

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Получение уротропина на основе отходов производства аммиака

Студент

И.В.Гришанова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н.Шевченко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

С.В.Афанасьев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Н.В.Ященко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите
Заведующий кафедрой
«Рациональное
природопользование
и ресурсосбережение»

к.п.н., доцент, М.В.Кравцова
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« » 20 г.

Тольятти 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

_____ М.В. Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)

«26» января 2017г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студент: Гришанова Ирина Владимировна

1. Тема: Получение уротропина на основе отходов производства аммиака.
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 14.06.2017г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе:
 - 3.1 Регламент цеха №13 ПАО «ТольяттиАзот».
4. Содержание бакалаврской работы:
 - 4.1 Обоснование актуальности цели и задачи.
 - 4.2 Теоретический анализ технологии получения уротропина.
 - 4.3 Разработка технологии получения уротропина из аммиачной воды.
 - 4.4 Экспериментальная часть. Выводы.
5. Консультанты по разделу: С.В. Афанасьев.
6. Дата выдачи задания «26» 01 2017г.

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

Ю.Н. Шевченко

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

И.В. Гришанова

(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

_____ М.В. Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)

«26» января 2017г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

бакалаврской работы

Студента: Гришановой Ирины Владимировны

по теме: Получение уротропина на основе отходов производства аммиака

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	25.02.2017	28.02.2017	Выполнено	
Теоретический анализ технологии получения уротропина	15.03.2017	20.03.2017	Выполнено	
Разработка технологии получения уротропина. Подбор аппаратной схемы	24.04.2017	01.05.2017	Выполнено	
Экспериментальная часть	15.05.2017	20.05.2017	Выполнено	
Заключение	20.05.2017	22.05.2017	Выполнено	

Руководитель бакалаврской работы

Ю.Н. Шевченко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

И.В. Гришанова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнила: Гришанова И.В.

Тема работы: Получение уротропина на основе отходов производства аммиака.

Научный руководитель: Шевченко Ю.Н.

Цель бакалаврской работы - разработать технологию получения уротропина с целью переработки отхода аммиачного производства.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируется цель и задачи исследования.

В первой части проводится теоретический анализ технологии получения уротропина. Так же приводится характеристика сырья и готовой продукции.

Во второй части рассматривается предлагаемая технология получения уротропина из аммиачной воды, проводится расчет экономической выгоды данного процесса. Производится подбор аппаратной схемы.

В третьей части проводится экспериментальная часть.

Заключение содержит основные выводы о проделанной работе.

Работа в своём составе имеет: введение, 3 раздела, заключение, список литературы из 60 источников. Общий объем работы составил 70 страниц машинописного текста, в том числе таблиц – 7, рисунков – 11.

ABSTRACT

The title of the work is «Reception of Urotropine Based on Ammonia Production Waste».

The aim of this work is to develop urotropine formation technology out of ammonia recycling process.

The first part is a theoretical analysis of the urotropine obtaining method. In this work one also can find the characteristics of raw materials and finished products.

In the second part, the proposed technology for urotropine obtaining from ammonia water is considered, and the economic benefits of this process are calculated.

In the third part, the experimental part is provided.

In the last part, a conclusion is done connected with resources saving by one more product came from ammonia water at OJSC “TogliattiAzot”. Also, based on the existing scheme analysis and its comparison with the proposed one, epy author comes to the conclusion that the replacement of ammonia in the process scheme with ammonia water will lead to a reduction in urotropine cost, which is a long-term solution for OJSC “TogliattiAzot”.

Work in its composition has: introduction, 3 sections, conclusion, list of literature from 60 sources. The total amount of work was 70 pages of typewritten text, including tables - 7, figures - 11.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УРОТРОПИНА	9
1.1 Производство уротропина в России	9
1.2 Технология получения уротропина	10
1.3 Физические и химические свойства уротропина	13
1.3.1 Взаимодействие с окислителями	14
1.3.2 Именные реакции	18
1.4 Качественные реакции на уротропин	20
1.5 Методики анализа примесей	21
1.6 Физико-химические свойства исходных веществ в производстве уротропина	21
1.6.1 Физико-химические свойства формальдегида	21
1.6.2 Физико-химические свойства аммиака	25
2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УРОТРОПИНА ИЗ АММИЧНОЙ ВОДЫ	31
2.1 Физико-химический состав и свойства аммиачной воды	31
2.2 Сравнение существующей и предлагаемой технологии производства уротропина	33
2.2.1 Себестоимость уротропина по традиционной технологии	33
2.2.2 Себестоимость уротропина на основе аммиачной воды	36
2.3 Подбор аппаратной схемы	37
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	58
3.1 Методика эксперимента	58
3.2 Качественная реакция по уротропину	61
3.3 Результаты эксперимента	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	63
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	64
ПРИЛОЖЕНИЕ	70

ВВЕДЕНИЕ

На территории Самарской области расположено предприятие ПАО «ТольяттиАзот», в технологической схеме которого в качестве побочного продукта образуется большое количество аммиачной воды. Избыток аммиачной воды используется в основном в качестве дешевого удобрения, что не совсем оправдано в условиях политики ресурсосбережения.

В качестве альтернативы предлагается использовать аммиачную воду в качестве исходного вещества для производства уротропина, который также может выступить на предприятии в качестве промежуточного продукта в технологии производства древесно-стружечных плит.

Технический уротропин используется в производстве синтетического каучука, пластмасс, лаковых пленок и взрывчатых веществ. Помимо этого уротропин широко используется в медицине, аналитической химии и в качестве ингибитора коррозии.

Первой установкой по производству уротропина более 30 лет. На ней использовалась газожидкостная технология с применением в качестве сырья метанола и аммиака, сейчас метанол заменяют более современным концентрированным формалином.

На сегодняшний день лидирующее место в производстве уротропина в России занимает ОАО «Метафракс» (Пермский завод).

Потребность российского рынка в уротропине составляет порядка 5 тыс. тонн в год. В Ачинске построили испанское производство взрывчатых веществ, которое ежемесячно потребляет порядка 500-600 тыс. тонн уротропина. Производство запустилось в 2012 году, и потребность российского рынка в уротропине выросла до 10-11 тыс. тонн в год. Россия уже зашла с новым уротропином на рынки Европы, Южной Африки, Северной Америки. Первые продажи показали, что качество продукта зарубежные потребители оценивают высоко. С целью сделать более

эффективной систему продаж уротропина Россия открыла два новых логистических центра. Один — на площадке предприятия в Орехово-Зуево (в 90 км от Москвы), другой — в Польше.

В данной работе будет рассмотрена возможность внедрения ресурсосберегающей технологии на данное предприятие, при которой аммиачная вода будет являться сырьем для производства уротропина.

Цель работы является разработка технологии получения уротропина с целью переработки отхода аммиачного производства.

Для успешной реализации цели сформулированы следующие задачи:

1. Изучить специализированную литературу по теме исследования.
2. Проанализировать существующую технологическую схему производства уротропина; выявить ее достоинства и недостатки.
3. Рассмотреть возможности производства уротропина из 25%-ной аммиачной воды и сравнить предлагаемую технологию с традиционной, рассчитать себестоимость продукции по предлагаемой технологии и подобрать соответствующее оборудование.
4. Провести лабораторные исследования по данному процессу.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УРОТРОПИНА

1.1 Производство уротропина в России

Крупнейшим производителем уротропина на настоящий момент в России является ОАО «Метафракс».

12 октября на промплощадке ОАО «Метафракс» состоялось открытие нового производства уротропина. Осуществление проекта, охватывая пуско-наладочные работы, заняла более трех лет. Контракт на поставку технологии и оборудования был подписан в конце 2007 года. Стоимость проекта составила 765 млн. рублей.

Поставщиком технологий выступила германская компания Meisner, инжиниринг осуществляла австрийская фирма Porner.

По словам начальника цеха пентаэритрита с уротропином ОАО «Метафракс» Эдуарда Постановова, уротропин получается газожидкофазным методом с использованием 55-процентного концентрированного формалина и газообразного аммиака. Производство высокоэкологично, стоки и отходящие газы утилизируются.

Товарный продукт имеет вид мелкокристаллического порошка белого цвета. Новая установка будет производить уротропин с меньшим содержанием влаги и большим процентом основного вещества. Объем нового производства уротропина на ОАО «Метафраксе» составит 20 тыс. тонн в год. В перспективе после реконструкции совокупная мощность двух установок должна увеличиться до 35 тыс. тонн. Таким образом, ОАО «Метафракс» станет крупнейшим производителем уротропина в Европе.

Больше 70 % продукции намечается продавать на экспорт, в Европу, США, Китай, Бразилию, Аргентину и иные государства.

В 2010 году поставки компании ОАО «Метафракс» на внутренний рынок составили 4,5 тыс. тонн. Объем экспорта уротропина составил 11,6 тыс. тонн, из них более 40% - в страны Европы, 16% - в Китай. География

поставок обширна: всего ОАО «Метафракс» поставляет уротропин в 30 стран мира.

Крупнейшим потребителем уротропина является промышленность фенольных смол (в первую очередь новолачных) - на нее, по оценкам экспертов, приходится порядка 70 % общего потребления. Другими основными потребителями являются производство взрывчатых веществ, резины. Уротропин является компонентом в производстве пластмасс, синтетического каучука, клеев и лаков. Также уротропин применяется в медицине, как антисептик и в пиротехнике. Фенольные смолы используются в производстве огнеупорных материалов (например, в металлургии), абразивных материалов (например, шлифовальных кругов), фрикционные материалы (например, для производства автомобильных тормозных колодок) [16].

1.2 Технология получения уротропина

Впервые гексаметиленetetрамин (уротропин) был получен Бутлеровым в 1860 г. при действии аммиака на полиоксиметилен.

Гексаметилентетрамин имеет эмпирическую формулу $C_6H_{12}N_4$; молекулярный вес его 140,14 г/моль; структурная формула представлена на рисунке 1.

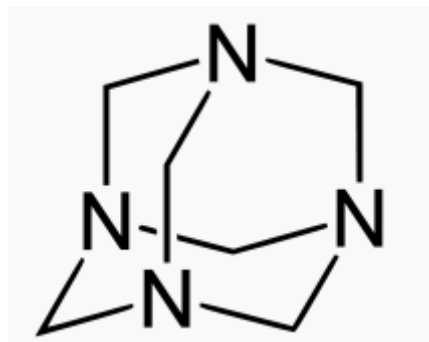


Рисунок 1 - Структурная формула уротропина

Уротропин кристаллизуется из спирта в виде бесцветных блестящих ромбоэдров, в вакууме возгоняется практически без разложения, в воде растворяется с выделением тепла и с образованием гексагидрата. В теплой

воде уротропин наименее растворим, чем в холодной, а в этиловом спирте, напротив, уротропин наиболее растворим в горячем, чем в холодном.

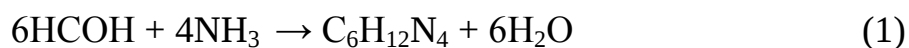
Уротропин обладает весьма высокой реакционной способностью и образует множество солей, например, $C_6H_{12}N_4HCl$, динитрат $C_6H_{12}N_4 2HNO_3$, перхлорат $C_6H_{12}N_4HClO_3$ и др.; с фенолами дает продукты присоединения. Будучи подожжен, он горит спокойным не коптящим пламенем; огнеопасен, но не взрывоопасен [27].

В медицине уротропин применяют при лечении бактериальных заболеваний, мочевых путей, при лечении гриппа и других болезней. Он находит применение при консервировании некоторых продуктов питания; так, при консервировании икры его применяют в смеси с лимонной кислотой и бензойнокислым натрием.

Вместе с окисью цинка уротропин является ускорителем вулканизации каучука; в больших количествах он идет на приготовление искусственных смол и на другие цели.

Сырыми материалами для получения уротропина служат формалин, нашатырный спирт, этиловый спирт и активированный уголь.

Реакция образования уротропина состоит в соединении шести молекул формальдегида с четырьмя молекулами аммиака с выделением шести молекул воды (реакция 1).



1.2.1 Технологический процесс

Схема технологического процесса производства уротропина показана на рисунке 2.

Формалин, подлежащий переработке, закачивают в сборник 2, откуда он самотеком поступает в реактор 3; сюда же через барботер, расположенный в нижней части реактора, из напорного бака 1 в эквимолекулярном количестве подают 25% - ный раствор аммиака.

Реактор 3 представляет собой железный закрытый цилиндр, снабженный мешалкой, с обратным конденсатором 3а.

Так как процесс образования уротропина — процесс экзотермический, то для поддержания требуемой температуры смесь в реакторе подвергают охлаждению, для чего в него помещают змеевик, по которому пропускают охлаждающую воду.

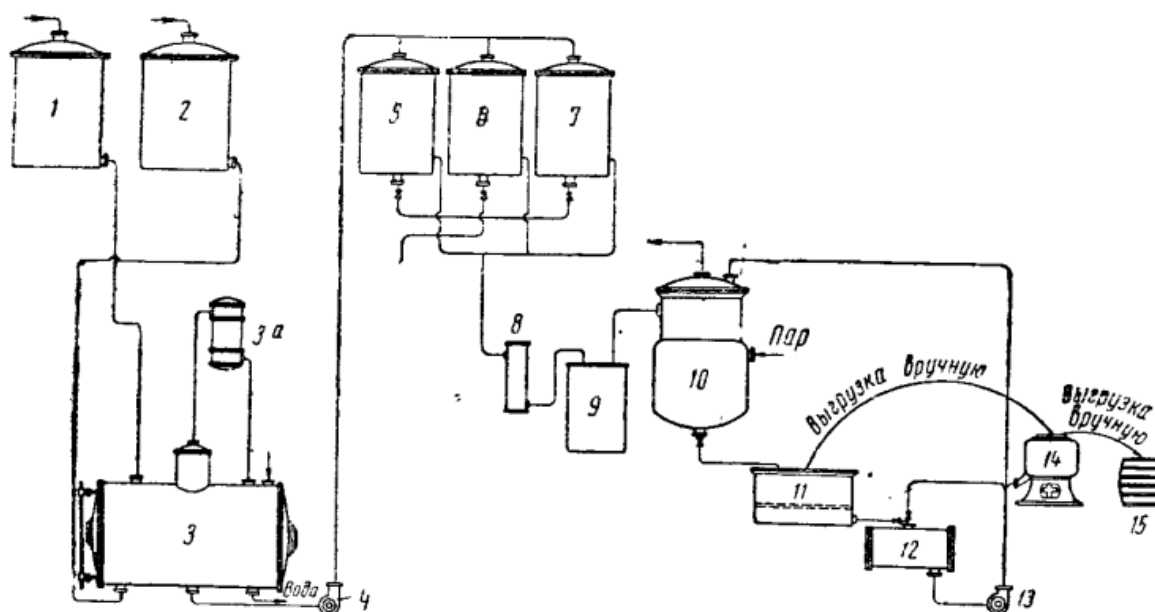


Рисунок 2 – Схема технологического процесса производства уротропина

1 – напорный бак, 2 – напорный бак для формалина, 3- реактор, 4 – насос, 5,6,7 – отстойник, 8 и 9 – фильтры, 10 – выпарной аппарат, 11 – нутч-фильтр, 12 – приемник, 13 – насос, 14 – центрифуга, 15 – бочка для формалина

После окончания реакции жидкость перекачивают насосом 4 в отстойники 5, 6 и 7. Отстоявшийся раствор уротропина поступает через пемзовые фильтры 8 и 9 в выпарной аппарат 10 с паровой рубашкой.

