

ПОДГОТОВКА ЧУГУННОЙ СТРУЖКИ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

К. В. Брянкин¹, В. С. Орехов², В. М. Нечаев³

*Кафедры: «Химия и химические технологии» (1);
«Инжиниринг нанотехнологий» (2); «Технологические процессы, аппараты
и техноферная безопасность» (3), ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
г. Тамбов, Россия; nach_uti@nnt.tstu.ru*

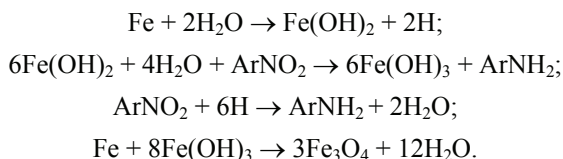
Ключевые слова: восстановление; гранулометрический состав; истирание; масляная пленка; молотковая дробилка; обезжиривание; органические примеси; прокаливание; термодеструкция; ударное воздействие; чугунная стружка.

Аннотация: Рассмотрен химический процесс восстановления в производствах полупродуктов органических красителей производных бензола. Предложены технические и технологические решения, позволяющие интенсифицировать процесс и повысить его эффективность. Представлены результаты промышленной апробации данных решений.

Введение

В химической промышленности при производстве полупродуктов органических красителей производных бензола, а также при получении оптических отбеливателей одной из ключевых стадий, определяющих качественные характеристики готового продукта и экономическую эффективность производства в целом, является стадия восстановления ароматических нитросоединений до соответствующих аминов.

Многочисленными исследованиями доказано, что наиболее целесообразным является применение метода восстановления железом [1 – 6]. Теоретические основы процесса разработаны В. О. Лукашевичем, который показал, что при восстановлении нитросоединений железом одновременно протекают четыре реакции [7]:



Скорость процесса восстановления лимитируется первой стадией, аналогичной процессу влажной коррозии железа. Для ускорения процесса влажной коррозии железа восстановление ведут в среде электролита. В качестве источника железа лучше всего использовать стружку серого чугуна, которая является отходом

металлообрабатывающих производств [2, 7]. Активность серого чугуна объясняется возникновением в присутствии электролитов гальванических элементов на границе раздела железо–графит. Вследствие зернистого строения серый чугун в процессе восстановления распадается на мелкие частицы, что ведет к ускорению восстановления.

Условия восстановления в значительной мере зависят от качества чугунной стружки, но поскольку эта стружка поступает с других предприятий, где она является отходом, качество ее нестабильно: неоднородный гранулометрический состав, наличие инородных предметов и высокое содержание органических масел (10 % и более), используемых при обработке металлов резанием в качестве охлаждающих жидкостей.

Таким образом, для эффективного использования чугунной стружки в качестве восстанавливающего агента ее необходимо последовательно подвергнуть классификации, измельчению и обезжириванию.

Эксперимент, результаты и обсуждение

Удаление масляной пленки с поверхности чугунной стружки можно осуществлять путем протравливания сильными кислотами либо термообработкой. Реализация первого способа в промышленном масштабе сопряжена со значительными затратами, связанными с необходимостью использования большого количества кислоты и ее дальнейшей переработки и утилизации, предложен способ удаления органических загрязнителей путем их выжигания.

Исследование способа разрушения пленки органических масел смазки на поверхности чугунной стружки под действием высокой температуры проводилось в муфельной печи. Образцы чугунной стружки в количестве 100 г помещались в поле высокой температуры в диапазоне от 100 до 500 °С и выдерживались в течение 30 мин. Чугунная стружка после термообработки использовалась в процессе восстановления. Эффективность термообработки оценивалась по остаточному содержанию концентрации органических примесей С в чугунной стружке методом выжигания до постоянного веса. Результаты исследований представлены в виде графической зависимости на рис. 1.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что в диапазоне температур от 100 до 200 °С происходит выжигание термолabileльных органических примесей; при 350 °С – удаление (выжигание) большинства маслянистых примесей. Дальнейшее повышение температуры термического разложения не приводит к заметному результату и сопряжено с дополнительными энергзатрамами.

Следует помнить, что процесс восстановления чугунной стружкой относится к классическому примеру гетерогенного химико-технологического процесса (ХТП), для которого поверхность контакта фаз – ключевой фактор, определяющий его скорость. В данном конкретном случае поверхностью контакта фаз является суммарная поверхность частиц твердой фазы – стружки.

