### Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

#### Задорожная Татьяна Анатольевна

#### РАЗРАБОТКА БЕЗОПАСНОГО ПРОЦЕССА СУШКИ СУБСТАНЦИИ ОКСАЦИЛЛИНА В АППАРАТЕ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель д.т.н., профессор Сечин Александр Иванович

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧІ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА СУШКИ ХИМ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В АППАРАТАХ С АКТИВН ГИДРОДИНАМИЧЕСКИМИ РЕЖИМАМИ	ИКО- ЫМИ
1.1 Анализ сушильного оборудования химико-фармацевтической промышленности, работающего в активных гидродинамических режимах	13
1.2 Классификация дисперсных материалов как объектов сушки в химикофармацевтической промышленности и рекомендации по выбору сушильных устройств	
1.3 Конвективные сушилки с взвешенным слоем материала	
1.3.2 Сушильные аппараты с закрученным потоком	25
1.3.3 Сушилки аэрофонтанные	27
1.3.4 Сушильные аппараты с кипящим слоем материала	28
1.3.5 Сушилки с виброкипящим слоем материала	34
1.3.6 Сушилки комбинированные	37
1.4. Потенциальные опасности при ведении процесса сушки оксациллина натриевой соли во взвешенном состоянии	39
1.5 Обеспечение пожарной и взрывной безопасности сушильных установок, работающих в активном гидродинамическом режиме взвешенного слоя	
1.6 Обоснование цели и задач исследования	44
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	46
2.1. Объекты исследования и их характеристики	46
2.2. Структурно-механические характеристики, методика определения	

2.2.2 Определение плотности, порозности и коэффициента
динамического уплотнения53
2.2.3 Исследование подвижности частиц сыпучих материалов
2.3 Методика исследования кинетики процесса сушки
2.4 Схема установки и методика проведения исследований критических условий
распространения пламени в паровоздушных системах56
2.5 Экспериментальная установка и методика исследования безопасных режимов сушки лекарственных препаратов
2.6 Структурно-методологическая схема проведения исследований
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
3.1 Структурно-механические характеристики исследуемого вещества 68
3.2 Кинетика процесса сушки. Выбор способа и аппаратурное оформление процесса сушки
3.3 Результаты исследования области распространения пламени в паровоздушных смесях
Выводы по главе 3
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ УСТОЙЧИВОЙ РАБОТЫ СУШИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ84
4.1 Определение критерия безопасности для технологических объемов с повышенной концентрацией перерабатываемого материала
4.2 Результаты экспериментальных исследований процесса сушки оксациллина 91
4.3 Выбор фильтровальной ткани для фильтра безопасности
4.4 Алгоритм расчета сушилки кипящего слоя
4.5 Разработка инженерного метода исследования устойчивости процесса 99
4.6 Разработка метода обеспечения устойчивости функционирования технологических процессов, использующих кипящий слой

4.7 Определение вероятности взрыва в технологическом оборудовании	110
4.8 Разработанный способ сушки оксациллина в кипящем слое	115
Выводы по главе 4	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
ВЫВОДЫ	121
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124
ПРИЛОЖЕНИЕ А	136
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	144
ПРИЛОЖЕНИЕ В	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	150
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	151
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	152

#### **ВВЕДЕНИЕ**

#### Актуальность работы

Процесс сушки является одним из самых распространенных в промышленности процессов; важное место он занимает в производстве лекарственных препаратов химико-фармацевтической промышленности, причем объектами сушки могут быть разнообразные материалы на различных стадиях их переработки (сырье, полупродукты, готовые препараты). Их сушка в силу специфических свойств, производится искусственным путем (в сушильных аппаратах) и является одной из значимых стадий производства, влияющих на свойства конечной продукции.

Важной тенденцией развития современной сушильной техники, позволившей интенсифицировать этот процесс при высоком качестве получаемой продукции, явилось применение гидродинамических режимов взвешенного слоя: классического кипящего (псевдоожиженного) слоя, различных его модификаций — фонтанирования, вихревого слоя (закрученный поток), виброкипящего слоя и других.

Вместо полочных атмосферных сушилок в химико-фармацевтической промышленности находят применение сушильные аппараты кипящего слоя, использование которых позволило сократить количество обслуживающего персонала, уменьшить занимаемые площади, сократить время сушки. Широкое внедрение кипящего слоя обусловлено рядом его преимуществ. Кипящий слой характеризуется интенсивным перемешиванием частиц, в процессе которого происходит выравнивание поля температур, устраняется опасность значительного перегрева в слое материала, что обеспечивает сохранение всех биохимических свойств.

В практике промышленного применения процессов сушки нередко появляются противоречия между требованиями производственной безопасности, необходимостью повышения производительности сушильных аппаратов и

снижению стоимости сушки. Предлагаемые при этом решения не обеспечивают требуемый уровень безопасности. Данные статистики указывают на то, что одним из самых пожаро- и взрывоопасных технологических процессов является процесс сушки. Факторами возникновения и развития аварийной ситуации оказываются как особенности конструкций технологического оборудования, так и ошибочные действия обслуживающего персонала, близость значений технологических параметров к опасному уровню. В процессе сушки в технологических объемах сушильных взрывоопасных установок образуются гетерогенные системы концентраций (аэровзвеси горючих веществ в присутствии паровой фазы растворителя), одновременно происходит накопление зарядов статического электричества. Этот факт явился препятствием в использовании аппаратов с гидродинамическими режимами. Поэтому, ДЛЯ надежной устойчивой работы сушильных устройств, перерабатывающих фармацевтические продукты и полупродукты, которые классифицируются как взрывоопасные, в активных гидродинамических режимах, необходимо, использовать инертные теплоносители (азот, углекислый газ). Этот факт влечет к удорожанию готовой продукции. Актуальность работы состоит в разработке безопасного способа сушки субстанции оксациллина в аппарате кипящего слоя с применением воздушного теплоносителя.

#### Степень разработанности темы

Сотрудниками Всесоюзного научно-исследовательского института противопожарной обороны (ВНИИПО) были разработаны государственные стандарты на приборы и методики определения основных показателей пожарной опасности веществ: температур вспышки, воспламенения, самовоспламенения, области воспламенения газов в воздухе, температурных пределов паров жидкостей, горючести твердых материалов и другие.

Экспериментальные исследования с целью изучения пожаровзрывоопасных характеристик различных веществ, которые затем были включены в справочные базы данных по пожаровзрывоопасности, а также разработкой рекомендаций по

безопасному ведению технологических процессов, перерабатывающих пожаровзрывоопасные вещества, занималась отраслевая лаборатория пожаровзрывобезопасности Минмедпрома г. Москвы (Н.И. Шустров, В.Я. Яшин). Всесоюзный научно-исследовательский институт техники безопасности химической промышленности (ВНИИТБХП) разработал критерии по организации процесса сушки лекарственных субстанций. Одним из основных нормативных требований был запрет использования активных гидродинамических режимов процесса сушки в токе воздушного теплоносителя.

Действующая при Томском политехническом университете научнолаборатория по исследовательская пожаровзрывобезопасности рамках фундаментального направления исследовала характер и параметры горения газовых, парогазовых, пылевоздушных систем (обнаружен второй предел распространения пламени по давлению для водородо-кислородо-азотных газовых смесей). Были определены показатели пожаровзрывоопасности в сборники отраслевой нормативно-технической документации, составляющей исходную базу ДЛЯ повышения безопасности ведения технологических процессов в химико-фармацевтической промышленности, в частности, процесса сушки.

Для повышения интенсивности и экономичности процесса сушки химикофармацевтических субстанций необходимо применение сушильных устройств, работающих в активных гидродинамических режимах и с использованием теплоносителя — воздуха. Вопросы обеспечения пожарной и взрывной безопасности данных сушильных установок являются неизученными.

<u>Цель работы</u> заключается в разработке безопасного процесса сушки субстанции оксациллина в аппарате кипящего слоя на основе исследования пожаровзрывоопасных свойств гетерогенной системы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение факторов, влияющих на начальную стадию развития аварийных ситуаций в технологическом оборудовании, к которым относятся

концентрационные пределы распространения пламени, давление системы, присутствие паровой фазы флегматизатора.

- 2. Исследование области действия выявленных факторов с помощью установки и методики экспериментального определения критических условий распространения пламени в тройных паровоздушных системах, в интервале давлений 10–101,3 кПа в реакционном объеме.
- 3. Определение условий устойчивого функционирования технологического процесса сушки субстанции оксациллина в кипящем слое при инициирующем воздействии источника зажигания.
- 4. Разработка метода безопасного проведения процесса сушки оксациллина натриевой соли с использованием теплоносителя воздуха, исключающего пожары и взрывы в технологическом оборудовании.
- 5. Разработка рекомендаций для проведения безопасного процесса сушки субстанции оксациллина в аппарате кипящего слоя и внедрение их на действующем производстве.

#### Научная новизна:

- 1. Установлено, что при концентрации аэровзвеси оксациллина выше  $111741 \text{ г/m}^3$  прекращается способность распространения пламени в гетерогенной системе горючее вещество-окислитель. Данное свойство предложено определить, как критерий безопасности  $\mu_6$  для системы горючее вещество-окислитель, показывающий соотношение горючего вещества к окислителю и использовать как основу при разработке технологических параметров процесса сушки в аппарате кипящего слоя, учитывающего, что перерабатываемый продукт является пожарои взрывоопасным.
- 2. Установлено, что при расчете технологических параметров сушилки кипящего слоя и выборе режима сушки оксациллина необходимо руководствоваться алгоритмом нахождения критерия  $\mu_{\delta}$ . Установлено, что если расчетная величина  $\mu_{\delta}$  для некоторого диаметра частиц располагается в левой области от полученной графической зависимости критерия безопасности, то

гетерогенная система не способна к распространению пламени, а значит и развитию аварийной ситуации. Если же расчетная величина  $\mu_{\rm f}$  располагается справа от зависимости, то гетерогенная система способна к распространению пламени, а значит и развитию аварийной ситуации.

3. Установлено, что высота расположения фильтра безопасности в уравнением  $h = a - b \cdot t$ аппарате кипящего слоя описывается вида c коэффициентами a и b, и зависит от температуры сушки и высоты насыпного слоя субстанции оксациллина, что характеризует устойчивость гетерогенной системы к инициирующему воздействию источника зажигания. Данное уравнение может быть использовано расчете сушилок кипящего при слоя сушке взрывоопасных продуктов от растворителей.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о процессе сушки взрывоопасных химико-фармацевтических субстанций в сушилках кипящего слоя в токе воздушного теплоносителя на основе исследования критических условий горения гомогенных и гетерогенных систем. Предложена методология организации технологического процесса сушки в соотношении концентраций горючее-окислитель в сушильной камере, не поддерживающих процесс распространения пламени.

#### Практическая значимость:

- 1. Разработан метод безопасного проведения процесса сушки субстанции оксациллина, исключающий возникновение пожара и взрыва в технологическом оборудовании и позволяющий осуществить процесс сушки веществ и материалов, классифицирующихся как взрывоопасные продукты, в условиях рабочих концентраций выше верхнего предела распространения воспламенения.
- 2. Предложен способ сушки субстанции оксациллина с помощью сушилки кипящего слоя в токе воздушного теплоносителя, которая заменила полочную сушилку и позволила сократить время процесса сушки 70 кг субстанции с 20 час до 1 часа.

3. Предложены метод расчета расположения фильтра безопасности для сушилок кипящего слоя при сушке взрывоопасных продуктов от растворителей в токе воздуха, а так же критерий безопасности  $\mu_6$ , характеризующий устойчивость функционирования технологического оборудования, в котором перерабатываются аэродисперсные системы.

Методология и методы диссертационного исследования методологической основой диссертационного исследования являлся комплексный подход к анализу современных проблем в области обеспечения устойчивого функционирования процесса сушки взрывоопасных химикофармацевтических субстанций в сушилках кипящего слоя в токе воздушного теплоносителя с использованием эффективных методов исследования.

Методы исследования. Исследования выполнены с помощью комплекса физико-химических методов, включающих определение характеристик ряда органических соединений как объектов исследования с точки зрения пожаро- и ВНИИПО, взрывоопасности ПО методикам структурно-механических характеристик химико-фармацевтических субстанций (микроскопический и ситовой методы анализа и другие), изучения кинетических особенностей процесса сушки. Определение технологических параметров ведения процесса сушки в кипящем слое на основе исследования критических условий горения гомогенных и гетерогенных систем проводили с помощью экспериментальной установки для изучения безопасности процесса сушки дисперсных материалов. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью методов математической статистики.

Достоверность полученных результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов исследований с применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, обсуждением основных положений работы на научных конференциях и их публикациях в

соответствующих журналах, а также, в подготовке и передаче полученных результатов на действующее производство ОАО «Органика».

<u>Личный вклад</u> состоит в построении структурно-методологической схемы исследования, постановке цели и задач исследования, участии в проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных, в обобщении результатов и формулировании выводов диссертационной работы, в подготовке и передаче полученных результатов ОАО «Органика».

#### Положения, выносимые на защиту:

- 1. положение о критических условиях распространения пламени в кипящем слое субстанции оксациллина и в тройных паровоздушных системах (концентрация, давление, температура, наличие примесей).
- 2. положение о зависимости высоты расположения фильтра безопасности в сушильных устройствах кипящего слоя от высоты насыпного слоя, температуры сушильного агента и воздействия источника зажигания.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» / г. Томск, 2006; Двенадцатой Всероссийской научнотехнической конференции «Энергетика: экология, надёжность, безопасность» / г. Томск, 2006 г.; Тринадцатой Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надёжность, безопасность» / г. Томск, 2007 Одиннадцатом Международном научном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова / г. Томск, 2007 г.; Шестой Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии и экономика в машиностроении» / г. Юрга, 2008 г.; Четырнадцатой Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: 2008 экология, надёжность, безопасность» / г. Томск, Г.; Пятнадцатой Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надёжность, безопасность» / г. Томск, 2009 г.; Шестнадцатой Всероссийской научно-технической конференции Энергетика: экология, надежность, г. Томск, 2010, Восемнадцатой научно-технической безопасность» / конференции «Энергетика: эффективность, надежность, безопасность» / г. Томск, 2012 Г.; **Двадцатой** научно-технической конференции «Энергетика: эффективность, надежность, безопасность» / г. Томск, 2014 г.; Двадцать первой научно-технической конференции «Энергетика: эффективность, надежность, безопасность» / г. Томск, 2015 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 6 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК.

<u>Объем и структура работы</u>. Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 111 наименований. Содержит 10 таблиц и 23 рисунка, 6 приложений.

# ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА СУШКИ ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В АППАРАТАХ С АКТИВНЫМИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИМИ РЕЖИМАМИ

## 1.1 Анализ сушильного оборудования химико-фармацевтической промышленности, работающего в активных гидродинамических режимах

Сушка химико-фармацевтических препаратов в силу их специфических свойств, как правило, производится искусственным путем (в сушильных аппаратах). Достоинством искусственной сушки является значительно меньшая ее продолжительность. В технологии производства лекарственных препаратов стадии сушки уделяют особенное внимание из-за высоких требований к фармакопейной чистоте выпускаемой продукции и недопустимости ее бактериального обсеменения [1, 2].

Сушильные установки классифицируют [3-7]:

#### По принципу действия:

- непрерывнодействующие;
- периодически действующие.

#### По виду используемого теплоносителя:

- воздушные;
- газовые;
- паровые.

#### С учетом давления внутри рабочего пространства:

- под атмосферным давлением;
- под вакуумом.

#### По способу подвода тепла к материалу:

• Конвективные – путем прямого контакта сушильного агента с высушиваемым материалом. Класс конвективных сушилок, в свою

очередь, делится по виду применяемого теплоносителя: сушка в нагретом потоке воздуха, сушка топочным газом, сушка инертным газом, сушка перегретым паром воды и какой-либо органической жидкостью;

- контактные тепловой поток через стенку поступает к материалу от теплоносителя;
- радиационные сушилки тепловой поток генерируется инфракрасным излучением;
- электрические сушилки материал сушится в поле тока высокой частоты;
- сублимационные сушилки материал сушится в режиме глубокого вакуума и низкой температуры.

#### По гидродинамическому режиму:

- с неподвижным слоем;
- с перемешиваемым слоем;
- с взвешенным слоем.

Почти для всех продуктов и полупродуктов, производимых химикофармацевтической промышленностью (ХФП) применяются атмосферно-камерные сушилки периодического действия с неподвижным слоем материала и вакуум полочные шкафы. Длительность процесса сушки в таких сушилках может достигать нескольких десятков часов. Возникает необходимость в применении ручного труда — контакта работающего персонала с высушиваемым продуктом, антисанитарные условия в рабочем помещении при загрузке и выгрузке продукта. Это является существенным недостатком производства.

Следует отметить, что широкое распространение получают процессы сушки, где обработка материалов осуществляется в состоянии аэровзвеси. Такой метод взаимодействия между твердой фазой и теплоносителем позволяет повышать интенсивность процесса сушки, автоматизировать его и, следовательно,

повышать эффективность работы аппаратов, увеличивать производительность труда.

В последние годы доля продуктов синтеза, производимых ХФП, возросла как по составу ассортимента, так и по существенно объему Регламентирующие документы производства. предписывают повышение требований к качеству готовых лекарственных форм. К тому же, поступающие на сушку продукты, включают в свой состав некоторое количество органических растворителей, наличие которых предъявляет особые требования пожаровзрывобезопасности к сушильному оборудованию.

Поэтому необходимо следовать следующим основным требованиям [8]:

- В процессе сушки фармакопейного продукта возможно только структурно-механически изменять высушиваемое вещество.
- Недопустимо химическое и биохимическое изменение высушиваемого продукта, кроме специально проводимого при совмещенных процессах.
- Допускается некоторое превышение удельного расхода тепла и электроэнергии, если предлагаемое мероприятие позволяет обеспечить высокую пожаро-взрывобезопасность процесса при сохранении качественных показателей продукта.
- Обеспечение герметичности аппарата и всего сушильного тракта, исключающего контакт обслуживающего персонала с продуктом.
- Полная механизация и автоматизация технологического процесса и установки.
- При сушке от какого-либо органического растворителя (спирты, ацетон, дихлорэтан и другие) необходимо пожаро-взрывобезопасное исполнение технологического аппарата, а так же предусмотреть улавливание и полную утилизацию растворителя.

Указанным требованиям отвечают следующие аппараты, работающие в режиме взвешенного слоя высушиваемого материала:

• сушилки с кипящим слоем;

- установки с виброкипящим слоем;
- пневматические трубы-сушилки;
- простые и комбинированные аэрофонтанные сушилки;
- простые и комбинированные циклонные сушилки;
- одно- и многосекционные вихревые аппараты;
- распылительные сушилки для растворов;
- сушилки с кипящим слоем инертного материала для растворов;
- сушилки с кипящим слоем для получения слоистых гранул и драже;
- сушилки-грануляторы кипящего слоя с локальным фонтанированием для растворов и суспензий.

## 1.2 Классификация дисперсных материалов как объектов сушки в химикофармацевтической промышленности и рекомендации по выбору сушильных устройств

Процесс сушки — весьма сложный комплекс тепловых, диффузионных, часто биологических и химических явлений. Продукты химикофармацевтического назначения — это сложные объекты сушки, которые характеризуются рядом показателей, важнейшие из которых: начальная, конечная и равновесная влажность, электрофизические, термические, массообменные и структурно-механические характеристики.

Проблема классификации влажных материалов как объектов сушки, а также выбора конструкции типовых аппаратов, определяемого материалами как объектами сушки, возникла в связи с увеличением ассортимента выпускаемой продукции химической и химико-фармацевтической промышленности.

При оценке продуктов химико-фармацевтического назначения как объектов сушки с целью создания эффективного технологического процесса, необходим учет, прежде всего, их агрегатного состояния и физико-механических свойств. По этим качествам все объекты в исходном, перед сушкой, состоянии можно подразделить на 3 класса [2, 8–11]:

- легко разрыхляемые, сыпучие и полусыпучие;
- комкующиеся, пастообразные;
- суспензии и растворы.

Сыпучие и полусыпучие продукты. Сыпучим и полусыпучим материалам не требуется специальная подготовка перед сушкой, кроме как протирка через Эти сито усреднения состава. материалы представляются целью малоадгезионными к стенкам аппаратуры или полным отсутствием этого свойства. Для данных материалов свойственно применение сушильных аппаратов разнообразного типа, таких как: полочные, ленточные, барабанные, аэрофонтанные, циклонные и другие, в оснащение которых входят простые загрузочно-разгрузочные устройства: пневмотранспорт, турникеты, шнеки и другие, также широкая возможность использования разнообразных интенсификаторов процесса сушки [3, 12–17].

Известно, что из всего количества продуктов и полупродуктов в химикофармацевтической промышленности на долю сыпучих веществ, подлежащих сушке, приходится до 60%, которые можно разделить на группы [2]:

- тонкодисперсные (размер частиц 5-50 мкм);
- грубодисперсные (размер частиц 50-250 мкм и более).

Как следует из практики, сушильные аппараты и регламент процесса сушки, применяемый для грубодисперсного продукта, оказывается неприемлемым для мелкодисперсного. К тому же, обрабатывая тонкодисперсные продукты, требуются специальные устройства для пылеулавливания (мулътициклоны, гидроциклоны, электрофильтры), а также особые технологии и средства для внутрицеховой транспортировки.

Пастообразные и комкующиеся материалы. Пастообразные и комкующиеся материалы обладают адгезией к стенкам аппаратов транспорта и дозирования. С целью повышения тепло- и массообменной поверхности контакта фаз теплоносителя и материала, а также облегчения его транспортирования в

процессе сушки, эти материалы перед сушкой подвергаются специальной подготовке (формовка, грануляция, протирка через сито и прочее).

Для организации процесса сушки таких продуктов применяют специальные сушильные аппараты: вакуум-гребковые, барабанные, вальцеленточные сушилки, сушилки с фонтанирующим и псевдоожиженным слоем [2,9,10,15,18–20]. Следует отметить, что применение различных интенсификаторов процесса: мешалок, вибрации и других нередко ведет к комкованию, что недопустимо. Объем пастообразных и комкующихся материалов, идущих на сушку, составляет до 20 % от всего перечня веществ медицинской индустрии. Как правило, продукты, идущие на сушку в пастообразном состоянии, после нее имеют вид мелкодисперсных порошков.

Суспензии и растворы. Суспензии и растворы медицинских препаратов (содержание влаги 80-97% (масс.)), согласно литературным данным [17], представляют собой жидкость с различной вязкостью, с разной коррозионной активностью и различной температурной устойчивостью растворенного продукта. При выборе способа сушки руководствуются коррозионными свойствами и требованием К раствору ПО конечной концентрации. При выпарке вязкотекучего состояния предпочтительно применять выпарную и роторнопленочную установки. При выпарке досуха – распылительную сушилку или фонтанированием гранулятор кипящим слоем И локальным него высушиваемого вещества, а также сушильных устройств с закрученными потоками инертного материала [2, 21].

Наиболее физически обоснованной является классификация академика П.А. Ребиндера, в основу которой положены факторы, обусловленные формой связи влаги с материалом. Известны три типа форм связи: химическая, физико-химическая и физико-механическая. В результате исследований установлено, что химически связанную влагу материал удерживает наиболее прочно, и чаще всего при термической сушке ее удалить невозможно. Адсорбционные силы удерживают на внутренних поверхностях пор физико-химически связанную

влагу. Ее количество зависит от пористости вещества и условий окружающей среды — температуры и влажности. Удаление физико-механически связанной влаги (это жидкая фаза, которая находится в больших капиллярах, а также влага смачивания, которую приобретает материал при контакте с жидкостью) требует меньших затрат энергии, равных теплоте парообразования жидкости [22].

Проф. Б.С. Сажин с сотрудниками предложили все химические материалы разбить на четыре группы, взяв за критерий порядок снижения размера критического диаметра пор, именно ему соответствует повышение сложности внутрипористого строения материала и рост диффузионного сопротивления движению влаги к поверхности, а, следовательно, увеличение времени сушки. Так для первой группы непористых и широкопористых материалов, из которых требуется удалить свободную влагу или влагу макрокапилляров отдается предпочтение сушилкам типа циклонной или трубы-сушилки. Время сушки составляет несколько секунд. Тогда как для материалов четвертой группы наличие ультрамикропор и прочносвязанной влаги предполагает увеличение времени сушки до нескольких часов и выбора сушилок типа виброкипящий слой или комбинированных двухступенчатых сушилок, в первой ступени которых происходит удаление свободной или слабосвязанной влаги, а во второй ступени – удаление ультрамикропор. В.Б. Сажиным была влаги ИЗ расширена классификация дисперсных материалов до шести групп с учетом величины диффузионного Βi′. Величиной диффузионного критерия критерия характеризуется тип технологической задачи (до Ві′≤0,1 – внешняя задача, до Ві′=20 – смешанная задача, Ві′>20 – внутренняя задача массообмена) [14].

На основании анализа структурных и кинетических свойств веществ и материалов предложена другая классификация систем твердая фаза распределяемое вещество, которая отображает кинетическую специфику массопереноса в отдельных группах веществ. Все вещества различают как: непористые, капиллярно-пористые капиллярно-пористые. И коллоидные

Установлено, что массоперенос внутри непористых материалов обусловливается молекулярной миграцией влаги между молекулами твердого вещества.

Вещества, влага в которых перемещается по внутренней системе пор, объединяет класс капиллярно-пористых материалов [23].