После упаривания раствор самотеком поступает в нутч-фильтр 11, из которого кристаллы уротропина вручную переносят в центрифугу 14. Отфугованный уротропин выгружают в бочки 15.

Маточный раствор из нутч-фильтра 11 поступает в приемник 12, а из него, насосом 13 раствор снова направляют на упаривание в выпарной куб 10.

В результате такой переработки получается технический уротропин. Для получения медицинского препарата технический уротропин растворяют в спирте и из него выкристаллизовывают. Полученные кристаллы высушивают и сортируют по величине кристаллов при помощи сит.

На одну тонну готового продукта расходуется 7,6 т формалина 40% и 2,48 т аммиака 35%.

1.3 Физические и химические свойства уротропина

Уротропин (гексаметиленetetрамин, тетраазаадамantan, гексамин, каркасный метилендиамин) представляет собой бесцветные ромбоэдрические кристаллы, немного сладковатый на вкус, стоек при хранении на воздухе при комнатной температуре.

При температуре 280°C уротропин обугливается, при нагревании свыше 100°C небольшое количество его возгоняется с частичным разложением, при температура выше 230–270°C в вакууме – возгоняется без разложения.

Хорошо растворим в воде, но с повышением температуры растворимость падает; из воды кристаллизуется гидрат $C_6H_{12}N_4 \cdot H_2O$ устойчивый ниже 14°C.

Уротропин растворим в хлороформе $CHCl_3$, метаноле CH_3OH , этаноле C_2H_5OH . Плохо растворим в четырёххлористом углероде CCl_4 , бензоле C_6H_6 , диэтиловом эфире $(C_2H_5)_2O$ (табл. 1).

Таблица 1 – Растворимость уротропина

Температура, °C	12	12	20
Растворитель	вода	этанол	диэтиловый эфир
Растворимость, г/100 мл	81,3	3,2	0,0

Впервые уротропин был получен А.М. Бутлеровым в 1859 г., его эмпирическая формула $C_6H_{12}N_4$. Строение уротропина представлено двумя химическими формулами, предложенными Дуденом (рис. 3, а) и Шарфом (рис. 3, б). Четыре циклогексановых кольца, образованные связями метиленовой группы с азотом, расположены в пространстве в виде «кресла».

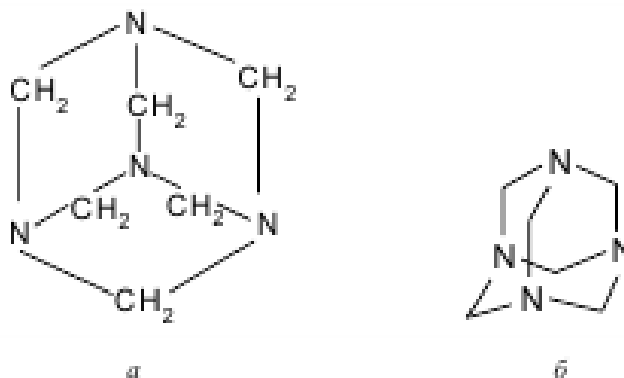


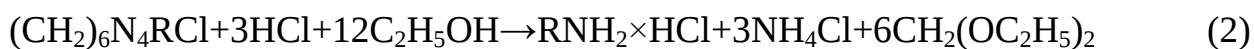
Рисунок 3 – Химические формулы уротропина

Технический уротропин - малотоксичное вещество 3 класса опасности. При попадании на кожу оказывает резко раздражающее действие, иногда вызывает экзему с сильным зудом, быстро проходящие после прекращения работы с ним.

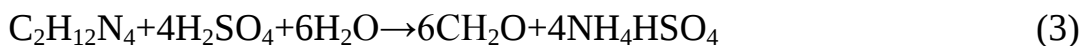
Предельно допустимая концентрация пыли уротропина в воздухе рабочей зоны производственных помещений 9 мг/м^3 [7].

1.3.1 Взаимодействие с окислителями

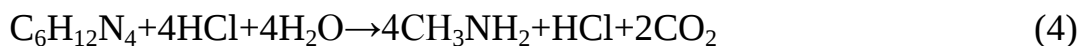
Гексаметиленetetрамин – однокислотное основание, с кислотами даёт малоустойчивые соли, далее под действием кислот разлагается на аммиак NH_3 и формальдегид CH_2O , к щелочам устойчив. С галогенами, некоторыми солями и активными галогенидами гексаметиленetetрамин образует комплексы. Например: $(CH_2)_6N_4 \cdot 2HgCl_2$; $[(CH_2)_6N_4 \times CH_2C_6H_5]^+ Cl^-$. Последние используются в синтезах первичных аминов 1 (реакция 2) [18].



Соляная и концентрированная серная кислота полностью разлагают уротропин (реакция 3) [23].



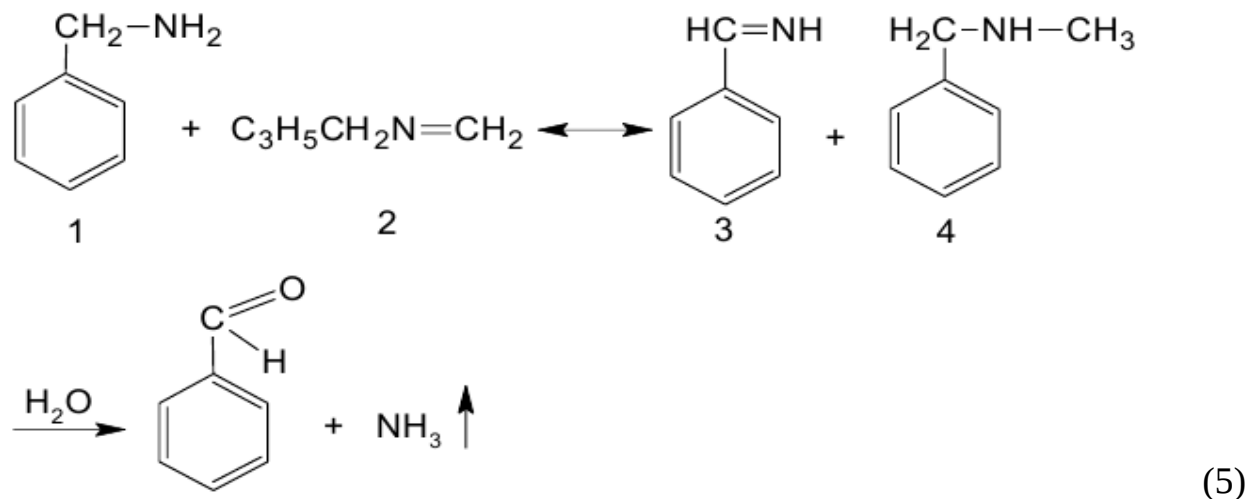
При нагревании раствора уротропина с соляной кислотой образуется метиламин (реакция 4).



Кислотный гидролиз гексаметиленetetрамина приводит к образованию хлористоводородной соли метиламина и формальдегида[36].

Со многими ароматическими соединениями гексаметилентетрамин взаимодействует как формирующий агент, например: с бензил-амином таким образом, что соединение 2 восстанавливается в метилбензиламин 4, а соединение 1 окисляется в имин 3, который при гидролизе дает с низким выходом бензойный альдегид [42].

В условиях реакции Соммле (pH = 3,0 6,5) уротропин взаимодействует как метиленовое производное аммиака ($\text{CH}_2 = \text{NH}$), которое принимает водород от бензил-аминa и восстанавливается в метиламин (реакция 5) [17].



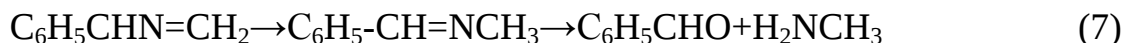
Эта реакция ингибирует диспропорционирование, приводящая к метилбензиламину 4, поэтому выход бензойного альдегида возрастает. Процесс можно изобразить следующей схемой (реакция 6) [26].



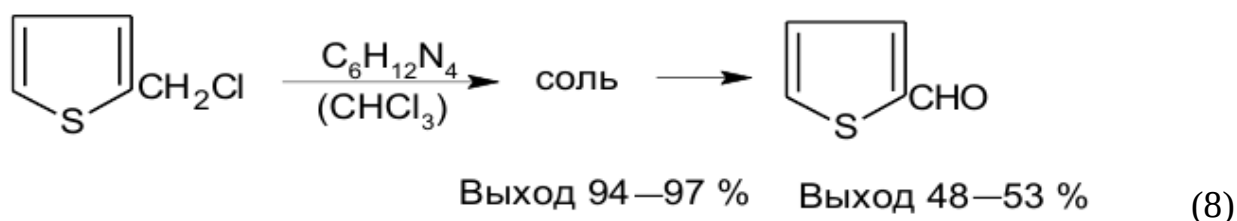
Этот окислительно-восстановительный процесс соответствует реакции Каниццаро и, вероятно, включает аналогичную стадию переноса гидрид-

иона, причем в качестве акцептора выступает кислота, сопряжённая основанию Шиффа.

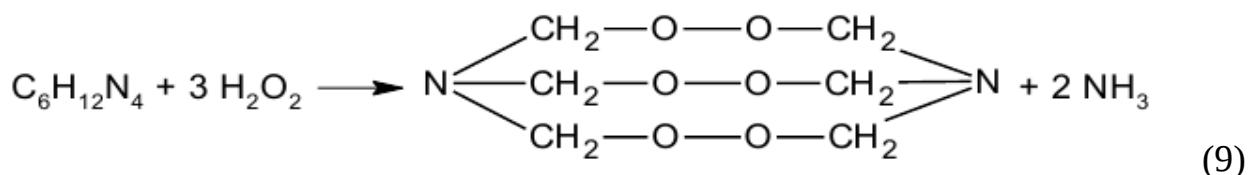
Кроме того, в этой реакции возможен 1,3-перенос протона в соединении 2 с последующим гидролизом (реакция 7) [37].



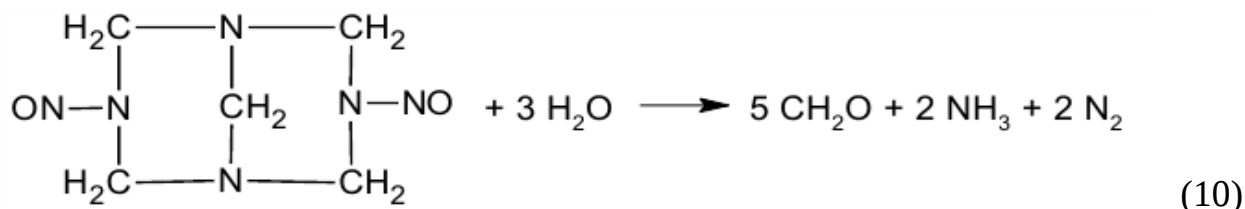
В методике синтеза 2-тиофенальдегида промежуточно образующуюся соль получают в кипящем хлороформе, после чего проводят перегонку с водяным паром для осуществления заключительной стадии и отделения продукта по мере его образования (реакция 8).



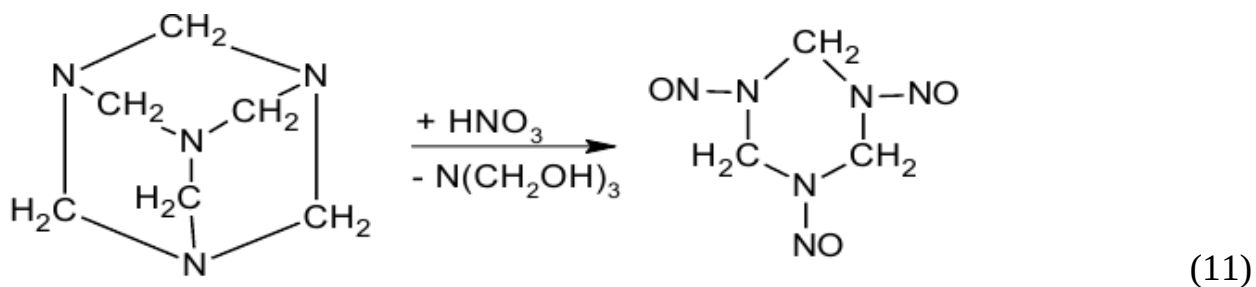
Уротропин взаимодействует с перекисью водорода в присутствии азотной кислоты, образуется данное вещество (инициирующее взрывчатое вещество) (реакция 9) [21].



При действии на гексаметиленetetрамин окислов азота или водного раствора нитрита натрия и серной кислоты получается данное вещество, нестойкое, полностью разлагающееся водой (реакция 10) [19].



Более глубокая реакция взаимодействия уротропина с азотной кислотой приводит к образованию тринитрозоциклотриметилентриамин (реакция 11) [14].



Наибольший интерес представляет взаимодействие уротропина с азотной кислотой различной концентрации. Азотная кислота слабого спиртового раствора образует с уротропином нитрат $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$, это кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. При действии разбавленной азотной кислоты (50 %) на водный раствор уротропина образуется динитрат уротропина $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$. Динитрат уротропина представляет собой белый кристаллический порошок, легко растворим в воде, $T_{\text{пл}}=165^\circ\text{C}$ (с разложением), при долгом стоянии разлагается с выделением формальдегида [39].

В азотной кислоте концентрации менее 10 % и более 30 % растворимости динитрата уротропина высокая, но в 20%-ной HNO_3 – минимальная, это используют при синтезе для выделения его из маточного раствора азотной кислоты [22].

Динитрат уротропина не растворим в спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, ацетоне, четырёххлористом углероде [15].

Образование динитрата уротропина происходит при всех концентрациях азотной кислоты, но в концентрированной азотной кислоте он подвергается дальнейшим превращениям, в разбавленной азотной кислоте выкристаллизовывается из раствора и выводится из зоны реакции.

Взаимодействие динитрата гексаметилентетрамина с концентрированной азотной кислотой при температуре 50–60°C приводит к образованию нитрата 1,3-динитро-1,3,5-триазапентана (рис. 4, а) и метиленбис-1-(3,5-динитро-1,3,5-триазациклогексана) (рис. 4, б) [31].