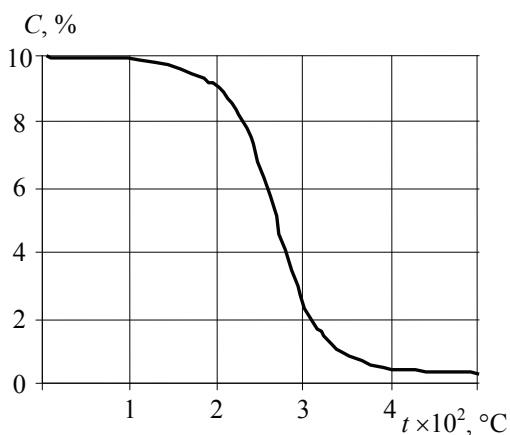


Рис. 1. График температурной зависимости процесса выжигания масляной пленки

Влияние способов измельчения на размер чугунной стружки

Способ измельчения	Средний размер, мм	Степень измельчения
Разламывание	5 – 10	2 – 4
Раскалывание	3 – 6	1,5 – 3
Истирание	0,5 – 1	20 – 40
Удар	1,0 – 2,0	10 – 20
Раздавливание	5 – 10	2 – 4

Для определения способов измельчения чугунной стружки использовалась лабораторная установка, в которой моделировались различные способы воздействия на стружку: разламывание, раскалывание, истирание, удар и раздавливание.

В качестве исходного материала использовалась стружка, поступающая с металлообрабатывающих производств, – ломанные пластинки прямоугольной формы размерами до 40×20 мм. Измельченная стружка по окончанию опыта анализировалась на гранулометрический состав методом отсева. Результаты исследования способов измельчения представлены в табл. 1. Таким образом, для осуществления процесса измельчения чугунной стружки наиболее целесообразно использовать два способа воздействия – истирание и удар. Их совместное воздействие на материал позволяет существенно сократить длительность процесса и обеспечить получение однородного гранулометрического состава частиц с эквивалентным диаметром 0,5 мм.

Аппаратурное оформление процесса измельчения – модернизированная молотковая дробилка, получившая большое распространение в металлургической промышленности для измельчения твердой руды и реализующая совмещение двух способов воздействия – истирания и удара [8].

Существенным плюсом использования молотковой дробилки является возможность совмещения в ней двух процессов – измельчения и термического выжигания маслянистых примесей. Для этого во входной штуцер (рис. 2) молотковой дробилки 1 одновременно с чугунной стружкой подается горячий теплоноситель

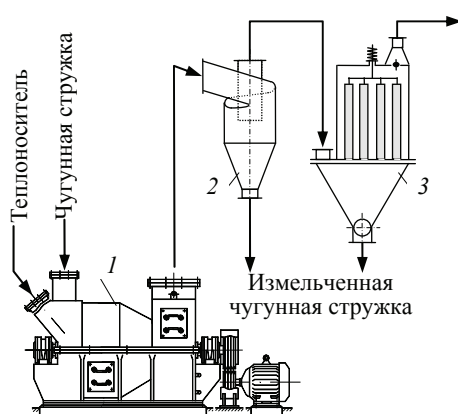


Рис. 2. Схема молотковой дробилки-выжигателя:

1 – молотковая дробилка; 2 – циклон;
3 – рукавный фильтр

(топочные газы). Стружка измельчается до нужного размера, подхватывается потоком теплоносителя и выносится из аппарата, отделяясь в циклоне 2 и (при необходимости) рукавном фильтре 3. После очистки горячий теплоноситель может быть направлен на процесс сушки, часто имеющий место в технологических схемах производств органических красителей, пигментов и их полупродуктов.

Желаемый размер измельченной чугунной стружки можно регулировать расходом газообразного теплоносителя. Аналог такой схемы работает в качестве молотковой трубы-сушилки (пневмосушилки).

Апробация предложенного метода подготовки чугунной стружки осуществлена в рамках технологических схем производства оптического отбеливателя (на стадии восстановления ДС-кислоты) и пара-фенилендиамина (применяется для крашения меха, а также как полупродукт для изготовления красок для волос). Получены положительные результаты: длительность процесса восстановления сократилась в два раза; выход увеличился на 8 – 10 % (вследствие уменьшения потерь целевого вещества в растворенном виде); уменьшился расход воды.