Коллоидные капиллярно-пористые тела обладают свойствами капиллярно-пористых и коллоидных тел, у которых преобладает осмотически связанная влага или влага набухания.

Наиболее общим признаком, характеризующим большинство лекарственных субстанций, является их кристаллическое строение.

Репринцева С.М. все химико-фармацевтические вещества предложила разделить на группы [24]:

- кристаллическая (продукты синтетического, витаминного производства и ряд таблетируемых материалов, грануляция которых происходит с помощью воды);
- кристаллоколлоидная (таблеточные массы, для получения которых кристаллический лекарственный порошок оводняется коллоидными растворами);
- пастообразные материалы.

В большинстве публикаций, направленных на исследование веществ как объектов сушки, изучались структурно-механические характеристики (состав по фракциям, плотность, сыпучесть и другие), а так же их влияние на качество таблеток, получаемых из гранулятов [17, 20, 24]. Вопросы исследования форм связи влаги с веществом, реологических и теплофизических характеристик, пожаро-взрывоопасности слабо изучены и относятся к малому числу химфармпрепаратов. Вследствие этого необходимо дальнейшее проведение исследований в этой области.

Таким образом, разработка оптимальных технических решений и технологических режимов сушки должна быть связана с максимальной эффективностью процесса. На современном этапе развития науки и техники с

учетом экономики и потребностей рынка необходимо в понятие эффективности включить основные четыре показателя: интенсивность, экономичность, качество получаемого продукта и безопасность (в том числе экологическую и производственную).

Стратегия выбора оптимального аппаратурно-технологического оформления процесса сушки конкретного материала должна включать шесть основных этапов: 1) комплексный анализ материала как объекта сушки; 2) определение типа сушилки на основе комплексного анализа и имеющихся классификаций сушильных аппаратов; 3) определение оптимального режима сушки с учетом технологических требований к качеству высушенного продукта; 4) расчет аппарата с учетом требуемой производительности; 5) обеспечение экологической и производственной безопасности технологического процесса; 6) экономический расчет [25 – 27].

Первоначальные данные об оксациллина натриевой соли следующие: это антибиотик пенициллинового ряда для лечения инфекционных заболеваний. Представляет собой белый кристаллический порошок, частицы которого склонны образовывать агломераты. Диаметр частиц от 50 мкм до 200 мкм. Содержит маточный раствор изопропанола, начальное содержание которого в материале составляет 10–20% об. Сушка осуществляется до конечного содержания жидкой фазы 0,3 % об. в соответствии с требованиями Фармакопеи РФ. Температура сушильного агента не должна превышать температуру плавления оксациллина, равную 175 °C.

Предварительный выбор сушильных аппаратов для сушки оксациллина натриевой соли осуществлялся с помощью разработанной НИИХИМАШем методики, позволяющей сократить объем научно-исследовательских и проектных работ по аппаратурному оформлению процесса сушки. Таблица показателей первоначального выбора сушильных аппаратов на основе указанной методики представлена в работе [28]. Проанализировав данные показатели, предпочтение было отдано сушильному оборудованию, работающему в режиме взвешенного

слоя, к которому относятся пневматические трубы-сушилки, сушильные аппараты с закрученным потоком, аэрофонтанные сушилки, сушилки с кипящим и виброкипящим слоем материала. Все эти виды сушилок предназначены для малотоннажного и среднетоннажного производства дисперсных материалов, пригодны для высушивания от органических растворителей, но с обязательным условием — в токе инертного теплоносителя: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, либо с выбором такого расхода воздуха, чтобы максимальная объемная концентрация паров растворителя в отходящем из сушильной камеры воздухе не превышала 25% нижнего концентрационного предела воспламенения смеси паров данного растворителя с воздухом [29]. Не исключена возможность конструктивной модернизации сушильных аппаратов для проведения процесса сушки от растворителей.

Далее рассматривались сушильные устройства с взвешенным слоем материала, выявлялись их преимущества и недостатки.

#### 1.3 Конвективные сушилки с взвешенным слоем материала

Сушилки, работающие по принципу взвешенного слоя материала, являются наиболее прогрессивными среди установок для сушки не только мелко-, грубодисперсных сыпучих материалов, но и комкующихся, пастообразных веществ, а также для обезвоживания растворов и суспензий [15, 30].

В процессе сушки во взвешенном слое значительно увеличивается площадь контакта между сушильным агентом и частицами вещества, что, в свою очередь, интенсифицирует скорость испарения влаги из материала и сокращает до сушки. Высокая нескольких МИНУТ длительность интенсивность тепломассообменных процессов обеспечивает компактность установки и сокращение производственных площадей, а возможность полной автоматизации позволяет упростить эксплуатацию установок. Считается, что наиболее перспективен непрерывный метод сушки [26, 31], так как он способен создавать условия для интенсивной, тонкой регулировки и тесного согласования процессов измельчения, смешения, грануляции, сушки и автоматизации технологического

процесса в целом. Однако, в случае малотоннажного производства, целесообразно применение сушильных устройств периодического действия.

#### 1.3.1 Пневматические сушилки

Для сушки мелкодисперсных материалов во взвешенном состоянии требуются сушилки наиболее простые по конструкции. В простейшем случае сушилка представляет собой вертикальную трубу длиной до 20 м, по которой материал и газ движется прямотоком. При этом частицы интенсивно омываются потоком нагретого газа и высушиваются.

Движение обеих фаз в прямотоке позволяет избежать перегрева материала при весьма высоких начальных температурах газа. В трубе постоянного сечения около 55% влаги удаляется на разгонном участке длиной 1–1,5 м, где движущаяся сила наибольшая. Этот участок составляет примерно  $\frac{1}{10}$  всей высоты трубы. Температура теплоносителя при этом быстро падает, что позволяет высушивать термолабильные материалы, которыми являются большинство химикофармацевтических препаратов. Скорость движения частиц материала в трубахсушилках достигает 10-15 м/с и более, поэтому сушка длится всего 1-5 с. Благодаря этому их можно использовать для удаления поверхностной влаги и ограничить для сушки веществ со связанной влагой. Увеличение длительности сушки путем последовательного введения нескольких труб приводит к росту гидравлического сопротивления, увеличивая громоздкость установок. Использование труб-сушилок снижает возможность регулирования скорости теплоносителя, во избежание нарушения транспортировки материала, и, как следствие. понижению коэффициента производительности агрегата производственной эффективности [2, 30, 32].

Наиболее простой и радикальный способ позволяющий увеличить относительную скорость движения частиц в газовом потоке, является использование центробежной силы, которая возникает при движении пылегазовой взвеси по криволинейной траектории [16]. Передвигаясь по траектории (в виде

спирального канала), частицы вещества отбрасываются на наружную стенку канала. При этом совершаются их соударения как друг с другом, так и со стенкой, в результате уменьшается скорость их перемещения и растет концентрация газовой взвеси, что еще более увеличивает стесненность течения. Суммарная высушиваемого относительная скорость частиц вещества максимально приближена к скорости теплоносителя, тогда как в прямых трубах-сушилках относительная скорость стремится к скорости витания. Этим комплексом факторов и обуславливается интенсивность протекания процессов тепло- и массообмена, увеличивается площадь поверхности фазового контакта и среднее время нахождения вещества в аппарате, что решает задачу сушки материалов с трудноудаляемой связанной влагой. С целью интенсификации процесса сушки в трубу-сушилку вставляют элементы повышающие турбулентность (расширители, отклоняющие пластины, завихрители) [33].

В то же время, возникающий контакт между частицами и стенкой, приводит в действие эффект двойного электрического слоя и в случае повышенных адгезионно-когезионных свойств высушиваемого материала, может служить причиной налипания частиц на стенку. В этом случае практика имеет опыт подсушивания материала на прямом начальном участке пневмотранспорта.

Интересен опыт фирмы "Карл Фишер" из ФРГ, которая разработала сушилку, имеющую меньшие габаритные величины, чем пневмосушилки с прямой трубой. Этот аппарат более экономичен и позволяет получать конечный продукт с заданной влажностью. Аналогичную эффективность демонстрирует и сушилка фирмы "Рурхимия" (ФРГ), в которой успешно применяется контактная теплопередача в условиях закрученного потока [17].

Пневмосушилки позволяют удачно совместить процессы фильтрации, сушки и транспорта продукта к месту выгрузки. Подобной оригинальной системой является предлагаемая шведской фирмой «Альфа-Лаваль», которая позволяет высушивать материал от ЛВЖ, работая в замкнутом цикле, с

использованием инертного газа (азота) в качестве теплоносителя и регенерацией растворителя [17].

#### 1.3.2 Сушильные аппараты с закрученным потоком

Циклонные и вихревые сушилки относят к аппаратам с закрученным потоком газовзвеси. Их использование оказалось наиболее целесообразным в витаминной промышленности при производстве некоторых продуктов и полупродуктов [2, 15].

Их отличие от спиральных в том, что материальный поток осуществляет движение не ПО каналу, a внутри полого цилиндрического ИЛИ цилиндроконического корпуса, при этом, за счет тангенциального входа, совершается вращение или движение по спирали. Нередко это достигается газораспределительного устройства, обеспечивает посредством что интенсивность закручивания потока.

Основными достоинствами данных сушилок являются как простота конструкции, так и достаточно продолжительный период прохождения веществом зоны сушки, которое на порядок продолжительнее, чем движение по спирали в пневматических сушилках. Данное преимущество позволяет проводить сушку веществ, у которых связанная влага, до ее минимально остаточного содержания. К недостаткам относятся как уменьшение движущей силы процесса сушки вследствие активного перемешивания, так и большое гидравлическое сопротивление [30, 34].

Фирмой «Шильде» (ФРГ) разработана циклонная сушилка с несколькими тангенциальными вводами сушильного агента по высоте цилиндрической камеры и регулируемым временем пребывания материала в аппарате. При этом материал может передвигаться по спирали, когда газ непрерывно подается во все вводы со скоростью не более 5-20 м/с, или в виде прерывистых колец, если газ подается по очереди в тангенциальные вводы сверху вниз со скоростью до 100 м/с. Высушенный продукт отделяется в конической части камеры вследствие

центробежного эффекта и через секторный затвор выгружается из сушилки, а отработанный теплоноситель выходит через штуцер в верхней части сушильной камеры. Влажный материал также загружается в верхнюю часть камеры секторным питателем.

Таким образом, циклонные сушилки — высокоинтенсивные и компактные аппараты, предназначенные главным образом для удаления поверхностной влаги из полидисперсных сыпучих материалов, не налипающих на стенки аппарата [2].

Наибольшее внимание среди устройств, в которых сушильный агент двигается по закрученным траекториям, представляют вихревые сушилки. Их специфика – слой циркулирующего материала. В вихревой сушилке, в отличие от циклонной, поток закручивается вблизи горизонтальной оси. Сушилки могут быть как круглого сечения, так и прямоугольного.

Преимущество последних: возможность секционирования элементов при создании аппаратов с большой единичной мощностью, но есть и недостаток: существование застойных зон по углам камеры, даже в том случае, если они закруглены. Также следует отметить, что при сушке в вихревой сушилке в силу интенсивного гидродинамического режима при малой прочности кристаллов происходит заметное измельчение продукта. Из-за этого обстоятельства предпочтение отдается аэрофонтанным или циклонным сушилкам.

В практике используются как барабанные, так и дисковые вихревые сушилки с круглым сечением. Фирмой "Бюттнер" (ФРГ) разработаны барабанные сушилки. Принцип их работы следующий: нагретый до определенной температуры сушильный агент поступает в распределительный короб и через узкую щель вводится тангенциально в сушильную камеру. На пути теплоносителя установлены направляющие пластины, которые придают ему винтовое вращение в барабане. Материал, подаваемый питателем, захватывается газом и движется вместе с ним по спирали к противоположному концу барабана. Высушенный продукт отделяется в циклоне. Отработанный теплоноситель может быть возвращен через рециркуляционные патрубки в сушильную камеру для снижения

температуры теплоносителя в хвостовой части камеры. Это позволяет высушивать термолабильные материалы, для которых чувствительность к термическому воздействию возрастает с уменьшением влажности. В нашей стране НИИХИММАШем ведется разработка дисковых вихревых сушилок. Сушильный агент, предварительно нагретый в калорифере, подается в камеру по периферии тангенциально вместе с влажным материалом. Влажный материал подхватывается закрученным газовым потоком и образует в периферийной зоне камеры кольцевой вращающийся слой. На частицы действуют центробежные силы, поэтому их передвижение происходит преимущественно по наружной поверхности кольцевого слоя. Подсыхая, частицы перемещаются к внутренней поверхности и выносятся из аппарата вместе с уже охлажденным теплоносителем, через «улитку» на торцевой стенке камеры, в систему улавливания – циклон. Эти сушилки охватывают широкий круг сыпучих и волокнистых материалов, с содержанием как свободной, так и связанной влаги (осмотической, адсорбционной) [15].

#### 1.3.3 Сушилки аэрофонтанные

Для дисперсного материала, гранулометрический состав которого весьма неоднороден, и скорость витания частиц существенно меняется в процессе сушки, применяют аэрофонтанную сушилку — аппарат с цилиндроконической формой [6,15,19]. Камерой для сушки является коническая часть аппарата, в которой материал циркулирует в потоке теплоносителя до тех пор, пока скорость витания частиц не станет меньше скорости газового потока. Только в этом случае частицы выносятся из установки в систему пылеулавливания. Порозность материала в таких аппаратах близка к 0,85. Подача теплоносителя осуществляется снизу, и вещество в процессе сушки приобретает взвешенное состояние, что обеспечивает интенсивное перемешивание. Вихревое движение теплоносителя увеличивает период нахождения вещества в зоне сушки.

Тем не менее, аэрофонтанные сушилки обладают и отрицательной чертой — возможность неоднородного высушивания. Для равномерного высушивания материала аэрофонтанные сушилки снабжены устройством для регулирования времени пребывания частиц в зависимости от их влажности и размера. Поток теплоносителя захватывает влажный материал во внутренний конус, где происходит высушивание. Скорость недосушенных частиц на выходе мала, и они падают вниз, а сухие легкие частицы выносятся в циклон [4].

Интерес представляют аэрофонтанные многоконусные сушилки, отличающиеся от одноконусных сушилок большим временем сушки материала.

#### 1.3.4 Сушильные аппараты с кипящим слоем материала

Сушильные аппараты кипящего слоя по режиму работы делятся на периодического и непрерывного действия.

Сушильные аппараты **периодического** действия чаще всего применяются в малотоннажном производстве для приобретения продуктом однородной влажности. Положительными чертами таких агрегатов являются конструктивная простота и возможность регулирования режимов подачи теплоносителя с разнообразными параметрами на различных стадиях сушки.

Наиболее широко в отечественной химико-фармацевтической промышленности применяются сушилки кипящего слоя, разработанные СПКБ Медпром (Ленинград), предназначенные для сушки крупнодисперсных, порошкообразных и гранулированных материалов, не содержащих органических растворителей [2].

В комплект этой сушильной установки входят собственно сушилка и пульт управления. Сушилка представляет собой герметичный шкаф, в нижней части которого устанавливают сосуд с высушиваемым материалом, а в верхней расположены рукавный фильтр и вентилятор. Через перфорированное днище сосуда продувается горячий воздух, засасываемый хвостовым вентилятором. Сушка продукта происходит в псевдоожиженном (кипящем) слое. Поток воздуха,

подаваемый в сушилку вентилятором, после подогрева в калорифере и очистки под сетчатое днище резервуара, на котором расположен высушиваемый продукт, приводя его В псевдоожиженное состояние. Отработанный влажный воздух выводится из сушилки через рукавный матерчатый фильтр, предупреждающий унос мелких частиц высушиваемого продукта. Сушилки выпускаются серийно следующих типоразмеров: СП-2, СП-30, СП-60 и СП-100, где цифры обозначают количество исходного продукта, высушиваемого за одну загрузку.

Сушилка СП-60 позволяет загружать 80-100 кг продукта, расход воздуха составляет 2500 м $^3$ /ч, расход пара 135 кг/ч, потребляемая мощность 11,5 кВт, продолжительность сушки 20-60 мин.

Сушилки СП-30М и СП-60 снабжаются мешалками, что обеспечивает активное перемешивание материала и препятствует неравномерному распределению теплоносителя по всему сечению аппарата.

Основным преимуществом сушилок СП является их высокая производительность за счет интенсификации процесса, что позволяет для высушивания одного и того же количества продукта затрачивать во много раз меньше времени (до 1 ч. вместо 1 сут.), чем в сушилках со стационарно размещенным продуктом. Для обслуживания сушилки СП нужен только один человек. Они отличаются небольшими энергозатратами, занимают небольшую производственную площадь, облегчают операции загрузки и выгрузки

Последнее время для замены полочных сушилок устанавливают периодические сушилки с кипящим слоем.

К этим сушилкам относятся и аппараты с режимом импульсного (пульсирующего) кипящего слоя [15]. Различают два метода сушки в режимах импульсного кипящего слоя:

- режим импульсный кипящий слой;
- режим импульсный кипящий слой с поддувкой газа.

Сушку в импульсном кипящем слое применяют для сушки органических мелкозернистых материалов, которые получают после центрифугирования (с содержанием жидкой фазы до 25 %). Периодически под слой влажного материала вводится нагретый теплоноситель, он кратковременно приводит вещество в состояние интенсивного псевдоожижения, которое со временем затухает. Далее следует повторение цикла. Весь процесс сушки состоит из ряда таких циклов.

Импульсный кипящий слой обеспечивает сохранение высокой однородной структуры высушенного материала во всем объеме независимо от склонности вещества к адгезии или образованию из игловидных кристаллов подобие войлокообразных агломератов. К тому же, сохраняется поверхность кристаллического продукта, ввиду непродолжительности взаимного трения и соударений частиц, чем в аппаратах с непрерывным движением материала. Точки контакта постоянно обновляются, с большей частотой происходит перестройка между частичными прострелами и каналами, что приводит к интенсифицикации процесса тепло- и массообмена.

Известны промышленные сушилки с пульсирующим слоем СПС с единичной загрузкой влажного продукта в 20, 40 и 100 кг, которые могут быть сушки кристаллических химико-фармацевтических рекомендованы ДЛЯ препаратов, не допускающих применения температур сушки выше 50 – 80 °C. К антибиотики НИМ относятся все тетрациклинового ряда, канамицин, терпингидрат, пиперазина адипинат и им подобные, а также грануляты таблеточных препаратов, требующих масс ЭТИХ И других «МЯГКИХ» (синусоидальных) пульсаций для уменьшения истирания гранул [35].

Следует отметить способ сушки дисперсных твердых материалов, в частности гамма-аминомасляной кислоты (аминалон), разработанный Институтом проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (г. Бийск). Известные из литературы технологии не могут быть использованы для сушки аминалона в связи с его склонностью во влажном состоянии к комкованию и налипанию на рабочие поверхности технологического оборудования. Данный

способ реализуется счет контактного 3a подвода тепла путем подачи теплоносителя наружную рубашку сушильной камеры, снабженную газораспределительной решеткой. Одновременно осуществляют продувку слоя высушиваемого продукта сушильным агентом двумя потоками - восходящим потоком под газораспределительную решетку и пульсирующим потоком в надрешеточное пространство сушильной камеры. Продувку ведут в одну стадию. Восходящий поток подают непрерывно с постоянной скоростью при числе псевдоожижения 1,0-1,3, что исключает возможность локального перегрева высушиваемого материала. Подачу пульсирующего потока осуществляют единичным потоком тангенциально восходящему потоку с частотой пульсации 0,5-2,0 Гц в периферийную нижнюю часть слоя высушиваемого продукта. Пределы частоты пульсации тангенциального потока сушильного агента являются оптимальными, позволяют предотвратить каналообразование и обеспечивают эффективный контакт высушиваемого продукта с греющими поверхностями за счет его прижатия под действием центробежных сил, возникающих при закручивании потока, что интенсифицирует теплообмен и сокращает время сушки.

При этом температуру греющих поверхностей рубашки и сушильного агента поддерживают в диапазоне 85-90°С, предотвращающих локальный перегрев материала. Такой режим сушки позволяет добиться конечной равновесной влажности гамма-аминомасляной кислоты (аминалона) не более 0,5% мас. и наличие мелких фракций с последующим таблетированием готового продукта [36,37].

Второй метод заключается в организации постоянного тока теплоносителя через слой высушиваемого материала снизу вверх со скоростью, позволяющей частицам вещества оставаться в неподвижности от воздействия этого потока. Требуемый режим процесса в каждом конкретном случае определяется только опытным путем [15].

В сушильных аппаратах **непрерывного** действия непрерывно происходит загрузка и выгрузка высушиваемого материала, что позволяет проводить полную автоматизацию процесса. Поэтому эти установки успешно используются как в многотоннажных технологических процессах, так и в производствах средней мощности.

В кипящем слое сушатся наряду с зернистыми материалами – пасты, растворы и суспензии. По конструктивным особенностям, все использующиеся сушилки с кипящим слоем делятся на 2 группы [20]:

- односекционные аппараты;
- многосекционные аппараты.

Односекционные сушильные аппараты получили широкое распространение, как в России, так и за рубежом за счет простоты конструкции и эксплуатации. Недостатком отдельных установок является неравномерная сушка вещества, что обусловлено увеличением времени нахождения некоторых частиц в зоне сушки. Этот недостаток преодолевается путем организации направленного движения слоя высушиваемого материала. В промышленных аппаратах с направленным перемещением материала газораспределительная решетка устанавливается обычно под углом  $1-4^{\circ}$ , данные сушилки характеризуются большими скоростями движения материала в слое. Для выравнивания времени пребывания частиц в камере устанавливают поперечные перегородки. Такие сушилки работают с перекрестным потоком материала и теплоносителя. Их рекомендуется применять при удалении влаги из трудновысыхающих материалов, для которых необходима высокая равномерность сушки.

Также широкое применение нашли односекционные сушильные аппараты с расширяющимся кверху сечением сушильной камеры, в частности, конические. Скорость газа внизу такой камеры должна быть выше скорости осаждения самых больших частиц, а вверху скорость должна быть ниже скорости осаждения самых маленьких. Именно такая форма камеры позволяет достигнуть более организованной циркуляции твердых частиц, которые стремятся вверх в центре и

опускаются вниз у периферии аппарата. Благодаря тому, что скорость газового потока снижается по высоте, улучшается распределение частиц в ее объеме по крупности, так же снижается и величина уноса. Это приводит к повышению равномерности прогрева частиц и позволяет снизить высоту камеры [6].

В многосекционных сушильных аппаратах может быть как частичная подача свежего теплоносителя в каждую секцию и последовательное движение материала, так и ступенчато-противоточное движение, где движение материала и газа осуществляется в противотоке друг к другу. Таким образом, в каждой секции могут создаваться различные гидродинамические и температурные режимы. Преимущество многосекционных сушилок — обеспечение более равномерного высушивания материала [38]. К недостаткам можно отнести следующее обстоятельство: при сушке тонкодисперсных материалов необходимо создавать перепад давления между секциями, которые расположены одна над другой. Поэтому такие аппараты следует рекомендовать для крупнозернистых материалов с хорошими сыпучими свойствами [28].

Сушилки псевдоожиженного слоя имеют множество модификаций, которые связаны главным образом с применением различных механических побудителей, позволяющих существенно расширить область результативного использования кипящего слоя. Поэтому рассмотрим, как классифицируются сушилки с кипящим слоем (КС) представленные в [2]:

<u>І группа.</u> Сушилки, предназначенные для сравнительно хорошо ожижаемого материала, способного формировать КС и без механического побуждения.

<u>ІІ группа.</u> Это специализированные сушилки для продуктов, которые без механического побуждения не способны создавать КС, хотя высушиваемое вещество, и является дисперсным или кусковым материалом. Только вводя в слой мешалку с быстрым вращением — дезагрегатор или измельчитель, удается сформировать устойчивый КС и получить на выходе сухой продукт с требуемой дисперсностью. Данные сушилки рассмотрены в работе [39].

<u>ІІІ группа.</u> К ней отнесены аппараты для сушки паст, суспензий и растворов, в которых в качестве механического побудителя используется инертная насадка (иногда в комбинации с установкой мешалки), что является основным источником образования КС или фонтанирующего слоя. Известны сушильные устройства, снабженные различного типа лопастями, что способствует лучшему разрыхлению материала, препятствует налипанию материала на стенки аппарата, а также образованию газовых пузырей [40, 41].

IV группа. В нее входят аппараты вибрационной сушки, в которых в качестве механического побудителя служит вибрация корпуса аппарата или погружаемая в слой материала вибрирующая поверхность нагрева.

Сушилки с кипящим слоем высушиваемого материала имеют ряд достоинств и не лишены недостатков.

<u>К достоинствам</u> можно отнести высокую интенсивность процесса; организацию его при высокой температуре, которая может превосходить допустимую для данного материала, так как время контакта частиц с сушильным агентом чрезвычайно мало; высокую степень использования тепловой энергии сушильного агента; широкую возможность применения средств автоматизации.

<u>Недостатки:</u> непригодность для сушки материалов, плохо поддающихся псевдоожижению (высокая влажность материала, высокое число полидисперсности); непригодность для сушки материалов от ЛВЖ (высокая пожаровзрывоопасность); высокое гидравлическое сопротивление сушильного тракта; истирание в процессе сушки и унос твердых частиц [4, 42].

