

На правах рукописи

**БАЖИН АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ**

**ЗАРОЖДЕНИЕ, СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ  
ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА  
НЕКОТОРЫХ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ  
(НА ПРИМЕРЕ ОАО «УФАХИМПРОМ»)**

(Специальности: 02.00.13 – Нефтехимия,  
07.00.10 – История науки и техники)

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Уфа 2003**

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете и Научно-производственном объединении «Химтехнопром».

**Научный руководитель:** д.х.н., профессор С. С. Злотский

**Официальные оппоненты:** д.т.н., профессор Р. Р. Хабибуллин

к.т.н., с.н.с. Е. А. Удалова

**Ведущее предприятие:** Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста (НИТИГ АН РБ), г. Уфа

Защита диссертации состоится **29 апреля 2003 г. в 14 часов** на заседании диссертационного совета Д212.289.01 в Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан **28 марта 2003 г.**

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
профессор

Сыркин А.М.

### **Актуальность работы**

Вторая половина XX века характеризуется бурным, интенсивным ростом производства и потребления продуктов нефтехимии и основного органического синтеза. Одним из наиболее важных и динамично развивающихся направлений является производство химических средств защиты растений, главным образом, хлорорганических соединений. Кроме того, различные хлоруглеводороды и их производные находят широкое применение в качестве растворителей, пластификаторов, мономеров и сополимеров, красителей и др. В то же время, на рубеже веков становится очевидным, что рост масштабов производства и применения этих соединений может представлять определенную угрозу для окружающей среды, поскольку при их производстве и использовании неизбежно образуются эко- и суперэко-токсиканты, (полихлорбифенилы, полихлордибензо-1,4-диоксаны, полихлордибензофураны и др.). В этой связи понятна и очевидна важность и актуальность изучения истории становления и развития ключевых процессов хлорорганического синтеза, к которым относятся производства монохлоруксусной кислоты, монохлорамина, дихлорамина и хлоранила, созданные в 1950–1960-е годы на ОАО «Уфахимпром». Исторический анализ опыта производства ряда хлорорганических продуктов на ОАО «Уфахимпром» позволяет сформулировать основные тенденции и направления развития нефтехимии в XXI веке, что полностью отвечает задачам современной науки и техники.

Работа выполнена в соответствии с научно-технической программой Минобразования РФ «Научные исследования Высшей школы в области химии и химических продуктов» (Приказ Минобразования РФ от 08.02.2000г. №391).

### **Цель работы:**

- изучение исторических аспектов зарождения, становления и развития производств монохлоруксусной кислоты, хлораминов и хлоранила на ОАО «Уфахимпром»;
- исследование динамики производства этих хлорорганических соединений по ассортименту и тоннажу;
- анализ технико-технологической и рационализаторской деятельности и мероприятий по реконструкции технологических процессов для повышения производительности, снижения энергоемкости и себестоимости;
- изучение технологических методов, обеспечивающих эффективную очистку сточных вод и повышающих экологическую безопасность процессов хлорорганического синтеза.

### **Научная новизна:**

Впервые на основе изучения архивных и документальных материалов выполнен анализ основных этапов становления и развития производств монохлоруксусной кислоты, хлораминов и хлоранила на ОАО

«Уфахимпром».

Впервые комплексно проанализирована деятельность инженерно-технических, проектных и строительных организаций, служб завода по реконструкции, техническому перевооружению и совершенствованию основных процессов хлорорганического синтеза на ОАО «Уфахимпром».

Найдены и проанализированы факторы, оказавшие наиболее существенное влияние на повышение эффективности производства монохлоруксусной кислоты, хлораминов и хлоранила.

### **Практическая значимость:**

Результаты работы находят применение при перспективном планировании модернизации, реконструкции и развития производства хлорорганических продуктов из нефтехимического сырья на ОАО «Уфахимпром».

Материалы диссертационной работы используются при проведении лекционных и семинарских занятий со студентами специальности «Химическая технология органических веществ» УГНТУ.

### **Апробация работы:**

Результаты работы были представлены на II Международной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела (5-7 декабря 2001г., г. Уфа); XIV Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (7-10 ноября 2001г., г. Уфа); XV Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (7-10 ноября 2002г., г. Уфа); III Международной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (2002г., г. Уфа); Всероссийской заочной конференции «Катализ в биотехнологии, химии и химических технологий» (17 мая 2002г., г. Тверь); I Всероссийской научной INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и механики многофазных систем» (25-27 декабря 2002г., г. Уфа).

### **Публикации:**

По теме диссертации опубликовано 4 статьи, 6 тезисов докладов.

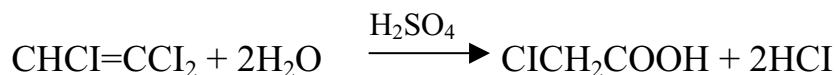
### **Объем и структура работы:**

Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, включая 41 таблицу, 26 рисунков и состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. **Первая глава** включает материалы по созданию и развитию производства монохлоруксусной кислоты на ОАО «Уфахимпром». **Вторая глава** посвящена исследованию становления комплекса производства хлораминов на ОАО «Уфахимпром». **В третьей главе** дается исторический анализ развития производства хлоранила.

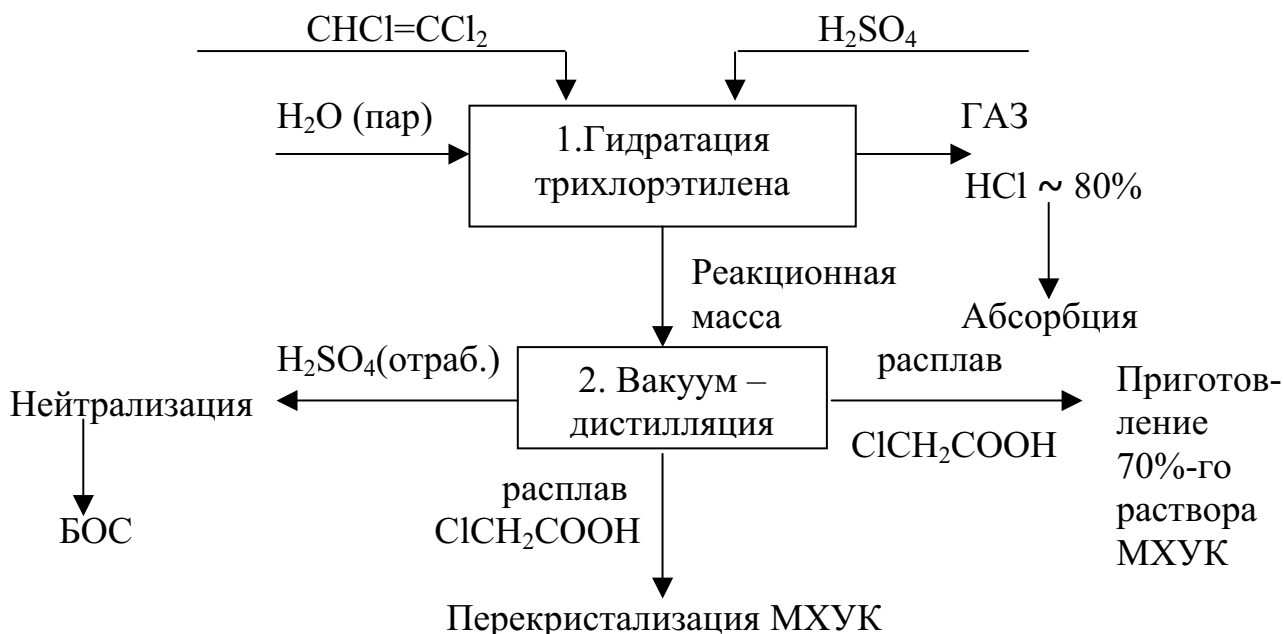
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава I. Этапы развития производства монохлоруксусной кислоты на ОАО «Уфахимпром».