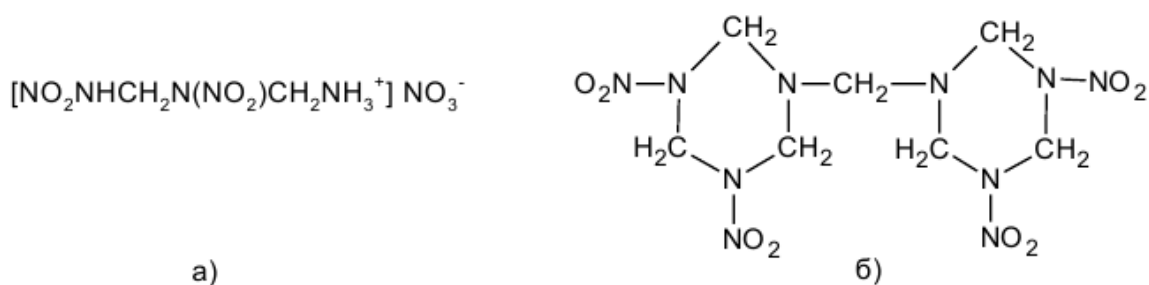


Рисунок 4 – Продукты взаимодействия уротропина с азотной кислотой при высокой температуре 50–60°C

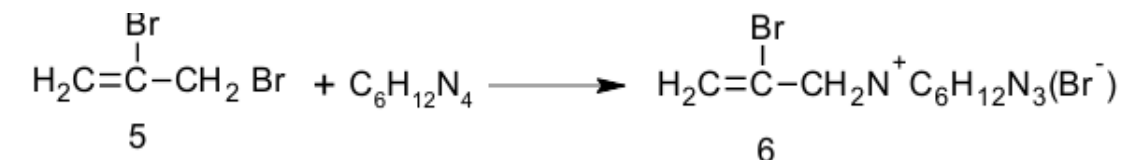
При температуре 20–25 °C и концентрации азотной кислоты больше 90 % образуется гексоген (циклотриметилентринитрамин, 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан). Азотная кислота концентрацией от 60 до 80 % разлагает уротропин [41].

1.3.2 Именные реакции

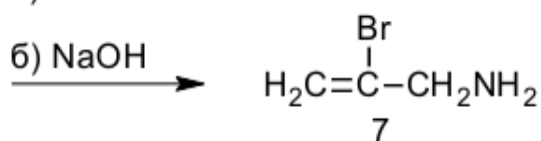
1.3.2.1 Реакция Делепина

Соединения с подвижным галогеном реагируют с уротропином в неводной среде с образованием аммониевой соли, которую гидролизуют раствором хлористого водорода в этаноле и получают хлор-гидрат соответствующего амина; формальдегид удаляется в виде летучего диэтилформаль [28].

Например: 2,3-дибромпропен-1 5, содержащий аллильный галоген, образует соль 6, из которой при кислотном гидролизе получают амин 7 по реакции 11 [24].



а) EtOH - HCl

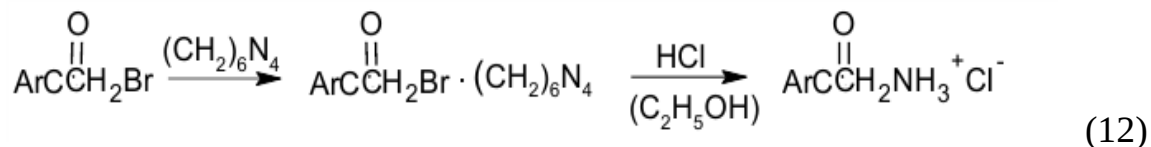


Выход 59–71 %

Выход 86–91 %

(11)

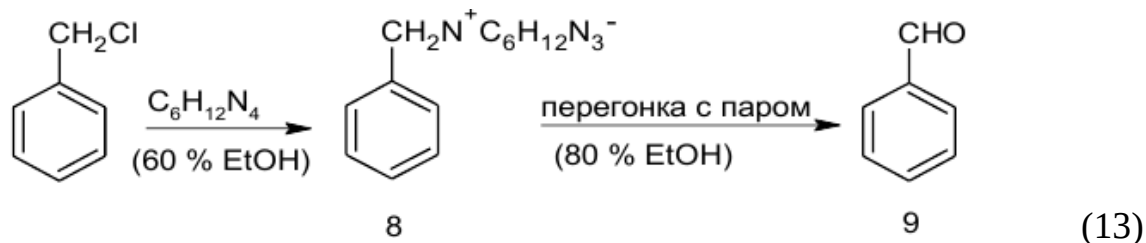
Получаются также из сравнительно активных бензил- и фенацил-галогенидов. Промежуточно образующиеся соли гидролизуют холодным спиртовым раствором хлористого водорода до первичных аминов типа ArCH_2NH_2 и $\text{ArCOCH}_2\text{NH}_2$ (реакция 12) [30].



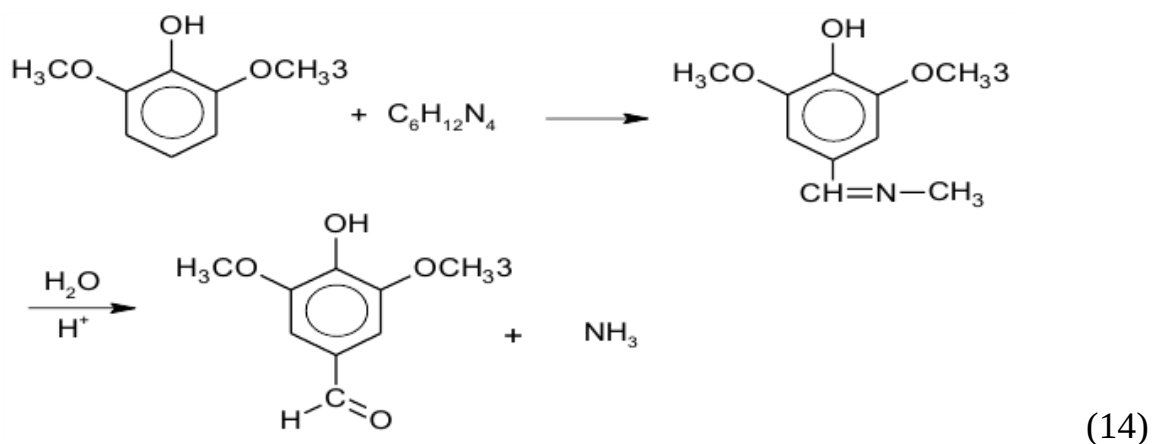
1.3.2.2 Реакция Соммле

Эта реакция также включает взаимодействие галогенида (обычно бензильного типа) и с образованием соответствующей соли бензил-амин и уротропина 8, которую далее гидролизуют в некислой водной среде (вода или водный спирт).

Образующийся при гидролизе соли 8 бензил-амин реагирует с продуктами, получающимися из уротропина, и дает бензойный альдегид 9, который отгоняют с паром (реакция 13)[45].



Тожественно реакции Делепина в присутствии соляной кислоты реакция завершилась бы на стадии образования хлор-гидрата бензил-амин. Превращение бензил-амин в бензойный альдегид по Соммле в нейтральной среде было изучено Анжиалом (1948 г.). Бензил-амин 1 обратимо реагирует с формальдегидом, присутствующим в реакционной смеси, с образованием метиленбензиламина 4, который при отсутствии уротропина диспропорционируется (реакция 14) [25].

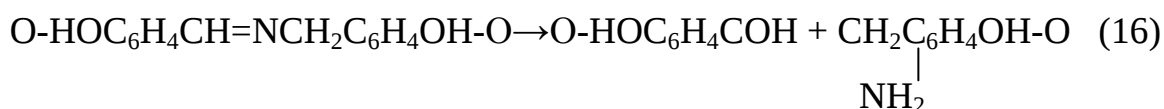


При действии сероводорода H_2S на уротропин получается тиоформальдегид CH_2S и аммиак (реакция 15)[34].



1.3.2.3 Реакция Даффа

Гексаметиленetetрамин конденсируется с фенолами в орта-положение с образованием основания Шиффа, которое при гидролизе даёт О-оксиформальдегид (реакция 16) [35].



1.4 Качественные реакции на уротропин

А. При нагревании водного раствора уротропина с разбавленной серной кислотой в соотношении $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:9$ происходит расщепление исходные вещества формалин и аммиак. Аммиак в водном растворе образует с серной кислотой аммониевую соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, из которой он выделяется в свободном виде при добавлении 5–10%-ного водного раствора гидроокиси натрия NaOH [44].

Б. Водный раствор уротропина при смешивании с водным раствором нитрата серебра в соотношении $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4:\text{AgNO}_3 = 1:19$ дает белый осадок состава комплексной соли $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\cdot\text{AgNO}_3$. Осадок растворяется в избытке раствора уротропина [43].

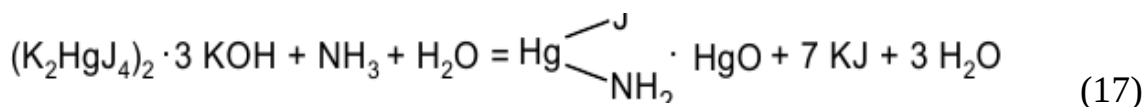
1.5 Методики анализа примесей

А. На присутствие солей тяжелых металлов: раствор уротропина не должен давать осадок при добавлении раствора сероводорода H_2S в воде.

Б. На присутствие солей серной кислоты: водный раствор уротропина не должен давать осадок сульфата бария BaSO_4 при добавлении водного раствора нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

В. На присутствие солей хлористоводородной кислоты: при добавлении к 5 мл водного раствора нитрата серебра в соотношении $\text{AgNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:99$ 5 мл концентрированной азотной HNO_3 должна появиться только слабая муть. В присутствии хлорсодержащих солей высаживается хлорид серебра AgCl [57].

Г. На содержание солей аммония и формальдегида: при нагревании до кипения раствора уротропина с реактивом Неслера в соотношении 1:19 не должны появляться муть и окраска. Помутнение обуславливается присутствием формальдегида, тогда как аммиачные соли вызывают появление окраски или даже образование осадка (реакция 17) [29].



Уротропин используется в производстве пластмасс, взрывчатых веществ, каучука и лаковой пленки, в медицинской и пищевой промышленности, в аналитической химии; применяется в качестве сухого горючего.

1.6 Физико-химические свойства исходных веществ в производстве уротропина

1.6.1 Физико-химические свойства формальдегида

Формальдегид — бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде, спиртах и полярных растворителях. Ирритант, токсичен.

Формальдегид — первый член гомологического ряда алифатических альдегидов, альдегид муравьиной кислоты [7].

Формалин относят ко второму классу опасности (взрывоопасное), средство самовоспламеняется при 435 градусах Цельсия. При попадании раствора внутрь, он оказывает неблагоприятное влияние на человека, его репродуктивные органы, глаза, дыхательные пути, оказывает сильное действие на центральную нервную систему. Отрицательное влияние на здоровье человека чаще всего проявляется симптомами острого отравления. Прием 60-100 мл средства может оказаться смертельным [46].

Физические свойства

Таблица 2 – Стандартные тепловые величины

Тепловые величины	Обозначения	Значения
Стандартная энтальпия образования	ΔH (298 К, кДж/моль)	-155,9
Стандартная энергия Гиббса образования	ΔG (298 К, кДж/моль)	-110
Стандартная энтропия образования	S (298 К, Дж/моль·К)	218,66
Стандартная молярная теплоемкость	C_p (298 К, Дж/моль·К)	35,35
Энтальпия кипения	$\Delta H_{\text{кип}}$ (кДж/моль)	23,3
Теплота сгорания	Q_p (кДж/моль)	561,1

Метод Эгрива. При смешивании хромотроповой кислоты с серной кислотой получается фиолетовая окраска [53].

Метод Дениже. Формальдегид вытесняет бисульфит из фуксин бисульфитного соединения с получением фиолетово-синего цвета красителя.

Для количественного определения используют реакции с гидрохлоридом гидроксил амина с титрованием образующейся кислоты, с гидросульфитом натрия с йодометрическим титрованием избытка гидросульфита, с перекисью водорода и щелочью с титрованием избытка щелочи [7].

Химические свойства

Формальдегиду присущи реакции окисления и присоединения (а также поликонденсации):

1) реакция окисления:

а) реакция окисления проходит достаточно легко – альдегиды могут отнимать кислород от большинства соединений;

б) в случае нагрева формальдегида с аммиачным раствором оксида серебра протекает окисление формальдегида в муравьиную кислоту HCOOH , а также восстановление серебра. Появление «серебряного зеркала» служит качественной реакцией на альдегидную группу [38];

в) альдегиды способны восстанавливать гидроксид меди (II) до гидроксида меди (I), который далее переходит в оранжевый оксид меди (I);

г) реакция проходит при нагреве;

д) данная реакция также может быть полезна для нахождения альдегидов.

2) реакция присоединения:

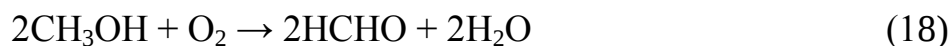
а) реакция присоединения протекает в результате разрыва двойной связи карбонильной группы альдегида;

б) присоединение водорода, образующееся в момент пропускания смеси формальдегида и водорода над нагретым катализатором в виде порошка никеля, приводит к восстановлению альдегида в спирт [56];

в) формальдегид присоединяет, в том числе аммиак, гидросульфит натрия и иные соединения [7].

Получение

В промышленности формальдегид получают из метанола, когда пропускают пары спирта совместно с воздухом над разогретым до 300°C медным катализатором (реакция 18).



Неотъемлемым промышленным методом является окисление метана воздухом при температуре 400–600°C в присутствии малого количества оксида азота в виде катализатора (реакция 19).



Особенности ацетальдегида: ацетальдегид (или уксусный альдегид) – это прозрачная жидкость с сильным запахом, отлично растворимая в воде; соединение водорода с ацетальдегидом протекает в таких же условиях, что и с формальдегидом [10].

Особенности паральдегида: это жидкость, которая при застывании превращается в кристаллическую массу при 12°C, а при нагреве в присутствии различных разбавленных минеральных кислот переходит в ацетальдегид; обладает очень сильным снотворным действием [7].

Применение

Водный раствор формальдегида, стабилизированный метанолом — формалин, вызывает разрушение белков, по причине этого он применяется в виде дубителя в кожевенном производстве и дубления желатина при производстве киноплёнки. Вследствие сильного дубящего эффекта формальдегид также является сильным антисептиком, данное свойство формалина используется в медицине и для консервации биологических материалов [2].

Водный раствор формальдегида, стабилизированный карбамидом — карбамидоформальдегидный концентрат — является одним из самых важных источников формальдегида и карбамида в производстве карбамидоформальдегидных смол; применяется в деревообрабатывающей и мебельной промышленности для производства фанеры, древесно-стружечных плит и т. д. [6].

Основная часть формальдегида идёт на изготовление полимеров-реактопластов (фенолформальдегидные [9], карбамидоформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы), он также широко применяется в промышленном органическом синтезе.

При хранении (при температуре ниже 9°C) раствор формальдегида мутнеет, образуется белоснежный осадок (пара-формальдегид) [53].