#### 1.3.5 Сушилки с виброкипящим слоем материала

Применение вибрационного воздействия на объект сушки решает задачу повышения интенсивности тепло- и массообмена между частицами и теплоносителем, что в результате турбулизирует пограничный слой и обеспечивает устойчивый гидродинамический режим.

С учетом большого разнообразия вибросушилок, рационально распределить их на основе конструктивного признака: горизонтальные лотковые и вертикальные. По гидродинамическому условию аппараты вибрационной сушки можно разделить на 2 группы: с режимами виброаэрокипящего слоя и виброкипящего слоя, то есть псевдоожиженный слой может создаваться как в результате продувания через опорную решетку теплоносителя, так и за счет механических вибрационных колебаний [2, 32].

Поскольку при виброожижении колебательное движение частиц преобладает над поступательным, частицы интенсивно перемещаются друг относительно друга и порозность несколько ниже, чем в случае кипящего слоя. Продольное перемещение частиц можно осуществить в режиме полного вытеснения, что позволяет получить равномерно высушенный продукт [15].

В сушилках виброаэрокипящего слоя обезвоживаются сыпучие материалы, представляющие собой дисперсную фракцию, начальная влажность которых 10 — 35% а диаметр частиц 0,01 — 5мм. Для снижения уноса мелкой фракции, в аппаратах виброаэрокипящего слоя, разброс частиц высушиваемого материала по диаметру должен быть незначительным.

Сушилкам с виброаэрокипящим слоем отдается предпочтение при обезвоживании сыпучих веществ или влажных пастообразных продуктов с предварительной формовкой, с малыми адгезионными свойствами, устойчивостью к пылеобразованию и истиранию, и с ограниченным диапазоном размера частиц дисперсной фазы.

Перераспределение частиц в слое зависит от параметров вибрации, которые, в свою очередь, определяются размером и плотностью частиц, воздухопроницаемостью и высотой слоя, влажностью материала, коэффициентом трения между частицами и другими физико-механическими свойствами среды, а также конструкцией аппарата [43, 44].

Фирма «Эшер Висс» серийно изготовляет вибросушилки с виброаэрокипящим слоем семи типоразмеров с газораспределительной решеткой

шириной 0,2 – 1,2 м для сушки комкующихся полидисперсных материалов. Производительность сушилок 100 – 25000 кг/ч. Основную часть сушилки составляют прямоугольный желоб с перфорированным дном, укрепленным пластинчатыми рессорами на раме, последняя опирается на фундамент посредством резиновых амортизаторов. Вытяжной кожух установлен над сушильной камерой. Привод осуществляется посредством маятникового моторвибратора направленного действия, на котором установлен регулируемый дебаланс. Частота колебаний 23,5 Гц поддерживается постоянной. Движение материала осуществляется по вибрирующей перфорированной ленте от зоны загрузки к участку выгрузки под воздействием вибрации и потока теплоносителя. Изменяя высоту порога, который находится в конце желоба, можно проводить регулировку времени (небольшой интервал) пребывания материала в аппарате. Скорость движения вещества определяется следующими параметрами: угол наклона рессор, амплитуда и частота колебаний. В данной конструкции угол И транспортирования частота колебаний постоянны, поэтому перемещения материала варьируется только при изменении амплитуды колебаний.

Данные сушилки используют для сушки и охлаждения кристаллических, зернистых и волокнистых материалов широкого гранулометрического состава (размер частиц 0.05-5 мм).

В НИИХИММАШе разработан ряд типоразмеров сушилок с виброаэрокипящим слоем (серия ВКС). Характерными особенностями этих сушилок являются большое (не менее шести) отношение длины аппарата к ширине (что по условиям гидродинамики приближает их к аппаратам идеального вытеснения), также есть возможность регулирования всех параметров вибрации (угла, частоты, амплитуды).

Сушилка ВКС-6 состоит из двух лотков, установленных на четырех амортизаторах каждый. Индивидуальный вибратор, позволяет изменять направление и амплитуду вибрации. Воздух двумя потоками поступает под

распределительные решетки вибрирующих лотков. Материал подается на поддерживающую решетку в торце первого лотка и, перемещаясь по лотку в режиме виброкипящего слоя, поступает во второй лоток, в конце которого располагается выгрузное устройство. В циклоне проводится очистка отработанного теплоносителя от пыли. Достоинство данной сушилки состоит в раздельном подводе воздуха, что позволяет устанавливать разный температурный режим для первой и второй стадий сушки [19].

### 1.3.6 Сушилки комбинированные

Известно, что каждый способ сушки имеет как достоинства, так и недостатки. Комбинируя разнообразные способы так, чтобы недостатки одного компенсировались преимуществами другого, можно организовать новые высокоинтенсивные и экономичные установки.

В основу формирования комбинированных способов могут быть положены руководящие принципы [2, 45]:

- сочетание разнообразных способов сушки, например, сушка вещества в неподвижном слое и в состоянии взвеси; сушка с кондуктивным или конвективным подводом тепла;
- сочетание сушки с другими физико-механическими или тепловыми процессами, например, сушка и охлаждение, сушка и грануляция или размол, сушка и транспортировка продукта пневмотранспортом;
- совмещение сушки с химическими или физико-химическими процессами, например, сушка и разложение или химическая реакция.

В связи с большим количеством подлежащих умеренной сушке (конечная влажность до 1-2%) высоковлажных, комкующихся дисперсных материалов в НИИХИММАШе разработаны двухступенчатые комбинированные аппараты типа КЦС и КАС (комбинированные циклонные и комбинированные аэрофонтанные сушилки).

Двухступенчатая сушилка КЦС состоит из цилиндрического подсушивателя с высокооборотной мешалкой и цилиндро-конической циклонной камеры. В подсушиватель сбоку и сверху загружается влажный материал (шнековым или секторным питателем), снизу продувается газ со скоростью, достаточной для полного выноса подсушенных частиц всех фракций. С помощью мешалки в аппарате создается газомеханический вихревой слой, из которого очень быстро удаляется большая часть поверхностной влаги. После разбивания комков и подсушки продукт поступает В циклонную камеру, куда добавляют дополнительное количество сушильного агента, подаваемого по второму каналу. Подогрев теплоносителя осуществляется автономно, с тем, чтобы иметь возможность регулировать количество и температуру воздуха, подаваемого в каждую ступень сушилки.

Сушилка КАС в отличие от КЦС имеет на второй ступени аэрофонтанную камеру. Последняя особенно эффективна для продуктов, у которых скорость витания частиц в процессе сушки значительно меняется. Остаточная влажность в аэрофонтанной камере 1-2% при влажности исходного продукта 30-60%.

Активный гидродинамический режим, создаваемый в данных сушильных аппаратах, способствует удалению определенных видов связанной влаги (макрокапилляров, полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции для крупнопористых продуктов).

К комбинированному типу сушильных устройств относятся и сушилкигрануляторы СГ-30, СГ-60, с разовой загрузкой продукта 30 и 60 кг, соответственно, разработанные ленинградским НПО «Прогресс» предназначенные смешения, гранулирования, сушки опудривания ДЛЯ таблеточных смесей кипящем слое, не содержащих органических растворителей. Аппараты работают в автоматическом режиме [46].

Принцип действия следующий: поток воздуха, подаваемый вентилятором, направляется через воздушный фильтр, калориферную установку и, оказываясь прямо под дном технологического объема с продуктом, проходит сквозь него

снизу вверх. При этом продукт приходит к состоянию аэровзвеси. Далее в этот кипящий слой, посредством форсунки, подается жидкость для грануляции. По окончании грануляции форсунку продувают сжатым воздухом. После этого полученный гранулят досушивают в кипящем слое. Теплоноситель, пройдя сушильную камеру, направляется в установленную над форсункой систему рукавного фильтра, которая исключает возможность уноса мелкофракционных частиц, и через канал вентиляции направляется в атмосферу.

Таким образом, проведя анализ сушильного оборудования с активными гидродинамическими режимами, как наиболее эффективного и прогрессивного, выявив их преимущества и недостатки, делаем предварительный выбор аппарата для сушки оксациллина натриевой соли – это сушилка кипящего слоя периодического действия СП-60. Время сушки в сушильной камере составляет около 1 часа, отличается простотой конструкции и удобством обслуживания, уменьшением занимаемых рабочих площадей. Они предназначены малотоннажного производства с загрузкой продукта до 100 кг. Но данный тип аппарата не предназначен для сушки материалов от органических растворителей ввиду повышенной пожарной и взрывной опасности. Поэтому необходимо провести конструктивную оптимизацию сушильного аппарата кипящего слоя для обеспечения повышенной пожаровзрывобезопасности.

# 1.4. Потенциальные опасности при ведении процесса сушки оксациллина натриевой соли во взвешенном состоянии

На Новокузнецком ОАО «Органика» в производстве оксациллина в отделении сушки предложено использовать сушилку кипящего слоя вместо полочной атмосферной сушилки. Согласно правилам обеспечения безопасности, данный процесс предписывается вести в токе нейтрального газа—азота [47]. Однако, в силу экономической нецелесообразности, было предложено осуществлять процесс сушки в токе воздуха. В связи с этим возникают следующие потенциальные опасности ведения процесса сушки в сушильных

аппаратах, работающих в активных гидродинамических режимах взвешенного слоя, которые представлены в таблице 1.

Для сушилки с псевдоожиженным (кипящим) слоем СП-60 характерно:

- образование взрывоопасной концентрации пыли в верхней части сушильной камеры;
- наличие паров ЛВЖ;
- выход взрывоопасной пылевоздушной смеси вследствие ее взрыва;
- нарушения гидродинамического взаимодействия фаз в аппарате вследствие изменения скорости подачи воздуха из-за недогрузки или перегрузки;
- самовозгорание слоя высушиваемого вещества в местах отложения: в углах и других плохо продуваемых участках сетчатого дна резервуара сушилки;
- искры трения и удара, возникающие от металлических предметов, попавших внутрь оборудования;
- энергия искр от разрядов статического электричества, как на корпус, так и внутри технологического объема;
- искры тления в полостях аппарата, возникающие при нагревании теплоносителем.

### Рукавный фильтр:

- образующиеся взрывоопасные концентрации пылевзвеси при регенерации фильтра;
- искры разрядов электростатических потенциалов;
- самовозгорание пыли, отложившейся в рукавной части.

Также следует отметить следующие причины возникновения аварийных ситуаций: несоблюдение технологического регламента, различные неисправности оборудования, нестационарные процессы, возникающие в период пуска и

останова сушилки, недостаточная изученность вещества как объекта исследования [29, 48].

Таблица 1 – Пожаро- и взрывоопасность сушильных установок

	Потенциальные опасности										
Сушильные устройства	Вещество истирается с образованием мелкой фракции	Концентрация частиц выше верхнего предела распространения пламени	Наличие зон с взрывоопасной концентрацией аэровзвеси	Постоянно присутствует пылевое облако со взрывоопасной концентрацией	Наличие застойных зон, где возможно накопление высушиваемого материала и его самовозгорание	Присутствие высокого электростатического заряда	При сушке термолобильных препаратов возможно осаждение продуктов разложения в верхней части сушильной камеры и трубопроводе	Нестационарные процессы в период пуска и остановки сушилки	Нарушения технологического регламента	Неисправность оборудования	При сушке от ЛВЖ взрыв может произойти в любой части сушильного оборудования
Кипящего слоя	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Аэрофонтанные	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Пневматические трубы-сушилки	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Распылительные	-	-	ı	+	+	+	-	+	+	+	+
Циклонные	-	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Вихревые	+	-	+	+	+	+	_	+	+	+	+

# 1.5 Обеспечение пожарной и взрывной безопасности сушильных установок, работающих в активном гидродинамическом режиме взвешенного слоя

Основы пожаровзрывобезопасности технологических процессов закладываются еще на стадии проектирования сушильных аппаратов с учетом требований стандартов по пожаро- и взрывобезопасности [49, 50].

Опасность сушильных установок определяется вероятностью присутствия в них горючих сред и источников зажигания. При оценке степени данной угрозы необходимы данные о показателях пожаро- и взрывоопасности высушиваемых веществ, растворителей и других жидкостей, от которых производится высушивание, данными о типе используемого оборудования, особенностях технологического режима сушки и сопровождающих операциях [8, 51].

В работах А.Я. Корольченко [29, 52] выделены следующие способы обеспечения безопасности сушильных установок:

- предотвращение образования внутри оборудования горючих сред;
- исключение образования источников зажигания.

При эксплуатации в ряде сушильных устройств постоянно присутствует горючая среда, так как большинство высушиваемых химико-фармацевтических препаратов в состоянии аэровзвеси взрывоопасны. Кроме этого опасность возрастает из-за присутствия органических растворителей. Вероятность появления источников зажигания также нельзя исключать. Ими могут быть, как указывалось выше, высоконагретые детали, искры удара и трения, разряды статического электричества, самовозгорающиеся отложения в полостях аппарата перерабатываемого вещества и другие [53, 54].

В связи с термической нестабильностью, склонностью к самовозгоранию дисперсных веществ химико-фармацевтической промышленности использовались результаты работ [55, 56], в которых показана вероятность теплового взрыва при условиях достижения критического состояния в системе «горючее вещество – окислитель» и для обеспечения безопасности необходимо учитывать, как температуру самовоспламенения дисперсного вещества, так и начало термической деструкции.

Основные требования безопасности технологических процессов, связанных с переработкой пылеобразующих материалов, регламентируются ГОСТ 12.1.041 - 83 [48].

Снижение горючести может быть достигнуто добавлением инертного порошка или заменой части кислорода в теплоносителе на инертные газы. Первый путь в практике сушки почти не используется. Флегматизация инертными газами достаточно широко распространенное мероприятие. Для создания инертной атмосферы обычно используется азот. Но обеспечение безопасности данным методом очень дорогостоящее мероприятие, что влечет за собой удорожание готовой продукции и изменения в аппаратурном оформлении процесса. Поскольку не всегда удается обеспечить герметичность технологического оборудования, то вероятен подсос воздуха в сушильную камеру.

Статистика показывает, что статическое электричество чаще всего является источником зажигания в тех процессах, где присутствуют пары органических растворителей или газообразные продукты разложения порошкообразных материалов. То есть на поверхности частиц твердых веществ могут быть адсорбированы горючие газы или пары, и при определенных условиях возможна десорбция этих веществ с образованием горючей паровоздушной смеси, которая зажигается разрядами с очень низкой энергией [57,58].

Согласно ГОСТ 12.1.018 — 93 [59] и в соответствии с [60] электростатическая искробезопасность объекта защиты может быть достигнута при выполнении следующего условия:

$$W \le KW_{\min} \tag{1.1},$$

где W — энергия разряда, который может возникнуть внутри объекта или с его поверхности, Дж; К — коэффициент безопасности, выбираемый из условий допустимой (безопасной) по ГОСТ 12.1.004 - 91 [49], ГОСТ 12.1.010 — 76 [50] вероятности зажигания или принимаемый равным 0,4;  $W_{min}$  — минимальная энергия зажигания, Дж.

Если указанные выше пожаровзрывоопасные факторы нельзя исключить в процессе сушки, то необходимый уровень пожаро-взрывобезопасности возможно достигнуть использованием оборудования, рассчитанного на давление взрыва,

или использованием систем пассивной (взрыворазрядники) или активной (взрывоподавляющие устройства) взрывозащиты [7].

### 1.6 Обоснование цели и задач исследования

Процесс является сушки ОДНИМ ИЗ самых распространенных промышленности процессов; важное место он занимает в производстве лекарственных препаратов химико-фармацевтической промышленности, причем объектами сушки могут быть различные вещества на разных этапах их производства (сырье, полупродукты, готовые препараты). Сушка химикофармацевтических препаратов в силу специфических свойств, производится искусственным путем (в сушильных аппаратах) и является одной из стадий производства, оказывающей большое влияние качество выпускаемой на продукции.

Одним из значительных достижений техники сушки является использование псевдоожиженного слоя и его модификаций, необходимого для интенсификации процессов сушки сыпучих, хорошо псевдоожижаемых газом материалов, а также комкующихся материалов, что позволяет получить продукцию высокого качества и сократить время сушки.

обеспечения Следует отметить, что В практике сушки вопросам безопасности недостаточно внимания. Тогда уделено как вероятность возникновения аварийной ситуации обуславливается тем, что процесс сушки протекает в области концентрационных пределов распространения пламени пылевоздушых смесей. Кроме того большинство лекарственных препаратов, поступающих на сушку содержит органические растворители. Не исключается и способность высушиваемых материалов к образованию и накоплению зарядов статического электричества.

Необходимое условие безопасности – поддержание концентрации горючего и окислителя в сушильной камере вне области горения [48]. Было предложено в рабочем объеме сушилки кипящего слоя установить разделяющую мембрану –

фильтр безопасности из фильтровальной ткани. Тем самым, уменьшая объем, который занимает кипящий слой, увеличивается плотность гетерогенной системы в любой точке объема. При этом концентрации окислителя будет недостаточно для развития аварийной ситуации.

На основании анализа литературных источников, сформулирована **цель работы,** которая заключается в разработке безопасного процесса сушки субстанции оксациллина в аппарате кипящего слоя на основе исследования пожаровзрывоопасных свойств гетерогенной системы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1. Изучение факторов, влияющих на начальную стадию развития аварийных ситуаций в технологическом оборудовании, к которым относятся концентрационные пределы распространения пламени, давление системы, присутствие паровой фазы флегматизатора.
- 2. Исследование области действия выявленных факторов с помощью установки и методики экспериментального определения критических условий распространения пламени в тройных паровоздушных системах, в интервале давлений 10–101,3 кПа в реакционном объеме.
- 3. Определение условий устойчивого функционирования технологического процесса сушки субстанции оксациллина в кипящем слое при инициирующем воздействии источника зажигания.
- 4. Разработка метода безопасного проведения процесса сушки оксациллина натриевой соли с использованием теплоносителя воздуха, исключающего пожары и взрывы в технологическом оборудовании.
- 5. Разработка рекомендаций для проведения безопасного процесса сушки субстанции оксациллина в аппарате кипящего слоя и внедрение их на действующем производстве.

### ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

данной главе рассматриваются характеристики ряда органических соединений как объектов исследования cточки зрения пожаровзрывоопасности, методики определения структурно-механических характеристик химико-фармацевтических препаратов, изучения кинетики процесса сушки, методика проведения исследований критических условий распространения пламени для ЛВЖ, методика проведения исследований с помощью экспериментальной установки для изучения безопасности процесса сушки дисперсных материалов.

### 2.1. Объекты исследования и их характеристики

При обеспечивающего выборе оптимального режима сушки, [49,50]регламентированный уровень безопасности И максимальную оборудования, производительность сушильного необходимо располагать сведениями о показателях пожаровзрывоопасности материалов, поступающих на сушку и растворителей, которые применяются в ХФП для выделения и очистки полупродуктов и готовых препаратов [29]. К ним относятся: температура вспышки в закрытом и открытом тигле; а также температура воспламенения и самовоспламенения; температурные пределы воспламенения; границы горения паров: нижний предел воспламенения, верхний предел воспламенения; удельное объёмное электрическое сопротивление. Данные показатели определены при согласно методикам, приведенным в нормальных условиях, [61, представлены в таблице 2. Другие показатели взяты из [63], сохранены также форма и порядок изложения.

Температуры вспышки и воспламенения – показатели, характеризующие пожарную опасность веществ, поэтому их использование ограничивается решением нормативных вопросов классификации жидкостей, категорирования производств [61 – 64].

Стандартную температуру самовоспламенения применяют для вычисления предельно допустимой температуры нагрева поверхностей технологического оборудования. Безопасной температурой нагрева считается температура поверхностей, не превышающая 80% стандартной температуры самовоспламенения, выраженной в °C.

Некоторые процессы экономически целесообразно осуществлять при температурах, близких к температуре самовоспламенения. В этих случаях безопасность обеспечивается использованием значений минимальной температуры самовоспламенения, которая может быть ниже стандартной на 100 – 150 °C. Минимальные температуры самовоспламенения приведены в таблице 2.

Нижним (верхним) концентрационным пределом воспламенения паров в воздухе называется минимальное (максимальное) содержание горючего в смеси «горючее вещество — окислитель», при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания. Интервал концентраций горючего пара или газа, ограниченный пределами воспламенения, показывает область воспламенения, что необходимо учитывать при проведении технологического процесса.

Значения минимального взрывоопасного содержания кислорода (МВСК) и минимальных флегматизирующих концентраций (концентрация флегматизатора в смеси воздуха с флегматизатором, соответствующая минимальному взрывоопасному содержанию кислорода) применяют для расчета безопасных режимов работы сушильного и вспомогательного оборудования. Величину МВСК используют также при разработке систем взрывоподавления и тушения пожаров [52].

Объектами исследований был определен ряд веществ часто применяемых в процессе синтеза лекарственных продуктов: ацетон, н-бутиловый спирт, дихлорэтан, изопропиловый спирт, метанол, п-ксилол и толуол.

Брутто формула CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>; молекулярная масса 58,08; бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость; температура плавления –95,35 °C; температура кипения 56,24 °C; относительная плотность при температуре 20 °C равна 0,7908.

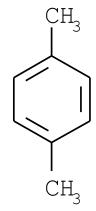
молекулярная масса 74,12; бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость; температура плавления –89,5 °C; температура кипения 117,5 °C; относительная плотность при температуре 20 °C равна 0,8098.

С1—С
$$H_2$$
—С $H_2$ —С1 Дихлорэтан (1,2-дихлорэтан, этилендихлорид). Брутто формула С $I$ С $H_2$ С $H_2$ С $I$ ; молекулярная масса 98,97; плотность 1253 кг/м³; горючее легковоспламеняемое вещество; температура плавления –35,36 °C; температура кипения 83,47 °C; относительная плотность при температуре 20 °C равна 1,253.

ОН (изопропиловый спирт (изопропанол, 2-пропанол, диметилкарбинол). СН СН СН Брутто формула СН<sub>3</sub>СН(ОН)СН<sub>3</sub>; молекулярная масса 60,09; бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость; температура плавления –89,5 °C; температура кипения 82,4 °C; относительная плотность при температуре 20 °C равна 0,7851; смешивается с водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром; растворим в ацетоне; хорошо растворим в бензоле.

Метанол (метиловый спирт, древесный спирт). CH3 OH формула СН<sub>3</sub>ОН; молекулярная 32,04; Брутто масса 786.9  $\kappa \Gamma / M^3$ : бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость; плотность температура плавления –97,9 °C; температура кипения 64,5 °C; легко смешивается спиртами, водой, бензолом, ацетоном другими органическими И растворителями.

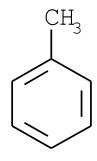
П-Ксилол (1,4-диметилбензол).



Брутто формула  $C_6H_4(CH_3)_2$ ; молекулярная масса 106,17; бесцветные кристаллы бесцветная моноклинные или легковоспламеняющаяся жидкость; очень плохо растворим в воде, легко в этиловом спирте, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле; ацетоном, бензолом, петролейным смешивается c эфиром: температура плавления 13,26 °C; температура кипения 138,35 °C;

плотность 856,69 кг/м<sup>3</sup> при 25 °C.

Брутто



Толуол (метилбензол, фенилметан).

бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость; температура плавления -95 °C; температура кипения 110,6 °C; относительная плотность при температуре 20 °C равна 0,8669; мало растворим в воде; смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром; растворим в хлороформе, ледяной уксусной кислоте, ацетоне, лигроине, СS<sub>2</sub>. Допустимая скорость истечения 1 м/с; допустимая скорость транспортирования 6,5 м/с.

формула С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>3</sub>; молекулярная

92,14;

масса

Таблица 2 – Пожаро-взрывоопасные характеристики объектов исследования [64]

		1			1		1
характеристики	Ацетон	H-Бутиловый спирт	Дихлорэтан	Изопропиловый спирт	Метанол	П-Ксилол	Толуол
температура вспышки в закрытом тигле, °C	-18	35	9	14	8	26	4
температура вспышки в открытом тигле, °C	-19	41	16	25	13	29	7
температура воспламенения, °С	-19	43	22	25	13	29	7
температура самовоспламенения, °С	465	340	413	400	436	553	536
температурные пределы							
воспламенения:							
нижний, °С	-20	34	8	8	7	24	0
верхний, °С	+6	67	31	37	39	58	30
область горения паров:							
нижний предел воспламенения, % об	2,2	1,8	6,2	2,0	6,0	1,0	1,3
верхний предел воспламенения, % об	13	10,9	16,0	12,0	34,7	6,6	6,7
удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом·м	2·10 <sup>5</sup>	1,1 10 <sup>11</sup>	3,3 10 <sup>7</sup>	3·10 <sup>3</sup>	4,5·10 <sup>4</sup>	_	1 10 <sup>12</sup>
максимальное давление взрыва, МПа	0,88	0,716	0,647	0,634	0,7	0,76	0,634
скорость нарастания давления взрыва, МПа/с	13,78	18,6	6,269	13,26	20,877	_	16,536
минимальное взрывоопасное содержание кислорода, % об	11,9	11,4	16,0	10,7	10,4	11,2	15,9
минимальная энергия зажигания, мДж	0,25	0,276	_	0,65	0,14	0,53	0,26

Анализ представленных данных позволяет сделать следующее заключение: все вещества категорируются как легковоспламеняющиеся жидкости [61,64].