В IV квартале 1958г. на Уфимском химическом заводе (ныне ОАО «Уфахимпром») было завершено строительство и введено в эксплуатацию производство монохлоруксусной кислоты (МХУК), остро необходимой для выпуска отечественных гербицидов. В основе проекта лежали исследования, проведенные в начале 1950-х гг. в НИИОПиК (г.Москва). Проектная мощность по товарной МХУК составляла 3000 т/г. Реализованная технология производства МХУК основана на реакции трихлорэтилена с водой в присутствии серной кислоты, при температуре 150-170°C.

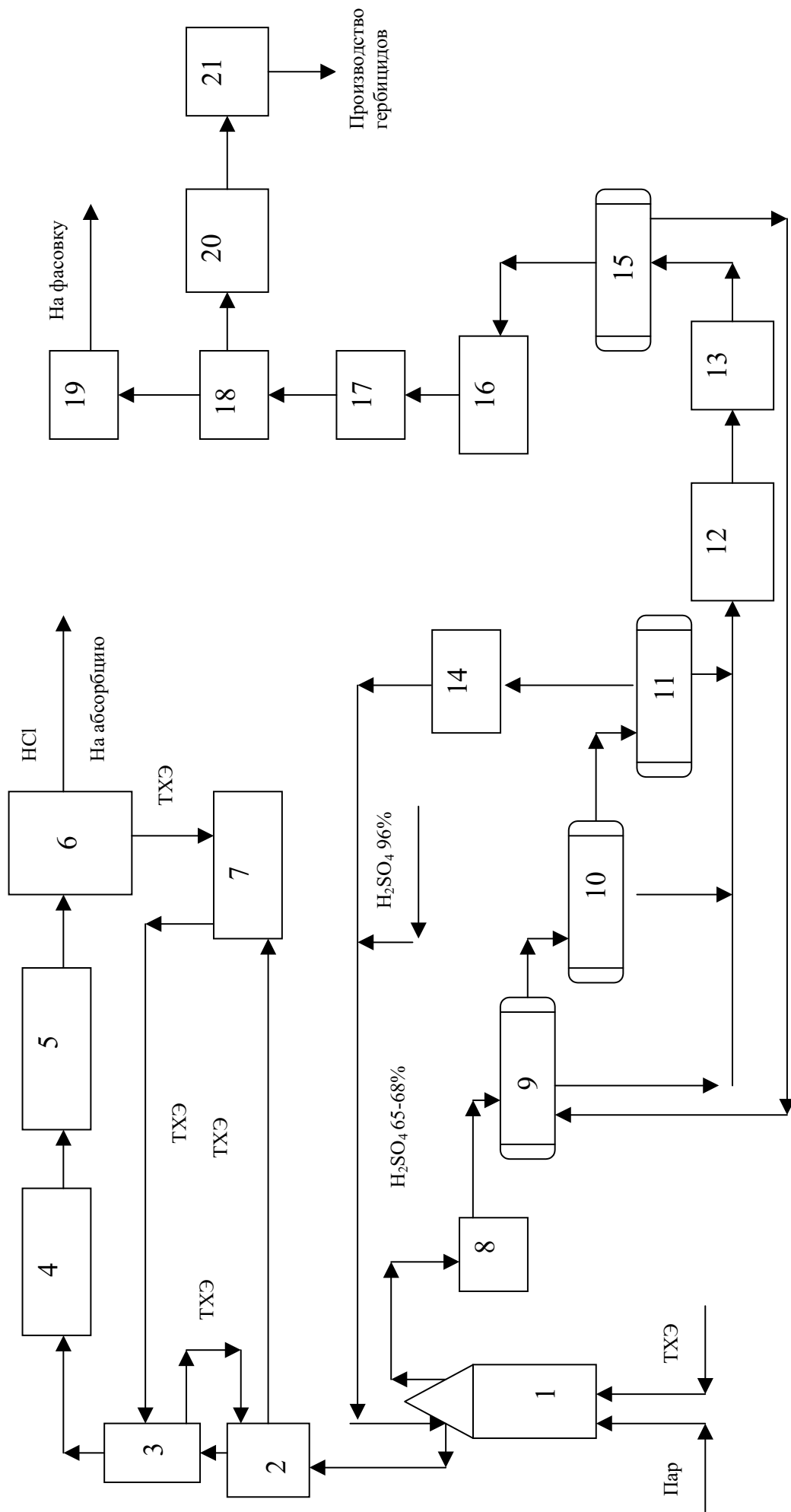


Производство МХУК включает гидратацию трихлорэтилена с последующей вакуумной дистилляцией реакционной массы и выделением МХУК в виде расплава (рис. 1). Расплавленную МХУК направляют для получения 70%-ного водного раствора либо перекристаллизовывают и используют в дальнейшем в виде порошка.



**Рис.1 Блок-схема получения МХУК**

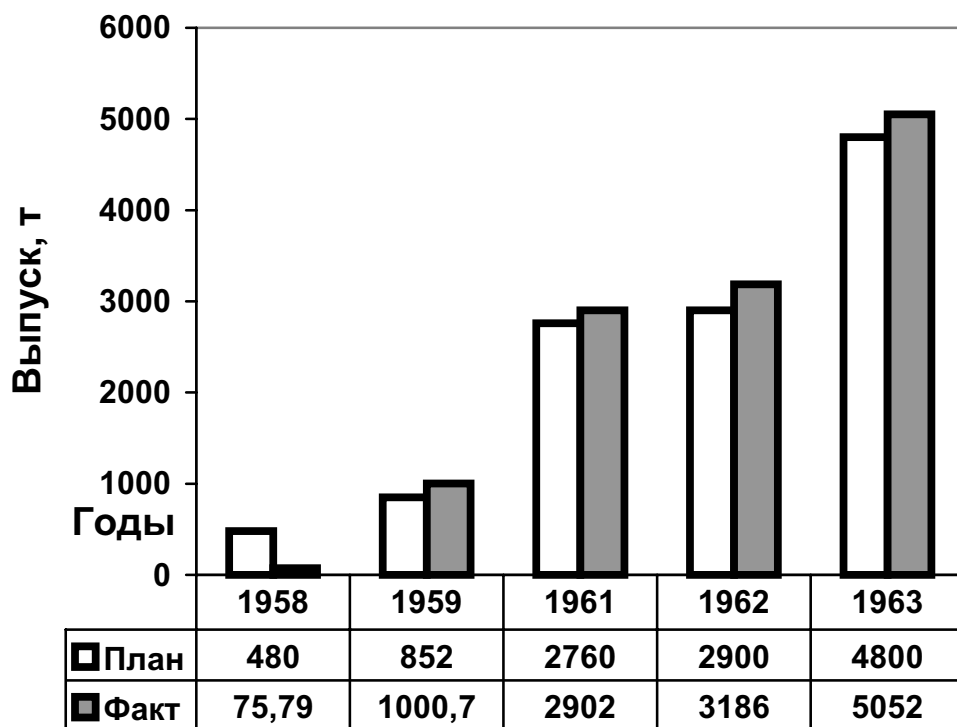
Принципиальная технологическая схема пускового комплекса производства МХУК приведена на рис.2.



**Рис.2. Принципиальная технологическая схема производства МХУК:** 1-реакционная колонна; 2,4,5,12,16-холодильники; 3-промывная башня; 6-фазоразделитель; 7-емкость; 8-промежуточный сборник; 9,10,11,15- дистилляционные колонны; 13,14,17,21-сборники; 18-аппарат; 19-бункер-накопитель; 20-смеситель.

Омыление трихлорэтилена перегретым водяным паром (170-175°C) происходило в реакционной колонне (поз. 1) в присутствии 60%-й серной кислоты в течение 5 часов. Через систему промежуточных емкостей (поз. 2,3,4,5,6) непрореагировавший трихлорэтилен направлялся в реактор, а газ, содержащий хлористый водород - на очистку. Реакционная масса через емкость (поз. 8) поступала в блок дистилляционных колонн (поз. 9,10,11,15) и затем МХУК, после охлаждения и перекристаллизации (поз. 18) собиралась в накопителе (поз. 19) либо в сборнике (поз. 20, 21) для получения 70%-ного водного раствора. Серная кислота из колонн дистилляции через систему холодильников (поз. 12) и сборников (поз. 14) возвращалась в реакционную колонну.

