. В каждой области критерием оптимизации будет достижение максимума функции:

$$E_1 = E - (V_1 + V_2) \quad (16)$$

Глобальный экстремум определяем путем сопоставления максимальных значений целевой функции E (или E_1) в разных областях.

Предложенный алгоритм глобального поиска может быть использован для любых технологических схем содовых цехов глиноземных комбинатов (в том числе и при выпуске поташа первого сорта), а так-

же оптимизации других процессов в случае выпуска нескольких продуктов, сорта которых определяются технологическим режимом.

Литература

1. Романец А. С. и др. Сборник «Международный симпозиум социалистических стран по содовой промышленности», Изд. НИОХИМ, Харьков, 1971.
2. Варламов М. Л. и др. «Цветные металлы», 1969, № 11, с. 32.
3. Кричевская Е. Л. и др. «Цветные металлы», 1974, № 2, с. 46.
4. Гогунский В. Д. Тезисы восьмой Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ, Одесса, 1972, с. 193.
5. Манакин Г. А. и др. «Физика и Химия». Научно-технический сборник. Изд. Одесского политехнического института, Одесса, 1970, с. 48.
6. Гинзбург Д. М. ЖПХ, 1965, т. 38, с. 55.
7. Романец А. С., Косьмин Ю. М., Разиньков В. Я. В кн.: Средства и схемы автоматизации технологических процессов содового производства. Изд. Института технической информации, Киев, 1966, с. 49.
8. Островский Г. М., Волин Ю. М. Моделирование сложных химико-технологических схем, М., «Химия», 1975, с. 311.
9. Беляева А. Р., Островский Г. М., Бережинский Т. А. Автоматика и вычислительная техника, 1974, вып. 4, с. 56.

УДК 66.074.35

Адсорбционный метод разделения воздуха

Ю. И. ШУМЯЦКИЙ, И. Д. КРЫЛОВ, Н. С. ТОРОЧЕШНИКОВ,
В. И. ЕРМАКОВ, И. Н. КАМЕНЧУК

Основные результаты экспериментальных исследований осушки воздуха методом короткоциклового безнагревной адсорбции приведены ранее [1—3]. Установлено, что этот метод может быть использован и для разделения воздуха при комнатной температуре [4]. В настоящей статье приведены результаты определения конкретных показателей этого интересного для практики процесса.

Опыты проводили на установке, схема которой принципиально не отличалась от схемы, описанной в работе [1]. Концентрацию кислорода в обогащенном потоке определяли химическим способом и с помощью газоанализатора МГК-6М, концентрацию влаги контролировали кулонометрическим влагоанализатором «Байкал».

Адсорберы установки были заполнены цеолитом СаА [5] с диаметром гранул ~ 4 мм. Перед загрузкой в адсорберы цеолит подвергали термической регенерации при 350°C и продувке слоя сухим воздухом.

Опыты показали, что наличие паров воды в поступающем воздухе почти не влияет на содержание кислорода в продукте и производительность установки. Поэтому влажность исходного газа не нормировали.

Установка работала в четырехстадийном цикле: адсорбция при давлении до 6 кгс/см^2 (получение обогащенного кислородом воздуха) — сброс давления — регенерация адсорбента частью обогащенного воздуха — подъем давления. Давление, расходы потоков, концентрации компонентов постоянно изменяли с частотой, равной продолжительности цикла. Таким образом, режим работы установки разделения не был стационарным. Однако параметры и показатели работы были весьма устойчивы, если рассматривать их средние за стадию значения. Например, средняя концентрация кислорода в продукте в течение 12 ч работы установки оставалась постоянной с точностью $\pm 1-2\%$.