1.6.2 Физико-химические свойства аммиака

Аммиак — NH_3 , нитрид водорода, при нормальных условиях — бесцветный газ с резким характерным запахом (запах нашатырного спирта), практически в два раза легче воздуха, также ядовит. Растворимость NH_3 в воде очень сильна — в пределах 1200 объёмов (при 0 °C) или 700 объёмов (при 20 °C) в объёме воды. В холодильной технике носит название R717, где R —хладагент, 7 — тип хладагента (неорганическое соединение), 17 — молекулярная масса [8].

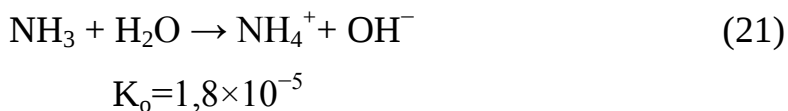
Жидкий аммиак отлично растворяет довольно большое количество органических, а также неорганических соединений [58].

Химические свойства

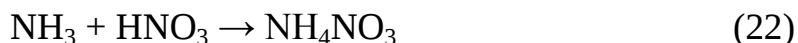
Благодаря присутствию не поделённой электронной пары в большинстве реакций аммиак выступает как комплексообразователь. Так, он присоединяет протон и образует ион аммония (реакция 20) [47].



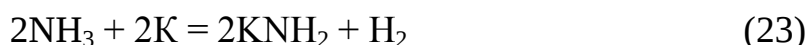
Водный раствор аммиака («нашатырный спирт») имеет слабощелочную реакцию из-за протекания процесса (реакция 21).



При реакции с кислотами образует соли аммония (реакция 22).

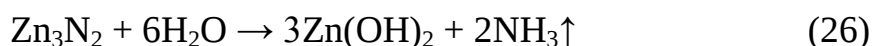
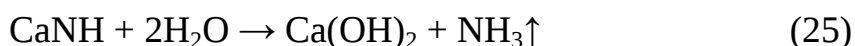
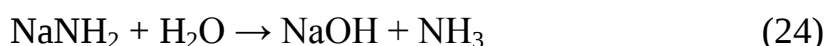


Аммиак - очень слабая кислота (в миллиарды раз слабее воды), он может образовывать с металлами соли — амиды. Соединения, которые содержат ионы NH_2^- , называются амидами, NH^{2-} — имидами, а N^{3-} — нитридами. Амиды щелочных металлов получают, воздействуя на них аммиаком (реакция 23).



Амиды, имидазы и нитриды ряда металлов образуются в результате части реакций в среде жидкого аммиака. Нитриды получают нагреванием металлов в атмосфере азота [59].

Амиды являются более сильными основаниями, чем гидроксиды, а, следовательно, подвержены в водных растворах необратимому гидролизу [33] (реакции 24,25,26),



и в спиртах (реакция 27).

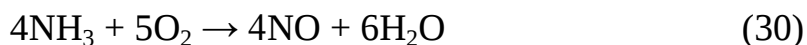
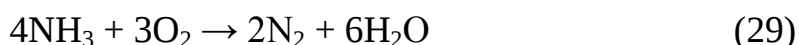


Как и водные растворы щелочей, аммиачные растворы амидов отлично проводят электричество, что обусловлено диссоциацией (реакция 28).

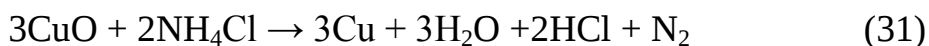


Растворимость амидов изменяется также как и растворимость гидроксидов: LiNH_2 — нерастворим, NaNH_2 — мало растворим, KNH_2 , RbNH_2 и CsNH_2 — хорошо растворимы [29].

Окисление аммиака воздухом на платиновом катализаторе даёт оксиды азота, это применяется в промышленности как способ получения азотной кислоты (реакции 29,30).



Благодаря способности NH_3 к восстановлению, он применяется в виде нашатыря NH_4Cl для очистки поверхности металла от оксидов при их пайке (реакция 31).



Окисляя аммиак гипохлоритом натрия в присутствии желатина, получают гидразин (реакция 32).

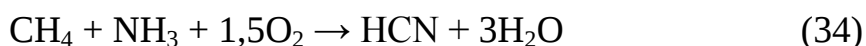


Галогены (хлор, йод) образуют с аммиаком очень опасные взрывчатые вещества, такие как галогениды азота (хлористый азот, йодистый азот).

С галогеноалканами аммиак вступает в реакцию нуклеофильного присоединения и образует замещённый ион аммония (это способ получения аминов) [32] (реакция 33).



Также он реагирует с метаном, образуя ту же самую синильную кислоту (реакция 34).



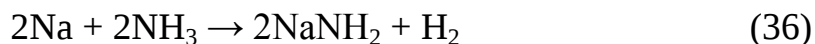
Жидкий аммиак

Жидкий аммиак в незначительной степени, распадается на ионы, в этом проявляется его сходство с водой (реакция 35).



Константа ионизации жидкого аммиака при -50°C составляет примерно 10^{-33} (моль/л)².

Растворенные в аммиаке металлы понемногу реагируют и образуют амиды [38] (реакция 36).

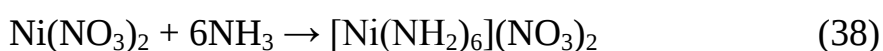
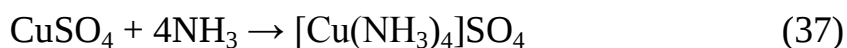


Образующиеся в результате реакции с аммиаком амиды металлов имеют отрицательный ион NH_2^- , который получается при ионизации аммиака.

Эти растворы, содержащие свободные электроны, являются сильными восстановителями.

Комплексные соединения

Благодаря своим свойствам предоставлять электроны, молекулы NH_3 могут входить в комплексные соединения. Так, введение избытка аммиака в растворы солей d-металлов приводит к образованию их комплексов аминов [54] (реакции 37,38).



Образование комплексов обычно сопровождается изменением окраски раствора.

Биологическая роль

Аммиак является окончательным продуктом азотистого обмена в живых организмах. Он получается при метаболизме белков, аминокислот и других азотистых соединений. Он сильно токсичен для организма, поэтому большая часть аммиака в процессе цикла мочевины конвертируется печенью в менее вредное и не такое токсичное соединение — карбамид (мочевину). После этого она выводится почками, при этом часть мочевины может быть переработана печенью или почками обратно в аммиак [5].

Физиологическое действие

По физиологическому действию на организм относится к группе удушающих веществ, способных при вдыхании вызвать токсический отёк лёгких и сильное поражение нервной системы. Аммиак обладает как местным, так и резорбтивным действием.

Максимальная концентрация в воздухе рабочей зоны производства составляет 20 мг/м^3 [11]. Отсюда следует, что если вы чувствуете запах аммиака, то работать без средств индивидуальной защиты небезопасно. Раздражение зева наступает при концентрации аммиака в воздухе 280 мг/м^3 , глаз — 490 мг/м^3 . При воздействии на человека в высоких концентрациях аммиак вызывает поражение кожи: 21 г/м^3 и более — буллезный дерматит. Токсический отёк лёгких развивается при воздействии аммиака в течение часа с концентрацией $1,5 \text{ г/м}^3$. Кратковременное воздействие аммиака в концентрации $3,5 \text{ г/м}^3$ и более быстро приводит к развитию общетоксических эффектов. Предельно допустимая концентрация аммиака в атмосферном воздухе населённых пунктов равна: среднесуточная $0,04 \text{ мг/м}^3$; максимальная разовая $0,2 \text{ мг/м}^3$.

В мире максимальная концентрация аммиака в атмосфере (больше 1 мг/м^3) наблюдается на Индо-Гангской равнине, в Центральной долине США и в Южно-Казахстанской области [20].

Применение

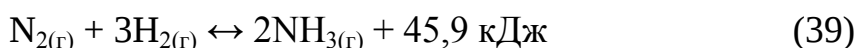
Аммиак относится к числу важнейших продуктов химической промышленности, ежегодное его мировое производство достигает 150 млн. тонн. В основном используется для производства азотных удобрений (нитрат и сульфат аммония, мочевины), взрывчатых веществ и полимеров, азотной кислоты, соды (по аммиачному методу) и других продуктов химической промышленности. Жидкий аммиак используют в качестве растворителя.

В холодильной технике используется в качестве холодильного агента (R717).

В медицине 10% раствор аммиака, чаще называемый нашатырным спиртом, применяется при обморочных состояниях (для возбуждения дыхания), для стимуляции рвоты, а также наружно — невралгии, миозиты, укусы насекомых, обработка рук хирурга. При неправильном применении может вызвать ожоги пищевода и желудка (в случае приёма неразведённого раствора), рефлекторную остановку дыхания (при вдыхании в высокой концентрации) [13].

Получение

Промышленный способ получения аммиака основан на прямом взаимодействии водорода и азота (реакция 39).



Это так называемый процесс Габера (немецкий физик, разработал физико-химические основы метода).

Проведение реакции при очень высоких давлениях требует создания специального, выдерживающего высокое давление оборудования, а значит и больших капиталовложений. Кроме того, равновесие реакции даже при 700°C устанавливается слишком медленно для практического её использования [40].

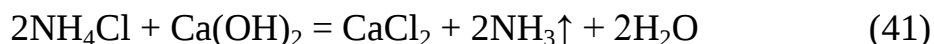
Применение катализатора (пористое железо с примесями Al_2O_3 и K_2O) позволило ускорить достижение равновесного состояния. Интересно, что при

поиске катализатора на эту роль пробовали более 20 тысяч различных веществ.

Для получения аммиака в лаборатории используют действие сильных щелочей на соли аммония (реакция 40).



Обычно лабораторным способом получают слабым нагреванием смеси хлорида аммония с гашеной известью (реакция 41).



Для осушения аммиака его пропускают через смесь извести с едким натром.

Очень сухой аммиак можно получить, растворяя в нём металлический натрий и впоследствии перегоняя. Это лучше делать в системе, изготовленной из металла под вакуумом. Система должна выдерживать высокое давление (при комнатной температуре давление насыщенных паров аммиака около 10 атмосфер) [52]. В промышленности аммиак осушают в абсорбционных колоннах.

2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УРОТРОПИНА ИЗ АММИАЧНОЙ ВОДЫ

2.1 Физико-химический состав и свойства аммиачной воды

Химическая формула: $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$, раствор аммиака в воде. Прозрачная (иногда с желтоватым оттенком) жидкость с резким запахом, плотность 18,5-25%-ного раствора 0,930-0,910 г/см³ (15°C); парциальное давление паров аммиака 0,1 МПа (40°C); температура выпадения твердой фазы от — 31,3 до ориентировочно -53,9°C. С возрастанием давления растворимость NH_3 увеличивается, с увеличением температуры уменьшается. Аммиачная вода получается в тарельчатых абсорберах при растворении в воде газообразного или жидкого NH_3 ; для отвода выделяющейся теплоты (до 2,1 МДж/кг) учтено водяное охлаждение [60].

Самое популярное жидкое азотное удобрение. Аммиачная вода (аммиак водный) - представляет собой раствор аммиака в воде белого или серовато - желтого цвета, содержит 25% азота. В аммиачной воде азот располагается в форме свободного аммиака и аммония [50].

По воздействию на урожай аммиачная вода не уступает твердым аммиачно-нитратным удобрениям [55].

Таблица 3 - Физико-химический состав

Наименование показателей	Норма	
	Марка А	Марка Б
Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость	Прозрачная бесцветная жидкость, допускается желтоватый оттенок
Массовая доля аммиака, %	25	25
в пересчете на азот, %	не нормируется	20,5
Массовая концентрация нелетучего остатка, г/дм ³	0,7	не нормируется
Массовая концентрация диоксида углерода, г/дм ³	не нормируется	8

Аммиачная вода выпускается двух марок:

А - для промышленности,

Б - для сельского хозяйства.

Применение аммиачной воды

В сельском хозяйстве, как жидкое удобрение с содержанием аммонийного азота 20,5%. С финансовой точки зрения азот этого вида удобрения самый дешевый. Наивысший эффект от использования аммиака достигается при осеннем внесении в почву, т.к. не вымывается атмосферными осадками, или в предпосевной период весной. Водный аммиак при внесении в почву можно применять под все хозяйственные культуры. Азот аммиака лучше удерживается почвой, чем аммонийный азот твердых удобрений. Аммиачная вода - хорошее удобрение для картофеля, свеклы, зерновых и овощных культур, многолетних трав. По увеличению урожайности аммиачная вода не уступает твердым аммиачно-нитратным удобрениям [3].

В промышленности технический водный аммиак используется в производстве красителей, кальцинированной соды, в электрическом производстве марганца, ферросплавов, медицинской промышленности, быту [1].

В строительстве в качестве противоморозной добавки. В отличие от иных противоморозных добавок аммиачная вода не только не вызывает коррозии арматуры, но может служить анодным ингибитором стали от коррозии в железобетонных системах, содержащих хлористые соли [48].

Упаковка и транспортирование

Аммиачную воду хранят и перевозят в железнодорожных и автомобильных цистернах, стальных банках и стеклянных бутылках.

Аммиачная вода перевозится железнодорожным, автомобильным и водным транспортом в герметичных транспортных средствах в соответствии с правилами перевозки грузов, действующими на данном виде транспорта.

2.2 Сравнение существующей и предлагаемой технологии производства уротропина

2.2.1 Себестоимость уротропина по традиционной технологии

Основным сырьем в производстве уротропина являются метанол, формалин, аммиак жидкий, деминерализованная вода. Вспомогательным материалом при получении уротропина применяется пемза-серебряный катализатор и азот. В качестве энергоносителей в производстве используется электроэнергия, водяной пар под давлением и природный газ. Исходные данные, согласно которых будут производиться расчеты, а также результаты расчетов, приведены в таблице 4 [51].

Таблица 4 - Расчет потребности в сырье и материалах

Наименование сырья	Единица измерения	Расход на единицу выработки		Расход на всю выработку 16200 тонн		
		кол-во	сумма, руб.	кол-во	цена, руб.	сумма, руб.
1		2		3	4	5
1. Сырье и материалы		10114,682				
Метанол	т	1,565	4022,05	23788	2570	65157210
Формалин	т	0,405	814,05	6156	2010	12373560
Дем. вода	м³	2,758	66,192	4192,16	24	100611,84
Аммиак жидкий	т	0,515	5171	788	10042	78612690
Вода речная	м³	5,999	41,39	91184,8	6,9	629175,12
2. Топливо и энергия на технологические нужды		1484,94				
Пар	ГКА	1,099	231,339	16704,8	210,5	3516360,4
Азот	ТНМ	0,005	14,372	76	2874,5	218462
Электроэнергия	КВЧ	569,263	02,661	8652798	1,41	12200444,62
Природный газ (топливо)	ТНМ	0,385	436,528	5852	1133,84	6635231,68
Итого			11599,622			179464536,3

Цены, для расчета материальных затрат, берутся на основании договора-поставки сырья и материалов. Нормы расхода на единицу продукции, также берутся по данным предприятия.