Оксациллина натриевая соль (3,3-диметил-6-[[(5-метил-3-фенил-4-изоксазолил)-карбонил]-амино]-7-оксо-4-тиа-1-азабицикло[3.2.0]гептан-2-карбоновой кислоты).

$$C_6H_5 \xrightarrow[N]{O} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ COONa \cdot H_2O$$

Брутто формула  $C_{19}H_{18}N_3NaO_5S$ ; молекулярная масса 441,21; горючий, белого цвета мелкокристаллический порошок горького вкуса; легко растворим в воде, трудно растворим в 95 % спирте, мало растворим в хлороформе, практически не растворим в ацетоне, эфире и бензоле. Данный образец имеет температуру плавления 175°C; температуру вспышки 188°C; температуру воспламенения 240°C; температуру самовоспламенения 430°C. Аэровзвесь имеет нижний концентрационный предел распространения пламени 55 г/м³, что категорирует данное вещество как взрывоопасное. Оценка возможности генерирования статического электричества — удельное объёмное электрическое сопротивление, показало величину  $4,1\cdot10^{13}$  Ом·м. Данный факт позволяет отнести исследуемое вещество, согласно принятой классификации, к области сильной электризации [60].

### 2.2. Структурно-механические характеристики, методика определения

Знание структурно-механических свойств высушиваемых материалов необходимо для правильного выбора конструкции сушильных аппаратов, оптимальных режимов их работы, разработки методик расчета аэродинамических и тепловых процессов в сушилках, а также для конструктивных расчетов оборудования других технологических процессов, в частности, гранулирования и прессования гранулированных порошков в таблетки.

### 2.2.1 Определение гранулометрического состава

Первичное суждение 0 строении дисперсного вещества дает гранулометрический состав [2, 65]. Получаемые результаты определения гранулометрического состава играют основополагающую роль ДЛЯ перерабатываемого материала в химико-фармацевтической промышленности, так как они определяют выбор технологии переработки дисперсного материала; их используют при оценке качества и стоимости продуктов. Большинство фармацевтических сыпучих объектов грубо- и полидисперсные, среди них встречаются частицы до 150 мкм и более. С учетом данного обстоятельства допускается использовать два простых и достоверных метода – ситовой и микроскопический анализ.

Визуальное исследование материалов под микроскопом раскрывает возможности, недостижимые другими технологиями. Этот метод позволяет наблюдать конфигурацию частиц, подробно изучать поверхность и строение отдельных частиц и агрегатов, получать предварительные данные о максимальном, минимальном их размере.

Ситовой анализ рекомендуется для всех лекарственных субстанций и материалов. Исключением являются только пенициллин и семена некоторых растений лекарственного назначения, так как их частицы изоморфны. Для определения фракционного состава применяют комплект лабораторных сит (в данном случае с размером ячеек: 63, 100, 160, 200 и 250 мкм). Из тщательно перемешанного исследуемого материала, отбирают некоторый объем и помещают на верхнее сито. Величина объема зависит от крупности зерен смеси. Затем сита встряхивают на вибраторе. Время работы вибросита для фармацевтических продуктов составляет от 15 до 30 минут. После этого определяют весовой выход классов, взвешивая дисперсный объем на аналитических весах АДВ-200М.

Более точная количественная характеристика – средний (эквивалентный) диаметр частиц, расчетные формулы которого приведены в [66].

# 2.2.2 Определение плотности, порозности и коэффициента динамического уплотнения

Другая характеристика, влияющая на технологическое производство лекарственных веществ (в частности, процесс гранулирования) — насыпная плотность. При определении насыпной плотности γ соответственно методике [65] используется волюмометр, представляющий собой кожух прямоугольной формы с наклонными перегородками, по которым после засыпки через верхнюю воронку порошок стекает вниз, в форму с точно фиксированным объемом — обычно 25 см<sup>3</sup>. После ссыпания порошка в чашечку избыток его снимается шпателем, и проба взвешивается на лабораторных весах. Величина γ определяется по формуле:

$$\gamma = \frac{F_2 - F_1}{V} \,, \tag{2.1}$$

где  $F_1$  – масса формы;  $F_2$  – масса формы с порошком; V – объем формы.

Истинную плотность  $\gamma_{\text{м}}$  обычно определяют с помощью пикнометрического метода. Применяемая для метода жидкость, смачивающая, но не растворяющая частицы, определяется на основе данных о растворимости материала. Так как частицы отдельных фармацевтических продуктов и полупродуктов обладают порами, закрытыми с обоих сторон, и ультрапорами, куда при пикнометрических исследованиях жидкость не может проникнуть, то пикнометрический метод дает для этих объектов несколько заниженные значения  $\gamma_{\text{м}}$ , тем не менее вполне пригодные для практического использования.

Значение кажущейся плотности  $\gamma_r$  для негранулированных материалов можно приближенно считать равной  $\gamma_{\rm M}$ . Так как в часть микроскопических пор и трещин в частицах все же проникает жидкость, то истинная величина  $\gamma_{\rm r}$  немного меньше значения, определяемого с помощью пикнометра  $\gamma_{\rm M}$ . За  $\gamma_{\rm r}$  гранулированного материала можно принимать величину насыпной плотности, полученную методом помещения объекта в вибрирующий мерный сосуд и уплотнением его сверху некоторым давлением.

Коэффициент динамического уплотнения  $k_{yn}$  и порозность неподвижного слоя материала  $\varepsilon_0$  можно рассчитать по следующим зависимостям:

$$k_{yn} = \frac{\gamma_{\Gamma}}{\gamma}, \qquad \varepsilon_0 = 1 - \frac{\gamma}{\gamma_M}.$$
 (2.2)

Значение  $k_{yn}$  возрастает с увеличением  $\varepsilon_0$ . Наибольшие значения  $k_{yn}$ ,  $\varepsilon_0$  характерны для материалов с частицами игольчатой структуры [2].

### 2.2.3 Исследование подвижности частиц сыпучих материалов

Важной величиной, которая характеризует реологические свойства вещества, является угол естественного откоса  $\varphi_1$ . Сведения об этой характеристике необходимы для точного отображения и ведения таких процессов, как перемешивание, гранулирование, таблетирование, сушка. Величина  $\varphi_1$  характеризует сыпучие свойства вещества.

Угол естественного откоса есть результат проявления сил когезии и внутреннего трения. Величина этого угла для большинства порошков изменяется в диапазоне 25–70° и всегда меньше для более сыпучего материала, и, напротив, больше – для менее сыпучего.

При определении угла естественного откоса различают статические и динамические методы, которые дают значительные расхождения результатов, что затрудняет сравнение литературных данных. Тем не менее, для мелкодисперсных препаратов химико-фармацевтической промышленности, с величиной  $\varphi_1 < 32^\circ$ , подходят все способы.

Угол естественного откоса  $\varphi_1$  определяли по следующей методике.

В трубку, диаметр которой 38 мм и высота 165 мм установленную вертикально, засыпали 50 г сухого материала. Затем ее перемещали вверх с неизменной скоростью 0,5 см/с. Выходящее из нижнего отверстия вещество располагалось на опорной поверхности в виде конического объема. Угол  $\varphi_1$ ,

получившийся между образующей конуса и опорной поверхностью, измеряли угломером.

При определении угла естественного откоса материалов, имеющих свойства слипания и комкования, следует применять методику «вибрирующей воронки» в случае неполного высыпания порошка.

В воронку, в которой нижнее отверстие закрыто крышкой, насыпают мелкокристаллическое вещество. Угол естественного откоса определяют в режиме вынужденного истечения при неизменной высоте падения материала (15 см). Эксперимент показал, что при истечении из воронки заключительного объема материала, последний значительно меняет конус, образованный высыпаемым материалом, как бы приплющивая его. Вследствие этого величина угла  $\varphi_1$  определялась как при полном, так и при неполном поступлении материала из объема воронки. В этом случае, выключали вибрацию до окончания поступления материала из воронки, а выход из воронки перекрывался нижней крышкой. В зависимости от величины объемной массы материала, на один опыт использовались навески в 50 г и 100 г [2, 65].

### 2.3 Методика исследования кинетики процесса сушки

На аналитические весы, совмещенные с сушильным шкафом, помещают абсолютно сухой образец испытуемого материала, взвешивают и фиксируют его вес. Далее испытуемый образец (оксациллин) приводят в соприкосновение с изопропиловым спиртом в чашке Петри и выдерживают его до полного насыщения изопропанолом при температуре 25°C.

На контактном термометре, расположенном в сушильной камере, устанавливают нужную температуру (для нашего случая 70°С) и включают нагрев сушильного шкафа. Когда достигается заданная температура в объеме сушильного шкафа, помещают насыщенный изопропанолом образец на чашку аналитических весов. Закрывают дверцу шкафа, фиксируют начальный вес образца и регистрируют время сушки с помощью секундомера. В процессе

высушивания отмечают снижение веса каждые 2 минуты. Результаты фиксируются в протоколе, где указано и время начала процесса сушки.

Эксперимент завершается в том случае, если показания веса образца в ходе 5–7 последних замеров не изменяются [3, 4].

### 2.4 Схема установки и методика проведения исследований критических условий распространения пламени в паровоздушных системах

В результате анализа литературных данных [67–73] была разработана методика и установка экспериментального определения концентрационных пределов распространения пламени в паровоздушных системах, позволяющая проводить исследования при пониженных давлениях атмосферы в реакционном объеме [74, 75]. В основу разработанной установки были положены рекомендации ГОСТ 12.1.044-89 [61] и полезная модель [76].

На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки по исследованию концентрационных пределов распространения пламени, включающая следующие элементы:

Термошкаф (14) состоит из объема со стенками, покрытыми теплоизоляционным материалом, внутри располагаются электронагреватель (17) и вентилятор (4). Термошкаф снабжен продувочными окнами с задвижками, а также дверью, в которой располагается смотровое окно (2) и концевой выключатель.

Электронагреватель термошкафа обеспечивает нагрев рабочего объема с размещенными в нем блоками установки до температуры (100±5)°С в течение 1 ч.

Вентилятор осуществляет циркуляцию воздуха внутри термошкафа, создавая однородное поле температур с наибольшей разницей в двух любых точках не более 3 °C.

Внутри термошкафа располагается увлажнитель воздуха для насыщения его парами воды.

Дверь, выполненная из органического стекла толщиной 15 мм, обеспечивает доступность ко всем узлам установки внутри термошкафа, а так же дает возможность визуально наблюдать за пламенем в реакционном сосуде. Продувка термошкафа осуществляется через дверь, выполненную в виде задвижки, что обеспечивает продувку объема воздухом за период менее 1 минуты.

Для обеспечения требуемых санитарно-гигиенических условий при проведении исследований, конструкция термошкафа обеспечивает его газонепроницаемость.

Реакционный сосуд (Рис. 2) представляет собой металлический цилиндр, внутренний диаметр которого 80 мм, высота 530 мм, а толщина стенок 8 мм. Сосуд имеет смотровое окно (2) по всей высоте сосуда. Реакционный объем сверху закрывается фланцем (3), на котором расположены вентилятор (4) для перемешивания реакционной массы и вакуумметр (5). Перемешивание смеси осуществляется через герметичный разъем за время не более 15 с. Он также имеет жестко фиксированный нижний фланец 6 и электроды системы зажигания (7), установленные внутри сосуда в нижней его части и соединенные проводами с высоковольтным источником постоянного тока (8).

Электроды (7) служат для зажигания испытуемой смеси и представляют собой стержни из металла диаметром  $(3,0\pm0,3)$  мм, установленные горизонтально в диаметральной плоскости на расстоянии 480 мм от верхнего фланца реакционного сосуда. Электроды введены в реакционный сосуд посредством герметичных разъемов. Внутренние окончания электродов, заостренные под углом  $(10\pm3)^{\circ}$ , отстоят друг от друга на расстоянии 5-7 мм.

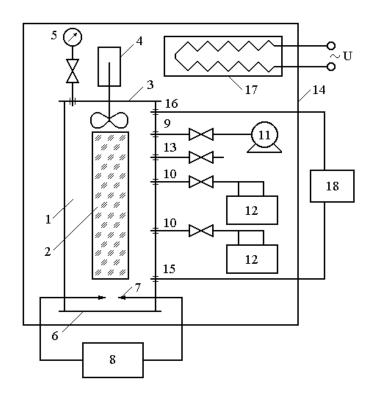


Рисунок 1 – Схема установки для исследования области распространения пламени в газо- и паровоздушных смесях

1 – реакционный сосуд; 2 – смотровое окно; 3 – верхняя крышка; 4 – вентилятор; 5 – вакуумметр; 6 – жестко закрепленная нижняя крышка; 7 – электроды зажигания; 8 – зажигающее устройство; 9, 10 – соединительные трубопроводы; 11 – вакуумный насос; 12 – испаритель исследуемого вещества; 13 – воздуховод, связанный с объемом термошкафа; 14 – термошкаф; 15, 16 – датчики регистрации скачка температуры;17 – нагреватель термошкафа; 18 – блок регистрации.

Реакционный сосуд сообщен трубопроводами (9, 10) соответственно с вакуум-насосом (11) и испарителями (12), а также имеет воздуховод (13), связанный с объемом термошкафа (14). На стенках реакционного сосуда расположены датчики, представляющие собой хромель-копелевые термопары (15, 16), служащие для измерения температуры смеси в реакционном сосуде и скорости распространения пламени, сигнал от них подается на блок регистрации (18). Датчики введены в сосуд через герметичные вводы и установлены перпендикулярно на расстоянии 40 и 360 мм от горизонтальной плоскости электродов. Реакционный сосуд крепится вертикально внутри термошкафа (14),

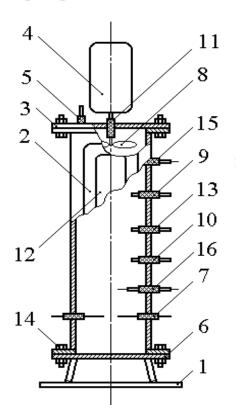
который снабжен нагревателем (17). Расстояние между нижним фланцем реакционного сосуда и основанием термошкафа, не более 30 мм.

Смотровое окно дает возможность визуального наблюдения за фронтом пламени по всей высоте реакционного сосуда. Окно герметично закрывается стеклом толщиной 10 мм с прижимным фланцем.

Штуцера служат для подключения к реакционному сосуду трубопроводов пневмосистемы для осуществления ввода и вывода газов.

Реакционный сосуд может выдержать без разрушения и деформации давление в диапазоне от 10 Па до 2 МПа.

Реакционный сосуд и все металлические части его узлов выполнены из коррозионностойкого материала, а его конструкция обеспечивает свободное распространение пламени от электродов по всему реакционному объему.



# Рисунок 2 — Схема реакционного сосуда 1 — реакционный сосуд с подставкой; 2 — смотровое окно; 3 — верхняя крышка; 4 — вентилятор; 5 — штуцер вакуумметра; 6 — нижняя крышка; 7 — электроды зажигания; 8 — винт вентилятора; 9 — штуцер вакуумного насоса; 10 — штуцер испарителя; 11 — штуцер ввода вентилятора; 12 — стекло смотрового окна; 13 — штуцер связи с объемом термошкафа; 14 — крепежные винты; 15, 16 — вводы датчиков регистрации температуры.

Испарители, служащие для испарения жидкостей, не имеют собственного нагревателя, а используют внутреннюю температуру термошкафа. Он изготовлен из кварцевого стекла с толщиной стенки 5 мм.

Трубопроводы с арматурой изготовлены из устойчивой к коррозии стали и предназначаются для:

- реализации поступления в реакционный сосуд атмосферного воздуха;
- осуществления измерений давления в реакционном сосуде;
- реализации поступления в реакционный сосуд горючего газа;
- подачи паров горючих компонентов из испарителей в реакционный сосуд;
- проведения отбора пробы смеси из реакционного сосуда и выполнения количественного анализа;
- проведения вакуумирования реакционного сосуда и испарителей.

Запорными вентилями оснащены все трубопроводы. В сумме объем трубопроводов связывающих вентиля и реакционный объем не превышает 1 % от объема последнего.

Все трубопроводы, кроме участка, идущего на вакуумный насос, расположены внутри термошкафа. Маховики запорных вентилей должны быть выведены за границы термошкафа и расположены в пневмопульте.

Объединенная с испарителями запорная арматура, трубопроводы, и сами испарители выдерживают разрежение до 10 Па и избыточное давление до 0,3 МПа. В то же время трубопроводы и запорная арматура, связанные только с реакционным сосудом, выдерживают разрежение до 10 Па и избыточное давление до 2,0 МПа.

Вакуумный насос ВН-20, предназначенный для создания необходимого разрежения в реакционном сосуде и парогазовой системе установки, обеспечивает снижение давления в них до 10 Па за период менее 5 минут.

Блок установки и поддержания температуры в термошкафу в заданном диапазоне обеспечивает совместно с электронагревателем термошкафа выход на рабочий режим за время 1 час.

Зажигающее устройство служит для инициирования искрового разряда в межэлектродном промежутке. Выделяемая энергия искры на электродах при нормальных условиях составляет от 30 до 40 Дж.

### Подготовка к испытаниям

Проверяют исправность зажигающего устройства (8) путем замыкания цепи и подачи искры на концы электродов (7).

Вакуумируют реакционный сосуд (1) с помощью вакуумного насоса (11) и проверяют сосуд на герметичность.

Контроль за повышением давления осуществляется с помощью вакуумметра (5). Реакционный сосуд считают герметичным и пригодным к работе, если повышение давления за счет натечек не превышает 10 Па за 30 минут.

Проверяют готовность установки к работе при температуре  $(25\pm10)$  °C по пропану (чистота не менее 99,95 %). Эксперимент должен показать нижний предел распространения пламени  $2,05\pm0,10$  % об.

### Проведение испытаний

Наполняют испарители жидким горючим материалом, затем включают блок нагрева и регулирования для вывода установки на необходимый температурный режим.

При определении нижнего предела распространения пламени паровоздушных смесях органических веществ, в реакционный сосуд подают пар из испарителей (12) в расчетном объеме. После этого через воздуховод (13) подают воздух (окислитель). Контроль за количеством поданного горючего компонента и воздуха осуществляется вакуумметром (5). После этого производят перемешивание компонентов смеси в реакционном сосуде с помощью вентилятора (4) в течение 0,2 минуты, затем выключают вентилятор (4), перекрывают вакуумметр (5), и поджигают смесь с помощью высоковольтного искрового зажигающего устройства (8) и электродов (7). Наблюдение за распространением пламени ведут визуально сквозь смотровое окно (2). Скорость движения пламени регистрируют датчиками (15, 16).

Очередность подачи составляющих горючей смеси в объем реакционной камеры зависит от их физико-химических свойств, в частности, от величины

парциального давления паров: компонент, у которого наименьшее парциальное давление подается первым, затем компонент с большим парциальным давлением.

В эксперименте за воспламенение смеси принимают такой результат, в котором фронт пламени распространяется до боковых стенок и верхнего фланца реакционного сосуда.

Если в первом опыте положительный результат не получен, то в каждом следующем опыте при определении нижнего (или верхнего) концентрационного предела распространения пламени, концентрацию исследуемых веществ следует увеличивать на величину не больше чем на 10 % (либо снижать, но не больше 5 %) от предыдущей концентрации, и так пока не будет получен положительный результат.

Если первый опыт обнаруживает положительный результат, то в последующих испытаниях концентрацию исследуемых веществ снижают на нижнем пределе воспламенения и увеличивают на верхнем пределе до тех пор, пока результат не будет отрицательным.

В дальнейших опытах интервал, в котором изменяется концентрация горючих компонентов в смеси, понемногу снижают до тех пор, пока прослеживается повторяемость.

После каждого опыта реакционный сосуд подвергается продувке воздухом с целью удаления продуктов горения и охлаждения стенок сосуда.

После серии опытов тщательно промывают сосуд, трубопроводы и запорную арматуру этиловым спиртом, а затем их просушивают и продувают воздушным потоком.

### Оценка результатов эксперимента

При проведении исследований, за предел распространения фронта пламени, при установленном давлении в реакционном сосуде, принимают результат среднего арифметического шести близких значений концентрации изучаемого состава смеси, в трех из них должен прослеживаться положительный результат

опыта, в других трех - отрицательный. Полученное таким образом значение предела распространения пламени округляют до 2-го знака после запятой.

Сходимость метода определения не должна превышать 0,1 % об. на нижнем пределе распространения пламени и 0,2 % об. на верхнем пределе, при доверительной вероятности 95 %.

Воспроизводимость результата при доверительной вероятности 95 % не должна превышать 0,3 % об. на нижнем пределе распространения фронта пламени и 0,6 % об. на верхнем пределе.

Разработанная установка может решать задачи по определению концентрационных пределов распространения пламени в трехкомпонентной парогазовой системе при давлениях от 10 – 300 кПа и определению нормальной скорости распространения фронта пламени.

# 2.5 Экспериментальная установка и методика исследования безопасных режимов сушки лекарственных препаратов

Экспериментальная установка представляет собой сушилку кипящего слоя [77]. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 3. Сушильная камера (7) цилиндрическо-конической формы диаметром 180 мм и высотой 400 мм, в нижней части которой расположена перфорированная газораспределительная решетка провального типа (6) с диаметром отверстий 2 мм. Гидравлическое сопротивление составляет 1 Па. На высоте 50 мм от распределительной решетки располагаются электроды зажигания, которые соединяются с высоковольтным индуктором (11).

Электроды служат для зажигания испытуемой смеси и представляют собой стержни из металла диаметром  $(3,0\pm0,3)$  мм, установленные горизонтально в диаметральной плоскости сушильной камеры. Электроды введены в реакционный сосуд посредством герметичных разъемов. Внутренние окончания электродов, заостренные под углом  $(10\pm3)^{\circ}$ , отстоят друг от друга на расстоянии 5-7 мм. Зажигающее устройство служит для инициирования искрового разряда в

межэлектродном промежутке. Выделяемая энергия искры на электродах при нормальных условиях составляет от 30 до 40 Дж.

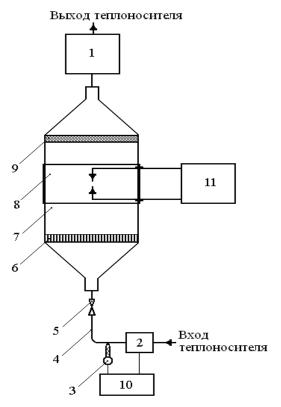


Рисунок 3 — Схема экспериментальной установки — сушилки

кипящего слоя, работающей под разрежением 1 – ротационная установка; 2 – электрический нагреватель; 3 – контактный термометр; 4 – воздуховод; 5 – вентиль; 6 –

распределительная решетка; 7 – корпус установки; 8 – смотровое окно; 9 – фильтр безопасности; 10 – регулятор напряжения; 11 – источник зажигания

Конус камеры определяет гидродинамические особенности процесса: угол раскрытия  $20^{\circ}$  обеспечивает равномерное по всему сечению псевдоожижение.

Исходный материал помещают на распределительную решетку (6), и поток подводимого снизу газа обеспечивает принудительное перемешивание частиц материала. Ротационная установка (1) обеспечивает движение теплоносителя (воздух) через экспериментальный объем. Проходя через электрический нагреватель (2) воздух нагревается до требуемой температуры (в нашем случае варьируем температуру от 40 до  $120^{\circ}$ C) и в требуемом количестве (расход воздуха составляет не менее  $10^{-3} \frac{M^3}{c}$ ) подается в сушильную камеру. Электрический нагреватель включен в цепь терморегулятора (10), состоящего из ртутного контактного термометра (3), автотрансформатора и реле. Из сушильной камеры воздух выходит через верхнее отверстие, снабженное фильтром.

Апробация методики проводилась на сахарозе (белое порошкообразное вещество с диаметром частиц 100–150 мкм). Сахарозу 2000 г помещают на распределительную решетку. На ротационной установке устанавливают необходимую скорость потока воздуха (в нашем случае не менее  $4\cdot 10^{-2}\frac{M}{c}$ ), при этом материал переходит во взвешенное состояние, непрерывно перемешиваясь. Включают питание нагревателя и с помощью контактного термометра устанавливают температуру сушки  $40\,^{\circ}$ С. Влажность материала, поступающего на сушку, должна соответствовать величине заводского регламента.

Когда наступает установившийся режим сушки, включают источник зажигания и фиксируют результат опыта. Если в 10 опытах воспламенение не наблюдается, фильтр безопасности 9 поднимают на 10 мм выше, тем самым, увеличивая рабочий объем сушилки. Опыт повторяют, пока не будет получено хотя бы одно воспламенение.

### 2.6 Структурно-методологическая схема проведения исследований

В результате анализа литературных данных и планируемых результатов диссертационной работы была разработана структурно-методологическая схема проведения исследований процесса сушки химико-фармацевтических материалов в условиях, снижающих вероятность пожаров и взрывов в технологическом оборудовании, в котором применяется кипящий слой [78]. Она применима и к таким технологическим аппаратам как сушилки-грануляторы, грануляторы, смесители таблеточных масс и другие.

Данная структурно-методологическая схема включает в себя операции, последовательность которых представлена на рисунке 4.

Как видно из данного рисунка, для достижения устойчивой и безаварийной работы технологического оборудования необходимо, на первом этапе определить структурно-механические характеристики объекта исследования для правильного выбора режима и аппарата, в котором предполагается проводить технологическую операцию, например, сушку, грануляцию, смешение и другие. К

таким характеристикам относятся гранулометрический состав (форма и поверхность частиц, степень дисперсности), истинная, кажущаяся, насыпная плотности, порозность неподвижного слоя, коэффициент динамического уплотнения, адгезионно-когезионные свойства материала.