В процессе эксперимента исследовали влияние длительности переходных стадий подъема и сброса давления в адсорбере на эффективность процесса. Некоторые данные, полученные при конечном давлении адсорбции $P_a = 4 \text{ кгс/см}^2$, конечном давлении десорбции $P_d = 1 \text{ кгс/см}^2$, расходе газа на регенерацию 450 л/ч^* и выходе продукта 50 л/ч , приведены в табл. 1. Продолжительность переходных стадий регулировали путем размещения в соответствующих трубопроводах шайб с различными диаметрами отверстий. Принимали, что продолжительность переходных стадий соответствует условной величине — относительному давлению в адсорбере $P' = \frac{P - P_d}{P_a - P_d}$ (P — текущее давление). На стадии подъема давления $P' = 0,75$, при сбросе давления — $0,25$.

Из таблицы видно, что воздействие на процесс оказывает только переход от регенерации адсорбента к адсорбции. Исходя из этого, можно предположить, что отрицательное влияние быстрого подъема давления объясняется «забросом» газа, богатого азотом, и адсорбента из нижних в верхние (продуцирующие) слои адсорбера. Поэтому основным параметром переходного процесса является скорость газа при подъеме давления V' , которую, однако, трудно определить экспериментально. Ее рассчитывали, используя приближенные уравнения, полученные в предположении,

* Здесь и далее объем газа приведен к нормальным условиям.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ СХЕМЫ РЕКТИФИКАЦИИ МЕТАНОЛА-СЫРЦА, ПОЛУЧАЕМОГО НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ. Шепелев Е. П., Хайтун А. Д., Кочергин Н. А., Жулева Л. С., Лунина А. И. Хим. пром., 1976 г., № 1, 8-10.

Проведено технико-экономическое сравнение девяти вариантов схем ректификации метанола-сырца получаемого на медьсодержащем катализаторе под низким давлением и без давления, а также с использованием бросового низкпотенциального тела, с водяным и воздушным охлаждением. Показан значительный эффект от упрощения технологии и использования бросового низкпотенциального тела и незначительное влияние на экономические показатели способа охлаждения. Таблиц — 2, иллюстраций — 3.

УДК 661.7:547.841
66.095.3:[661.715.334:661.727.1-911.3]

СИНТЕЗ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА НА ОСНОВЕ ИЗОБУТИЛЕНА И ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ГАЗООБРАЗНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА. Огородников С. К., Идлнс Г. С. Хим. пром., 1976 г., № 1, 11-14.

На основании анализа кинетических данных показано что повышение селективности рассматриваемого процесса и снижение выхода высококипящих побочных продуктов может быть достигнуто путем уменьшения температуры синтеза и увеличением соотношения формальдегид : изобутилен. Наиболее полно эти рекомендации реализуются при использовании технологической схемы предусматривающей возврат отработанной формальдегидной шихты в реактор при насыщении ее до первоначальной концентрации высококонцентрированным (85-90%) газообразным формальдегидом, получаемым методом парциальной конденсации паров формалина. Применение схемы позволяет полностью ликвидировать химически загрязненные водные стоки и упростить технологию процесса. Схема проверена в опытно-промышленном масштабе. Селективность процесса возросла на 10-12%. Таблиц — 1, иллюстраций — 2, лит. ссылок — 13.

УДК 661.718.5

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИС(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)ВИНИЛСИЛАНА ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА И ТРИМЕТИЛАЦЕТОКСИСИЛАНА. Иванов В. И., Кузнецова А. Г., Грязнов Б. В., Замбровская Г. В., Моастырски й В. Н. Хим. пром., 1976 г., № 1, 14-16.

Исследовалось изменение состава продуктов реакции в ходе гетерофункциональной конденсации винилтриэтоксисилана и триметилацетоксисилана с изменением количества катализатора — серной кислоты и температуры. Найден зависимости скоростей гетерофункциональной конденсации и побочной реакции каталитической перегруппировки от условий процесса. Показано что трис(триметилсилокс)винилсилан можно получать с выходом 80-90%. Иллюстраций — 5, лит. ссылок — 4.