Расчет сырья, материалов и энергоресурсов ведется по следующим формулам:

$$УМЗ_i = УР_i \cdot Ц_i, \text{ руб} \quad (42)$$

$$M_{3i1} = U_{Pi} \cdot V_{BP} \quad (43)$$

$$M_{3i2} = U_{Pi} \cdot V_{BP} \cdot C_i, \text{руб} \quad (44)$$

где, UM_{3i} -удельные материальные затраты, руб.

U_{Pi} - нормы расхода (кВт/ч, Гкал, кг, тонна)

C_i - цена, руб.

M_{3i1} - материальные затраты (кВт/ч, Гкал, кг, тонна)

V_{BP} - объем выпуска продукции, тонна

Приведем пример расчета потребности метанола:

$$V_{BP} = 16200 \text{т.}$$

$$UM_3 \text{ метанол} = 2570 \cdot 1,565 = 4022,05 \text{ руб.}$$

$$M_3 \text{ метанол} = 1,565 \cdot 16200 = 25353 \text{ т.}$$

$$M_3 \text{ метанол } 2 = 1,565 \cdot 16200 \cdot 2570 = 65157210 \text{ руб.}$$

Остальные показатели рассчитываются аналогичным образом. На основании результатов произведенных расчетов и данных таблицы 4 можно сделать вывод о том, что наиболее затратными являются статьи метанол и аммиак.

Калькуляция себестоимости продукции

Себестоимость продукции представляет собой стоимостную оценку используемых в процессе производства продукции сырья, материалов, топлива, энергии, основных фондов, трудовых ресурсов и других затрат на ее производство и реализацию [12]. На основе предыдущих расчетов составляем калькуляцию себестоимости одной единицы продукции в таблице 5. По данным таблицы 5 можно сделать вывод о том, что основными составляющими себестоимости продукции являются сырье и основные материалы, а так же амортизационные отчисления.

Таблица 5 - Калькуляция себестоимости

Наименование статей	Затраты		Структура, %
	Всего, руб.	На единицу продукции	
1	2	3	4
1.Сырье и основные материалы	179464536,3	11087,1	63,4
2.Энергетические затраты	22570498,7	1484,90	10,2
3.ЗП основных рабочих	1539681	101,29	0,7
4.Отчисления на социальное страхование	415714	27,35	0,2
5.Амортизационные отчисления	2995866	197,10	1,3
6.Отчисления в ремонтный фонд (10% от сметной стоимости основных фондов)	4850716	319,13	2,1
7.Цеховые расходы	6598108	434,07	2,9
ИТОГО цеховая себестоимость	211837012	13076,4	80,83
9.Общепроизводственные расходы (25% от цеховой себестоимости)	52959253	3269,1	11,6
10.Прочие производственные расходы (8% от суммы материальных затрат)	16946960,96	1046,11	4,3
ИТОГО производственная себестоимость	69906213,96	4315,2	94,4
11. Внепроизводственные расходы (2% от производственной себестоимости)	1398124,3	86,3	5,6
ИТОГО полная себестоимость	283141350,26	17477,9	100

Следовательно, полная себестоимость 1 тонны уротропина по традиционной технологии составила 17477 руб. 90 коп. В структуре себестоимости наибольшая доля расходов приходится на статью «Сырьё и материалы», то есть продукция является материалоёмкой.

2.2.2 Себестоимость уротропина на основе аммиачной воды

С учетом того, что в предлагаемой технологии существенным отличием является использование аммиачной воды вместо аммиака, то сравнительная себестоимость продукции по новой технологии будет зависеть лишь от разницы цен на аммиак и аммиачную воду (табл. 6).

Рыночная стоимость аммиачной воды 5600 рублей за тонну, следовательно, таблица калькуляции себестоимости продукции будет следующей (табл. 7).

Таблица 6- Расчет потребности в сырье и материалах

Наименование сырья	Единица измерения	Расход на единицу выработки		Расход на всю выработку 16200 тонн		
		кол-во	сумма, руб.	количество	цена, руб.	сумма, руб.
1. Сырье и материалы			7827,7			
Метанол	т	1,565	4022,05	23788	2570	65157210
Формалин	т	0,405	814,05	156	2010	12373560
Дем. вода	м ³	2,758	66,192	4192,16	24	100611,84
Аммиачная вода	т	0,515	2884	7828	5600	43836800
Вода речная	м ³	5,999	41,39	91184,8	6,9	629175,12
2. Топливо и энергия на технологические нужды			1484,94			
Пар	ГКА	1,099	231,339	16704,8	210,5	3516360,4
Азот	ТНМ	0,005	14,372	76	2874,5	218462
Электроэнергия	КВЧ	569,263	802,661	8652798	1,41	12200444,62
Природный газ (топливо)	ТНМ	0,385	436,528	5852	1133,84	6635231,68
Итого			9312,6			144667855,7

Таблица 7 - Калькуляция себестоимости

Наименование статей	Затраты		Структура, %
	Всего, руб.	На единицу продукции	
1	2	3	4
1. Сырье и основные материалы	144667855,7	8930	53,1
2. Энергетические затраты	22570498,7	1484,90	10,2
3. ЗП основных рабочих	1539681	101,29	0,7

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4
4.Отчисления на социальное страхование	415714	27,35	0,2
5.Амортизационные отчисления	2995866	197,10	1,3
6.Отчисления в ремонтный фонд (10% от сметной стоимости основных фондов)	4850716	319,13	2,1
7.Цеховые расходы	6598108	434,07	2,9
ИТОГО цеховая себестоимость	183638439,4	10211,46	70,5
9.Общепроизводственные расходы (25% от цеховой себестоимости)	45909609,85	2552,86	17,6
10.Прочие производственные расходы (8% от суммы материальных затрат)	10864989,71	670,7	6,3
ИТОГО производственная себестоимость	53152420,5	3281	94,4
11. Внепроизводственные расходы (2% от производственной себестоимости)	1063048,4	65,6	5,6
ИТОГО полная себестоимость	237853908,3	14682,3	100

Как видно из таблицы 7 полная себестоимость уротропина произведенного по предлагаемой технологии составила 14682 рубля 30 копеек, что на 2795 рублей и 60 копеек меньше, чем себестоимость уротропина полученного по традиционной технологии.

2.3 Подбор аппаратной схемы

Технология процесса производства уротропина включает в себя следующие основные стадии:

- Газо-жидкофазный процесс синтеза уротропина.
- Синтез уротропина.
- Кристаллизация уротропина.

- Центрифугирование и очистка маточного раствора.
- Сушка уротропина.
- Упаковка и стабилизация уротропина.
- Очистка газовых выбросов сжиганием.
- Очистка технологического конденсата.

Аппаратурное оформление предлагаемой технологии отличается от традиционной схемы производства. Во-первых, использованием 25-27%-ной аммиачной воды, являющейся отходом ПАО «Тольяттиазот», во-вторых, сокращением числа используемых аппаратов, в-третьих, уменьшением выбросов аммиака в атмосферу, а так же применением безметанольного формалина с концентрацией не менее 40 % , что исключает попадание метилового спирта в стоки.

Мощность производства - 20000 тонн уротропина в год.

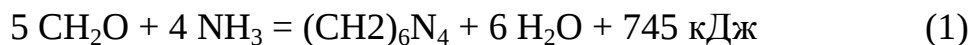
Качество – ГОСТ 1381-73 Уротропин технический.

Принципиальная технологическая схема получения уротропина приведена в приложении [49].

Газо-жидкофазный процесс синтеза уротропина

Метод получения уротропина: совместный газо-жидкофазный метод, с применением формалина концентрированного газообразного аммиака с небольшим количеством метанола. Процесс осуществляется под вакуумом в насыщенном водном растворе уротропина в реакторе поз. С-200.

Образование уротропина происходит в соответствии со следующим химическим уравнением 1:



В ходе экзотермической реакции формальдегид и аммиак реагируют с образованием уротропина и воды.

Синтез уротропина

Синтез уротропина из формалина осуществляется в реакторе поз. С-200.

Концентрированный формалин со склада корпуса 1609 цеха формалина по трубопроводу поступает на установку по производству уротропина и подается в реактор поз. С-200 в жидкую фазу через устройства впрыска особой конструкции.

Расход концентрированного формалина в пределах от 1700 до 7600 кг/ч в реактор поз. С-200 измеряется датчиком расхода поз. F200 и регулируется с помощью запорно-регулирующего клапана поз. F200-1. Для исключения образования пара в холодное время года предусмотрен обогрев трубопровода концентрированного формалина. Управление обогревом осуществляется автоматически: при достижении температуры формалина 65 °С обогрев отключается, а при снижении температуры менее 60 °С - включается.

У реактора поз. С-200 постоянно ведется мониторинг ПДК формальдегида в воздухе рабочей зоны.

Реактор оборудован наружным змеевиком, куда подается пар (Р-4бар, Т-1520С), для предварительного нагрева содержимого реактора перед пуском. Пар подается дистанционно путем открытия отсечного клапана поз. Н218.

Аммиак впрыскивается в реактор поз. С-200 через шесть специальных инжекционных устройств. На равном расстоянии по окружности реактора и значительно ниже уровня жидкости предусмотрено шесть впрыскивающих устройств. Аммиак подается по кольцевым трубопроводам на каждое впрыскивающее устройство. Каждое такое устройство изготовлено так, чтобы форсунка с шарообразным патрубком для аммиака вставлялась в соответствующие гнезда реактора. Раствор формальдегида подается не столько через эти гнезда, сколько через зазор по окружности, образуемый между форсункой для подачи аммиака и гнездом трубы.

Таким образом, концентрированный формалин и газообразный аммиак поступают в реактор одновременно в одном месте, обеспечивая наилучшее предварительное смешивание аммиака и формалина.

Одновременно в реактор через распределитель газа в днище поступает отходящий газ, содержащий аммиак из ректификационной колонны поз.К-800.

Образующийся в реакторе поз.С-200 раствор уротропина насосом поз.Р-200 подается в сборную емкость поз. V-400.

Раствор уротропина на выходе из реактора поз. С-200 в своем составе содержит от 0,5 до 1,5 % масс. остаточного формальдегида.

В целях снижения содержания остаточного формальдегида в растворе уротропина, поступающего из реактора поз. С-200 в емкость поз. V-400, предусмотрена дополнительная подача газообразного аммиака в статический реактор поз. R-200 или подача водного раствора аммиака с концентрацией до 25 % масс. в реактор поз. С-200. Остаточный формальдегид, содержащийся в растворе уротропина, взаимодействует с газообразным аммиаком с дополнительным образованием уротропина.

В статическом реакторе поз. R-200 происходит смешение газообразного аммиака с раствором уротропина. Для более полного перемешивания раствора уротропина с газообразным аммиаком на этой же линии установлен дополнительный статический реактор поз. R-201.

Расход газообразного аммиака в поз. R-200 в пределах от 0 до 30 кг/ч измеряется расходомером поз. F117.

Реакция образования уротропина протекает с выделением тепла, поэтому для снятия тепла экзотермической реакции, после статических реакторов поз. R-200 и поз. R-201 установлены теплообменники типа «труба в трубе», куда подается обратная оборотная вода после испарителя аммиака поз. Н-100.

Расход водного раствора аммиака в количестве от 0,15 до 0,5 м³/ч контролируется расходомером поз. F118 и устанавливается вручную по месту. Подача осуществляется по гибким шлангам из мобильных контейнеров объемом 1 м³.

Технологической схемой предусмотрена возможность подачи раствора уротропина из реактора поз.С-200 в сборную емкость поз.В-400 с использованием промежуточной емкости поз.В-303. Подача раствора уротропина из реактора поз.С-200 в промежуточную емкость поз.В-303 осуществляется по гибким шлангам.

Давление в линии нагнетания насоса поз.Р-200 не менее 2 кгс/см^2 измеряется техническим манометром поз.Р209 по месту. По условиям эксплуатации насоса поз.Р-200 имеется блокировка на остановку насоса, при отсутствии уровня залива, который контролируется сигнализатором уровня поз.Л237.

Уровень раствора уротропина в реакторе поз.С-200 в пределах от 25 до 40 % измеряется датчиком уровня поз.Л213 и регулируется с помощью запорно-регулирующего клапана поз.Л213-1.

Датчик уровня поз.Л213 в реакторе поз.С-200 смонтирован в погружной трубе, необходимой для демпфирования перемещений жидкости в реакторе с целью достижения правильного замера уровня.

Температура раствора уротропина в реакторе поз.С-200 не более 75°C .

Отходящий газ подается в реактор поз.С-200 газовым компрессором поз.В-201.

Расход отходящего газа в пределах от 31 до $40 \text{ м}^3/\text{ч}$ измеряется датчиком расхода поз.F228.

Давление отходящего газа в линии всасывания компрессора поз.В-201 в пределах от 0,005 до $1,0 \text{ кгс/см}^2$ абсолютного давления измеряется датчиком давления поз.Р238.

Давление отходящего газа в линии нагнетания компрессора поз.В-201 в пределах от 0,6 до $1,0 \text{ кгс/см}^2$ измеряется датчиком давления поз.Р229, данные обрабатываются РСУ Delta V. Показания выводятся на дисплей ПЭВМ.

Вода, образующаяся в ходе реакции синтеза уротропина, а также вода и метанол, поступающие с формалином испаряются из реактора поз.С-200 за счет кипения раствора уротропина под вакуумом.

Для поддержания заданной плотности в реакторе поз.С-200, технологический конденсат из емкости поз.V-300 или технологическая вода, подается в нижнюю часть реактора и регулируется с помощью запорно-регулирующего клапана поз.D210-1.

Плотность раствора уротропина в реакторе поз.С-200 в пределах от 1060 до 1085 кг/м³ измеряется датчиком плотности поз.D210.

Реактор поз.С-200 оборудован демистером (капле отбойником), предназначенным для улавливания уносимого газовым потоком капель раствора уротропина.

Технологический конденсат с узла кристаллизации или технологическая вода также используется для промывки демистера (капле отбойника) на выходе газа из реактора уротропина с верхней и нижней стороны. Соответствующие потоки технологического конденсата автоматически включаются/отключаются с заданным интервалом, путем открытия/закрытия крана поз.H211 и крана поз.H212 с помощью системы орошения на верхнюю или нижнюю часть демистера. Дополнительно, технологический конденсат применяется для очистки погружной трубы датчика уровня в реакторе поз.С-200. Этот поток конденсата включается/отключается путем открытия/закрытия крана поз.H219 с помощью системы управления. Технологический конденсат используется для промывки смотровых окон поз.X216 и поз.X217, установленных наверху реактора поз.С-200, и промывки вала мешалки поз.А-200. Соответствующие потоки подаются только при необходимости и при ручном управлении кранами на площадке обслуживания.

Вакуум в линии газовой фазы с реактора поз.С-200 в пределах от 350 до 250 миллибар абсолютного давления измеряется датчиком давления поз.P214..

Отходящая газовая фаза из реактора поз.С-200 конденсируется в межтрубном пространстве конденсатора поз.Н-200, в трубное пространство которого подается обратная вода.