Рост потребности МХУК в 1958-1963 гг. стимулировал существенное совершенствование и реконструкцию технологического процесса. Отметим, что ряд проектных недостатков и технологических недочетов не позволил выполнить плановое задание на 1958г. (480 т – план, 76 т – факт), но после их устранения, уже с 1959г. цех регулярно перекрывал плановые показатели (рис. 3).



**Рис. 3. Динамика выпуска МХУК в 1958-1963гг.**

В этот период (1958-1963 гг.) реконструкция и модернизация главным образом коснулись стадий омыления трихлорэтилена и вакуумной дистилляции. В частности, были выполнены следующие работы:

- замена чугунных трубопроводов, по которым транспортировался трихлорэтилен и МХУК, на фаолитовые и свинцовые;
- установка 500-литровых фазоразделителей (отделение трихлорэтилена от

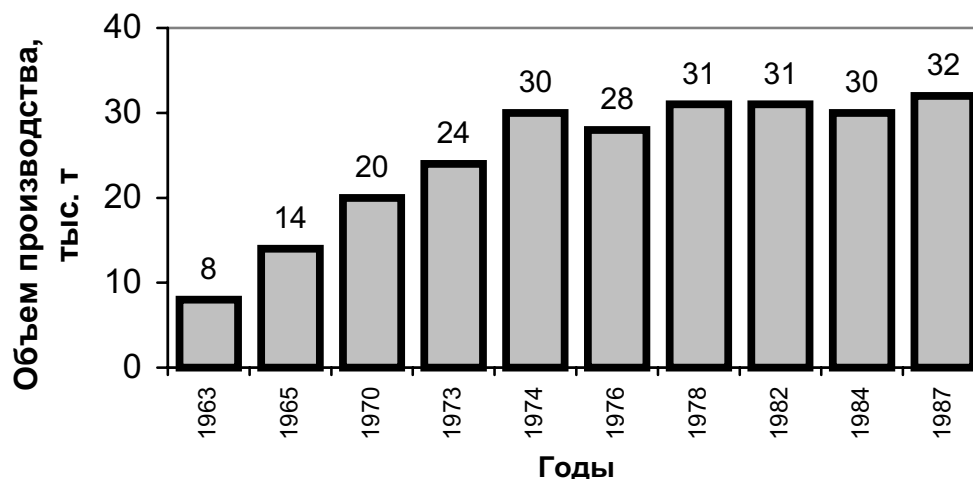
- хлористого водорода) вместо 50-литровых;
- монтаж двух дополнительных насосов для перекачки обратной серной кислоты.
- увеличение с 200 мм до 400 мм сечения коллектора после колонн дистилляции;
- замена вакуумных ловушек сложной конструкции на высокоэффективные свинцовые погружные холодильники;
- увеличение сечения трубопроводов перетока серной кислоты с колонн дистилляции, что позволило повысить производительность.

Выполненные работы позволили довести производство МХУК в 1963г. до 5000 т (рис.3).

Следующим этапом развития комплекса МХУК на ОАО «Уфхимпром» явился ввод в эксплуатацию в июле 1963 г. второй очереди производства, которая включала ряд новых технологических линий с общей плановой мощностью – 11000 т/г. Это позволило уже в 1963 г. выпустить 8000 т МХУК и в период 1964-1973 гг. довести объем производства МХУК до 24000 т/г. В период 1964-1973 гг. на различных стадиях технологического процесса стали использовать стеклянные и полиэтиленовые трубопроводы, на стадии гидратации трихлорэтилена свинцовые трубы были заменены на фторопластовые. Углеродистую сталь, из которой было изготовлено оборудование, заменили на чугун, содержащий кремний. На стадии вакуумной дистилляции было установлено более производительное оборудование (холодильник, вакуумные насосы и др.). Отход – кислый трихлорэтилен стали подавать непосредственно в колонны омыления.

В 1974 г. для дальнейшего повышения объемов выпуска была произведена коренная реконструкция, которая заключалась в замене основных технологических аппаратов (колонны омыления и дистилляции, вакуумные насосы и др.) на более производительные.

После завершения работ выпуск МХУК был доведен до 30000 т/г. и до 1987 г. объем производства стабилизировался на уровне 28000-32000 т/г. (рис. 4).



**Рис. 4. Выпуск МХУК на ОАО «Уфхимпром»**

С конца 1980-х гг. экономическая реформа и переход к рыночным отношениям, а также существенные изменения в потреблении гербицидов оказали существенное влияние на сбыт и соответственно производство МХУК. Однако, начиная с 1995г., спад производства МХУК замедлился, и не считая временной потери потребителей (1999 г.), выпуск в последние годы составляет 5000-6000 т/г. (рис. 5).

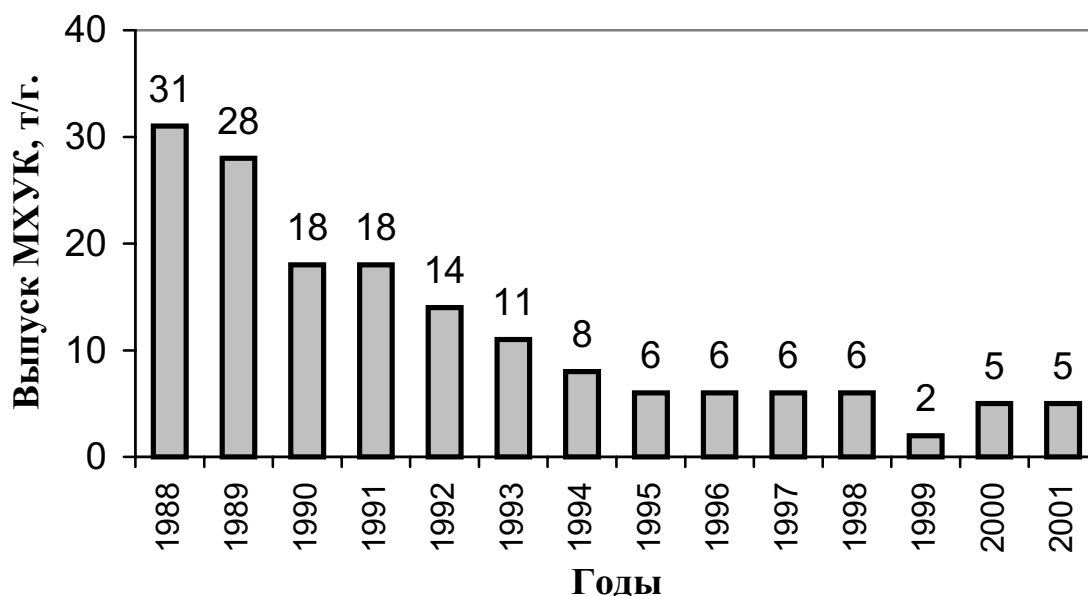


Рис. 5. Динамика выпуска МХУК в 1988-2001 гг.

За 40-летний период производства МХУК был сокращен и оптимизирован расход сырья и энергоресурсов на 1 т товарной продукции (табл.1).

Таблица 1

**Расход сырья и энергоресурсов на 1 т МХУК**

Наименование	Расход, кг						
	По проекту	1958 г.	1963 г.	1974 г.	1981 г.	1993 г.	2000 г.
Трихлорэтилен	1545	2283	1691	1510	1491	1490	1490
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	240	848	312	198	173	169	140
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (сода кальцинированная)	40	110	40,1	10	6,1	4,5	3,2
Электроэнергия, кВт	58	58	45,2	110	87	70	68
Вода, м <sup>3</sup>	230	233	168	115	110	108	102
Пар, Гкал	3,9	3,11	5,9	3	3	3	2,1

За счет многократного использования H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ее количество удалось сократить более чем в 2 раза, в 10 раз снизился расход Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (стадия нейтрализации), в 1,5–2 раза сокращена потребность в воде и водяном паре (2000 г. по сравнению с 1963 г.). Достигнутые параметры близки к

оптимальным и за последние 5-10 лет изменились незначительно.