Выводы

Процесс восстановления железом лимитируется неоднородностью гранулометрического состава чугунной стружки и наличием в ней неметаллических примесей и органических масел. Для повышения выхода со стадии восстановления чугунную стружку необходимо измельчить и обезжирить. В качестве способа измельчения чугунной стружки предложено сочетание механических воздействий на твердый материал – истирания и удара. Для удаления масляной пленки предложен метод термического разложения органического вещества при температуре деструкции 350 °С. В качестве аппаратного оформления стадии подготовки чугунной стружки предложено использовать модернизированную молотковую дробилку с возможностью подачи горячего газообразного теплоносителя.

Список литературы

1. Горловский, И. А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности / И. А. Горловский, Н. А. Козулин. – Л. : Химия, 1980. – 375 с.
2. Модернизация технологии производства пара-фенилендиамина (ПФД) / К. В. Брянкин [и др.] // Тр. ТГТУ : сб. науч. ст. молодых ученых и студентов. – 1998. – Вып. 2. – С. 40 – 45.
3. Анализ и совершенствование технологии пара-фенилендиамина / К. В. Брянкин [и др.] // Хим. пром-сть. – 1999. – № 7. – С. 3 – 6.
4. Способы снижения примесей в полупродуктах органических красителей / А. И. Леонтьева [и др.] // Процессы и оборудование экологических производств : тез. докл. 3-ей традиц. научн.-техн. конф. стран СНГ, 5–6 дек., 1995 г. – Волгоград : Перемена, 1995. – 160 с.
5. Кристаллизация и выделение твердой фазы в производстве 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты динатриевой соли / А. И. Леонтьева [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2000. – Т. 73, Вып. 3. – С. 453 – 456.
6. Леонтьева, А. И. Кинетика, технология и комплексное аппаратурно-технологическое совершенствование заключительных стадий производства полупродуктов органических красителей : выделение, фильтрование, удаление примесей, сушка : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.08 ; 05.17.04 // Леонтьева Альбина Ивановна. – Тамбов, 2005. – 402 с.
7. Мартыанов, К. И. Наполнители в оптически отбеливающих препаратах, увеличивающие белизну хлопковой ткани / К. И. Мартыанов, К. В. Брянкин // Вопр. соврем. науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2012. – № 2(40). – С. 317 – 320.
8. Чекалин, М. А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов : учеб. пособие для техникумов / М. А. Чекалин, Б. В. Пассет, Б. А. Иоффе. – 2-е изд. перераб. – Л. : Химия, 1980. – 472 с.

Preparation of Cast Iron Chips for the Recovery of Aromatic Nitro Compounds in Production of Organic Dyes

K. V. Bryankin¹, V. S. Orekhov², V. M. Nechaev³

Departments: "Chemistry and Chemical Engineering" (1);
"Nanotechnology Engineering" (2); "Technological Processes, Devices
and Technosphere Safety" (3), TSTU, Tambov, Russia;
nach_umu@nnn.tstu.ru

Keywords: abrasion; annealing; cast iron chips; degreasing; hammer crusher; impact force; oil film; organic impurities; particle size distribution; recovery; thermal destruction.

Abstract: The paper studies the chemical recovery process in production of semi-products of organic dyes of benzene derivatives. We propose technical and technological solutions to intensify the process and make it more effective. The essence of the solutions is in the use of the recovery stage step of cast iron chips prepared by degreasing and grinding. Degreasing is done by thermal treatment at a temperature of 350 °C, grinding is done through a combination of mechanical actions on a solid material – abrasion and impact. The cast iron chips were prepared using an upgraded hammer mill, which can combine both stages of preparation. The results of industrial testing of proposed solutions are described.