Температура обратной воды на выходе из конденсатора поз.Н-200 в пределах от 30 до 50 °С измеряется преобразователем температуры поз.Т215.

Образовавшийся технологический конденсат стекает в промежуточную емкость поз.В-200 через погружную трубу и, далее, через линию перелива поступает в емкость поз.В-800.

Температура технологического конденсата не более 70 °С, поступающего в емкость поз.В-200, измеряется датчиком температуры поз.Т223.

Вакуум в реакторе поз.С-200 и конденсаторе поз.Н-200 создается вакуумной станцией поз.Х-200, которая состоит из водокольцевого вакуум-насоса, сепаратора поз.Х-200.1 и теплообменника поз.Х-200.2.

Избыточное количество конденсата из сепаратора поз.Х-200.1 через перелив поступает в промежуточную емкость поз.В-200.

Отходящий газ из сепаратора поз.Х-200.1, содержащий воду, следы аммиака, формальдегида и инертные газы, поступает в сепаратор поз.В-700.

Кристаллизация уротропина осуществляется в кристаллизаторе поз.Х-300 непрерывного действия с выносной греющей камерой поз.Н-300и принудительной циркуляцией раствора насосом поз.Р-300.

В состав кристаллизатора поз.Х-300 входят: сепарационная часть поз.Х-300.1, циркуляционная линия поз.Х-300.2 и линия паров поз.Х-300.3.

Ненасыщенный раствор уротропина из сборной емкости поз.В-400 подается насосом поз.Р-400А/В в линию циркуляции поз.Х-300.2 кристаллизатора поз.Х-300.

Деминерализованная вода в качестве уплотнительной жидкости подается в торцевое уплотнение насоса поз.Р-300, выходящий поток уплотнительной жидкости поступает в промежуточную емкость поз.В-300.

Расход деминерализованной воды в торцевое уплотнение насоса поз.Р-300 в пределах от 15 до 55 л/ч измеряется ротаметром с реле поз. F361 и регулируется с помощью ручной запорной арматуры по месту.

Контроль нагрузки тока электродвигателя насоса поз.Р-300 не более 60 А осуществляется датчиком тока поз.Е327.

Температура раствора уротропина после теплообменника поз.Н-300 в пределах от 50 до 80 °С измеряется прибором поз.Т306.

Температура раствора уротропина после поз.Х-300.1 в пределах от 50 до 80 °С измеряется преобразователем температуры поз.Т317.

Из-за обратной зависимости растворимости уротропина (т.е. высокие температуры предполагают меньшую растворимость), для нагрева применяется пар (Р=1 бар абсолютного давления, Т=90 0С) низкого давления во избежание образования накипи в трубах теплообменника поз.Н-300.

Пар низкого давления после узла редуцирования насыщается конденсатом пара. Для этой цели насосом поз.Р-304 конденсат пара подается в сатуратор для насыщения перегретого пара низкого давления.

Расход конденсата пара в пределах от 50 до 200 л/ч измеряется датчиком расхода поз. F304 и регулируется с помощью запорной арматуры по месту, данные обрабатываются РСУ Delta V. Показания выводятся на дисплей ПЭВМ. При достижении минимального расхода 50 л/ч срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ.

Температура пара после узла редуцирования РОУ-1 не более 100 °С измеряется термометром поз.Т025 по месту.

Давление пара низкого давления, поступающего после блока редуцирования в теплообменник поз.Н-300, в пределах от 400 до 700 миллибар абсолютного давления измеряется датчиком давления поз.Р305.

При достижении минимального давления 400 миллибар или максимального 700 миллибар срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ. При достижении давления в 1,3 бар

абсолютного давления закрывается запорно-регулирующий клапан поз.F301-1.

Расход пара в теплообменник поз.Н-300 в пределах от 1500 до 7000 кг/ч измеряется расходомером поз.F301 и регулируется дроссельной заслонкой поз.F301-1.

При выполнении операций по предварительному подогреву датчик расхода поз.F301 работает с заданной внутренней установкой, т.е., заданное значение расхода напрямую сопоставляется с фактическим значением. При непрерывной работе датчик расхода работает по внешней установке, которая оценивается расчетной функцией U300 (UCS) системы управления, работающей в зависимости от уровня в сборной емкости поз.V-400.

Температура пара после насыщения в пределах от 60 до 120 °С измеряется преобразователем температуры поз.T307.

Конденсат пара, образующейся в теплообменнике поз.Н-300, собирается и дегазируется в сборной емкости поз.V-302 и насосом поз.Р-304 возвращается в систему конденсата пара. Инертные газы из сборной емкости поз.V-302 отводятся в линию для пара поз.X-300.3, которая подает газы в конденсатор поз.Н-301 и вакуумную станцию поз.X-301.

Уровень конденсата пара в сборной емкости поз.V-302 в пределах от 20 до 75 % измеряется датчиком уровня поз.L303, и регулируется с помощью запорно-регулирующего клапана поз.L303-1, установленного на возвратной линии конденсата пара.

В случае закрытия регулирующего клапана поз.L303-1, для гарантированной циркуляции конденсата пара от насоса поз.Р-304 в емкость сбора поз.V-302 имеется линия с установленной дроссельной шайбой Ø 3 мм.

Расход раствора уротропина, подаваемого в кристаллизатор поз.X-300 из сборной емкости поз.V-400 в пределах от 5000 до 22000 кг/ч измеряется датчиком расхода поз.F318.

Уровень раствора уротропина в кристаллизаторе поз.X-300 в пределах от 30 до 75 % измеряется датчиком уровня поз.L311, и регулируется с

помощью запорно-регулирующего клапана поз.L311-1, установленного на линии подачи маточного раствора, данные обрабатываются PCY Delta V. Показания выводятся на дисплей ПЭВМ. Максимальный уровень раствора уротропина в кристаллизаторе поз.X-300 85 %, контролируется сигнализатором уровня поз.L319.

Кристаллизатор поз.X-300 оборудован демистером (капле отбойником), предназначенным для улавливания уносимого газовым потоком раствора и предотвращения потерь уротропина, захватываемого каплями.

Благодаря специальной конструкции кристаллизатора поз.X-300 в процессе кристаллизации образуются кристаллы сравнительно больших размеров. Для растворения мелких кристаллов в кристаллизаторе поток с боковой части сепаратора с помощью насоса поз.P-301 циркулирует снова через емкость поз.V-301 обратно в кристаллизатор поз.X-300. Поток, в котором содержатся мелкие кристаллы, отбирается из места, расположенного под сетчатым фильтром в виде воронки внутри кристаллизатора поз.X-300, в то время, как более крупные кристаллы с большей скоростью выпадения находятся в центральном потоке и перемещаются с потоком раствора уротропина в циркуляционную линию поз.X-300.2, соединенную с днищем сепаратора поз.X-300.1.

Расход суспензии уротропина из кристаллизатора поз.X-300 в емкость поз.V-301 в пределах от 4000 до 14000 кг/ч измеряется датчиком расхода поз.F314 и регулируется с помощью преобразователя частоты электродвигателя NP328 насоса поз.P-301.

При достижении минимального значения 4000 кг/ч происходит остановка насоса поз.P-301.

Расход раствора уротропина из скруббера поз.K-500 в емкость поз.V-301 в пределах от 300 до 1200 кг/ч измеряется датчиком расхода поз.F312 и регулируется с помощью запорно-регулирующего клапана поз.F312-1, установленного на линии подачи маточного раствора.

По условиям эксплуатации насоса поз.Р-301 имеется блокировка на остановку насоса при отсутствии уровня залива, который контролируется сигнализатором уровня поз.Л371.

Контроль нагрузки тока электродвигателя насоса поз.Р-301 не более 5 А осуществляется датчиком тока поз.Е329. При достижении максимального значения силы тока срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ и происходит остановка электродвигателя поз.НР328.

Деминерализованная вода в качестве уплотнительной жидкости подается в торцевое уплотнение насоса поз.Р-301, и выходящий поток уплотнительной жидкости поступает в промежуточную емкость поз.У-300.

Расход деминерализованной воды в качестве уплотнительной воды в пределах от 10 до 40 л/ч измеряется ротаметром с реле поз.Р362 и регулируется с помощью ручной запорной арматуры по месту.

Уротропин кристаллизуется в кристаллизаторе поз.Х-300 под вакуумом, который создается вакуумной станцией поз.Х-301.

Рециркулируемый раствор (суспензия уротропина) после прохождения через теплообменник поз.Н-300 перегревается и начинает кипеть при достижении уровня поверхности раствора в сепарационной части кристаллизатора поз.Х-300.1. Пары воды испаряются из раствора, при этом происходит охлаждение раствора. Охлажденный раствор снова поступает в линию всасывания насоса поз.Р-300 и начинается новый цикл нагрева и испарения.

Отходящая газовая фаза из сепаратора поз.Х-300.1, конденсируются в конденсаторе поз.Н-301.

Температура оборотной воды на выходе из конденсатора поз.Н-301 в пределах от 5 до 30 °С измеряется преобразователем температуры поз.Т333.

Образовавшийся в результате конденсации технологический конденсат стекает в промежуточную емкость поз.У-300 через погружную трубу для обеспечения перетекания конденсата из конденсатора поз.Н-301 в емкость

поз.V-300, откуда по линии перелива поступает в емкость поз.V-800 для окончательной. Неконденсируемые вещества поступают на вакуумную станцию поз.X-301.

Температура технологического конденсата не более 60 °С, поступающего в емкость поз.V-300, измеряется датчиком температуры поз.T352.

Уровень технологического конденсата в промежуточной емкости поз.V-300 в пределах от 20 до 90 % измеряется датчиком уровня поз.L351.

Часть технологического конденсата из емкости поз.V-300 возвращается насосом поз.P-302 в реактор поз.C-200 и в кристаллизатор поз.X-300 для очистки демистера в сепарационной части кристаллизатора поз.X-300.1.

Соответствующий поток технологического конденсата автоматически включается/отключается с заданным интервалом времени путем открытия / закрытия отсечного клапана поз.H316 с помощью системы управления Delta V.

Технологический конденсат используется для промывки канала датчика уровня поз.L311 сепарационной части поз.X-300.1, за счет постоянной подачи технологического конденсата.

Расход технологического конденсата в пределах от 10 до 40 л/ч измеряется ротаметром с реле поз.F364 и регулируется с помощью ручной запорной арматуры по месту.

Кроме того, технологический конденсат используется для промывки смотрового окна, установленного в верхней части кристаллизатора поз.X-300.1, соответствующий поток подается только по необходимости и при открытии запорной арматуры по месту. Остальная часть конденсата поступает в емкость поз.V-800.

Давление в линии нагнетания насоса поз.P-302 не менее 4 кгс/см² измеряется техническим манометром поз.P355 по месту.

При достижении максимальной силы тока 5 А электродвигателя насоса поз.Р-302 срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ и происходит остановка электродвигателя поз.НР353.

На линии циркуляции поз.У-300 установлена дроссельная шайба Ø 3мм, для гарантированной рециркуляции технологического конденсата в случае, когда закрыты запорно-регулирующий клапан поз.В210-1 на линии подачи технологического конденсата в реактор поз.С-200, а также все отсечные клапана для промывки демистеров (капле отбойников) реактора и кристаллизатора.

Вакуум в кристаллизаторе поз.Х-300 и конденсаторе поз.Н-301 создается вакуумной станцией поз.Х-301, которая состоит из компрессора с жидкостным (водяным) кольцом поз.Х-301, сепаратора поз.Х-301.1 и теплообменника поз.Х-301.2.

Деминерализованная вода, подаваемая в компрессор с жидким кольцом через сепаратор поз.Х-301.1 для поддержания концентрации растворенных веществ на приемлемом уровне, и накапливающееся избыточное количество конденсата, отводится путем перелива из сепаратора поз.Х-301.1 в промежуточную емкость поз.У-200.

Вакуум в верхней части кристаллизатора в пределах от 200 до 400 миллибар абсолютного давления измеряется датчиком давления поз.Р315 и регулируется с помощью запорно-регулирующего клапана поз.Р315-1, установленного на линии забора атмосферного воздуха после конденсатора поз.Н-301.

Дополнительно вакуум в пределах от 200 до 400 миллибар абсолютного давления измеряется датчиком давления поз.Р313, установленным на линии газовой фазы между сепарационной частью кристаллизатора поз.Х-300.1 и конденсатора поз.Н-301.

Прибор поз.Р320 контролирует перепад давления между показаниями датчика давления поз.Р315 и датчика давления поз.Р313, таким образом, определяется загрязнение демистера.

Отходящий газ из сепаратора поз.Х-301.1 поступает в сепаратор поз.У-700.

При дальнейшем испарении уротропин кристаллизуется, и получаемая суспензия, содержащая примерно 22 % масс. кристаллов уротропина, подается насосом поз.Р-303или поз.Р-303а из циркуляционной линии поз.Х-300.2 кристаллизатора поз.Х-300 в центрифугу поз.Х-400. Путем открытия / закрытия отсечного клапана поз.Н336, который управляется дистанционно с помощью системы управления Delta V.

Далее суспензия уротропина насосом поз.Р-303или поз.Р-303а через трехходовой клапан поз.Н323 подается либо в центрифугу поз.Х-400 («В режиме производства»), либо обратно в кристаллизатор поз.Х-300 («В режиме циркуляции»).

Расход суспензии уротропина, подаваемой в центрифугу поз.Х-400 в пределах от 5000 до 15000 кг/ч, измеряется датчиком расхода поз.Е321 и регулируется с помощью преобразователя частоты, регулирующего скорость вращения двигателя насосов поз.Р-303, поз.Р-303а.

Деминерализованная вода в качестве уплотнительной жидкости подается в торцевое уплотнение насосов поз.Р-303 и поз.Р-303а, выходящий поток уплотнительной жидкости с насоса поз.Р-303 поступает в промежуточную емкость поз.У-300, а с насоса поз.Р-303а поступает в дренажный приямок промышленно загрязненных стоков К-7.

Расход деминерализованной воды в качестве уплотнительной воды на насоспоз.Р-303 в пределах до 10 до 40 л/ч измеряется ротаметром с реле поз.Е363 и регулируется с помощью ручной запорной арматуры по месту.

Расход деминерализованной воды в качестве уплотнительной воды на насоспоз.Р-303а регулируется с помощью ручной запорной арматуры по месту.

При одновременном закрытии отсечных клапанов поз.Н336 и поз.Н337 произойдет автоматическая остановка насоса поз.Р-303 или поз.Р-303а для предотвращения его работы в сухом состоянии.

Плотность суспензии, подаваемой в центрифугу поз.Х-400, в пределах от 1136 до 1165 кг/м³, измеряется датчиком плотности поз.D322.

При переключении из «Режима производства» в «Режим циркуляции», путем закрытия трехходового клапана поз.Н323, открывается отсечной клапан поз.Н324 и деминерализованная вода подается в линию от трехходового клапана поз.Н323 до центрифуги поз.Х-400 для вымывания суспензии. Отсечной клапан поз.Н324 управляется дистанционно с помощью РСУ Delta V.