Последние десятилетия характеризуются интенсивными работами, направленными на очистку сточных вод и газовых выбросов, которые в основном содержат хлоруглеводороды (табл. 2)

Таблица 2

### Состав газовых выбросов производства МХУК

Наименование компонента	ПДК мг/м <sup>3</sup>	Содержание, %
Трихлорэтилен	0,5	46,4
Тетрахлорэтилен	4,0	28,8
Сернистый ангидрид	0,5	11,9
Серный ангидрид	0,3	8,5
Хлористый водород	0,2	4,3
МХУК	0,02	0,1

С 1974 по 2000 г. удалось в 1,5 раза уменьшить количество сточных вод на 1т МХУК (с 38,3 до 20,8 кг), а также в 2 раза понизить содержание МХУК и C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (табл. 3).

Таблица 3

### Количество сточных вод производства МХУК

Годы	Количество сточных вод *	
	т/г.	кг/т МХУК
1963	310	61,4*
1972	407	33,9*
1974	919	38,3*
1980	911	29,4*
1989	500	27,8**
1992	356	25,4**
1999	125	20,9**
2000	104	20,8**

\* МХУК ≈ 4 г/л; C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> ≈ 0,2 г/л

\*\* МХУК ≈ 2 г/л; C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> ≈ 0,1 г/л

В основном это было достигнуто за счет более глубокой очистки отработанной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которая после удаления органических примесей возвращается в колонну омыления

## Глава II. Исторические аспекты организации производства хлораминов на ОАО «Уфахимпром».

Для удовлетворения потребности народного хозяйства в дезинфицирующих средствах и реагентах на ОАО «Уфахимпром» с 1964 г. начат выпуск монохлорамина (МХУК). Проектом предусматривалось также получение при необходимости в рамках данного производства дихлорамина (ДХА). Проектная мощность по МХА и ДХА составляла соответственно 3200 и 1200 т/г. Технология производства МХА была основана на сульфохлорировании бензола, амидировании промежуточного бензолсульфохлорида до бензолсульфамида с последующим хлорированием его натриевой соли (рис. 6).

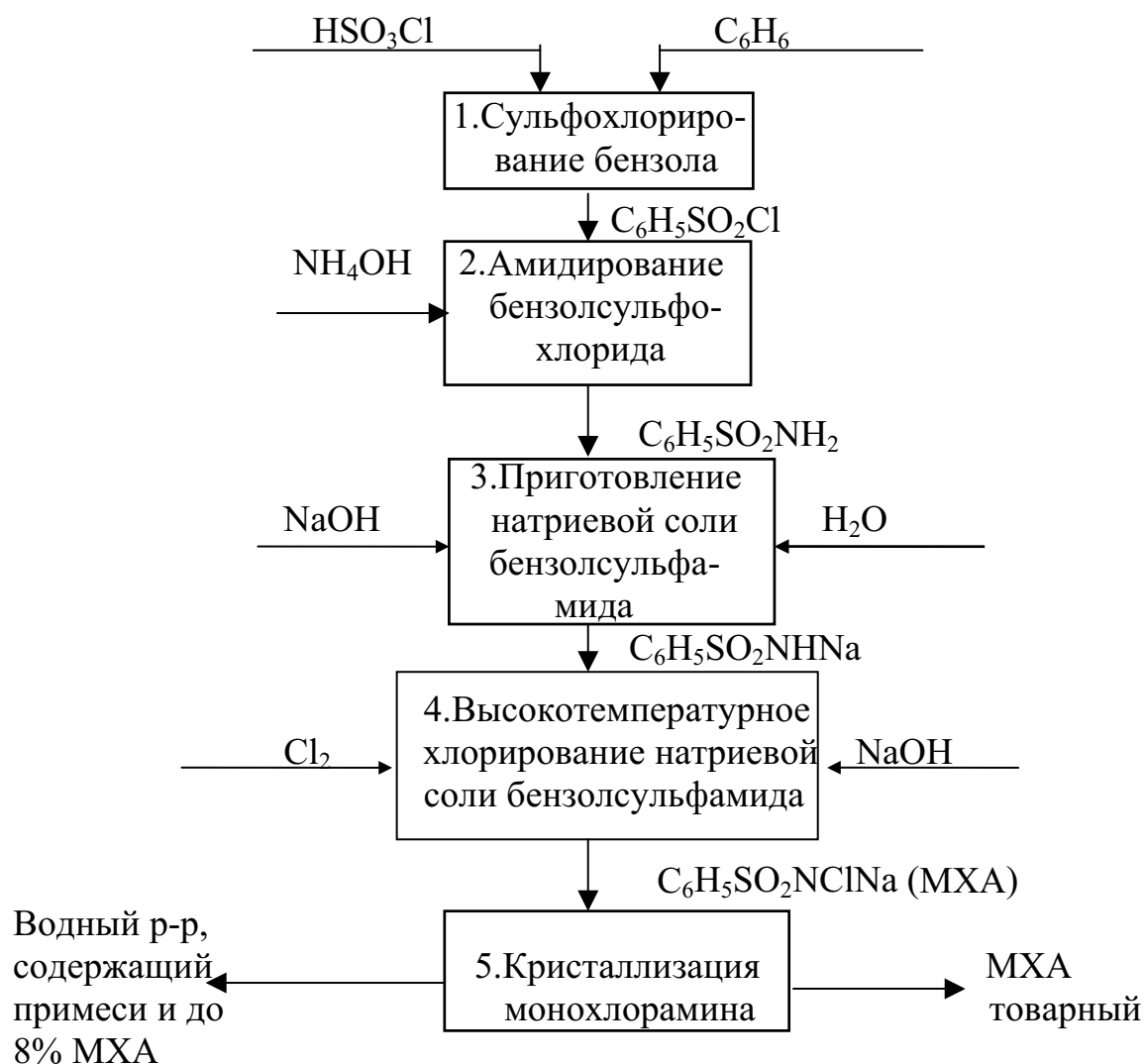
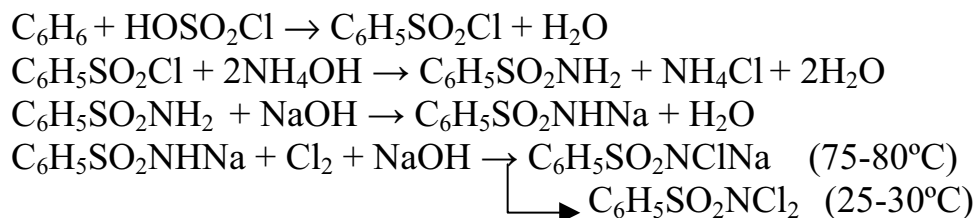


Рис.6. Блок-схема получения монохлорамина.



Целевой МХА, полученный при высокотемпературном ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ) хлорировании натриевой соли амида, представлял собой белые кристаллы с содержанием «активного» хлора 24-30%. Низкотемпературное ( $\approx 30^\circ\text{C}$ ) исчерпывающее хлорирование натриевой соли приводило к ДХА (желтый порошок, с содержанием «активного» хлора 60%).

Следует отметить, что параллельный выпуск МХА и ДХА имел место только в период 1964–1967 гг. Затем потребность в ДХА отпала, и в дальнейшем установка работала по схеме, предусматривающей выпуск МХА (рис. 7).

После азеотропной осушки бензола в колонне (поз. 1) его взаимодействие с хлорсульфоновой кислотой осуществляли в чугунном аппарате (поз. 2) при температуре  $25-28^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. После промывания серной кислотой в промежуточных емкостях (поз. 4,5) сульфохлорид подвергался амидированию в реакторе (поз. 6) при температуре  $70^\circ\text{C}$ . После промывания и центрифугирования (поз. 7) амид реагировал со щелочью в реакторе с мешалкой (поз. 8) при температуре  $60-70^\circ\text{C}$  с образованием натриевой соли бензолсульфомида. Отфильтрованную натриевую соль хлорировали в реакторе (поз. 10) в течение 3-х часов. При этом в системе постоянно поддерживали избыток щелочи. После кристаллизатора (поз. 11) и центрифугирования (поз. 12) получали товарный МХА. В колонне (поз. 13) осуществляли дополнительное извлечение МХА из щелочного раствора.