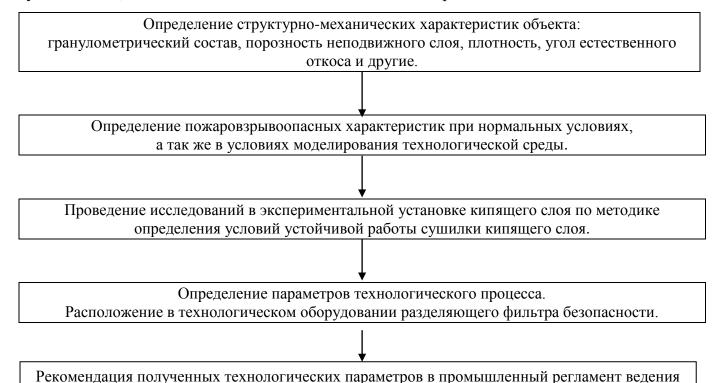


Рисунок 4 — Структурно-методологическая схема проведения исследований процесса сушки химико-фармацевтических материалов в условиях, снижающих вероятность пожаров и взрывов в технологическом оборудовании

стадии сушки продуктов и полупродуктов химико-фармацевтической промышленности

Вторым быть пожаровзрывопасные должны изучены этапом характеристики объекта исследования. Не исключено, что часть показателей может отсутствовать в базах данных по пожарной и взрывной опасности, тогда необходимо проведение исследований по недостающим показателям. Если есть возможность, TO следует расширить область исследований, варьируя параметры (давление, технологические температуру, содержание других компонентов в реакционном объеме).

На третьем этапе проводятся экспериментальные исследования на установке, моделирующей кипящий слой с целью определения условий устойчивой безаварийной работы. Изучается процесс сушки оксациллина с содержанием 5% об. растворителя на экспериментальной установке, представляющей собой сушилку кипящего слоя в условиях моделирования аварийной ситуации. В качестве теплоносителя применялся воздух. Были выявлены условия зажигания гетерогенной системы, которые определяются температурой сушки, высотой насыпного слоя.

Параметры технологического процесса определяли расчетным способом, основные из которых — расход тепла, расход воздуха, рабочая скорость воздуха, высота кипящего слоя, гидравлическое сопротивление сушильной установки, а также был рассчитан критерий безопасности  $\mu_6$ , характеризующий способность гетерогенной системы к распространению пламени.

# ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Для успешного выбора сушильного аппарата с целью оптимизации и интенсификации процесса сушки оксациллина необходимо определить структурно-механические характеристики высушиваемого материала и изучить кинетику процесса сушки согласно методикам, рассмотренным в главе 2.

В процессе сушки особую опасность представляют пары растворителя, которые удаляются вместе с парами воды. Поэтому следует провести расширенные экспериментальные исследования для определения критических условий распространения пламени по тройным системам: горючее — окислитель (кислород воздуха) — пары воды, изменяя давление в реакционном сосуде и концентрацию реагирующих веществ, моделируя условия технологической среды.

### 3.1 Структурно-механические характеристики исследуемого вещества

Согласно [2] к характерным структурно-механическим свойствам влажных дисперсных материалов относят: гранулометрический состав, насыпную, кажущуюся и истинную плотности, порозность насыпного слоя, коэффициент динамического уплотнения и некоторые другие, необходимые для успешного выбора конструкции сушильной установки и оптимального режима ее функционирования.

При разделении на фракции порошка оксациллина согласно методике и [79], было установлено: на поверхности сита материал скатывался в шарообразные агломераты. На сите с размером ячейки 315 мкм остатка не наблюдалось, образец прошел сито без остатка. На ситах с размерами ячеек 63, 100, 160 мкм наблюдался рассев, внешне имеющий одинаковый вид — шарообразные агломераты диаметром 1,5 — 2 мм. Причина агломерации объясняется тем, что частицы, находясь в механическом движении, приобретают электрические заряды противоположных знаков (прямой пьезоэффект), при этом развивается большая сила сцепления между частицами. Поэтому при рассеве

приходилось прилагать усилие, чтобы разрушить агломераты. На поддоне, где ожидалось накопление фракции менее 63 мкм, образца не обнаружили, вещество не просеялось.

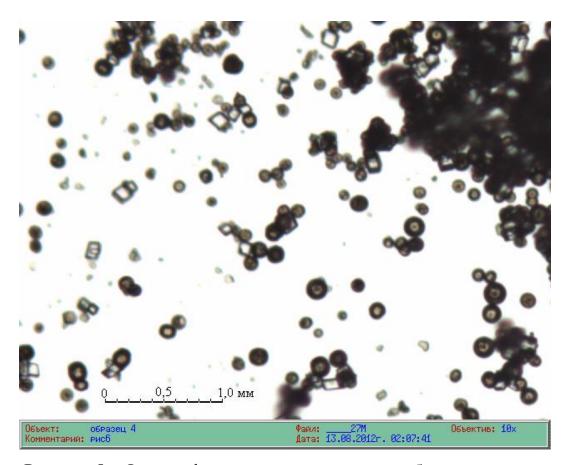


Рисунок 5 — Фотография частиц оксациллина с образовавшимися агломератами

Визуальное исследование образца под микроскопом позволило установить, что размер частиц изменяется в диапазоне от 50 мкм до 200 мкм (рис. 5). Частицы имеют форму параллелепипеда облепленного мелкими частицами (фракции 160 мкм и выше — только агломерированные частицы) в силу большой способности к электризации, что подтверждается большим удельным объёмным электрическим сопротивлением 4,1·10<sup>13</sup> Ом·м [64]. Данный факт позволяет отнести исследуемое вещество, согласно принятой классификации, к области сильной электризации [60]. В случае использования технологий с активными гидродинамическими режимами, рекомендуется осуществлять их только в токе нейтрального теплоносителя.

Было установлено, что средний (эквивалентный) диаметр частиц, определенный в соответствии с [66], равен  $100 \cdot 10^{-6}$ м.

Определение **насыпной плотности** образца оксациллина показало величину, равную  $305,9 \text{ кг/м}^3$ , что позволяет отнести его легким материалам [2].

Расчет коэффициента динамического уплотнения оксациллина, как отношение кажущейся плотности к насыпной плотности, показал величину, равную 1,48, что характерно для мелкодисперсного порошка и хорошо согласуется с известными результатами [18].

**Под порозностью** понимают долю не занятого частицами вещества объема слоя [18]. По величине порозности проводят оценку приблизительного процента остаточной влажности в веществе после сушки. Было установлено, что при порозности 0,32 остаточная влажность может находиться в интервале 0,15 - 3,0 %. Величина конечной после сушки влажности согласуется с классификацией [2], где рекомендуется организация технологического процесса сушки в установках кипящего слоя.

Для точного описания процесса сушки и устранения формирования застойных зон в технологическом оборудовании, необходима характеристика реологических свойств вещества [80], а именно угла естественного откоса.

Определение этого показателя для порошка оксациллина влажностью не более 0,5 % показало величину 55°, что характеризуется повышенной склонностью материала к слипанию и комкованию и относит его к плохосыпучим или «связанным» сыпучим телам [80].

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о возможности сушки субстанции оксациллина в аппаратах с взвешенным слоем.

# 3.2 Кинетика процесса сушки. Выбор способа и аппаратурное оформление процесса сушки

Сушка оксациллина проводилась согласно приведенной в главе 2 методике. Масса абсолютно сухого вещества -2,14 г. Масса образца, поступившего на сушку, составляла 3,37 г.

Результаты эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость содержания изопропилового спирта в образце оксациллина от времени сушки при температуре 70 °C

№	Убыль жидкой фазы $\Delta { m U}, ({ m r})$	Время от начала опыта, τ (c)	Остаточное содержание жидкой фазы в материале, W (г)	Содержание изопропанола, U <sup>c</sup> (%)
1	0	0	1,23	57,47
2	0,05	60	1,18	55,14
3	0,06	120	1,12	52,33
4	0,06	180	1,06	49,53
5	0,09	240	0,97	45,33
6	0,08	300	0,89	41,58
7	0,08	360	0,81	37,85
8	0,09	420	0,72	33,64
9	0,09	480	0,63	29,44
10	0,1	540	0,53	24,76
11	0,08	600	0,45	21,02
12	0,09	660	0,36	16,82
13	0,07	720	0,29	13,56
14	0,08	780	0,21	9,81
15	0,07	840	0,14	6,54
16	0,04	900	0,1	4,67

Анализируя данные, представленные в таблице 3, можно видеть, что содержание изопропанола в образце оксациллина за время сушки 15 минут уменьшилось от 57% до 4,7%.

На рисунке 6 показано зависимость содержания изопропанола в материале от времени сушки. Время прогрева включает небольшой промежуток и составляет 180 секунд. Далее 480 секунд (8 минут) сушка проходит с постоянной скоростью

(I период) 1,03  $c^{-1}$  (рис.7). В этот период изопропанол интенсивно испаряется cповерхности материала, и величина U° на поверхности вещества становится равной гигроскопической (соответствует первой критической влажности  $U_{\kappa n1}^{c}$ ). Затем наступает период испарения связанной жидкости. По достижению равновесного содержания изопропанола на поверхности вещества (внутри вещества содержание жидкой фазы превышает равновесную) и вплоть до установления равновесного содержания жидкости по всему объему вещества U<sub>p</sub> (период падающей скорости сушки ИЛИ II период), скорость сушки обусловливается скоростью внутренней диффузии изопропанола из объема вещества к его поверхности. В то же время вследствие убыли жидкой фазы всё меньшая площадь поверхности вещества остается доступной для ее испарения в объем сушильной камеры, и скорость сушки снижается непропорционально уменьшению  $U^c$  в материале.

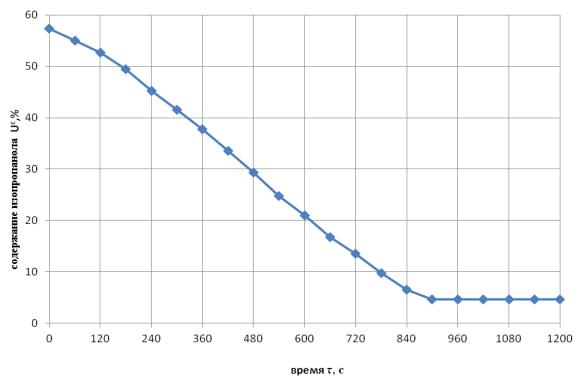


Рисунок 6 — Зависимость содержания изопропанола в образце оксациллина от времени сушки

В І период сушки внутри материала перемещается капиллярная и осмотически-связанная жидкость. Содержание изопропанола уменьшается до 17% (рис. 7). С началом ІІ периода наблюдается неравномерная усадка высушиваемого вещества. В период равномерно падающей скорости прослеживаются местные углубления на поверхности испарения. В этот период жидкость капилляров и некоторая часть адсорбционно-связанной жидкой фазы перемещаются внутри материала уже в парообразном виде.

Со временем верхний слой вещества высыхает, геометрическая поверхность вещества становится все больше внешней поверхности испарения, и, соответственно, растет значение внутренней диффузии. В период неравномерно падающей скорости сушки, адсорбционно связанная жидкость внутри материала находится только в парообразном виде. Период падающей скорости составляет 240 секунд (4 минуты).

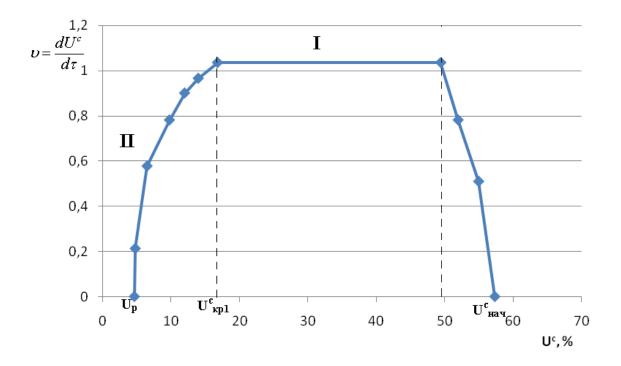


Рисунок 7 – Изменение скорости сушки образца оксациллина в зависимости от содержания жидкой фазы изопропанола

Таким образом, было установлено, что высушиваемое вещество имеет капиллярно-пористую структуру с незначительным количеством адсорбционно-связанной жидкости.

Согласно рекомендациям [2], оксациллина натриевую соль можно сушить в сушильных устройствах с активными гидродинамическими режимами, а именно в сушилках, использующих фонтанирующий или кипящий слой и работающих под разрежением.

## 3.3 Результаты исследования области распространения пламени в паровоздушных смесях

Одним из специфичных условий эксплуатации сушильного оборудования в химико-фармацевтической промышленности является то, что стадия сушки в аппаратах кипящего слоя протекает при пониженных давлениях не более 66,6 – 73,3 кПа.

Большинство порошковых субстанций химико-фармацевтической промышленности, поступающих на сушку, пожаровзрывоопасны, в своем составе содержат органические растворители, категорируемые как легковоспламеняющиеся жидкости. Следовательно, возникает необходимость сосуде условий, моделирования реакционном В которых обращаются парогазовые среды, близких к технологическим, для определения степени опасности соотношения горючее – окислитель.

Апробация методики и установки по исследованию критических условий распространения пламени, представленных в главе 2, проводилась на смеси паров изопропилового и изобутилового спиртов с воздухом при нормальных условиях. Исследования показали полную сходимость полученных результатов с данными, имеющимися в литературе [64].

Результаты, представленные на рисунках 8–13, получены при пониженном давлении в реакционном сосуде, изменении концентрации горючего компонента и влагосодержания воздуха.

В настоящее время еще не сделана достаточно полная оценка влияния влагосодержания воздуха на пределы воспламенения. Общеизвестно улучшение параметров горения топлив для двигателей внутреннего сгорания в присутствии большое Поэтому небольшого количества водяного пара. значение технологических процессов, в которых обращаются взрывоопасные смеси, имеют условий экспериментальные исследования конкретных эксплуатации технологических аппаратов.

Как отмечено ранее, количественное соотношение компонентов парогазовых систем технологических аппаратах меняется процессе технологической операции. Состав этих парогазовых сред в процессах сушки не может меняться по количеству компонентов, но их объемное соотношение может изменяться в значительных пределах. Задача исследований сводилась, прежде всего, к определению нижней концентрационной границы между областями взрывоопасных И взрывобезопасных концентраций ДЛЯ всех возможных соотношений между компонентами.

Из рисунка 8 видно, что нижний концентрационный предел распространения пламени паровоздушной смеси изобутилового спирта составляет 0,7 % об., верхний концентрационный предел — 11,2 % об. при влагосодержании воздуха 11 г/кг.

В представленном результате, как и в последующих, наблюдается явление второго предела по давлению [81]. Ранее было установлено, что для модельной газовой системы  $H_2-O_2$  при увеличении давления нижний концентрационный предел распространения пламени сначала уменьшается, затем возрастает, то есть концентрационные пределы воспламенения стремятся к некоторым предельным значениям [72], а при некотором минимальном давлении горение отсутствует при любых концентрациях горючего вещества. Продолжением полученных результатов и являются исследования пределов распространения пламени для модельных систем пары растворителя - воздух. Но исследователи не изучали Изучая влияние на пределы воспламенения паров воды. влияние влагосодержания на пределы воспламенения, мы приступаем к моделированию

технологической среды и ее чувствительности к инициирующему источнику зажигания.

При влагосодержании воздуха 7 г/кг (рис. 8), наблюдается некоторое снижение активности горения смеси на нижнем пределе, а на верхнем пределе фиксируется некоторое его расширение до величины 11,5 % об. Установленный факт необходимо учитывать при организации технологических процессов, в которых применяется данное вещество. При влагосодержании воздуха 40 г/кг области (рис. 8), наблюдается уменьшение горения за счет эффекта флегматизации смеси. Пары воды, присутствующие в горючей смеси изменяют ее свойства: понижается температура горения, уменьшается нормальная скорость распространения пламени, сужаются пределы распространения пламени.

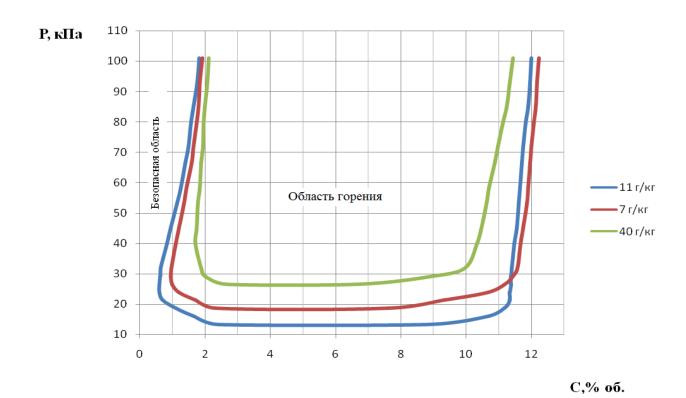


Рисунок 8 — Диаграмма области горения паровоздушной смеси изобутилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха:11; 7; 40 г/кг

На рисунке 9 представлены результаты определения области воспламенения паровоздушной смеси ацетона при понижении давления в реакционном сосуде, изменении концентрации горючего компонента и влагосодержания воздуха.

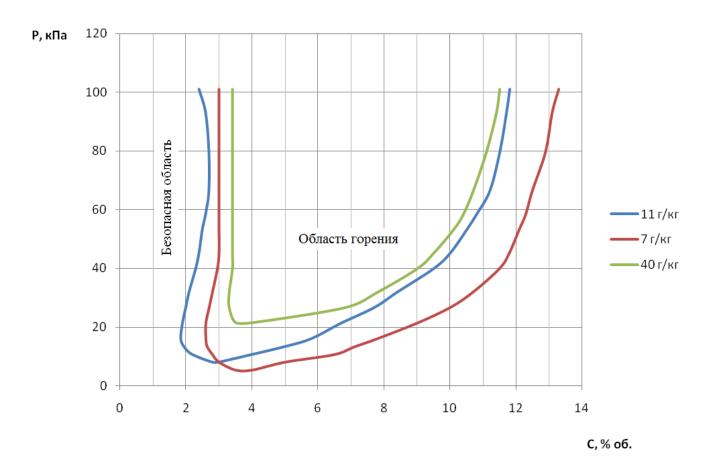


Рисунок 9 — Диаграмма области горения паровоздушной смеси ацетона при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха:11; 7; 40 г/кг

Также результаты демонстрируют зависимость области распространения пламени от влагосодержания воздуха. Характер зависимостей показывает, что уменьшение влагосодержания сдвигает область распространения пламени в направлении увеличения объемных концентраций горючего компонента. Смещение верхней концентрационной границы влево при увеличении влагосодержания воздуха можно объяснить тем, что горючие свойства системы на верхнем пределе определяет недостаток кислорода, который разбавляется содержащимися в воздухе парами воды. При этом происходит охлаждение зоны реакции и уменьшение скорости горения, то есть наблюдается эффект флегматизации.

Таким образом, необходимо отметить, что характер представленных зависимостей указывает не только на существование второго предела по давлению для паровоздушных смесей, но и эффект флегматизации горючей системы. Этот эффект известен своим проявлением в водородо-кислородо-азотных газовых смесях [81–85].

Аналогичный эффект наблюдается и при анализе области горения смеси паров изопропилового спирта с воздухом при различной влажности и понижении давления в реакционной камере. Характер зависимостей, представленных на рисунке 10, показывает, что уменьшение влагосодержания сдвигает область распространения пламени в направлении увеличения объемных концентраций горючего компонента.

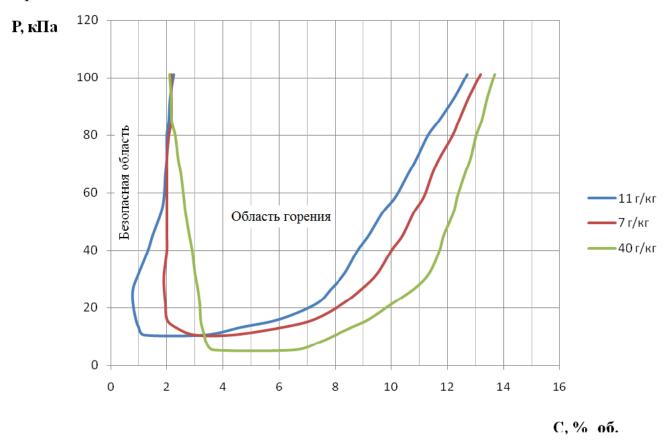


Рисунок 10 — Диаграмма области горения паровоздушной смеси изопропилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания

воздуха: 11; 7; 40 г/кг

Эти результаты демонстрируют закономерность влияния содержания паров воды на пределы горения газовых систем при нормальных условиях [86, 87].

На рисунке 11 представлены результаты определения области горения паровоздушной смеси п-ксилола при понижении давления в реакционном сосуде, изменении концентрации горючего компонента и влагосодержания воздуха. Они также демонстрируют установленную ранее закономерность в поведении горючей смеси при изменении в ней давления, концентрации горючего компонента и влагосодержания воздуха.

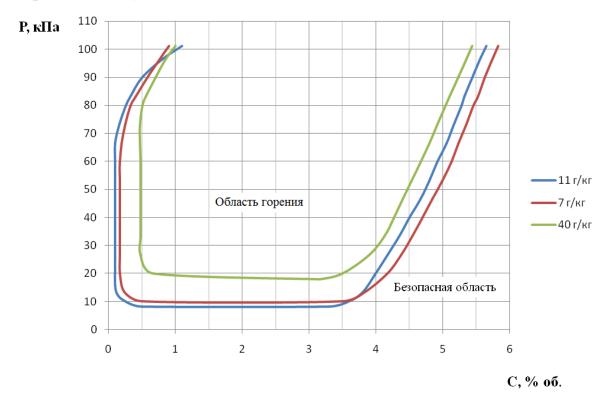


Рисунок 11 — Диаграмма области горения паровоздушной смеси п-ксилола при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха:11; 7; 40 г/кг

На рисунке 12 представлены результаты определения области горения смеси метанол-воздух при понижении давления в реакционном сосуде, изменении концентрации горючего компонента и влагосодержания воздуха. Здесь так же наблюдается установленная ранее закономерность в поведении горючей смеси.

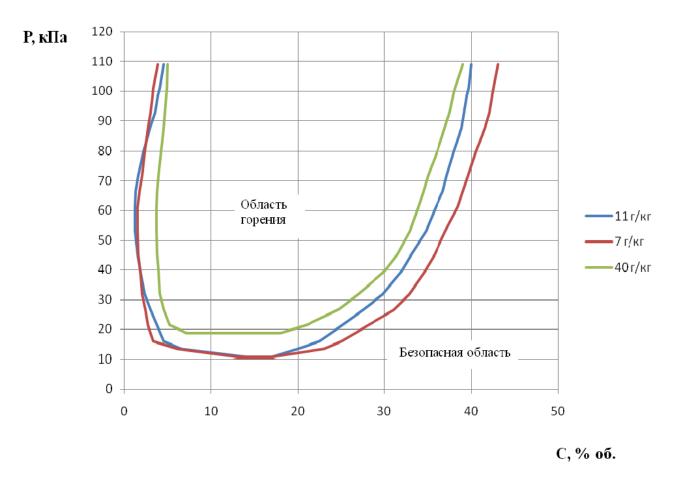


Рисунок 12 — Диаграмма области горения паровоздушной метилового спирта смеси при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха: 11; 7; 40 г/кг

На рисунке 13 представлены результаты определения области горения смеси дихлорэтан-воздух при понижении давления в реакционном сосуде, изменении концентрации горючего компонента и влагосодержания воздуха. Общие закономерности, наблюдаемые ранее, представлены и здесь.

Результаты экспериментальных исследований, на основании которых были построены графические зависимости (рис. 8–13), представлены в приложении А. Погрешность измерений составляет до 5%.

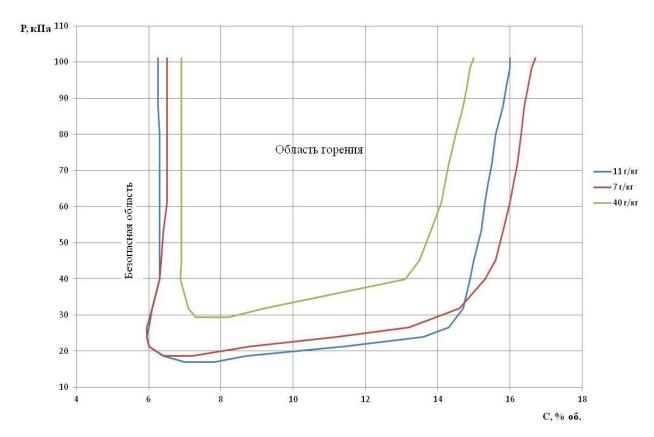


Рисунок 13—Диаграмма области горения паровоздушной дихлорэтана смеси при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха: 11; 7; 40 г/кг

Область горения, находящаяся внутри представленных зависимостей, определяющих условия распространения пламени по модельным системам, с понижением давления характеризуется возрастающей опасностью за счет уменьшения нижнего предела воспламенения.

Все изученные системы характеризуются некоторым минимальным давлением, ниже которого горение при любых концентрациях отсутствует. Следует отметить, что при изменении концентрации горючего компонента и влагосодержании воздуха 40 г/кг, наблюдается начало эффекта флегматизации смеси. Это положение имеет большое значение, так как позволяет проектировать производственные процессы, которые перерабатывают данные вещества, в безопасных технологических режимах.