В сборную емкость поз.V-400 направляются маточные растворы уротропина:

- раствор уротропина, поступающий из реактора поз.С-200 узла синтеза уротропина;
- ненасыщенный маточный раствор уротропина, поступающий из скруббера поз.К-500;
- насыщенный маточный раствор уротропина, поступающий из центрифуги поз.Х-400.

В сборной емкости поз.V-400 имеется перегородка, разделяющая емкость на две секции. Все маточные растворы поступают сначала в первую секцию, в которой установлена мешалка поз.А-400. Мешалка поз.А-400 предназначена для перемешивания маточного раствора, в результате чего происходит растворение мелких кристаллов, находящихся в растворе. При отключении электродвигателя мешалки поз.А-400 срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ.

Далее маточный раствор перетекает через перегородку из первой секции во вторую секцию емкости поз.V-400.

Уровень во второй секции в пределах от 20 до 60 % измеряется датчиком уровня поз.L431.

При достижении первого нижнего предельного значения уровня 20 % срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ и дополнительно закрывается запорно-регулирующий клапан

поз. F301-1, установленный на линии подачи пара в теплообменник поз. Н-300 узла кристаллизации уротропина.

При достижении второго нижнего предельного значения уровня 10 % в емкости поз. V-400 происходит остановка насоса поз. P-400A/B.

Для обеспечения бесперебойной работы датчика уровня в емкости поз. V-400 осуществляется промывка погружной трубы датчика уровня маточным раствором подаваемым с линии нагнетания насоса поз. P-400A/B. На линии промывки установлен отсечной клапан поз. Н436 и дроссельная шайба Ø 1 мм. Отсечной клапан поз. Н436 управляется дистанционно.

Очистка маточного раствора

Для поддержания качественных показателей готовой продукции применяется одна из схем очистки маточного раствора:

- при низком содержании примесей применяется непосредственно постоянный вывод маточного раствора с нагнетания насоса поз. P-301 в аварийную емкость поз. V-805. Расход маточного раствора уротропина в количестве от 0,1 до 0,8 м³/ч контролируется расходомером «Foxboro 84F-T» и устанавливается вручную по месту.

- при высоком и низком содержании примесей маточный раствор уротропина из емкости поз. V-400 очищается от примесей при помощи активированного угля в фильтре поз. F-400A/B. Маточный раствор уротропина пропускается через один из фильтров поз. F-400A/B, в то время как другой фильтр находится в резерве.

Цикл работы каждого угольного фильтра поз. F-400A/B рассчитан на 3 месяца при максимальной производительности установки по готовому продукту. Перед заменой активированного угля в фильтре поз. F-400A/B, маточный раствор уротропина заранее сливается в сборную емкость поз. V-400.

При низком и высоком содержании примесей раствор в фильтры поз. F-400A/B не подают, т.к. их работа будет не эффективна и приведет к быстрой потере адсорбционной способности активированного угля.

Маточный раствор уротропина очищается путем циркуляции раствора по схеме:

поз.V-400 → поз.P400A/B → поз.F-400A/B → поз.V-400.

Расход маточного раствора в фильтр поз.F-400A/B в пределах от 2 до 10 м³/ч измеряется ротаметром с преобразователем поз.F437.

Очищенный маточный раствор уротропина, выходящий из фильтра поз.F-400A/B, проходит через контрольный фильтр двойного типа поз.SP-132 для предотвращения возможного захвата мелких частиц активированного угля и их попадание в сборную емкость поз.V-400.

Перепад давления на рабочем фильтре поз.F-400A/B не более 5 бар измеряется переключателем дифференциального давления поз.P445.

При повышении давления в фильтре поз. F-400A/B более 5 бар, срабатывает предохранительный клапан поз. P443 (поз. P444) с последующим сбросом маточного раствора уротропина в возвратную линию сборной емкости поз.V-400.

Технологической схемой также предусмотрено опорожнение маточного раствора из сборной емкости поз. V-400 с помощью мембранного насоса поз. P-401 в емкость поз. V-303.

Влажный уротропин после центрифуги поз. X-400 подается реверсивным шнеком поз.X-501 в сушилку с жидким слоем поз. X-500.

Общий расход ненасыщенного раствора уротропина на орошение насадки и на форсунку в пределах от 32 до 40 м³ измеряется ротаметром поз.F568 показания выводятся по месту.

Часть разбавленного маточного раствора уротропина из скруббера поз.K-500 насосом поз.P-500A/B откачивается в сборную емкость поз.V-400 и в линию всасывания насоса поз.P-301.

Расход ненасыщенного раствора уротропина подаваемого в сборную емкость поз.V-400 и в линию всаса насоса поз.P-301 в пределах от 5 до 10 м³/ч измеряется ротаметром поз.F567 показания выводятся по месту.

Уровень разбавленного раствора уротропина в скруббере поз.К-500 не более 80 % измеряется преобразователем уровня поз.Л561 и регулируется с помощью запорно-регулирующего клапана поз.Л561-1, установленного на линии откачки ненасыщенного раствора уротропина в сборную емкость поз.У-400 и в линию всасывания насоса поз.Р-301. Данные обрабатываются РСУ Delta V. Показания выводятся на дисплей ПЭВМ. При достижении минимального уровня 30 % срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ.

Минимальный уровень раствора уротропина в скруббере поз.К-500 не менее 350 мм контролируется сигнализатором уровня поз.Л560. При снижении уровня менее 350 мм на дисплей ПЭВМ выводится световая, звуковая сигнализация и происходит остановка электродвигателя поз.НР564/НР565 насосов поз.Р-500А/В.

Сухой уротропин из сушилки поз.Х-500 подаётся шлюзовым питателем поз.Х-600 в шнек поз.Х-601А. Из шнека поз.Х-601А сухой уротропин элеватором поз.Х-601В поступает в шнек поз.Х-601С и далее в смеситель поз.Х-602А/В для приготовления стабилизированного уротропина. Из смесителя поз.Х-602А/В стабилизированный уротропин выгружается в бункер поз.Х-603 и при помощи дозирующих шнеков подается на узел упаковки поз.Х-605.

Затаривание продукта на узле упаковки поз. Х-605 производится либо в биг-беги (500 ÷ 1000) кг, либо в открытые бумажные или пропиленовые мешки по 25 кг, в зависимости от заказа потребителя.

Продукция в контейнерах с узла упаковки при помощи тельфера транспортируется на отм.0,0 м (корп.1389) и далее вывозится на склад корп.1385.

Продукция в мешках после узла запайки и зашивки поз.Х-606 по транспортёру поз.Х-607 и транспортёрам транспортной галереи поз.ПТ1÷ПТ7 поступает на пакетформирующую машину «Мёллерс» поз.Х-1 для последующего формирования паллет.

Технологической схемой предусмотрена транспортировка мешков с уротропином с транспортёра поз.Х-607 по склизу на отм.0,0 м в корп.1389 с последующей ручной укладкой мешков на поддон и дальнейшей транспортировкой автотранспортом на склад готовой продукции корп.1385.

Дистанционно открыть отсечной клапан поз.Н613 на линии подачи стабилизатора в смеситель поз.Х-602В. Стабилизатор вакуумным погрузчиком поз.Р-601В подается в смеситель поз.Х-602В, где происходит смешение стабилизатора и сухого уротропина при помощи мешалки поз.А-600В-1,2.

При достижении заданного значения веса в смесителе поз.Х-602В происходит автоматическое закрытие заслонки поз.Н610 на линии выгрузки со шнека поз.Х-601С. Вес стабилизированного уротропина в смесителе поз.Х-602В контролируется датчиком поз.W619.

Дистанционно открыть отсечной клапан поз.Н605 на линии подачи стабилизатора в смеситель поз.Х-602А.Стабилизатор вакуумным погрузчиком поз.Р-601А подается в смеситель поз.Х-602А, где происходит смешение стабилизатора и сухого уротропина при помощи мешалки поз.А-600А-1,2.

При достижении заданного значения веса в смесителе поз.Х-602А происходит автоматическое закрытие заслонки поз.Н607 на линии выгрузки со шнека поз.Х-601С. Вес стабилизированного уротропина в смесителе поз.Х-602А контролируется датчиком поз.W618.

После чего, цикл приготовления стабилизированного уротропина в смесителях поз.Х-602А/В начинают заново.

При такой работе смесителей поз.Х-602А/В достигается непрерывное производство стабилизированного уротропина.

На люках смесителей поз.Х-602А/В в целях безопасности установлены концевые датчики поз.G628 и поз.G629, которые отключают мешалки поз.А-600А/В-1,2 при открытии люка во время работы.

Максимальный уровень уротропина в смесителе поз.X-602A/B не более 90 % контролируется датчиком уровня поз.L622 и поз.L623, данные обрабатываются PCY Delta V. При достижении уровня 90 % закрывается клапан поз.H607/поз.H610 на линии выгрузки уротропина со шнека поз.X-601C в смеситель поз.X-602A/B.

Минимальный уровень – 20 %, средний уровень – 70 %, максимальный уровень – 90 % уротропина в бункере поз.X-603 контролируется датчиками уровня поз.L650, поз.L641, поз.L649, данные обрабатываются PCY Delta V. Показания выводятся на дисплей ПЭВМ.

При достижении минимального уровня 20 % в бункере поз.X-603 автоматически отключается операция по затариванию мешков продуктом;

В процессе опорожнения смесителя поз.X-602A/B мешалка с электроприводами поз.A-600A-1/2 и поз.A-600B-1/2 должна работать непрерывно.

Давление в линии подачи азота для создания «азотной подушки» в смесителях поз.X-602A/B, в бункерах поз.X-603, поз.X-604, в элеваторе поз.X-601B и шнеках поз.X-601A, поз.X-601C в пределах от 0,04 до 0,06 бар контролируется манометром по месту поз.P040 и датчиком давления поз.P041 и регулируется по месту редуцирующим клапаном поз.P042. Данные обрабатываются PCY Delta V. Показания выводятся на дисплей ПЭВМ. При снижении давления до 0,03 бар срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ.

Расход азота для создания «азотной подушки» в пределах от 11 до 25 м³/ч измеряется расходомером поз.F043.

Смеси азота со смесителей поз.X-602A/B, с бункеров поз.X-603, поз.X-604, с элеватора поз.X-601B и шнеков поз.X-601A, поз.X-601C для поддержания заданного давления в этих аппаратах и оборудовании поступают в емкость поз.V-601 с постоянным уровнем деминерализованной воды, после чего смеси азота сбрасываются в атмосферу.

Уровень деминерализованной воды в емкости поз.V-601 через смотровой фонарь контролируется по месту. В емкость поз.V-601 постоянно подается минимальный расход деминерализованной воды. Минимальный расход деминерализованной воды контролируется по месту через смотровой фонарь, установленный на линии перелива с емкости поз.V-601.

Давление азота перед емкостью поз.V-601 в пределах от 0,03 до 0,05 бар контролируется датчиком давления поз. P632 и датчиком минимального давления поз. P634. Данные обрабатываются PCY Delta V. Показания выводятся на дисплей ПЭВМ. При снижении давления до 0,03 бар срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ. При минимальном давлении 0,02 бар срабатывает световая и звуковая сигнализация с отображением на дисплее ПЭВМ с последующей остановкой шлюзового питателя поз.X-600, шнека поз. X-601A/C, элеватора поз. X-601B.

Пыль уротропина, накапливающаяся в процессе наполнения и запаивания мешков, удаляется воздушным вентилятором поз.V-600 через фильтр поз.F-600 в атмосферу.

Фильтр поз.F-600 автоматически очищается через определенные промежутки времени с помощью технологического воздуха. В процессе такой очистки пыль уротропина с наружной поверхности фильтрующих элементов попадает в нижнюю часть фильтра, где установлен шлюзовой питатель, с помощью которого пыль сбрасывается в мягкий контейнер «биг-бег» или мешок.

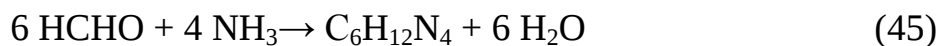
Расход отработанного воздуха в атмосферу после вентилятора поз.V-600 контролируется расходомером поз.F648, данные обрабатываются PCY Delta V. Показания выводятся на дисплей ПЭВМ

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Методика эксперимента

В промышленности уротропин получают взаимодействием водного (или газообразного) аммиака NH_3 с формалином CH_2O с последующим упариванием раствора в вакууме.

Мы рассмотрели данный метод, а также провели ряд лабораторных работ, чтобы получить гексаметиленetetрамин. Сырьём для получения уротропина служат аммиачная вода с концентрацией не менее 25% и 37%-ный формалин. Реакция 45 имеет следующий вид:



Оборудование: стеклянные стаканы, технические весы, мерные цилиндры, чашки Петри, пробирки, колбы, пипетки.

Реагенты: 37%-ный формалин и аммиачная вода с концентрацией 25% (рис. 5).

Ход работы:

В мерном цилиндре отмеряем 50 мл формалина и переливаем в колбу, затем отмеряем 100 мл аммиачной воды. В колбу к формалину по каплям, хорошо охлаждая, приливаем 100 мл NH_4OH . Затем колбу закрываем пробкой и оставляем стоять 3 часа (рис. 6).



Рисунок 5 - Реагенты эксперимента



Рисунок 6 - Раствор аммиачной воды и формалина в колбе

Затем, отстоявшийся раствор разливаем в чашки Петри, и оставляем на время до появления значительного количества кристаллов (рис. 7-9).



Рисунок 7 - Чашки Петри с раствором



Рисунок 8 - Появление кристаллов

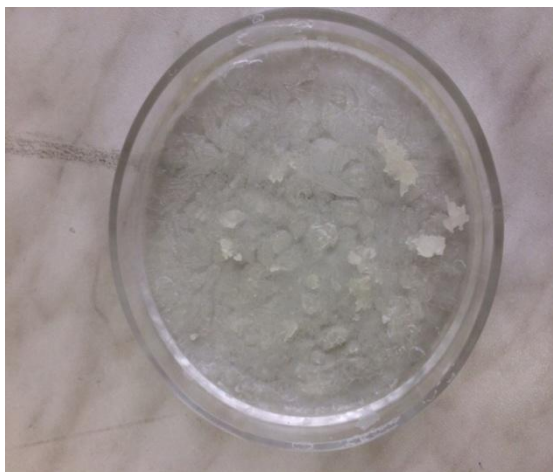


Рисунок 9 - Образование уротропина

3.2 Качественная реакция по уротропину

Для подтверждения получения уротропина мы провели качественную реакцию с соляной кислотой (рис. 10). При добавлении к уротропину кислоты произошло распадение его на исходные вещества, тем самым мы убедились, что получили именно уротропин.



Рисунок 10 - Добавление соляной кислоты к уротропину

3.3 Результаты эксперимента

В результате эксперимента мы получили кристаллы, а именно сухой уротропин. Выход сухого уротропина составил 12 г (рис. 11).