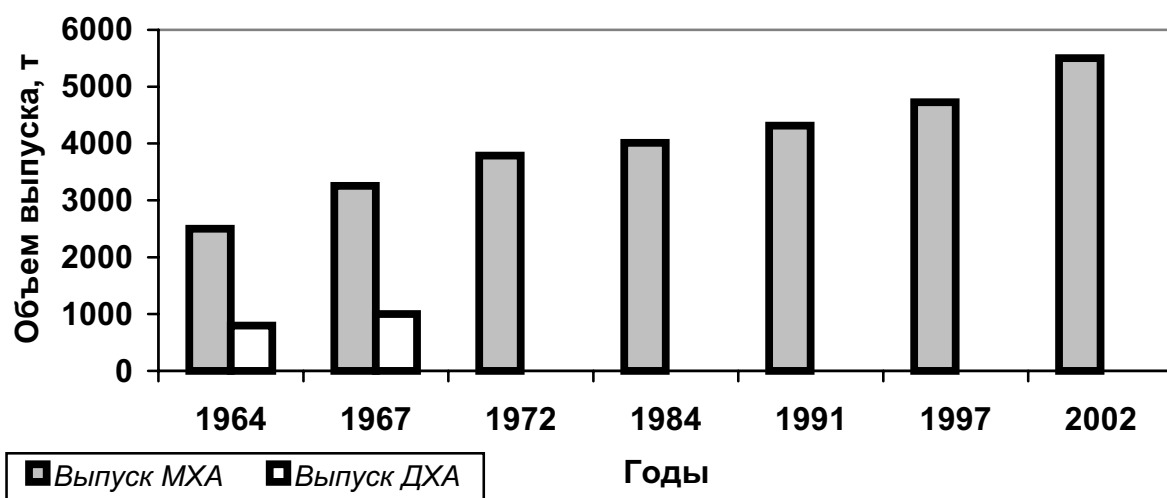
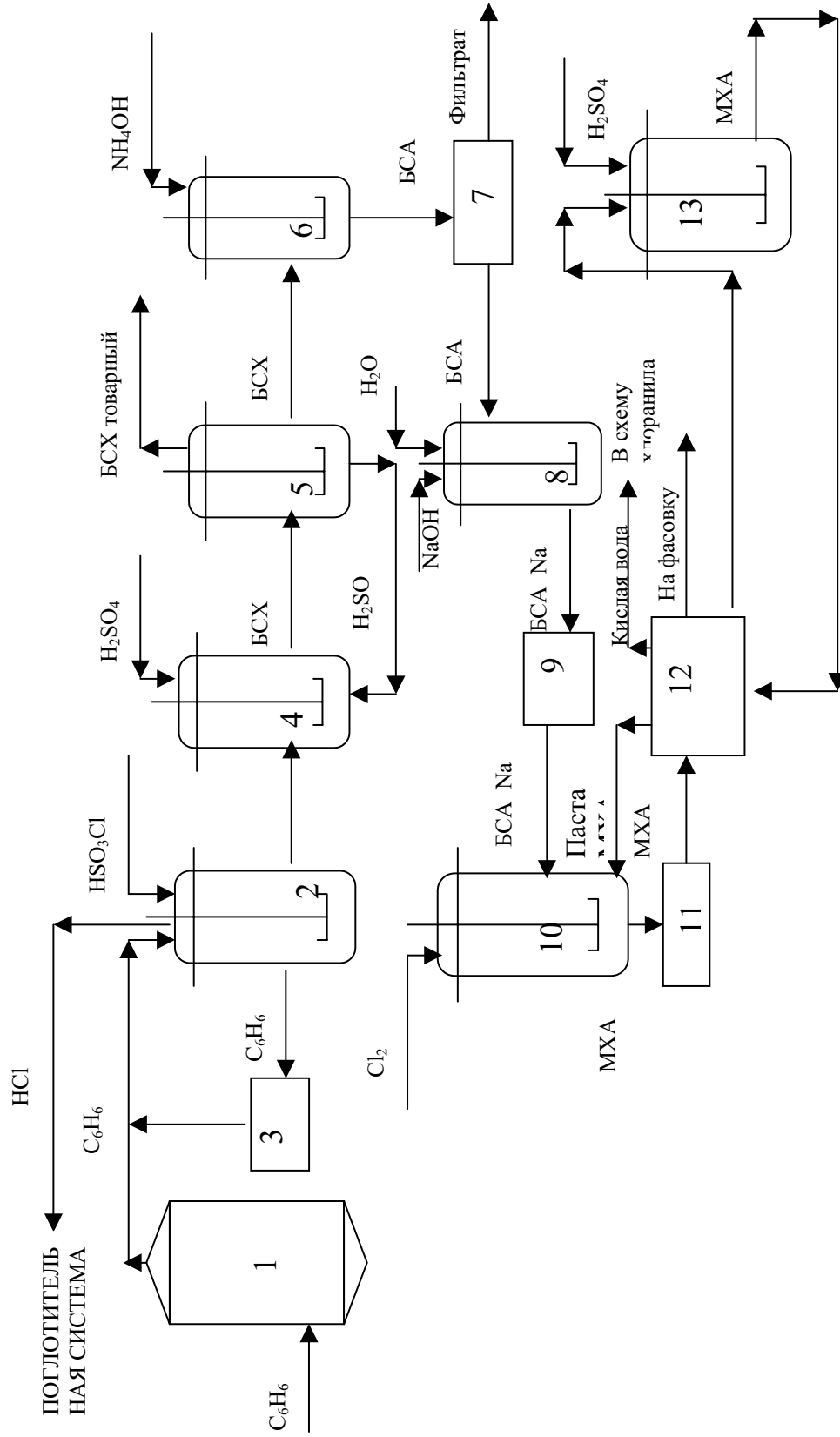


Рис. 8. Выпуск МХА и ДХА на ОАО «Уфхимпром»



**Рис.7. Принципиальная технологическая схема производства монохлорамина:** 1-колонна; 2-аппарат для сульфохлорирования; 3-теплообменник; 4-аппарат для выделения; 5-делительная воронка; 6-аппарат для амидирования; 7-центрифуга; 8-аппарат для растворения; 9-фильтр; 10-аппарат для хлорирования; 11-кристаллизатор; 12-центрифуга; 13-аппарат

Выпуск МХА в 1967–2002гг. постоянно возрастал (рис. 8), поскольку ОАО «Уфахимпром» является единственным производителем и поставщиком данного реагента на отечественный рынок. За неполные 40 лет эксплуатации установка претерпела ряд изменений:

- в 1970 г. на стадии амидирования бензолсульфохлорида три аппарата объемом 4 м<sup>3</sup> были заменены на четыре реактора емкостью 12,5 м<sup>3</sup>;
- в 1972 г. реализована схема поглощения паров аммиака водой с возвратом в процесс образующегося 9%-ного раствора;
- в 1974 г. изменена схема абсорбции хлористого водорода, выделяющегося в процессе сульфохлорирования бензола и выделения бензолсульфохлорида;
- на стадии фильтрации раствора натриевой соли бензолсульфамида установлен барабанный вакуум-фильтр с фильтрующей поверхностью 5 м<sup>2</sup>;
- в 1978г. для дополнительного выделения монохлорамина из раствора смонтирована высокопроизводительная титановая абсорбционная колонна диаметром 1000 мм, которая заменила две колонны диаметром 600 мм каждая.
- в 1989г. реализована новая схема выделения бензолсульфохлорида, согласно которой масса из аппаратов для выделения направляется в сепаратор – стальной эмалированный вертикальный цилиндрический аппарат объемом 6,3м<sup>3</sup>.