Анализируя представленные результаты можно прийти к заключению, что пары воды влияют на процесс горения парогазовой системы следующим образом:

при влагосодержании воздуха 7 г/кг и 40 г/кг увеличивается НКПВ горючего компонента. При естественном влагосодержании атмосферного воздуха 11 г/кг НКПВ горючего компонента является минимальным, что увеличивает опасность проводимого процесса. Неоднозначные результаты получены при определении ВКПВ горючего вещества. При влагосодержании воздуха 40 г/кг ВКПВ уменьшается, тем самым и уменьшается область горения системы в целом. При влагосодержании воздуха 7 г/кг происходит смещение области горения в сторону увеличения концентрации горючего компонента, то есть увеличения ВКПВ.

#### Выводы по главе 3

- 1. Частицы оксациллина при условии повышенной способности к электризации образуют агломераты шарообразной формы диаметром 1,5 − 2 мм. Данный факт объясняется большим удельным объёмным электрическим сопротивлением 4,1·10<sup>13</sup> Ом·м. Анализ фотографий образца показал, что размер частиц изменяется в диапазоне 50 − 200 мкм. Средний (эквивалентный) диаметр частиц составляет 100·10<sup>-6</sup>м. Другие структурно-механические характеристики позволяют отнести высушиваемое вещество к легким материалам, склонным к комкованию, о чем свидетельствуют показатель насыпной плотности равный 305 кг/м³ и угол естественного откоса, который составляет 55°. Коэффициент динамического уплотнения, равный 1,48, характерен для мелкодисперсных порошков. Остаточная влажность, при порозности неподвижного слоя 0,32, составляет величину 0,15 − 3 %. Изученные свойства показывают возможность осуществления процесса сушки оксациллина натриевой соли в аппаратах с взвешенным слоем материала.
- 2. Экспериментальные исследования скорости сушки образца оксациллина необходимы для правильного выбора сушильного аппарата. Период постоянной скорости сушки (I период) длится до 8 минут. В этот период интенсивно испаряется жидкая фаза изопропанола с поверхности материала, и за счет установления градиента влажности начинается испарение капиллярной и осмотически связанной жидкости из внутренних слоев материала. Период

падающей скорости сушки (II период) составляет 4 минуты, что может указывать на небольшое количество адсорбционно-связанной жидкости. Таким образом, материал оксациллина натриевая соль имеет капиллярно-пористую структуру, что позволяет рекомендовать осуществлять процесс сушки в аппаратах кипящего или фонтанирующего слоя и работающих под разрежением.

3. Область распространения пламени в системе пары растворителя – окислитель – пары воды сужается при увеличении влагосодержания воздуха до 40 г/кг за счет эффекта флегматизации. Установлено, при влагосодержании воздуха 11 г/кг опасность проведения технологического процесса, в котором обращаются такие растворители, как изобутиловый, изопропиловый, метиловый спирты, ацетон, п-ксилол, дихлорэтан возрастает за счет уменьшения НКПВ растворителя.

### ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ УСТОЙЧИВОЙ РАБОТЫ СУШИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

В данной главе решалась задача определения факторов формирующих устойчивую работу сушильной установки кипящего слоя и установления параметров технологического процесса.

Из проведенных ранее исследований и обзора литературы было установлено, что сушилка должна работать в режиме, обеспечивающем технологический процесс области горения, вне как паров удаляемого растворителя, так и аэровзвеси высушиваемого продукта. Исследования, проведенные в главе 3, показали возможность организации процесса сушки вне области горения тройных систем: пары ЛВЖ – окислитель (кислород воздуха) – воды. Решению задачи определения области горения аэровзвеси высушиваемого продукта и посвящена данная глава.

Для решения этой задачи была разработана экспериментальная установка, представляющая собой сушилку кипящего слоя. Подробное описание установки и методики проведения исследований представлены в главе 2. Идея заключалась в следующем: создание кипящего слоя в условиях, исключающих возможность распространения фронта пламени по объему установки. В данной сушилке моделировался процесс сушки вещества, и реализовывалась возможность его зажигания.

На рисунке 14 представлена теоретическая зависимость изменения концентраций компонентов гетерогенной системы от времени сушки, из которой видно, что опасность выхода технологического процесса из устойчивого состояния очень высока.

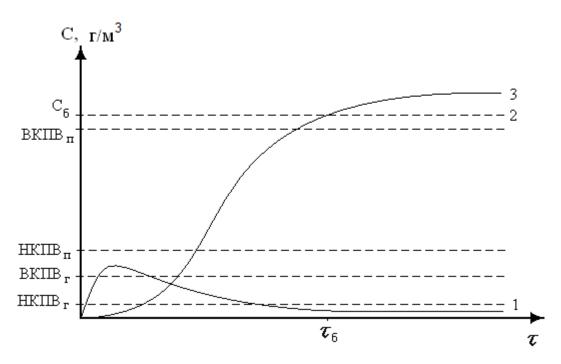


Рисунок 14 — Теоретическая зависимость изменения концентраций компонентов гетерогенной системы от времени сушки

1 – динамика изменения концентрации паровой (газовой) фазы; 2 –безопасная концентрация пылевзвеси; 3 – динамика изменения концентрации дисперсной фазы (пылевзвеси), где НКПВ<sub>г</sub>, ВКПВ<sub>г</sub> – нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения паровой (газовой) фазы; НКПВ<sub>п</sub>, ВКПВ<sub>п</sub> – нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения дисперсной фазы (пылевзвеси).

С началом процесса сушки в объеме сушильного аппарата увеличиваются концентрации паров растворителя и высушиваемого продукта. В этот момент основная опасность — зажигание паровой фазы разрядами статического электричества, но влажность высушиваемого материала не позволяет накапливать на себе электростатический потенциал (1, рис.14). Этот процесс наблюдается до  $\tau_6$ .

Далее концентрация пылевой взвеси возрастает, и система переходит в область, характеризующуюся опасным проявлением статической электризации, где вероятность зажигания достаточно велика [88].

Моделирование процесса зажигания пылевоздушной смеси, учитывающее время прогрева твердой фазы и скорость разложения на газообразные продукты

пиролиза, с целью оценки риска появления опасных и пограничных состояний технологической системы представлено в работе [89].

Дальнейшее развитие процесса показывает, что концентрация паровой фазы перестает играть определяющую роль, на первое место выходит фактор пылевой взвеси (3, рис.14). При достижении некоторой концентрации пылевой взвеси, горение ее уже не состоится, так как в системе не хватит окислителя. Эта область обозначена как безопасная концентрация пылевзвеси, которая обеспечивается применением разделяющей мембраны – фильтра безопасности (2, рис.14).

Таким образом, необходимо в установленных условиях определить высоту расположения разделяющего фильтра безопасности, который делит рабочий объем на зону с повышенной концентрацией высушиваемого вещества и зону с пониженной концентрацией высушиваемого вещества. Зона с повышенной концентрацией высушиваемого материала — зона с концентрацией выше верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПВ). Зона с пониженной концентрацией высушиваемого материала — зона с концентрацией ниже нижнего концентрацией высушиваемого материала — зона с концентрацией ниже нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПВ). То есть необходимо определить условия создания режима переработки гетерогенной системы вне области ее горения.

# 4.1 Определение критерия безопасности для технологических объемов с повышенной концентрацией перерабатываемого материала

Изучение роли ряда факторов, таких как давление и компонентный состав, а также плотность аэровзвеси (доля свободного пространства, не занятого материалом µ, что в классической литературе называется порозностью [15]), может иметь принципиальное значение для формирования правильных представлений не только о сущности пределов распространения пламени в рассматриваемых системах, но и обеспечении пожаро- и взрывобезопасности процесса сушки.

Известно, что большое значение имеет гасящий диаметр сосуда, где проводятся испытания [90]. Не меньшее значение имеет показатель µ системы,

как соотношение количества горючего вещества к окислителю, по которой распространяется фронт пламени. Критерий Пекле на пределе гашения пламени определяется плотностью исследуемой системы [70,91,92].

Критериальное уравнение конвективного теплообмена (критерий Пекле), которое описывает гашение пламени в узких каналах, имеет вид:

$$Pe = \frac{d_{\text{KP}}U_{\text{H}}C_{\text{p.cm}}P}{RT_0\lambda_{\text{cm}}}$$
(4.1)

где Pe — критерий Пекле, который принимается 65;  $d_{\rm кp}$  — критический диаметр пламегасящего канала;  $U_{\rm H}$  — нормальная скорость распространения пламени для содержания водорода, м/с;  $C_{\rm p.cm}$  — теплоемкость смеси, кал/моль·град; P — атмосферное давление, кПа; R — газовая постоянная, (см³·кПа)/°С;  $T_0$  — начальная температура смеси, K;  $\lambda_{\rm cm}$  — теплопроводность газовой смеси, кал/см·с·град.

Постоянство значения критерия Pe — основной универсальный закон работы огнепреградителей, и который лег в основу нашей модели.

Пределы гашения пламени обуславливаются теплоотдачей от газа к твердой поверхности, и определяются критическим диаметром пламегасящих каналов или расстоянием между твердыми частицами, равномерно распределенными в объеме, при котором пламя не сможет распространиться в данном объеме.

Предлагается показатель, характеризующий плотность гетерогенной системы, обозначить как  $\mu_{\text{безопасный}} - \mu_{\text{б}}.$ 

Приняв за основу формирования свойств системы критерий Пекле, мы можем получить условия, при которых горение ее будет невозможным, а значит и устойчивость химико-технологической системы будет максимальной [93–95]. Эти условия базируются на двух факторах:

1. Процесс горения не может получить распространения, когда теплоотвод в системе за счет кондуктивной теплопроводности будет преобладать над тепловыделением (согласно тепловой теории горения Семенова Н.Н.), а это определяется плотностью гетерогенной системы.

2. Плотность гетерогенной системы создается таковой, что фронт пламени не может по ней распространиться [96,97].

Таким образом, мы получим решение задачи по организации процесса сушки в сушилке кипящего слоя, при котором наличие источника зажигания не является определяющим, так как параметры системы не поддерживают процесс горения даже при наличии паров ЛВЖ.

Далее рассуждения строим следующим образом.

Для установления показателя  $\mu_6$ , который будет являться критерием безопасности проведения технологического процесса сушки необходимо выяснить, как количество высушиваемого материала соотносится с объемом теплоносителя, то есть, какой объем будет занимать аэровзвесь при равномерном распределении в нем частиц при условии, что фронт пламени в этом объеме не распространяется.

Принимаем, что диаметр частицы d' [мм] или средний (эквивалентный) диаметр частиц оксациллина, а также образующихся агломератов, составляет 100 мкм или 0,1 мм.

Берем за основу, что расстояние между взвешенными частицами, равномерно распределенными в объеме, по которому может распространиться пламя, составляет 1 мм, как для системы  $H_2 - O_2$  — наиболее изученной и пожаровзрывоопасной [92].

Тогда размер диаметра частицы с воздушной оболочкой будет составлять d=1+d', мм, то есть диаметр частицы оксациллина с воздушной оболочкой равен 1,1 мм.

Тогда:

- Истинная плотность материала:  $\rho_{\rm M} = 453.8 \ {\rm kg/m}^3$ .
- Масса сухого материала: m = 70 кг.
- Объем, занимаемый сухим материалом:  $V_{M} = 0.154 \text{ m}^{3}$ .

Объем шаровидной твердой частицы определяется по формуле:

$$V_{\text{III}} = \frac{1}{6}\pi d^3, \,_{\text{M}}{}^3 \tag{4.2}$$

Величина объема одной частицы с воздушной оболочкой составляет 0,7 мм<sup>3</sup>. Это принимается за элементарный объем.

Объем одной частицы без воздушной оболочки –  $V_{\rm q} = 0{,}0005~{\rm mm}^3$ .

Определяем количество частиц в объеме сухого материала  $V_{M}$ :

$$n = \frac{V_{\text{M}}}{V_{\text{H}}} = 308 \cdot 10^9$$
 частиц.

Тогда объем занимаемый этими частицами с воздухом составляет  $V = 308 \cdot 10^9 \cdot 0.7 = 215.6 \text{ m}^3.$ 

Таким образом, для высушивания материала массой 70 кг объем воздуха, который не поддержит горение, в случае возникновения аварийной ситуации, составляет 215,6 м<sup>3</sup>.

Определяем показатель  $\mu_{\delta}$  для рассматриваемой гетерогенной системы по выражению:

$$\mu_{\rm 6} = 1 - \left(\frac{V - V_{\rm M}}{V}\right) \tag{4.3}$$

То есть объемная доля материала в системе с диаметром частиц 100 мкм составляет  $7 \cdot 10^{-4}$ . Таким образом, выражение (4.3) определяет  $\mu_6$ , при соблюдении которого сушильное устройство будет работать устойчиво, как с точки зрения тепло- и массообменных процессов, так и пожаровзрывобезопасности.

С помощью представленного выше способа определили критерий безопасности  $\mu_{6}$  для частиц оксациллина со среднеситовыми диаметрами фракций от 0,0315 до 0,225 мм, который лежит в интервале от 0,3·10<sup>-4</sup> до 62·10<sup>-4</sup>. Данная зависимость представлена на рисунке 15.

Если расчетная величина  $\mu_6$  для некоторого диаметра частиц располагается в области слева от представленной зависимости критерия безопасности  $\mu_6$  (рис. 15), мы имеем гетерогенную систему не способную к распространению пламени, а значит и развитию аварийной ситуации. Если же расчетная величина  $\mu_6$  располагается справа от зависимости, то мы имеем гетерогенную систему

способную к распространению пламени, а значит и развитию аварийной ситуации.

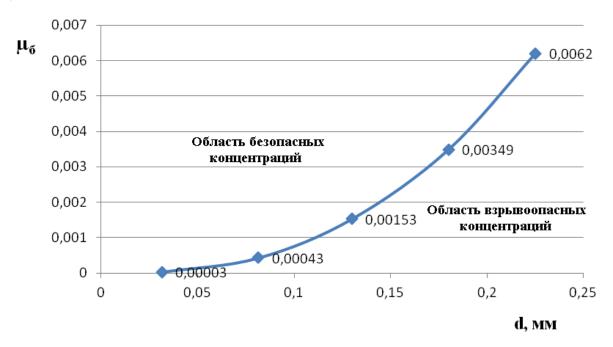


Рисунок 15 — Зависимость критерия безопасности  $\mu_{\delta}$  от диаметра частиц оксациллина натриевой соли

Полученный критерий имеет существенное значение при выборе способа сушки взрывоопасных продуктов, как характеризующий чувствительность гетерогенной системы к воздействию источника зажигания.

Если предлагается непрерывный способ сушки, то необходимо при организации процесса, строгое соблюдение соотношения горючего к окислителю в сушильной камере, особенно в периоды пуска и останова производства. Доля аэровзвеси должна быть на 25% выше  $\mu_{\rm f}$  или ВКПВ.

Так как рабочий объем сушилок кипящего слоя, применяемых в химикофармацевтической промышленности, составляет не более 3 м<sup>3</sup>, и, учитывая, что единовременной процесс является периодическим c загрузкой, объем, полученный в результате расчета, то есть 215,6 м<sup>3</sup>, сопоставим с 3 м<sup>3</sup> (при постоянной массе вещества), что создает повышенную концентрацию высушиваемого вещества в сушильном устройстве [98].

Далее необходимо было проведение экспериментальных исследований процесса сушки оксациллина.

## 4.2 Результаты экспериментальных исследований процесса сушки оксациллина

С помощью экспериментальной установки — сушилки кипящего слоя, согласно методике, рассмотренной во 2 главе, проводились экспериментальные исследования процесса сушки оксациллина по следующему плану:

- 1. Определить условия, при которых концентрация пылевзвеси не будет откликаться на инициирующее воздействие источника зажигания.
- 2. Ввести в состав гетерогенной системы ЛВЖ и определить условия, при которых модельная система не будет откликаться на инициирующее воздействие источника зажигания.
- 3. В установленных режимах (при которых модельная система не откликается на инициирующее воздействие источника зажигания) провести процесс сушки оксациллина от ЛВЖ.

Из анализа литературных данных было установлено, что высота насыпного слоя в промышленных аппаратах чаще всего составляет от 30 до 120 мм [2]. Было принято решение о проведении исследований для высот слоя в 30, 60, 90 и 120 мм.

Анализ регламентных параметров поступающей на сушку субстанции оксациллина показал, что материал содержит от 3,0 до 5,0 % об. ЛВЖ (что составляет до 20% об. маточного раствора ЛВЖ).

Результаты проведенных исследований установления начальных условий развития аварийной ситуации при сушке оксациллина с количеством ЛВЖ 5,0 % об., в период постоянной скорости сушки и высоте насыпного слоя от 30 до 120 мм представлены в приложении Б и В. Из представленных результатов следует, что верхний концентрационный предел воспламенения оксациллина в объеме сушильной камеры составляет 111741 г/м<sup>3</sup>. Анализируя данные, представленные в таблице приложения В, мы приходим к заключению, что

полученное расчетное значение  $\mu_{6}$  согласуется с экспериментальными. Следует отметить важную особенность, что при увеличении соотношения объема, находящегося в сушильной камере вещества, к величине объема сушильной камеры, ограниченной фильтром безопасности, происходит рост и объема вещества.

При обработке результатов, согласно ГОСТ 12.1.044 – 89 [61], был учтен коэффициент безопасности:

$$\varphi_{\text{r.6e3}} \le 0.9(\varphi_{\text{H}} - 0.7R),$$
 (4.4)

где  $\varphi_{r,6e_3}$  – безопасная концентрация горючего вещества, % об. (г/м<sup>3</sup>),

 $\varphi_{\rm H}$  – НКПВ пламени по смеси горючего вещества с воздухом, % об. (г/м³),

*R* – воспроизводимость метода определения показателя пожарной опасности при доверительной вероятности 95%.

На основании полученных результатов выведены графические зависимости определения высоты расположения фильтра безопасности, представленные на рисунке 16.

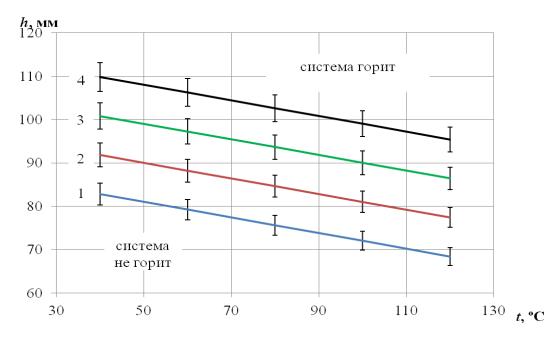


Рисунок 16-3ависимость высоты расположения фильтра безопасности (h) от температуры сушки (t) и высоты насыпного слоя: 1-30 мм; 2-60 мм; 3-90 мм; 4-120 мм субстанции оксациллина с количеством 5% об. растворителя (для периода постоянной скорости сушки)

Их анализ показал, что с ростом высоты насыпного слоя увеличивается и высота расположения над ним фильтра безопасности. Этот факт объясняется так называемым расширением кипящего слоя, что обычно относят к внешней аэродинамике (вскипание, пределы существования кипящего слоя и так далее). В реальных слоевых засыпках существуют различные факторы, усиливающие сцепление в слое (например, влажность, статическое электричество). Это приводит к тому, что частицы могут образовывать более крупные агрегатные объединения, что несколько сдвигает закипание засыпки и приводит к всплеску перепада давления перед закипанием. Повторные переходы слоя в устойчивое состояние или обратно в кипящее обычно сопровождаются гораздо меньшими всплесками или вообще происходят без них. Расширение кипящего слоя, то есть переход в кипящее состояние заключается в том, что при неизменном сопротивлении слоя растет его высота, частицы расходятся на все большие расстояния, что сопровождается увеличением порозности слоя.

Как видно из графика (рис. 16), полученные результаты экспериментов по определению критических условий зажигания зависят от температуры и высоты насыпного слоя и описываются уравнением вида:

$$\frac{h_2 - h}{h_2 - h_1} = \frac{t_2 - t}{t_2 - t_1},\tag{4.5}$$

где  $A(h_1,t_1)$ ,  $B(h_2,t_2)$  — координаты точек прямой, h — высота расположения фильтра безопасности, t — температура сушки.

Для решения уравнения (4.5) возьмем точки A и B, принадлежащие любой из зависимостей 1-4 (рис. 16) и получим уравнение с коэффициентами a и b:

$$h = a - b \cdot t \tag{4.6}$$

Используя таблицу 4, температуру, при которой осуществляется сушка материала и уравнение (4.6), мы можем определить высоту расположения фильтра безопасности в условиях нарушения устойчивости процесса сушки с участием трехкомпонентных систем в сушилках кипящего слоя, то есть в условиях развития аварийной ситуации.

С помощью графических зависимостей, представленных на рисунке 16, также можно определить высоту расположения фильтра безопасности.

Например, температура сушки материала t составляет 100°C, а высота насыпного слоя  $h_{h.c.}$  составляет 60 мм (прямая 2, рис.16), тогда проведя перпендикуляр до пересечения с прямой 2, и далее проецируя на ось ординат, получаем значение, равное 81 мм.

Таблица 4 — Коэффициенты a и b, входящие в уравнение (4.6) для определения высоты расположения фильтра безопасности h в зависимости от высоты насыпного слоя  $h_{h.c.}$  и температуры сушки t

h <sub>н.с.</sub> (мм)	A	b
30	90	
60	99	180
90	108	
120	117	

Проверку сделаем, подставив в уравнение 4.6 вместо переменной t температуру сушки, равную  $100^{\circ}$ С, соответствующие коэффициенты a и b, и решив линейное уравнение, получим значение переменной h — высоту расположения фильтра безопасности, равное 81 мм.

С помощью пакета «Statistica 8.0.550» было получено уравнение плоскости: 
$$h = 77,400 + 0,300 \cdot h_{\text{u.c.}} - 0,135 \cdot t \tag{4.7}$$

Все коэффициенты уравнения являются значимыми и должны быть учтены. Коэффициент корреляции составляет 0,97, что позволяет использовать данное уравнение для нахождения необходимых параметров.

На основании уравнения (4.7) была построена плоскость, представленная на рисунке 17, которая отображает зависимость высоты расположения фильтра безопасности h от высоты насыпного слоя  $h_{\rm H.c.}$  и температуры сушки t.

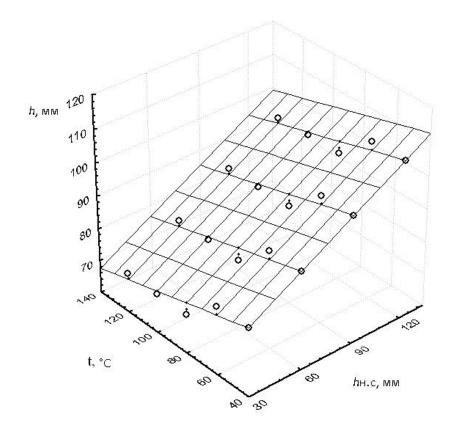


Рисунок 17 — Зависимость высоты расположения фильтра безопасности h от высоты насыпного слоя  $h_{\rm H.c.}$  и температуры сушки t субстанции оксациллина с количеством 5% об. растворителя (для периода постоянной скорости сушки)

Точками на рисунке представлены результаты экспериментов. Рассмотрим вариант, где высота насыпного слоя составляет 75 мм, а температура сушки оксациллина 70°С. Тогда высота расположения фильтра безопасности составит 90,5 мм±5% (исходя из величины доверительного интервала).

Опираясь на данные В.М. Боришанского [99], который показал, что для монофракционных шаровых засыпок порозность может изменяться от 0,26 до 0,476 и зависит от вида укладки шаров (ранее было принято  $\mu$  как соотношение горючего вещества к окислителю, что характеризует область горения аэровзвеси). Он также установил, что взаимное расположение частиц оказывает сильное влияние на сопротивление слоя. Дальнейшее развитие методов оценки аэродинамики нашло отражение в работах В.В.Померанцева, Р.С. Бернштейна, С.Л. Шагаловой.

Беря за основу эти величины, можно сделать заключение, что при порозности 0.26 критерий безопасности  $\mu_6$ , как соотношение горючего вещества к окислителю, будет составлять  $7 \cdot 10^{-4}$ . То есть, при этой величине будет иметь место оптимальное расположение частиц в занимаемом объеме, и, следовательно, будет оптимальное соотношение горючее-окислитель в рассматриваемой системе. Значит, это можно характеризовать как верхний предел воспламенения (взрываемости) для аэровзвесей. При увеличении порозности фронта благоприятные условия ДЛЯ распространения пламени ПО рассматриваемой системе.

### 4.3 Выбор фильтровальной ткани для фильтра безопасности

Проведя анализ применяемых фильтрационных тканей [100] был сделан выбор материала наиболее полно удовлетворяющего сформулированным требованиям, представленным в приложении В. Широкое производство этих волокон и нитей (в нашей стране – лавсана) обусловлено доступностью исходного сырья, ценными специфическими свойствами самих волокон и нитей.

Комплексная нить напоминает капроновую, а штапельное волокно – шерсть.

Лавсан упруг, эластичен, устойчив к изгибу и сминанию. По многим показателям он превосходит другие синтетические волокна. Важно подчеркнуть также его устойчивость к действию повышенных (до 175° С) температур, к действию большинства кислот, окислителей, восстановителей, органических растворителей. Разрушается лавсан лишь в горячих растворах щелочей.