УДК 541.123.4:[547.265/.268.11+547.261+546.212].002.612.3

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ ЖИРНЫЕ СПИРТЫ — ВОДА — МЕТАНОЛ. Лебединская Н. А., Филиппов И. А., Милосердов П. Н., Заяц В. И., Серафимов Л. А. Хим. пром., 1976 г., № 1, 16-18.

Приводятся результаты по растворимости и фазовому равновесию жидкость — жидкость в системах метанол — вода — нормальные высшие жирные спирты с числом атомов углерода от 5 до 8 при 20°C. Полученные результаты по составам сосуществующих фаз обработаны по методу Отмера и Тобиаса. Определены критические точки растворимости для всех систем и приведен их состав. Таблиц — 2, иллюстраций — 4, лит. ссылок — 4.

УДК [66.094.403:66.085.3]:[661.7:547.532]

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИАЦИОННОГО ХЛОРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА В РАСТВОРИТЕЛЕ. Косоротов В. И., Стуль Б. Я., Коваль В. В., Колесниченко А. Ф., Джагацпаян Р. В., Резниченко И. З. Хим. пром., 1976 г., № 1, 18-21.

Исследовалось радиационное хлорирование бензола в хлористом метиле и 1,1,2,2-тетрахлорэтано. Показано, что мощность дозы излучения в широком интервале ее изменения (3-50 рад/с) не влияет на выход γ -изомера ГХЦ. Скорость реакции пропорциональная мощности дозы в степени 0,4. Показана возможность получения ГХЦ с выходом γ -изомера не менее 18%. Проведено сравнение радиационного процесса с фотохимическим. Иллюстраций — 3, лит. ссылок — 8.

УДК 628.54:532.71
ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ХЛОРБЕНЗОЛА МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА. Корнева Л. В., Авдонин Ю. А., Олевский В. М. Хим. пром., 1976 г., № 1, 21-23.

Приводятся результаты экспериментального изучения очистки вод от хлорбензола и некоторых других органических соединений методом обратного осмоса на различных полимерных мембранах. Установлено, что лучшими являются мембраны, полученные в Д/Ф ГИАП. Они отличаются от ацетатцеллюлозных и других исследованных пленок повышенной кислотной и щелочестойкостью. Пропускная способность их составляет 1-20 л/(м².ч) при давлениях от 50 до 100 ат. Селективность по ароматическим соединениям за одну ступень фильтрации достигает 95-100%. Таблиц — 2, иллюстрация — 2, лит. ссылок — 6.

УДК 541.427.6.001.24
КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ГОРЮЩЕГО НА НИЖНИЕ ПРЕДЕЛЫ ВЗРЫВАЕМОСТИ ПАРО-ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ. Осипов С. Н. Хим. пром., 1976 г., № 1, 23-26.

Показано существование весьма сильной корреляционной связи между нижним пределом взрываемости паро-газо-воздушной смеси и составом углеводородных соединений. Для всех гомологических рядов установлена корреляционная связь с корреляционным отношением $\eta=0,98$ при среднеквадратичном отклонении $\sigma=0,035$. Для большинства известных производных углеводородов установлена корреляционная связь с корреляционным отношением $\eta=0,83$. Определяющими параметрами являются число атомов углерода и водорода в молекуле, наличие высших связей между атомами углерода, число радикалов в соединении. Иллюстраций — 3, лит. ссылок — 12.

УДК 547.583:536.468
ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ. Новикова Л. В., Пискунов Б. Г., Гликин М. А. Хим. пром., 1976 г., № 1, 26-28.

Определены температуры самовоспламенения аэрогелей и аэрозольных порошкообразных органических кислот ряда бензола. Показано, что температуры самовоспламенения пропорциональны энергии разрыва наименее прочной связи в молекуле. Даны аналитические уравнения, позволяющие рассчитывать температуры самовоспламенения исходя из энергии разрыва связей. Таблиц — 3, лит. ссылок — 13.