Эти и ряд других мероприятий позволили существенно сократить и оптимизировать расход сырья и энергоресурсов (табл. 4)

Таблица 4

#### Расход сырья и энергоресурсов на 1т монохлорамина

Наименование	Ед. из.	Расход					
		По проекту	1964 г.	1969 г.	1984 г.	1989 г.	1995 г.
Бензол	кг	553	665	547	452,6	452	417
Хлорсульфоновая кислота	кг	2056	2480	1901	1868	1868	1570
Гидроксид натрия	кг	417	504	491	480	469	401
Гидроксид аммония	кг	210	279	249	168,3	168	155
Хлор жидкий	кг	276	351	299	362,5	361	348
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (отраб.)	кг	127	215	167	40	38	35
Электрoэнергия	кВт·ч	420	570	501	332	332	324
Вода	м <sup>3</sup>	467	671	570	473	473	473
Пар	Мг	0,9	1,5	1,1	0,57	0,58	0,5
	к						

С конца 1980-х годов расходные нормы изменяются незначительно и удается только на 10% понизить потребление бензола, на 20% хлорсульфоновой кислоты, на 15% NaOH. Остальные показатели за последние 12 лет практически не меняются.

Основной проблемой производства хлораминов является значительный объем трудноутилизуемых побочных продуктов, газовых выбросов и сточных вод. Постоянно возрастающие требования к экологической безопасности определили большой объем работ, который был проведен по снижению объемов жидких отходов и стоков (табл. 5)

Таблица 5

### Характеристика жидких отходов и сточных вод производства МХА

№	Наименование отхода и стадия образования	Основной состав, (%)	Количество отходов, кг/т МХА	
			1968	1998
1	Отработанная серная кислота со стадий сульфохлорирования бензола и выделения бензолсульфохлорида	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (65) Бензолсульфо кислота (8,6) Дифенилсульфон(1) HCl(0,1)	1580	1170
2	Соляная кислота со стадии абсорбции хлористого водорода	HCl –(27)	1341	676
3	Шлам со стадии фильтрации раствора натриевой соли бензолсульфамида	Дифенилсульфон(59) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> NHNa (14) KOH(5)	103	38
4	Фильтрат и промывные воды после отделения пасты бензолсульфамида	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Cl (1) NH <sub>4</sub> Cl-(2)	6468	4750
5	Раствор после фильтрации монохлорамина	NaCl(14) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (6) NH <sub>4</sub> Cl(0,1) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1)	11025	10427

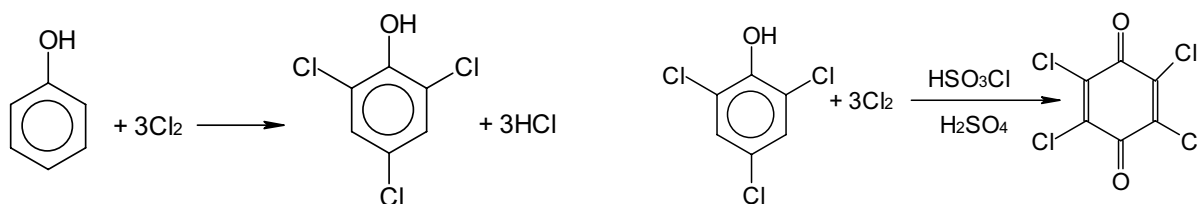
Количество наиболее токсичного шлама, содержащего более 70% органических соединений, удалось снизить со 103 до 38 кг на 1т МХА, образование промывных и сточных вод, а также технической HCl упало в 1,3-1,8 раза.

Действовавший в 1964-1967гг. узел получения ДХА включал реактор с мешалкой, в котором проходило исчерпывающее хлорирование Na-соли в щелочной среде (25-30°C, 3 час.). После стадий термообработки (90°C, 3-4 час.) и перекристаллизации товарный ДХА представлял собой желтый порошок с содержанием «активного» хлора 60%.

### Глава III. Становление и развитие производства хлоранила на ОАО «Уфахимпром»

Одним из первых хлорорганических продуктов на ОАО «Уфахимпром» является хлоранил (ХЛ), производство которого было введено в эксплуатацию в первом квартале 1951 г. с проектной мощностью 20 т/г.

Периодическая технология производства хлоранила основана на окислительном хлорировании 2,4,6 – трихлорфенола, который получали прямым хлорированием фенола (рис. 9).



Реализованная на ОАО «Уфахимпром» периодическая система включала следующие основные стадии (рис. 9). Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 10.