По устойчивости к истиранию лавсан уступает только полиамидным волокнам, то есть, чем его прочность выше, тем он менее устойчив к истиранию. Средняя прочность штапельных волокон 40 сН/текс, а комплексных нитей 65 сН/текс (при удлинении 10–30%).

Лавсан весьма гидрофобен: в нормальных условиях он поглощает 0,4% влаги (нитрон 1,5–2, а капроновое волокно – 4,5% влаги). Такая высокая

гидрофобность практически остается неизменной и в сухом, и во влажном состоянии.

Воздухопроницаемость лавсана составляет 0,65 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>/с, что превышает воздухопроницаемость других синтетических тканей.

Как и многие другие синтетические волокна, лавсан обладает высокой устойчивостью к действию микроорганизмов и бактерий.

Таким образом, выбираем ткань полиэфирного состава артикул 86051, удовлетворяющую технологическим требованиям (приложение B).

В период испытаний выяснилось, что ткань обладает антистатическими свойствами, но в тоже время удерживает приобретенный заряд, величина которого достигала до 12 кВ. Заряженные частицы вещества на поверхности ткани начинают отталкивать другие заряженные частицы от себя. Так же было установлено, что после останова технологического процесса, во избежание поражения оператора электростатическим потенциалом, необходимо, согласно требованиям антистатической безопасности [59, 101], не проводить дальнейшие операции в сушилке в течение 12 минут, за которые 95% статического потенциала стекают на заземлитель.

#### 4.4 Алгоритм расчета сушилки кипящего слоя

При осуществлении выбора и расчета сушильных устройств ДЛЯ организации процесса сушки веществ и материалов, категорируемых как взрывоопасные, известные документы по разработке и обеспечению безопасности технологического процесса [48, 61, 63] рекомендуют осуществлять процесс сушки в токе нейтрального теплоносителя. В данной работе разработан способ требуемой безопасности технологического достижения процесса при использовании воздушного теплоносителя как наиболее простого и дешевого. Это достигается как соблюдением известной последовательности [102–104], так и выполнением разработанных мероприятий:

- 1) по требуемой производительности составляют материальный баланс сушилки с определением часового количества испаряемой влаги по зонам, сухого продукта и так далее;
- 2) составляют тепловой баланс с определением расхода тепла, сушильного агента и так далее;
- 3) далее проводится гидродинамический расчет сушилки. К основным гидродинамическим характеристикам кипящего слоя следует отнести: сопротивление кипящего слоя, скорости начала псевдоожижения и уноса (витания) частиц, рабочую скорость теплоносителя и высоту псевдоожиженного слоя.
- 4) исходя из заданного режима сушки и расходов агента сушки, определяют поверхность тепло- и массообмена, обеспечивающую заданную производительность сушилки.

По величине поверхности тепло- и массообмена находят габариты сушильной камеры. В соответствии с результатами расчета обосновывают рациональный способ сушки и конструкцию аппарата. Основные формулы расчета сушилки кипящего слоя представлены в приложении Г [102–105].

- 5) кроме известных физико-химических свойств высушиваемого объекта, необходимо:
  - найти по справочникам или изучить недостающие пожаровзрывоопасные характеристики всех компонентов системы обращаемой в сушильном объеме;
  - определить с помощью экспериментальной установки по представленной методике в п. 2.4, пожаровзрывоопасные характеристики для компонентов гетерогенной системы.
  - определить безразмерный критерий безопасности  $\mu_6$  (по представленному выше способу его определения) как способность гетерогенной системы к распространению пламени;
  - определить высоту расположения фильтра безопасности в сушильном объеме.

Используя основные формулы для расчета сушильной установки кипящего слоя (приложение  $\Gamma$ ), было предложено дополнение к расчету, представленное в таблице 5.

Таблица 5 — Расчетные формулы для определения габаритов аппарата кипящего слоя и устойчивости его работы

Параметр	Расчетные формулы			
Объем кипящего слоя	$V_{\rm cn} = \frac{Lc_{_{\rm B}}m_0}{\left[\alpha S_{_{{\rm y}\pi}}(1-\varepsilon)\right]}, (M^3),$ где $S_{_{{\rm y}\pi}} = \frac{6}{d}, (M^{-1}), \ \varepsilon = 0.66$			
	( $\varepsilon$ =0,55÷0,75 – значения порозности для сушилок кипящего слоя);			
Высота слоя	$H_{\rm cn} = \frac{V_{\rm cn}}{S_{\rm p}}, (M);$			
Высота расположения фильтра	Из графика (рис. 16) в зависимости от температуры сушки и высоты			
безопасности	насыпного слоя, (мм);			
Высота, необходимая для	$H_{\rm cr} = 80d_0, (M),$			
гидродинамически устойчивой	где $d_0$ – диаметр отверстий газораспределительной решетки			
работы слоя	(перфорированного днища) сушили кипящего слоя (мм);			
Общая высота аппарата	$H = 5H_{\rm cn}, (M);$			
Условие устойчивой работы				
Критерий безопасности $\mu_{6}$	$\mu_{\rm G} = 1 - \left(\frac{V - V_{\rm m}}{V}\right).$			

Из таблицы следует, что при проектировании сушилки кипящего слоя помимо основных расчетных параметров, необходимо учитывать следующее: высоту расположения фильтра безопасности в зависимости от температуры сушки и высоты насыпного слоя, и соблюдать допустимое значение критерия безопасности  $\mu_{\scriptscriptstyle 6}$ .

### 4.5 Разработка инженерного метода исследования устойчивости процесса

Для оценки устойчивости процесса сушки от растворителей и выбора регламентных условий процесса в сушилках с активными гидродинамическими режимами и рабочей схемой, работающей под разрежением, необходим целый ряд серьезных и объемных по времени исследований. В то же время, опираясь на принцип аддитивности, реализуемый формулой Ле-Шателье, можно провести приблизительную оценку опасности перерабатываемой системы, но только для нормальных условий [62, 64, 67]. Для случая функционирования технологии под

разрежением такой оценки нет. Технологам приходится идти на риск, основываясь на многолетнем опыте, буквально «вгонять» технологические параметры процесса в безопасные рамки, но чаще всего они просто отказываются от инновационных предложений, оставаясь на позициях старого технологического регламента.

В основе принципа аддитивности лежит формула Ле-Шателье (4.8) (НКПР для смесей горючих газовых систем):

$$HK\Pi P = \frac{100}{g_i/c_i}; \tag{4.8}$$

где  $g_i$  – содержание i-го горючего компонента системы  $\sum g_i$  = 100 ,% об.;  $c_i$  – НКПР i-го компонента системы, % об.

Горючие свойства сложной смеси аддитивны, то есть превращение в пламени каждого из ее компонентов не оказывает взаимного каталитического или ингибирующего влияния. Наиболее наглядна другая формулировка правила Ле-Шателье: многокомпонентная смесь, составленная из нескольких бинарных смесей предельного состава, взятых в произвольных соотношениях, также является предельной [91].

Размерность, как исходных компонентов рассчитываемой системы, так и получаемого результата, критических условий распространения пламени (КУР) может выражаться в % об. или в  $\Gamma/M^3$ . Перевод этих значений из объемных в массовые и наоборот проводится по формулам:

$$KVP(z/M^{3}) = \frac{273,15 \cdot M \cdot KVP(\% o \delta.)}{2,24 \cdot T}; \qquad KVP(\% o \delta.) = \frac{2,24 \cdot T \cdot KVP(z/M^{3})}{273,15 \cdot M}, \quad (4.9)$$

где M – молярная масса горючего; T – температура, К.

На представленной выше установке в п. 2.4 были проведены исследования воспламенения системы (растворитель – растворитель – кислород воздуха – водяной пар) при нормальных условиях, которые показали применимость

принципа аддитивности для исследованных горючих парогазовых модельных смесей (рисунки 18, 19).

Графическое определение опасной и безопасной зоны можно показать следующим образом: на оси ординат откладываем величину НКПР одного компонента из состава модельной системы, а на оси абсцисс — НКПР другого. Между ними мы проводим прямую линию, это и будет разделительная линия между горючей и негорючей областями. То есть, если имеет место аддитивный закон изменения горючих свойств при смешении компонентов, тогда должна существовать линейная связь между содержаниями одного и другого горючего компонента, что и представлено на рисунках 18 – 21. Исследования показали: чем большее расхождение мы имеем практических результатов (на рис. 18, 20, 21 обозначены «+» и «-») от расчетных, тем большая величина погрешности проведенного эксперимента.

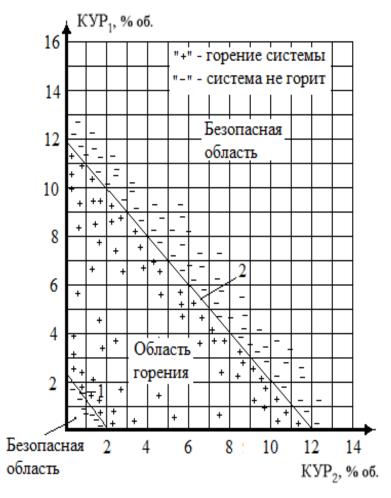


Рисунок 18 — Область предельных условий горения модельной системы ацетонизопропиловый спирт-воздух при содержании водяного пара 11 г/кг (н.у.):

 $KУP_1$  — концентрация ацетона;  $KУP_2$  — концентрация изопропилового спирта;

1 – нижние концентрационные пределы воспламенения модельной системы;
 2 – верхние концентрационные пределы воспламенения модельной системы.

На рисунке 18 представлены результаты экспериментальных исследований, которые показывают, что выше прямой 1 располагается область нижних концентрационных предельных значений воспламенения модельной системы ацетон-изопропиловый спирт - воздух - водяной пар при нормальных условиях с содержанием водяного пара в воздухе 11 г/кг. Ниже прямой 1 располагается область, где система не воспламеняется при нормальных условиях. Ниже прямой 2 — область верхних концентрационных пределов распространения пламени, а выше — область, где воспламенения модельной системы не происходит.

Из анализа представленных результатов следует, что графическое определение чувствительности системы к инициирующему воздействию источника зажигания по принципу аддитивности адекватно результатам эксперимента горения модельной системы.

На рисунке 19 показаны результаты экспериментов для той же системы, но с различным объемным содержанием водяных паров в воздухе.



Рисунок 19 — Нижние концентрационные пределы воспламенения модельной системы ацетон-изопропиловый спирт-воздух при различном содержании водяного пара: КУР<sub>1</sub> — концентрация ацетона, КУР<sub>2</sub> — концентрация изопропилового спирта.

- 1 содержание водяного пара 11 г/кг;
  2 содержание водяного пара 40 г/кг;
  3 содержание водяного пара 7 г/кг.
- Анализ графика показывает, что при влагосодержании 11 г/кг система наиболее чувствительна к инициирующему воздействию источника зажигания. При снижении или увеличении влагосодержания парами воды (7 и 40 г/кг

соответственно), система становится менее опасна. При влагосодержании воздуха 40 г/кг безопасная область расширяется. Подтверждается установленный ранее эффект флегматизации горючей смеси. Легкость и простота графического определения опасной и безопасной зоны по отношению к зажиганию модельной системы позволяют применять его в инженерных расчетах технологических процессов и аппаратов [106,107].

На рисунках 20, 21 представлены нижние и верхние концентрационные пределы воспламенения системы ацетон - изопропиловый спирт - воздух, как при пониженном давлении (13,3 кПа), так и при нормальных условиях.

На рисунке 20 показано, что ниже прямых 1, 2 — область не воспламенения системы, как при пониженном давлении, так и при атмосферном давлении 101,3 кПа в реакционном сосуде. Выше прямых 1, 2 — область воспламенения системы ацетон - изопропиловый спирт - воздух при давлении 13,3 кПа, так и при нормальных условиях.

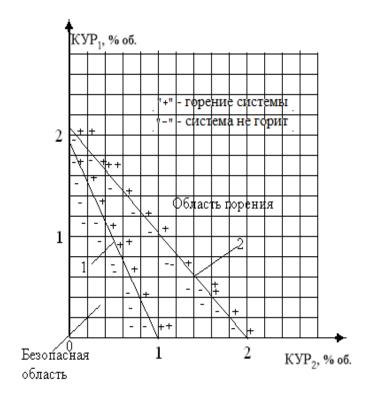


Рисунок 20 – Нижние концентрационные пределы воспламенения модельной системы ацетон - изопропиловый спирт - воздух, где КУР<sub>1</sub> – НКПВ ацетона, КУР<sub>2</sub> – НКПВ изопропилового спирта:

1 – при пониженном давлении13,3 кПа; 2 – при нормальныхусловиях в реакционном сосуде.

На рисунке 21 представлены верхние предельные значения концентраций горючих компонентов, где ниже прямых 1 и 2 располагается область воспламенения системы ацетон — изопропиловый спирт — воздух как при

пониженном давлении в реакционном сосуде, так и при нормальном атмосферном давлении.

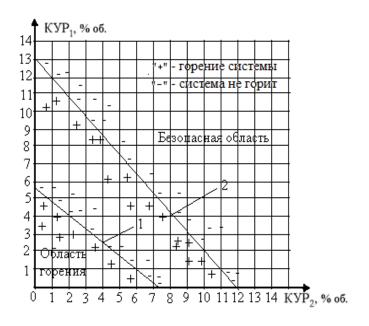


Рисунок 21 — Верхние концентрационные пределы воспламенения модельной системы ацетон - изопропиловый спирт - воздух, где КУР<sub>1</sub> — ВКПВ ацетона, КУР<sub>2</sub> — ВКПВ изопропилового спирта: 1 — при пониженном давлении 13,3 кПа; 2 — при нормальных условиях в реакционном сосуде.

Исходные данные для проектирования определяют в негорючей области, то есть там, где система не воспламеняется.

Таким образом, испытуемое вещество при пониженном давлении, представляет еще большую опасность. Вследствие чего, повышается риск использования технологических процессов, в которых при пониженных давлениях перерабатывается данное вещество. Это значит, что технологическое оборудование и регламент производства должны строиться с учетом этих условий [108].

# 4.6 Разработка метода обеспечения устойчивости функционирования технологических процессов, использующих кипящий слой

В результате анализа литературных данных и проведенных экспериментальных исследований был разработан метод безопасного процесса сушки лекарственных веществ на примере оксациллина в условиях, исключающих пожары и взрывы в технологическом оборудовании, в котором применяется активный гидродинамический режим — кипящий слой [78]. Это

относится и к таким технологическим аппаратам как сушилки-грануляторы, грануляторы, смесители таблеточных масс и другие.

Для достижения устойчивой и безаварийной работы технологического оборудования, прежде всего, необходимо:

1) определить структурно-механические характеристики объекта для правильного выбора режима и аппарата, в котором предполагается проводить технологические процессы, такие как сушка, грануляция, смешение и другие. К ним относятся гранулометрический состав (форма частиц, степень дисперсности), истинная, насыпная плотности, порозность неподвижного слоя, коэффициент динамического уплотнения, адгезионно-когезионные свойства материала. В данной работе, вышеперечисленные свойства вещества изучались применительно к оксациллина натриевой соли (таблица 6).

Изученные характеристики позволяют рекомендовать для сушки лекарственной субстанции оксациллина сушилку кипящего слоя.

Таблица 6 – Структурно-механические характеристики оксациллина натриевой

СОЛИ							
d <sub>ср</sub> (м)	Насыпная плотность, $\gamma$ (кг/м $^3$ )	Истинная плотность, $\gamma_{\rm M}({\rm K}{\rm F}/{\rm M}^3)$	Порозность насыпного слоя, $\epsilon_0$	Коэффициент динамического уплотнения, к <sub>уп</sub>	Угол естественного откоса, ф°		
$100 \cdot 10^{-6}$	305,9	453,8	0,32	1,48	55		

2) Определить пожаровзрывоопасные характеристики объекта. Не исключено, что часть показателей может отсутствовать в базах данных по пожарной и взрывной опасности, тогда необходимо проведение исследований по недостающим показателям. Если есть возможность, то следует расширить область исследований, варьируя параметры эксперимента (давление, температуру, содержание других компонентов в реакционном объеме).

В производстве оксациллина, после стадий кристаллизации, фильтрации и отмывки, в материале остается жидкая фаза в виде маточного раствора

поэтому было изопропанола, предложено исследовать показатели пожаровзрывоопасности для ряда органических растворителей, входящих в состав той или иной лекарственной субстанции, поступающей на сушку: ацетон, метанол, дихлорэтан, изопропиловый спирт и некоторые другие с целью подтверждения закономерностей получаемых результатов. Так как присутствие в технологическом процессе, ЭТИХ растворителей согласно нормативнотехническим документам [47,61,63], запрещает применение активных гидродинамических режимов, а также использование в качестве теплоносителя воздуха. Таким образом, возникает необходимость исследования области горения этих систем, с целью вывода технологических параметров из опасной зоны. исследования Проведенные показали, что при пониженных паровоздушные смеси представляют большую опасность, и категорируются как легковоспламеняющиеся жидкости, а субстанция оксациллина относится к категории взрывоопасных веществ (НКПВ<65 г/м<sup>3</sup>).

Некоторые пожаровзрывоопасные характеристики веществ, взятые из справочных данных, и экспериментально полученные при идентификации веществ в нормальных условиях для подтверждения соответствия справочным таблице 7. Проведение величинам представлены экспериментальных исследований необходимое условие ДЛЯ конкретного производства. Экспериментальные данные, представленные в таблице 7, показывают, что идентификации результаты, полученные при объектов исследования, соответствуют, в большей части, литературным данным.

3) На третьем этапе необходимо провести экспериментальные исследования в установке, моделирующей кипящий слой с целью определения условий устойчивой безаварийной работы.

В данном случае изучался процесс сушки оксациллина с содержанием 5% об. растворителя с помощью экспериментальной установки, представляющей собой сушилку кипящего слоя в условиях моделирования аварийной ситуации. В качестве теплоносителя применялся воздух. Как видно из графика (рис. 16) результаты экспериментов по определению критических условий зажигания

зависят от температуры сушки и высоты насыпного слоя и описываются уравнением вида:  $\frac{h_2-h}{h_2-h_1}=\frac{t_2-t}{t_2-t_1}$ , где  $A(h_1,t_1)$ ,  $B(h_2,t_2)$  — координаты точек прямой, h — высота расположения фильтра безопасности, t — температура сушки. После преобразования получим уравнение вида  $h=a-b\cdot t$ , с коэффициентами a и b. Решением этого уравнения станет нахождение высоты расположения фильтра безопасности. Также можно использовать уравнение плоскости для нахождения высоты расположения фильтра безопасности, имеющее вид  $h=77,400+0,300\cdot h_{\text{н.с.}}-0,135\cdot t$ .

Таблица 7 – Пожаро- и взрывоопасные характеристики веществ при нормальных [64] и экспериментальных условиях

Название вещества	Физические свойства							
	Т <sub>всп,</sub> °C закрытый/ открытый тигель	${ m T}_{ m BOCIII},{}^{\circ}{ m C}$	Теамовоспл, °С	Температурные пределы воспламенения, °С нижний/верхний	НКПР /ВКПР	MBCK, % 06	Уд.об.электр. сопр. Ом·м	
	Данные, взятые из справочника [64]							
Дихлорэтан –	9/16	22	413	8/31	6,2/16 (%об.)	16	$3,3\cdot10^{7}$	
ЛВЖ	Данные, полученные при идентификации вещества							
	9,5/15,9	22,1	415	-	6,2/16 (%об.)	16	-	
	Данные взятые из справочника [64]							
Ацетон – ЛВЖ	-18/-19	-19	465	-20/+6	2,2/13(%об.)	11,9	$2.10^{5}$	
ицетон этых	Данные, полученные при идентификации вещества							
	-17,5/-18,5	-18,5	462	-	2,1/13(%об.)	11,8	-	
	Данные взятые из справочника [64]							
Метанол – ЛВЖ	8/13	13	436	7/39	6/34,7(%об.)	10,4	$4,5\cdot10^4$	
Wierunosi Sibsic	Данные, полученные при идентификации вещества							
	7,8/13	13	433	-	6/34,5(%об.)	10,2	-	
Изопропило-	Данные, взятые из справочника [64]							
вый спирт –	14/25	25	400	8/37	2/12(%об.)	10,7	$3.10^{3}$	
ЛВЖ	Данные, полученные при идентификации вещества							
VIDIL	13,5/24,5	24	395	-	1,8/11,8	10,5	-	
Оксациллин –	Данные, взятые из справочника [64]							
горючий мелкокристал- лич. порошок горького вкуса	188	240	430	-	$55/ (\Gamma/M^3)$	-	$4,1\cdot10^{13}$	
	Данные, полученные при идентификации вещества							
	185	236	427	-	53 /- (Γ/M <sup>3</sup> )	-	-	

Параметры технологического процесса сушки определялись расчетным способом, основные из которых расход тепла, расход воздуха, рабочая скорость воздуха, высота кипящего слоя, гидравлическое сопротивление сушильной установки.

В таблице 8 приведены данные для расчета сушилки кипящего слоя.

Производительность сушилки кипящего слоя периодического действия СП-60 составляет до 100 кг/ч. Согласно технологического регламента субстанция оксациллина поступает на сушку с содержанием жидкой фазы маточного раствора изопропанола 10% (об.), конечное содержание — не более 0,3% (об.). Температура сушильного агента — воздуха не превышает 175 °C (температура плавления оксациллина).

Таблица 8 – Исходные данные для расчета сушилки кипящего слоя

Производительность	Содержание жидкой		Средний	Температура воздуха		Температура материала	
(по высушенному	фазы в материале		диаметр	1 3	1 .0	1 31	1
материалу), кг/ч	Начальное,	Конечное,	частиц,	на входе	на	Начальная,	Конечная,
	%	%	M	В	выходе	°C	°C
				сушилку,	ИЗ		
				°C	сушилки,		
					°C		
70	10	0,3	100.10-6	110	70	20	50

Расчет показал, что для обеспечения режима сушки оксациллина в кипящем слое требуется расход тепла Q=2,8 кВт, удельный расход сухого воздуха 1=35 кг/кг, рабочая скорость воздуха  $V_p$  составила 0,03 м/с, высота кипящего слоя  $H_{cn}$ =240 мм, гидравлическое сопротивление сушильной установки равна 1280 Па. Скорость уноса частиц минимального диаметра 50 мкм составила 0,09 м/с, что больше рабочей скорости воздуха  $V_p$ . Это означает, что уноса частиц из слоя наблюдаться не будет.

В расчет сушилки кипящего слоя вводится условие обеспечения устойчивого функционирования — критерий безопасности  $\mu_6$ , определяемый по выражению (4.3). Оценка полученного результата осуществляется с помощью зависимости, представленной на рисунке 15.

Высота расположения фильтра безопасности определялась согласно рисунку 16 или уравнения (4.6), исходя из высоты насыпного слоя и температуры сушки. Для высоты насыпного слоя оксациллина 90 мм и температуры сушильного агента 110 °C составляет величину 88 мм от верхней границы насыпного слоя.

Схема сушилки представлена на рисунке 22.

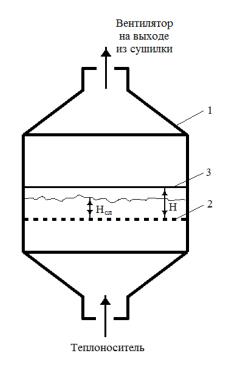


Рисунок 22 – Схематическое изображение сушилки кипящего слоя

1 – корпус сушильной камеры; 2 – решетка; 3 – фильтровальная ткань; Н<sub>сл</sub> – уровень высушиваемого материала; Н – высота расположения фильтра безопасности.

Схема крепления фильтра безопасности в сушилке кипящего слоя периодического действия СП-60, выбранной нами для сушки оксациллина натриевой соли представлена на рисунке 23. Предложенный фильтр безопасности располагается внутри сушильной камеры, прикрепляясь к каркасу (9) и опирается на днище сушильной камеры опорными стержнями регулирования высоты расположения фильтра безопасности (5), которые фиксируют ее на высоте, определяемой по графику, представленному на рисунке 16. После загрузки высушиваемого материала (11) в сушильную камеру (7), определяют высоту насыпного слоя, и, с учетом этой высоты и температуры сушки, выставляют высоту фильтра безопасности, регулируя муфтой (1), перемещая ее опорным стержнем регулирования высоты расположения фильтра безопасности на

установленную высоту, согласно графику на рисунке 16. Затем каркас (9) с зафиксированными на нем в нужном положении опорными стержнями (5) помещают в сушильную камеру, которая после этого размещается в сушильной установке и уплотняется в ней посредством фланца сушильной камеры (6) и уплотнительной прокладки (8).

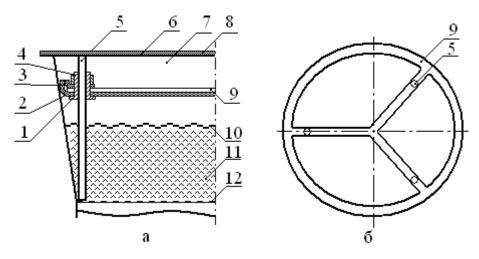


Рисунок 23 – Схема крепления фильтра безопасности в сушилке СП-60: а) – вид сбоку; б) – вид сверху

1 – муфта регулирования высоты фильтра безопасности; 2 – фильтровальная ткань; 3 – прижимное кольцо; 4 – контргайка муфты высоты безопасности; 5 – опорный стержень регулирования высоты расположения фильтра безопасности; 6 – верхний фланец сушильной камеры; 7 – корпус сушильной камеры; 8 – уплотнительная прокладка верхнего фланца; 9 – каркас крепления фильтра безопасности; 10 – верхняя граница насыпного слоя; 11 – высушиваемый материал; 12 – подовая решетка сушильной камеры.