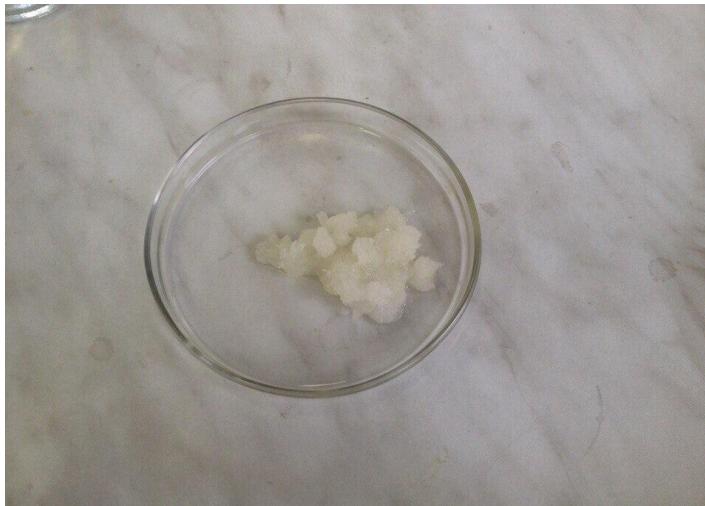


Рисунок 11 - Полученный уротропин

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе решается вопрос ресурсосбережения, связанный с переработкой аммиачной воды в уротропин.

Предложена технологическая схема получения уротропина, предусматривающая применение отхода аммиачного производства – аммиачной воды. Её применение позволяет перерабатывать около 40 % аммиачной воды в востребованный продукт.

Проанализировав существующую схему производства и сравнив ее с предлагаемой, можно сделать вывод, что замена аммиака в технологической схеме на аммиачную воду приведет к снижению себестоимости уротропина на 2795 рублей 6 копеек.

Для ПАО «ТольяттиАзот» это очень перспективное решение, так как предприятия, производящие уротропин на территории РФ вынуждены закупать аммиак, что сказывается на конечной цене продукта, а для ПАО «ТольяттиАзот» аммиачная вода является собственным продуктом производства.

Таким образом, внедрение предлагаемой технологии позволит производить уротропин из аммиачной воды на ПАО «ТольяттиАзот» в качестве промежуточного продукта в технологии производства ДСП, а также в качестве ингибитора коррозии, что было подтверждено проведенной нами серией лабораторных опытов на кафедре «Рационального природопользования и ресурсосбережения».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Федеральный закон N116-ФЗ от 21 июля 2002 г. "О промышленной безопасности опасных производственных объектов".
2. «Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека», Приложение 2 к нормативам ГН 1.1.725-98 от 23 декабря 2003 г. N 32.
3. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315—03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».
4. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338—03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест».
5. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313—03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».
6. ГОСТ 4598-86 Плиты древесноволокнистые. Технические условия.
7. ГОСТ 3760-79 (СТ СЭВ 3858-82) Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (с Изменениями N 1, 2).
8. ГОСТ 1381-73 Уротропин технический. Технические условия (с Изменениями N 1-6).
9. ГОСТ 1625-89 (СТ СЭВ 2337-80) Формалин технический. Технические условия.
10. "Общие правила промышленной безопасности для организаций, осуществляющих деятельность в области промышленной безопасности опасных производственных объектов" (ПБ 03-517-02).
11. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 7 апреля 2014 г. N 27 г. Москва "О внесении изменения N 10 в ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест».

12. Положение о составе затрат по производству и реализации продукции (работ, услуг), включаемых в себестоимость продукции (работ, услуг), утвержденном Постановлением Правительства РФ от 5 августа 2002 г.

13. Артющин, А.М. Краткий справочник по удобрениям / А.М. Артющин, Л.М. Державин. - М.: Колос, 2002. - 288 с.

14. Биоэкология и ресурсосбережение: материалы VIII Международной научно-практической конференции (Витебск, 21-22 мая 2009 г.) / [под общ. А.И. Ятусевича]. - Витебск: ВГАМ, 2010. - 187 с.

15. Богоявленский, В.Ф. Неотложная помощь при отравлениях лекарственными средствами, промышленными и сельскохозяйственными ядохимикатами. - Благовещенск, 2002. – 40 с.

16. Бочкарев, В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции: Учебное пособие. - Томск: Изд-во ТПУ, 2005. - 118 с.

17. Волгина, Т.Н., Сорока, Л.С. Промышленная органическая химия: учебное пособие. - Томск: Изд-во ТПУ, 2008. - 154 с.

18. Волгина, Т.Н., Мананкова, А.А., Сорока, Л.С. Лабораторный практикум по промышленной органической химии. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 92 с.

19. Горст, А.И. Химия и технология нитросоединений. – М.: Оборонгиз, 2006. – С. 341.

20. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: в 2 кн. : учеб. для химико-технологич. спец. вузов/ Ю. И. Дытнерский. 3-е изд. – Москва: Химия. 2002.

21. Драго, Р. Физические методы в химии - М.: Мир, 2005г.

22. Дудко, К.В., Огунмуела, Т.О., Тарасов, В.В. Основные факторы, влияющие на процесс гидродинамической коагуляции в эмульсиях типа «масло в воде»//Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ, 2003, Т.XVII.№ 12(37). С. 36 – 46.

23. Джеффрис, Г.В., Дэвис, Г.А. Коалесценция капель и дисперсий // В кн. Последние достижения в области жидкостной экстракции. М.: Химия. 2003. С. 255 – 356.
24. Караев, М.М. Технология синтетического метанола. — Москва: Химия, - 2002. — 239 с.
25. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов / А. Г. Касаткин. 11-е изд., стереотип., дораб. — Москва: Альянс, 2005. — 753 с.
26. Корнеев, А.Д. Энергосберегающие и экологичные системы и оборудование: антикризисные меры / А. Д. Корнеев. — Москва: Воентехиниздат, 2009. — 88 с.
27. Корольченко, А.Я., Корольченко, Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Асс. "Пожнаука", 2004. — Ч.1. — 713 с.
28. Котляров, С.А. Управление затратами: учеб. пособие / С.А. Котляров - СПб: Бизнес-пресса, 2002. 201 с.
29. Кочурко, В.И. Рациональное природопользование и природоохранные технологии на производстве: учебно-методическое пособие для вузов / В.И. Кочурко, В.Н. Зуев, С.К. Рындевич; М-во образования Респ. Беларусь, Баранов. гос. ун-т. - Барановичи: РИО БарГУ, 2010. - 238 с.
30. Крамаренко, В.Ф. Токсикологическая химия. — К.: Выш. шк., 2006. — 447 с.
31. Логинова, Н.В., Полозов, Г.И. Введение в фармацевтическую химию: Учеб. пособие - Мн.: БГУ, 2003.-250 с.
32. Максимов, Ю.Я. Термический распад нитропроизводных бензола. — в кн.: Теория взрывчатых веществ. — М.: Оборонгиз, 2005. — С. 338–340.
33. Мержанов, А.Г., Абрамов, В.Г. Тепловой взрыв взрывчатых веществ и порохов. - Черноголовка, 2002.

34. Никифоров, В.А., Панкратов, Е.А., Лагусева, Е.И. Старовойтова Н.Ю. Химические процессы в производстве полимеров: Учебное пособие. - Тверь, ТГТУ, 2005. - 104 с.

35. Николаев, А.Ф. «Синтетические полимеры и пластические массы на их основе», изд. 2-е, «Химия», М., 2003 г.

36. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для студ. вузов, обуч. по хим.-технол. спец. / ред. В. И. Ксензенко. – 2-е изд., стер. – Москва: КолосС, 2003. – 328 с.

37. Оглезнев, А.В. Промышленная безопасность опасных производственных объектов: методическое пособие. Пермь: Припит, 2008. - 120 с.

38. Огородников, С.К. "Формальдегид" Л.: Химия – 2006.

39. Основы проектирования предприятий органического синтеза: Методические указания по выполнению курсового проекта и выпускной квалификационной работы для студентов заочной и дневной форм обучения специальности 240401 "Химическая технология органических веществ" / Сост. В.В. Бочкарев, А.А. Ляпков. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. - 75 с.

40. Орехов, В.С., Дьячкова, Т.П., Субочева, М.Ю., Колмакова, М.А. Технология органических полупродуктов: Учебное пособие. - Тамбов: Издательство ТГТУ, 2007.

41. Орлова, Е.Ю. Исследование кинетики нитрования в гетерогенных условиях. Сборник докладов на VIII Менделеевском съезде. Секция органической химии. - М: изд. АН СССР, 2002, 2. С. 236.

42. Пик, И.Ш., Азерский, С.А. «Технология пластических масс. Учебное пособие для проф.-техн. учебн. заведений. М., «Высшая школа», 2005 г.

43. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я. "Краткий химический справочник" Л.: Химия, 2003 стр. 187.

44. Семенов, В.П. Производство аммиака М.: Химия, 2002. - 368 с.

45. Соколов, Р.С. Химическая технология: в 2 т.: учеб. пособие для студ. вузов/ Р. С. Соколов. – Москва: ВЛАДОС. – (Учебное пособие для вузов). – 2003 с.
46. Степанов, А.В. Судебная химия (химико-токсикологический анализ) и определение профессиональных ядов. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Медгиз, 2006. – 344с.
47. Субочева, М.Ю., Ликсутина, А.П., Колмакова, М.А., Дегтярев, А.А. Химическая технология органических веществ. - Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2009. - Ч. 3. - 80 с.
48. Сутягин, В.М. Бочкарев, В.В. Основы проектирования и оборудование производств органического синтеза: Учебное пособие. - 2-е изд. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. - 188 с.
49. Сухорослова, М.М., Новиков, В.Т. Бондалетов, В.Г., Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ. - Томск: Изд-во ТПУ, 2002. - 132 с.
50. Турчин, Ф.В. Азотное питание растений и применение азотных удобрений / Ф.В. Турчин. - М.: ЁЁ Медиа, 2011. - 835 с.
51. Тюкавкина, Н.А., Бауков, Ю.И. "Биоорганическая химия" М.: Медицина, - 2004 - стр. 190.
52. Фенолоальдегидные смолы // Российский энциклопедический словарь / глав. ред. А.М. Прохоров. — М.: «Большая российская энциклопедия», 2002. — Книга 2. — С. 1663.
53. Черенков, В.Г. Клиническая онкология. 3-е изд. — М.: Медицинская книга, 2010. — 434 с.
54. Швайкова, М.Д. Токсикологическая химия. – Изд. 3-е, испр. – М.: Медицина, 2002. - 376с.
55. «Энциклопедия полимеров», 2-й том. Изд. «СЭ», М., 2002 г.
56. Ashworth, M. R. Titrimetric methods of analysis of organic compounds vol. 1, 2 - М.: Chemistry, 2003.

57. J.P. Agrawal. Recent trends in high-energy materials. Prog. Energy Combust. Sci. Vol 24. pp 1-30. Pergamon 2001.
58. Arthur Provatas. Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations. A Review of Recent Advances. DSTO-TR-0966.
59. Renato Rindone etc. BDNPA/BDNPF SHOWS LONG-TERM AGING STABILITY Proc. of Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2002. Texas.
60. Naminosuke Kubota. Propellants and Explosives. Thermochemical aspects of combustion. WileyVCH. GmbH, 2002.

Приложение А

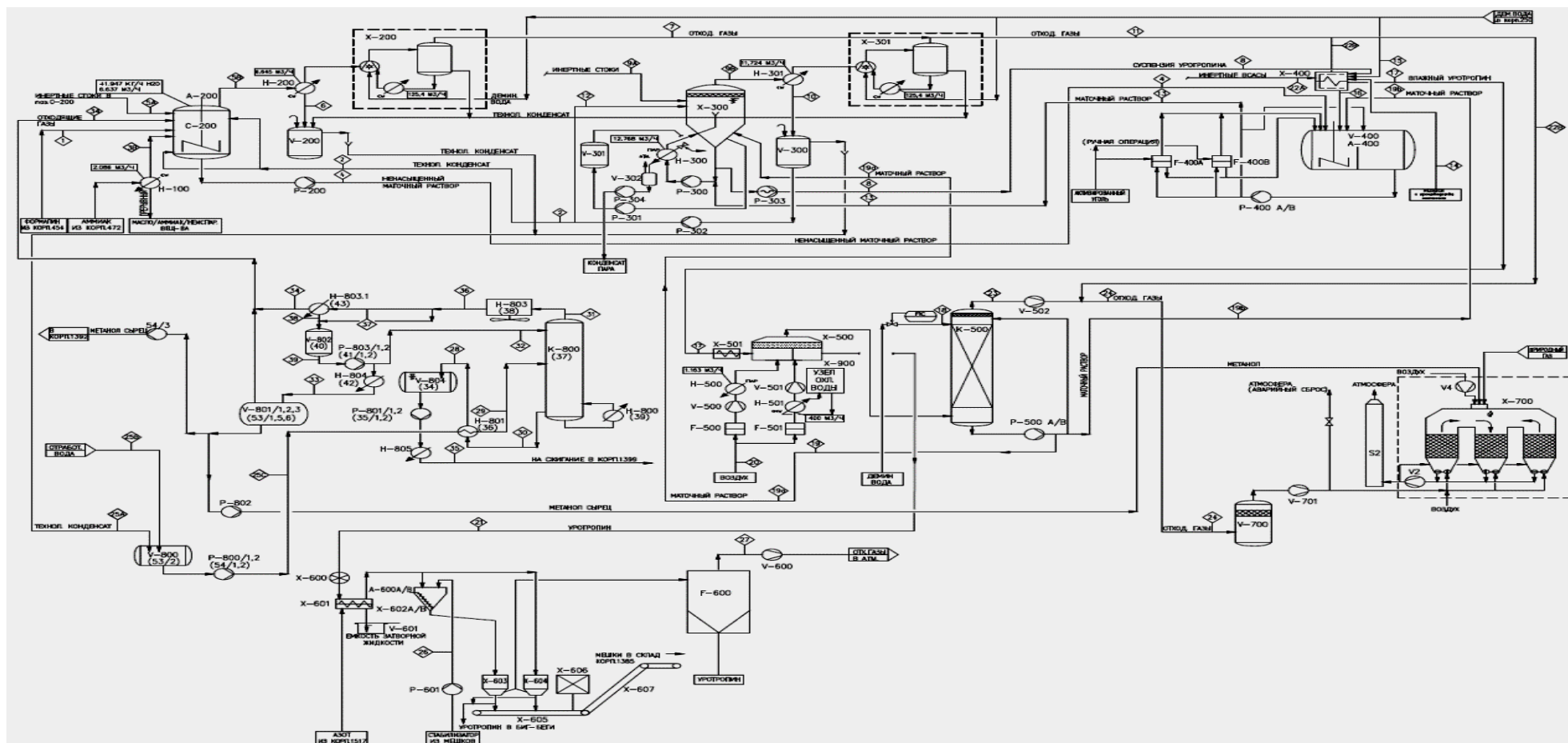


Рисунок А - Технологическая схема получения уротропина