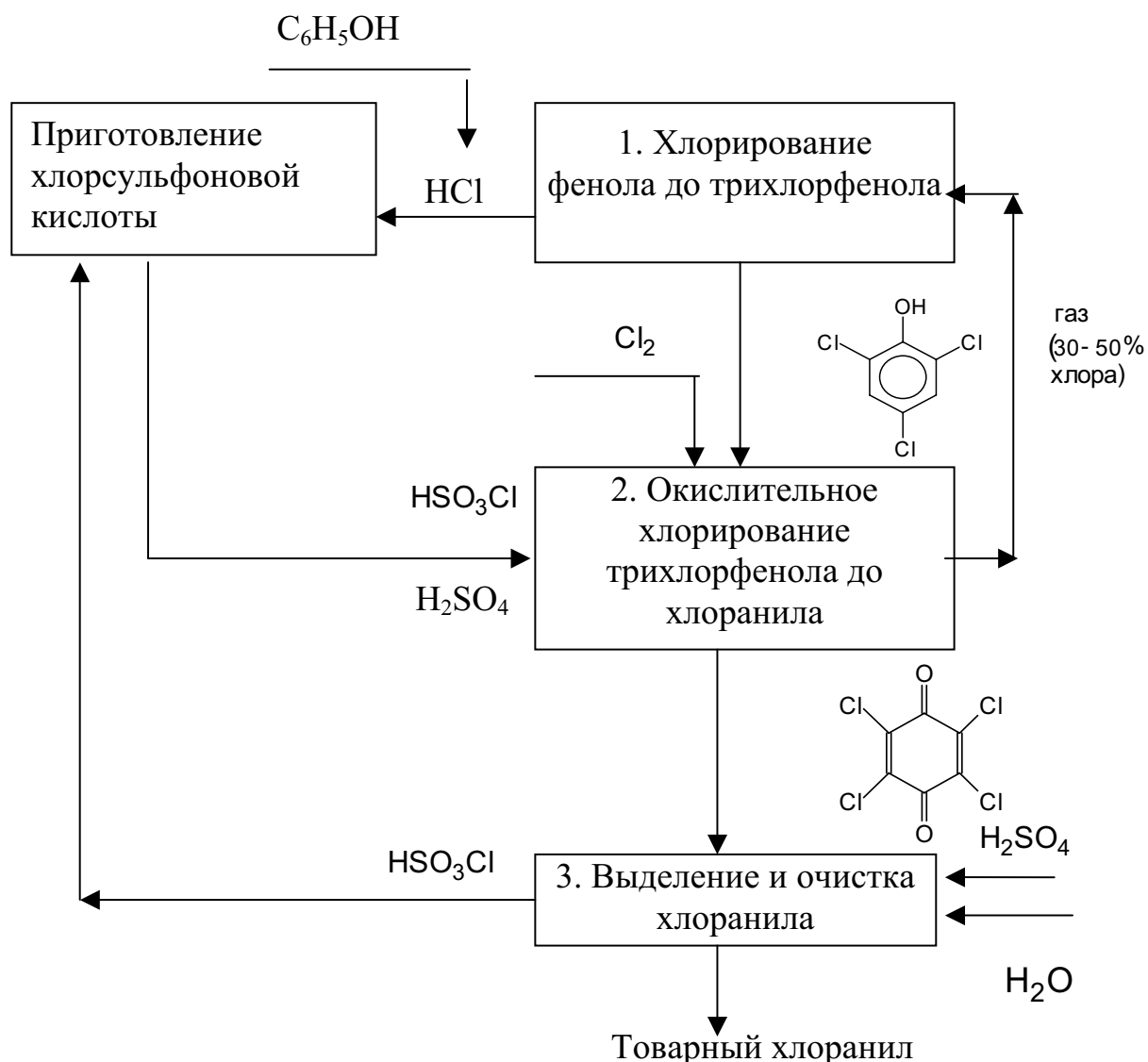


Рис. 9. Блок-схема получения хлоранила

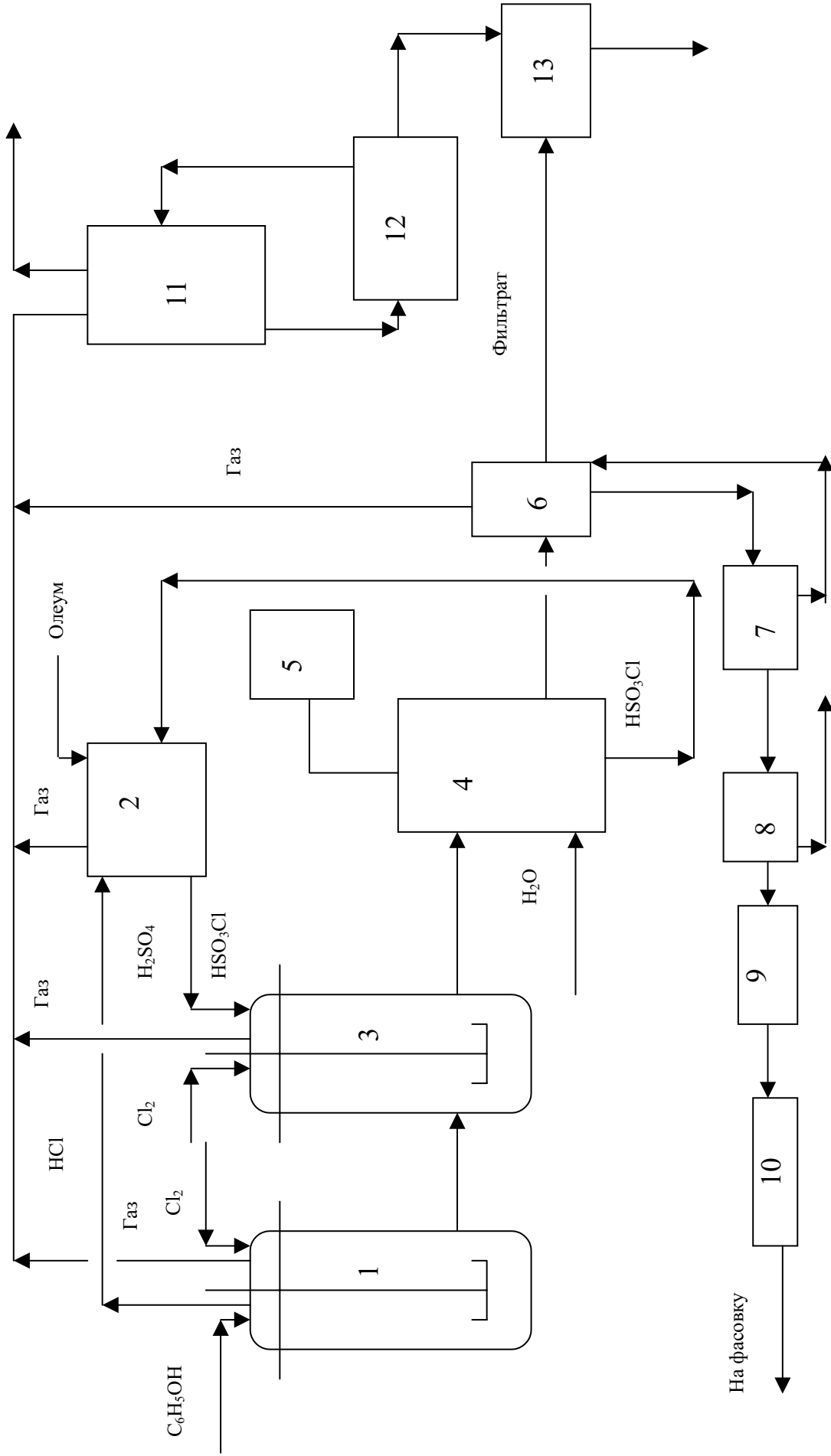


Рис. 10. Принципиальная технологическая схема получения хлоранила: 1,3-аппараты для хлорирования; 2,4,7-аппараты; 5,11-скрубберы; 6-фильтр; 8-центрифуга; 9-сушилка; 10-бункер; 12,13 - сборники

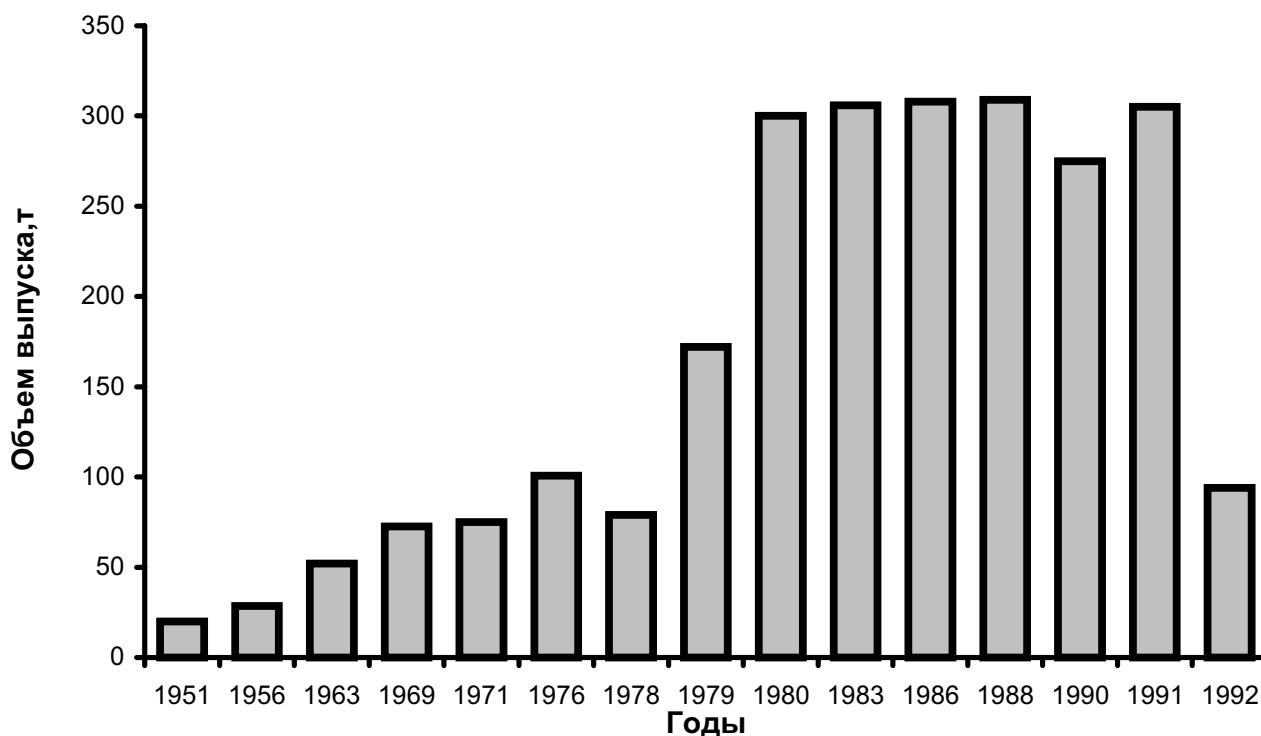
Хлорирование фенола проходило в стальном аппарате (поз. 1) при температуре 60-65°C в течение 50-55 часов. Образовавшийся 2,4,6-трихлорфенол (температура застывания 60-63°C) хлорировали в смеси серной (73%) и хлорсульфоновой (27%) кислот в реакторе (поз.3) при температуре 80-85°C, в течение 7-9 суток. При достижении температуры плавления выделенного хлоранила 289°C реакционную массу соединяли с водой в емкости (поз. 4). После фильтрации и промывания хлоранила на фильтре (поз. 6) масса отмывалась водой от кислоты в аппарате (поз. 7).

После центрифугирования (поз.8) пасту хлоранила сушили (поз.9) при температуре 60-70°C. Получали хлоранил в виде порошка желтого цвета (Тпл 292°C, влажность 0,4%).