References

1. Gorlovskii I.A., Kozulin N.A. *Oborudovanie zavodov lakokrasochnoi promyshlennosti* [Paint industry plants Equipment], Leningrad: Khimiya, 1980, 375 p. (In Russ.)
2. Bryankin K.V., Fefelov P.A., Leont'eva A.I., Karetnikov S.V. [Modernization of production technology of para-phenylenediamine (PPD)], *Trudy TGTU : sbornik nauchnykh statei molodykh uchenykh i studentov* [Transactions TSTU: collection of scientific articles of young scientists and students], 1998, issue. 2, pp. 40-45. (In Russ.)
3. Bryankin K.V., Leont'eva A.I., Chuprunov S.Yu., Chemerchev L.N., Fefelov P.A., Konovalov V.I. [Analysis and improvement of the para-fenildiamina technology], *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 1999, no. 7, pp. 3-6. (In Russ.)
4. Leont'eva A.I., Utrobin N.P., Fefelov P.A., Bryankin K.V., Leont'ev E.A. [Ways to reduce the impurities in the intermediates of organic dyes], *Protsessy i oborudovanie ekologicheskikh proizvodstv : tezisy dokl. 3-ei traditsionnoi nauchn.-tekhn. konf. stran SNG* [Processes and equipment ecological production: Abstracts. 3rd traditional nauchn.-tehn. Conf. CIS countries], 5-6 December, Volgograd: Peremena, 1995, 160 p. (In Russ.)
5. Leont'eva A.I., Bryankin K.V., Konovalov V.I., Fefelov P.A., Chuprunov S.Yu., Karetnikov S.A. [Crystallization and separation of solid phase in manufacture of disodium 2-naphthol-3,6-disulfonate], *Zhurnal prikladnoi khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2000, vol. 73, no. 3, pp. 479-482. (In Russ., abstract in Eng.)
6. Leont'eva A.I. *PhD Dissertation (Technical)*, Tambov, 2005, 402 p. (In Russ.)
7. Mart'yanov K.I., Bryankin K.V. [Fillers optically whitening formulations that increase the whiteness of cotton fabric], *Vopr. sovrem. nauki i praktiki. Universitet im. V. I. Vernadskogo* [Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University], 2012, no. 2(40), pp. 317-320. (In Russ.)

8. Chekalin M.A., Passet B.V., Ioffe B.A. *Tekhnologiya organicheskikh krasitelei i promezhutochnykh produktov : ucheb. posobie dlya tekhnikumov* [The technology of organic dyes and intermediates: Proc. aid for technical], Leningrad: Khimiya, 1980, 472 p. (In Russ.)

Vorbereitung des Gusseisenspanes für die Wiederherstellung der aromatischen Nitroverbindungen in der Produktion der organischen Farbstoffe

Zusammenfassung: Es ist der chemischen Prozess der Wiederherstellung in den Produktionen der Halberzeugnissen der organischen Farbstoffe der Benzolderivate betrachtet. Es sind die technischen und technologischen Lösungen angeboten, die den Prozess zu intensivieren und seine Effektivität zu erhöhen zulassen. Das Wesen der Lösungen besteht in der Nutzung auf dem Stadium der Wiederherstellung des Gusseisenspanes, der von der spezifischen Weise – entfettet und zerkleinert vorbereitet ist. Das Entfetten verwirklicht sich von der Methode des Brennens bei der Temperatur von 350°C, die Zerkleinerung – mittels der Kombination der mechanischen Einwirkungen auf das feste Material – der Abreibung und des Schlages. Als Hardwareerledigung des Stadiums der Vorbereitung des Gusseisenspanes wird es vorgeschlagen, den modernisierten Hammerbrecher zu verwenden, der gleichzeitig die beiden Stadien der Vorbereitung zu vereinen zulässt. Es sind die Ergebnisse der industriellen Approbation der angebotenen Lösungen dargelegt.

Préparation des copeaux de fer de fonte pour la récupération des composés azotés aromatiques dans la fabrication des colorants organiques

Résumé: Est examiné le processus chimique de la récupération dans la production des semi-produits des colorants organiques dérivés du benzène. Sont proposées des solutions techniques et technologiques qui permettent d'intensifier le processus et d'élever son efficacité. L'essence des solutions est d'utiliser à la phase de la récupération des copeaux de fer de fonte préparés d'une manière spéciale – sans graisse et hachées. Le dégraissage est effectué par la méthode de cuisson à une température de 350 °C, le broyage – grâce à une combinaison des contraintes mécaniques sur un matériau solide – abrasion et impact. En qualité de la présentation d'appareillage de la phase de préparation des copeaux de fer de fonte est proposé d'utiliser le casseur à marteaux modernisé permettant de combiner à la fois les deux stades de la préparation. Sont présentés les résultats de l'approbation industrielle des solutions proposées.

Авторы: *Брянкин Константин Вячеславович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии», начальник учебно-методического управления; *Орехов Владимир Святославович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инжиниринг нанотехнологий»; *Нечаев Василий Михайлович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.