УДК 661.632.2
ПРОИЗВОДСТВО ДВОЙНОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО СУПЕРФОСФАТА С ДОБАВКАМИ БОРА И МОЛИБДЕНА. Трубицина Г. Я., Шрамбан Б. И., Павлова Е. М., Голубева В. И., Шестаков В. И., Калманович И. К. Хим. пром., 1976 г., № 1, 29-30.

Изложены результаты исследований по разработке технологии получения двойного суперфосфата с добавками бора и молибдена. На основании полученных результатов выданы рекомендации для внедрения процесса получения продукта в промышленность. Таблиц — 1, лит. ссылок — 2.

УДК 661.634.2

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ. Орехов И. И., Свердлов В. П., Слободкина Г. Л., Копылева Т. Б. Хим. пром., 1976 г., № 1, 30-31.

Приведены результаты лабораторного исследования по выявлению оптимальных условий проведения процесса получения концентрированных фосфорнокислых растворов, основанного на разложении фосфатного сырья серной кислотой в присутствии раствора разбавления, частично нейтрализованного аммиаком. Таблиц — 1, лит. ссылок — 6.

УДК 661.241:66.011

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ И УПРАВЛЕНИЕ ИМИ НА ПРИМЕРЕ РЕАКТОРНОГО БЛОКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА. Кафаров В. В., Плутто В. П., Золотарев В. В., Шалгович А. Хим. пром., 1976 г., № 1, 31-33.

Показано, что уже на стадии проектирования контактного узла необходимо предусматривать возможность осуществления оптимальных режимов, которые должны определяться с помощью системы оптимального управления. На основании регрессионных уравнений, полученных по детерминированной модели, разработан алгоритм оптимального управления реакторным блоком, позволяющий повысить общую степень контактирования на 1% при отсутствии ограничений на оптимальное управление. Таблиц — 1, лит. ссылок — 8.

УДК 661.525

ПЛАНИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В ЦЕХЕ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ. Вольберг А. А., Широков С. Г., Адлер Ю. П., Князев А. А., Гавриленко В. С., Дергачев Б. А., Азбель И. Я., Лаврова М. П. Хим. пром., 1976 г., № 1, 33-34.

В цехе аммиачной селитры Новомосковского химического комбината проведено эволюционное планирование промышленного эксперимента на грануляционной башне с центробежными грануляторами конструкции Асева. В качестве матрицы планирования использовали стандартный план 2² с одной центральной точкой. Экспериментальные данные были обработаны на ЭВМ и получены уравнения для частных и обобщенного критериев оптимизации. Таблиц — 1, иллюстраций — 1, лит. ссылок — 11.

УДК (661.321+661.311):661.862.222

ПОИСК ОПТИМАЛЬНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ И ПОТАША ИЗ НЕФЕЛИНОВ. Кричевская Е. Л., Гогунский В. Д., Варламов М. Л., Романец А. С., Трунов М. П. Хим. пром., 1976, № 1, 35-39.

На основе математической модели стадии процесса рассчитано число степеней свободы системы и произведен выбор независимых параметров технологического режима содового цеха глиноземных комбинатов. Исследована чувствительность целевой функции управления к изменению независимых параметров. Показано, что целевая функция является многоэкстремальной и имеет разрывы, обусловленные изменением сорта выпускаемой продукции. Разработана методика поиска глобального экстремума. Таблиц — 2, иллюстраций — 3, лит. ссылок — 9.

УДК 66.074.35

АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА. Шумяцкий Ю. И., Крылов И. Д., Торочешников Н. С., Ермаков В. И., Каменчук И. Н. Хим. пром., 1976 г., № 1, 39-41.

Представлены результаты экспериментального исследования разделения воздуха при комнатной температуре адсорбционным методом, основанным на регенерации адсорбента (цеолита) путем продувки частью обогащенного потока. Результаты опытов обобщены в виде уравнения регрессии, связывающего концентрацию кислорода в продукте со значениями основных параметров: продолжительностью стадий, скоростью потоков, временем пребывания, давлением. Приведены данные экономического анализа. Таблиц — 2, лит. ссылок — 5.