К середине 1970-ых гг. проектная мощность производства была перекрыта в 2 раза, однако для дальнейшего роста выпуска продукции потребовалась значительная реконструкция, проведенная в 1978-1979 гг. Она включала следующие мероприятия:

- установка реакторов хлорирования фенола и окислительного хлорирования 2,4,6-трихлорфенола большего объема (3,2 м<sup>3</sup> и 6,3 м<sup>3</sup> соответственно);
- использование фильтров и трубопроводов большей производительности;
- монтаж схемы насыщения олеума хлористым водородом со стадии окислительного хлорирования для интенсификации производства H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Cl.

Эти и другие изменения привели к 3-х кратному увеличению выпуска ХЛ и с 1982 г. его производство составляет 300 т/г. (рис. 11).



**Рис. 11. Выпуск хлоранила на ОАО «Уфахимпром»**

Следует отметить, что в 1970-е годы исследовательские и проектно-конструкторские службы ОАО «Уфхимпром» проводили изучение окислительного хлорирования 2,4,6-трихлорфенола в смеси уксусной и серной кислот. Было показано, что при этом существенно (в 8-12 раз) сокращается время реакции, облегчается процесс фильтрации и промывания целевого ХЛ. Оптимальное соотношение трихлорфенол: уксусная кислота: серная кислота: вода составила 8 : 100 : 25 : 1; температура 90-100°C. Регенерация уксусной кислоты позволяла свести ее расход к 1т на 1т ХЛ. Однако из-за высокой агрессивности горячих (80-90°C) концентрированных растворов уксусной кислоты метод не был реализован в промышленном масштабе.

Техническое перевооружение, реконструкция и совершенствование технологии позволили к 1983 г. оптимизировать расход сырья и энергоресурсов (табл. 6). Удалось в 1,2–1,5 раз сократить потребление реагентов (фенол, хлор, олеум), на 10–15% снизить расход пара, воды, электроэнергии.

Таблица 6

**Расход сырья и энергоресурсов на 1т хлоранила**

Наименование сырья и энергоресурсов	Ед. из.	Расход					
		по проек-ту	1951г.	1957г.	1964г.	1979г.	1983г.*
Фенол	кг	506	465	441	425	419	416
Хлор испаренный	кг	2688	3200	3200	2900	2100	2000
Олеум	кг	6000	9840	6035	6000	4500	3960
NaOH	кг	1017	1880	2001	1213	4760	4400
Пар	Гкал	35,5	31	29,5	28,1	25	23,8
Вода	м <sup>3</sup>	86	85	80,1	80,1	76,7	76
Электроэнергия	кВт·ч	2620	2640	2430	2400	2340	2340

\* В период 1983-1991 гг. расходные нормы практически не изменяются

Производство на ОАО «Уфхимпром» ХЛ в этих количествах, которые полностью удовлетворяли отечественную потребность, просуществовало до начала 1990-ых гг. К этому времени было доказано, что образующиеся при хлорировании фенола эко- и суперэко-токсиканты (полихлорфенолы, полихлорбифенилы, полихлорфениловые эфиры, полихлордибензодиоксины, полихлордибензофураны и др.) не удается удалить из ХЛ, вследствие чего его применение представляет определенную экологическую опасность. В этой связи ХЛ был исключен из числа используемых хлорорганических реагентов, и его производство с 1993 г. было прекращено.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые в результате анализа научно-технических публикаций и архивных источников показаны стадии проектирования, сооружения, пуска и эксплуатации крупнотоннажного производства ряда хлорорганических продуктов – монохлоруксусной кислоты, монохлорамина, дихлорамина и хлоранила на ОАО «Уфахимпром».
2. В историческом аспекте впервые рассмотрены и описаны основные этапы реконструкции и модернизации технологического оборудования производств монохлоруксусной кислоты, монохлорамина, дихлорамина и хлоранила. Вскрыты причины спада производства монохлоруксусной кислоты в 1990-е гг. и прекращения производства хлоранила после 1992 г. Наибольший эффект в плане повышения производительности и снижения расходных показателей был получен за счет использования аппаратов большей единичной мощности, выполненных из конструкционных материалов, стойких к действию агрессивных сред.
3. Определен и доказан, на основании архивных материалов, вклад специалистов ОАО «Уфахимпром» в совершенствование процессов производства монохлоруксусной кислоты, монохлорамина, дихлорамина и хлоранила, что позволило перекрыть проектные мощности и полностью обеспечить в 1960-2000 гг. отечественную потребность в данных продуктах.
4. Исследованы вопросы очистки газообразных выбросов и сточных вод. Впервые показано влияние технического перевооружения и реконструкции производств хлорорганического синтеза на улучшение условий работы персонала и снижение объемов загрязнения окружающей среды. При этом оптимизация технологических параметров и строгое соблюдение режима позволили существенно снизить расход сырья и энергозатраты.
5. Впервые сделан объективный анализ развития производства хлоранила до 1993 г. На основе архивных документов показано увеличение объемов производства до 1980-х гг. и стабилизация выпуска в 1981-1991 гг. Установлено, что прекращение производства хлоранила не связано с технологическими проблемами, а вызвано резким ограничением его применения по экологическим причинам.
6. Показано на примере производства монохлоруксусной кислоты и монохлорамина, что ОАО «Уфахимпром» преодолел определенные проблемы и трудности, связанные с экономическими изменениями 1992-1998 гг., и успешно выполняет задачи по обеспечению отечественных потребностей в высококачественной продукции хлорорганического синтеза.

**Основное содержание работы изложено в публикациях:**

1. Бажин А.А., Сапрыгина В.А, Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Становление и развитие хлорорганического синтеза в Республике Башкортостан. I. Производство хлораминов в ОАО «Уфахимпром» // БХЖ.-2001.- Т.8, № 4.- С.56-58.
2. Бажин А.А., Сапрыгина В.А, Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Становление и развитие хлорорганического синтеза в Республике Башкортостан. II. Производство хлоранила на ОАО «Уфахимпром» // Материалы II Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела – 2001».-Уфа.-2001.-Вып.2.-С.169-173.
3. Бажин А.А., Злотский С.С., Сапрыгина В.А. Производство хлорамина в ОАО «Уфахимпром» // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии».- Уфа.-2001.- С.166.
4. Бажин А.А., Злотский С.С., Сапрыгина В.А. Развитие производства монохлоруксусной кислоты на ОАО «Уфахимпром» // Тезисы докладов II Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела».-Уфа.-2001.-С.35.
5. Бажин А.А., Сапрыгина В.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Становление и развитие хлорорганического синтеза в Республике Башкортостан. III. Производство монохлоруксусной кислоты в ОАО «Уфахимпром» // БХЖ – 2002. – Т. 9, № 1. – С. 70-72.
6. Бажин А.А., Третьяков К.А., Сапрыгина В.А. Итоги и перспективы промышленного выпуска некоторых хлорсодержащих продуктов и реагентов на ОАО «Уфахимпром» // Электронный журнал «Нефтегазовое дело».-2002. <http://www.ogbus.ru>.
7. Бажин А.А., Сапрыгина В.А. Современный промышленный хлорорганический синтез. Важнейшие каталитические процессы и продукты. // Тезисы докладов Всероссийской заочной конференции «Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях».- Тверь.-2002.-Вып.4.- С.10-11.
8. Бажин А.А., Сапрыгина В.А. Некоторые итоги и перспективы производства хлорорганических соединений на ОАО «Уфахимпром». // Тезисы докладов III Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела».- Уфа.-2002.- Т.1.- С.14-16.
9. Бажин А.А., Сапрыгина В.А. Монохлоруксусная кислота – один из важнейших продуктов хлорорганического синтеза. Получение, свойства. //Тезисы докладов I Всероссийской научной INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области

- био- и органической химии и механики многофазных систем».- Уфа.- 2002.- С.5-6.
10. Бажин А.А., Сапрыгина В.А., Злотский С.С., Развитие производства хлоранила на ОАО «Уфхимпром». Тезисы докладов XV Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии».- Уфа. – 2002. – Т.1. - С. 193.

Соискатель

Бажин А. А.

Подписано к печати 26.03.2003 г. Формат бумаги 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Печать трафаретная.  
Печ. л. 1. Тираж 90 экз. Заказ

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета  
Адрес: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1