## 4.7 Определение вероятности взрыва в технологическом оборудовании

В результате проведенных исследований можно сделать обобщения, суть которых представлена в таблице 9 с анализом сушильных установок на предмет потенциальных опасностей и способов обеспечения безопасности [109, 110].

Горение гетерогенной системы произойдет, если концентрация пылевых частиц в воздухе будет равной или большей нижнего концентрационного предела воспламенения, а тепловой источник будет иметь энергию большую, чем энергия зажигания данной системы. Известно, что верхнего предела воспламенения нет, или, по крайней мере, его трудно определить.

Рассматривая технологический процесс сушки как комплекс последовательно соединенных элементов, можно прийти к заключению, что отказ любого из элементов приведет к остановке всей системы, не исключая такого результата, как взрыв.

Проведем анализ технологической системы на определение вероятности взрыва с помощью аппарата методов теории надежности. Ключевой показатель, который характеризует устойчивость технологической системы — вероятность появления очага зажигания и развитие процесса горения [51].

$$P_{3} = P_{cc} \cdot P_{eu} \tag{4.10}$$

где  $P_{\scriptscriptstyle 3}$  — вероятность появления очага зажигания;  $P_{\scriptscriptstyle \it FC}$  — вероятность, с которой образуется горючая смесь;  $P_{\scriptscriptstyle \it BH}$  — вероятность, с которой появляется источник воспламенения.

В случае если  $P_{\scriptscriptstyle 3} \leq 1\cdot 10^{\text{--}6}$  год<sup>--1</sup> [50], технологический процесс считается безопасным.

Для оценки вероятности образования в технологическом оборудовании взрывоопасных концентраций, их изменения анализируются как случайные, зависящие от ряда трудно учитываемых аргументов: соотношение окислителя и субстанции, количества удаляемой влаги, температуры процесса, дисперсный состав субстанции и другие.

Если при ведении технологического процесса, соотношение концентрации горючего вещества к объему окислителя  $\mu$  таково, что рассматриваемая концентрация находится в области горения, то есть  $HK\Pi P \le \mu \le BK\Pi P$ , то вероятность появления воспламенения внутри технологического оборудования  $P_s = 1$ .

Как правило, внутри технологического оборудования, где осуществляется процесс сушки, весовая концентрация пылевзвеси находится в области горения высушиваемого вещества. В этом случае процесс сушки осуществляют в токе нейтрального теплоносителя, который не поддерживает горение. В теории горения есть понятие верхнего концентрационного предела распространения

пламени, но оно не относится к горению твердофазных материалов. Поэтому, вероятность появления воспламенения внутри технологического оборудования, при сушке в воздушном теплоносителе, можно принять как  $P_{\varepsilon} = 1$ .

Тогда  $P_{cc}$  можно определить как условную вероятность появления концентрации в пылевом облаке, способной распространить фронт пламени по оборудованию:

$$P_{zc} = P_z \cdot \mu \tag{4.11}$$

где  $\mu$  - соотношение концентрации горючего вещества к объему окислителя, находящееся в границах НКПР $\leq \mu \leq$  ВКПР (это говорит о том, что рассматриваемая концентрация находится в области горения).

Обычно  $P_{нкпр}$  (вероятность, с которой появляется концентрация пылевой взвеси, по которой может распространиться фронт пламени) определяется в экспериментах по распространению пламени. В то же время, как уже отмечалось, для определения верхнего концентрационного предела распространения пламени по аэровзвеси, методические рекомендации отсутствуют.

Как известно, воспламенение аэровзвеси от разрядов статического электричества происходит в основном в местах их генерации, это места с активными гидродинамическими режимами. В условиях осуществления процесса сушки в кипящем слое принимаем вероятность возникновения искрового разряда  $P_u = 1$ .

Вероятность, с которой появляется воспламеняющий источник зажигания  $P_{\mathit{вu}}$ , можно определить как условную вероятность, приводящую к зажиганию аэровзвеси:

$$P_{eu} = P_u \cdot P_{e/n} \tag{4.12}$$

где  $P_{e/n}$  – вероятность зажигания аэровзвеси от инициирующего источника зажигания.

Как правило  $P_{\it в/n}$  определяют в экспериментах на зажигание аэровзвеси.

Проведем анализ технологической системы в режиме сушки.

В системе может образовываться аэровзвесь взрывоопасной концентрации с вероятностью распространения пламени по ней  $10^{-1}$ , от проявления статического электричества с энергией зажигания аэровзвеси, вероятность которого  $10^{-2}$  [61]. Таким образом, безопасность системы можно оценить как  $P_3 = 10^{-3}$ .

Числовые значения в таблице 9 указывают на вероятность отказов оборудования согласно статистическим данным отказов сушильного оборудования в течение года и аналитического метода прогнозирования «дерева отказов» проведенных мероприятий по обеспечению безопасности. Частота возникновения отказа в год  $10^{-2} - 10^{-4}$  свидетельствует о вероятности возникновения отказа работы сушильного оборудования. Значения  $10^{-4} - 10^{-6}$  говорят о более редкой вероятности, значения <  $10^{-6}$  – практически невероятный отказ оборудования [111]. Показатель взрывоопасности сушильных устройств определялся как суммарная интенсивность отказа мероприятий по обеспечению безопасности функционирования конкретного сушильного устройства от единицы. Из таблицы 9 видим, что в разработанной сушилке кипящего слоя при наличии тех же потенциальных опасностей, что и для других сушильных устройств, не требуется привлечения известных способов обеспечения безопасности кроме одного: создание режима функционирования сушильной установки, при котором концентрация горючего вещества больше ВКПВ. По полученным условиям распространения пламени по аэровзвеси, определенному критерию безопасности цб (по выражению 4.3) и формируются технологические условия процесса, основа которых – не способность гетерогенной системы к распространению пламени по сушильному объему.

	Показатель вэрывоопасности сушильного устройства	0,9972	0,9972	0,9972	0,9972	0,9972	0,9961	0,9968
		Н						
	Показатель чувствительности горючей смеси	$1.10^{-3}$	$1.10^{-3}$	1.10-3	$1.10^{-3}$	$1.10^{-3}$	$1.10^{-3}$	1.10-3
	ПТ итэонэвпоеэд оинэрэпээдо оп йиткидподэм вевято атэонвиэнэтнИ						$3,91 \cdot 10^{-3}$	3,2·10-3
	Создание режима, при котором концентрация горючего вещества больше ВКПВ	-	-		-	-	-	+
VIII	Создание режима, при котором концентрация горючего вещества меньше НКПВ	+	+	+	+	+	+	+
Интенсивность отказов элементов при различных способах обеспечения безопасности	Создание условий электростатической искробезопасности	$1,67 \cdot 10^{-3}$	1,67.10-3	1,67.10-3	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	1,67·10-3
устантор гов при раз гзопасност	При сушке от ЛВЖ выбирать такой расход теплоносителя, чтобы концентрация горючего не превышала 25 % от НКШВ	$4,2.10^{-4}$	4,2.10-4	4,2.10-4	$4,2.10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2.10^{-4}$	4,2.10-4
су питальных установ от отказов элементов при разл обеспечения безопасности	вапарея винежарку очапомого втишьеовінае В рарывозацита с гомощью удержания давления в зарывозаците в гомощью в гомощью в гомощью в гомошью в гомошь в гомошью в гомошь в гомошью в гомошь в гомошью в гомошью в гомошью в гомошь				•		$1,1 \cdot 10^{-3}$	1,1.10-3
н суппа зность отка обе	Применение установок взрывоподавления	3,7.10-4	3,7·10-4	3,7.104	3,7.10-4	3,7.10-4	3,7.10-4	
изравоопасности Интенсивно	Применение предохранительных мембран	$1,12.10^{-5}$	1,12.10-5	1,12.10-5	$1,12.10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,12.10^{-5}$	1,12·10-5
onard c	моевтинертным газом	$3,4.10^{-4}$	3,4.10-4	3,4.10-4	$3,4.10^{-4}$	$3,4.10^{-4}$	$3,4.10^{-4}$	
4	При сушке от ЛЬЖ взрыв может произойти в любой части сушильного оборудования	+	+	+	+	+	+	+
3	на Неполукти оборудования	+	+	+	+	+	+	+
N N	Нарушения технологического регламента	+	+	+	+	+	+	+
HOCT	Нестационарные процессы в период пуска и остановки сушилки	+	+	+	+	+	+	+
потенциальные опасности	разложения в верхней части сушильной камеры и трубопроводе		•	•		•	+	+
LIBHB	Присутствие высокого электростатического заряда	+	+	+	+	+	+	+
нциа	Наличие застойных зон, где возможно накопление высушиваемого материала и его самовозгорание	+	+	+	+	+	+	+
Потен	Постоянно присутствует пылевое облако со взрывоопасной концентрацией	+	+	+	+	+	•	
	Наличие зон с вэрывоопасной концентрацией аэровэвеси	٠	•	•	٠	•	+	+
Пот	Концентрация частиц выше верхнего предела распространения пламени	٠	•	•	٠	•	+	+
	индество истирается с образованием мелкой фракции	$ \cdot $	•				+	+
	Сушильные устройства	Аэрофонтанные	Пневматические трубы-сушилки	Распылительные	Циклонные	Вихревые	Кипящего слоя	Разработанная сушилка кипящего слоя

#### 4.8 Разработанный способ сушки оксациллина в кипящем слое

В технологическом регламенте производства оксациллина сушка проводилась в полочных сушилках. Было предложено перевести процесс на более эффективный способ — кипящий слой. По условиям соблюдения пожарной безопасности процесса, этот шаг можно было осуществить только с применением нейтрального теплоносителя — инертного газа. Описанный выше метод безопасного проведения процесса сушки лекарственных веществ и материалов в условиях был применен к фармацевтическому продукту — оксациллин.

В результате были получены следующие технологические параметры:

- объект сушки: оксациллина натриевая соль, категорируемый как взрывоопасный порошок (НКПВ<65 г/м $^3$ );
- удаляемый растворитель: маточный раствор изопропанола;
- сушильный аппарат: сушилка кипящего слоя СП-60;
- масса поступающего на сушку вещества: 70 кг;
- сушильный агент: атмосферный воздух;
- начальная влажность: 15 20%; конечная влажность: 0.3%;
- температура сушки: 110°C;
- общий расход теплоносителя: 0,07 кг/с;
- высота расположения фильтра безопасности (при высоте насыпного слоя 90мм): 88 мм от верхней границы насыпного слоя;
- время сушки составило 55 65 минут.

После останова технологического процесса сушки, во избежание поражения оператора электростатическим потенциалом, необходимо не проводить дальнейшие операции в сушильной камере в течение 12 минут.

Технологические параметры обеспечивают устойчивую работу при соблюдении критерия безопасности  $\mu$ б, определяемого по алгоритму, представленному в п. 4.1.

Эффект от разработки и внедрения рекомендаций в технологический регламент производства оксациллина на стадии сушки в активном

гидродинамическом режиме на ОАО «Органика» г. Новокузнецка состоит в увеличении дохода предприятия на 570 тыс. рублей в год.

Преимущества сушильных устройств кипящего слоя приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Сравнительный анализ параметров и режимов функционирования полочных сушилок и сушилок КС периодического действия

№	Параметры	полочная	КС
1	Давление, Р (кПа)	101,3	до 73,3
2	Температура теплоносителя, t (°C)	до 120 - 130	до 120 – 130, но может превышать допустимую вследствие кратковременности соприкосновения сушильного агента с
3	Условия подачи теплоносителя	подогрев в промежуточных калориферах, частичная рециркуляция воздуха	материалом подогрев в одном калорифере
4	Производительность	$1,5-100 \text{ кг/м}^2$	до 100 кг/ч
5	Продолжительность (час)	до 24	до 1
6	Применение ручного труда	есть необходимость	нет необходимости
7	Автоматизация процесса	отсутствует	возможность регулирования технологических параметров

Разработанные технологические параметры рекомендованы в промышленный регламент производства оксациллина на стадии сушки субстанции в активном гидродинамическом режиме на ОАО «Органика» г. Новокузнецка.

## Выводы по главе 4

- 1. Предложен безразмерный критерий безопасности  $\mu_6$  (и алгоритм его определения), показывающий соотношение объемной доли горючего компонента и объемной доли воздуха и являющийся верхним пределом воспламенения аэровзвеси оксациллина натриевой соли. Критерий безопасности  $\mu_6$  для частиц оксациллина со среднеситовыми диаметрами фракций от 0,0315 до 0,225 мм, располагающийся в интервале от  $0,3\cdot10^{-4}$  до  $62\cdot10^{-4}$  необходим при выборе способа сушки в технологических объемах с повышенной концентрацией перерабатываемого материала.
- 2. На основании результатов, полученных на экспериментальной установке сушилке кипящего слоя, выведено уравнение вида  $h = a b \cdot t$ , с коэффициентами a и b, зависящими от высоты насыпного слоя, решение которого позволяет определить высоту расположения фильтра безопасности. Фильтр безопасности позволяет обеспечить безопасную концентрацию аэровзвеси в технологическом объеме сушилки, по которой фронт пламени не может распространиться, то есть выше верхнего концентрационного предела воспламенения.
- 3. Подтверждено, что принцип аддитивности, реализуемый формулой Ле-Шателье, применим не только для горючих газовых, но и парогазовых систем при пониженных давлениях в реакционном объеме. Парогазовые системы, состоящие из нескольких компонентов при пониженных давлениях, согласно закону аддитивности, представляют еще большую опасность, чем при нормальных условиях за счет уменьшения НКПВ и расширения области горения. Графическое определение опасной и безопасной области по отношению к источнику зажигания в соответствии с принципом аддитивности применяется в инженерных расчетах технологических аппаратов.
- 4. Метод безопасного процесса сушки химико-фармацевтических препаратов включает в себя последовательность операций, таких как определение структурно-механических, пожаровзрывоопасных характеристик объекта оксациллина и разработанных рекомендаций, исследования на примере

соблюдение которых обеспечивает устойчивость функционирования технологических аппаратов, использующих кипящий слой.

5. На основе предложенного метода реализован способ сушки оксациллина натриевой соли — вещества химико-фармацевтической промышленности, категорируемого как взрывоопасный продукт в сушилке кипящего слоя с применением воздушного теплоносителя, что позволило сократить время сушки 70 кг субстанции с 20 часов до 1 часа и проводить данный процесс в безопасном режиме. Скорость теплоносителя — воздуха составила 0,03 м/с, температура сушки 110 °С, высота расположения фильтра безопасности для высоты насыпного слоя 90 мм составила 88 мм от его верхней границы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что процесс сушки химико-фармацевтических препаратов, является одним из пожаровзрывоопасных процессов. Применение активных гидродинамических режимов взвешенного слоя требует особой осторожности. Возможны следующие отклонения в режимах эксплуатации сушильных аппаратов взвешенного слоя, которые способствуют появлению в них источников зажигания и, как следствие, аварийной ситуации: перегрев высушиваемого материала, приводящий к его термическому разложению, тлению и самовоспламенению; воспламенение паров горючих растворителей спонтанно возникающими источниками зажигания; нарушение технологического регламента; неисправности оборудования; нестационарные процессы в период пуска и остановки сушильного аппарата. Кроме того, в сушильном аппарате всегда содержатся пылевоздушные смеси взрывоопасных концентраций, что может привести при их воспламенении к потере устойчивости технологического процесса.

Для безопасного проведения процесса сушки, согласно требованиям нормативных документов, в качестве теплоносителя рекомендован инертный газ (азот, углекислый газ). Было предложено применение воздушного теплоносителя и проведение мероприятий по конструктивному оформлению процесса сушки субстанции оксациллина в аппарате кипящего слоя.

Проведены исследования по определению области воспламенения различных растворителей, используемых в процессе получения лекарственных субстанций. Результаты показали, что применяемые растворители представляют повышенную опасность при пониженных давлениях, так как НКПР сдвигается в сторону уменьшения концентрации горючего компонента. Пары воды в воздухе оказывают влияние на процесс воспламенения как флегматизатор пламени.

Найден критерий безопасности  $\mu_{\delta}$  для гетерогенной системы (соотношение объемной доли твердого материала к объемной доле воздуха), по которому определяют способность системы распространять пламя по объему. Если

расчетная величина  $\mu_6$  для некоторого диаметра частиц располагается в области справа от полученной графической зависимости критерия безопасности  $\mu_6$ , то гетерогенная система не способна к распространению пламени, а значит и развитию аварийной ситуации. Если же расчетная величина  $\mu_6$  располагается слева от зависимости, то гетерогенная система способна к распространению пламени, а значит и развитию аварийной ситуации.

Были проведены исследования по определению условий зажигания порошковой субстанции оксациллина с содержанием 5% об. изопропилового спирта. Воспламенение оксациллина натриевой соли зависит от высоты насыпного слоя, температуры сушильного агента — воздуха и высоты расположения фильтра безопасности — необходимого элемента конструкции сушильной установки, препятствующего появлению пламени в объеме сушильной камеры. Высота расположения фильтра безопасности описывается уравнениями вида  $h = 77,400 + 0,300 \cdot h_{\text{н.с.}} - 0,135 \cdot t$  или  $h = a - b \cdot t$ , где a и b — коэффициенты уравнения, зависящие от высоты насыпного слоя.

В инженерную методику расчета сушилки кипящего слоя предложено включить определение высоты расположения фильтра безопасности с помощью графической зависимости или полученного уравнения. Фильтр безопасности позволяет обеспечить допустимое значение критерия безопасности  $\mu_6$ . Данные технологические параметры рекомендованы в промышленный регламент ведения процесса сушки оксациллина натриевой соли.

### выводы

- 1. Метод оптимизации процесса сушки лекарственных веществ и материалов, на примере оксациллина, заключается в создании безопасных режимов функционирования сушилки кипящего слоя производительностью до 100 кг/ч за счет введения в рабочий объем фильтра безопасности, с учетом структурно-механических, пожаровзрывоопасных характеристик объекта сушки, удаляемых паров растворителя, начальной и конечной влажности и других технологических параметров, необходимых для проектирования сушильных устройств, перерабатывающих дисперсные материалы.
- 2. К факторам, влияющим на начальную стадию развития аварийной ситуации в сушилке кипящего слоя, относятся концентрационные пределы распространения пламени в аэровзвесях и парогазовых системах, давление в системе, присутствие паровой фазы флегматизатора.
- 3. Разработанная экспериментальная установка и методика позволяют определять концентрационные пределы распространения пламени паровоздушных смесях, которые всегда присутствуют как в процессах синтеза химико-фармацевтических препаратов при давлениях атмосферы в реакционном объеме 10 – 101,3 кПа, так и в процессах сушки. Представлены новые данные подтверждающие, что при пониженных давлениях органические растворители в смеси с воздухом и парами воды представляют еще большую опасность за счет уменьшения нижнего концентрационного предела воспламенения, чем при условиях. Эффект флегматизации нормальных смеси наблюдается при влагосодержании воздуха 40 г/кг.
- 4. Моделирование процесса сушки в условиях развития аварийной ситуации на разработанной экспериментальной установке кипящего слоя, при соблюдении критерия безопасности  $\mu_0$  позволило определить верхний концентрационный предел воспламенения аэровзвеси оксациллина для частиц со средним диаметром 100 мкм, который составил величину 111741 г/м<sup>3</sup>.

- 5. В целях оптимизации процесса сушки предложено вместо полочной сушилки использовать сушку в кипящем слое и токе воздушного теплоносителя, применив фильтр безопасности внутри технологического оборудования, что сократило время сушки 70 кг субстанции с 20 часов до 1 часа. Температура сушки составила 110°C, скорость теплоносителя 0,03 м/с, общий расход теплоносителя 0,07 кг/с.
- 6. Предложено руководствоваться в методе расчета аппарата для сушки в кипящем слое продуктов, относящихся к категории взрывоопасных веществ данными графической зависимости определения высоты расположения фильтра безопасности, который разделяет технологический объем сушилки на зоны, где развитие аварийной ситуации невозможно при известных параметрах ведения технологического процесса сушки температуры сушки, высоты насыпного слоя, то есть  $h = f(t, h_{n.c.})$ . Установлено, что для оксациллина с насыпным слоем 90 мм, этот параметр составляет 88 мм от верхней границы насыпного слоя.
- 7. Эффект от разработки и внедрения рекомендаций в технологический регламент производства оксациллина на стадии сушки в активном гидродинамическом режиме на ОАО «Органика» г. Новокузнецка состоит в увеличении дохода предприятия на 570 тыс. рублей в год.

# ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 1. КС кипящий слой
- 2. НКПВ (НКПР) нижний концентрационный предел воспламенения (распространения пламени)
- 3. ВКПВ (ВКПР) верхний концентрационный предел воспламенения (распространения пламени)
- 4. КУР критические условия распространения пламени

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Майофис Л.С. Химия и технология химико-фармацевтических препаратов / Л.С. Майофис. Л.: Медицина, Ленингр. отд-ние, 1964. 716 с.
- 2. Голубев Л.Г. Сушка в химико-фармацевтической промышленности / Л.Г. Голубев, Б.С. Сажин, Е.Р. Валашек. М.: Медицина, 1978. 272 с.
- 3. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности / М.В. Лыков. М.: Химия, 1970. – 432 с.
- 4. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов / А.Г. Касаткин; изд. 10-е, стереотипное, доработанное. перепеч. с изд. 1973 г. М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. 753 с.
- 5. Лебедев П.Д. Теплообменные, сушильные и холодильные установки / П.Д. Лебедев. М.: Энергия, 1972. 320 с.
- 6. Modern Drying Technology. Volume 5: Process Intensification / Edited by Evangelos Tsotsas and Arun S. Mujumdar. First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2014. 372 p.
- 7. Drying in the Process Industry / C.M. van 't Land. First Edition. John Wiley & Sons, 2012. 381 p.
- 8. Сечин А.А. Разработка интенсивного и взрывобезопасного процесса сушки лекарственных препаратов: Дис. канд. техн. наук: 05.17.08 / Сечин Андрей Александрович. Томск, 2002. 141 с.
- 9. Красников В.В. Кондуктивная сушка / В.В. Красников. М.: Энергия, 1973. 288 с.
- 10. Рашковская Н.Б. Сушка в химической промышленности / Н.Б. Рашковская. Л.: Химия, 1977. 80 с.
- 11. Мухленов И.П. Основы химической технологии / И.П. Мухленов. М.: Высш. шк., 1991. 462 с.
- 12. А.С. № 456121. Сушилка для сыпучих материалов / Чураков А.П. 1975. Бюлл. изобр., № 1, С. 86

- 13. Жукова Т.А. Пути интенсификации барабанных сушильных аппаратов/ Т.А. Жукова, А.В. Алтухов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2008. т. 14.  $\mathbb{N}_2$ 3. С. 640 644.
- 14. Сажин В.Б. Оптимизация аппаратурного оформления сушильных процессов в технике взвешенного слоя / В.Б. Сажин, Б.С. Сажин, М.Б. Сажина, Е.В. Отрубянников // Успехи в химии и химической технологии. − 2007. − т. XXI. №1(69). − С. 49 − 65.
- 15. Романков П.Г., Рашковская Н.Б. Сушка во взвешенном состоянии. Л.: Химия. 1979. 272 с.
- 16. Труды ВНИЭКИПРОДМАШа / Козменков Н.А. [и др.] М.: ВНИЭКИПРОДМАШ, вып. 48., 1977. С. 19–25
- 17. Филорикьян Д.Ф., Чуприн А.И. Былинкина Е.С. Сушка в производстве антибиотиков. Обзорная информация. Серия хим.-фарм. пром. М.: ЦБНТИ "Мед. пром.", 1972, вып. 6. 16 с.
- 18. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности / М.В. Лыков. М.: Химия, 1966. 229 с.
- 19. Сушильные аппараты и установки. Каталог. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1975. 64 с.; 1966. 86 с.
- 20. Филорикьян Д.Ф. Сушка материалов в аппаратах с псевдоожиженным слоем и во взвешенном состоянии / Д.Ф. Филорикьян, Н.И. Гилтерин // ЖХФП. 1978. №2. С. 44–46.
- 21. Воробьев А.М. Сушильные аппараты с активным гидродинамическим режимом / А.М. Воробьев, В.М. Дмитриев, Г.С. Кормильцин, А.А. Горелов, С.П. Рудобашта // Вестник Тамбовского государственного университета. 2001. т.б. вып.2. С. 227 229.
- 22. Ребиндер П.А. О формах связи влаги с материалом в процессе сушки В кн.: Всесоюзное научно-техническое совещание по интенсификации процессов и улучшению качества продукции при сушке в основных отраслях

- промышленности и сельском хозяйстве / П.А. Ребиндер. М.: Профиздат. 1958.  $385 \, c$ .
- 23. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с тверой фазой / С.П. Рудобашта. М.: Химия, 1980. 248 с.
- 24. Репринцева С.Н. Новые методы термообработки и сушки химикофармацевтических препаратов / С.Н. Репринцева, Н.В. Федорович. – М.: Наука и техника, 1979. – 186 с.
- 25. Корягин А.А. Рекомендации по выбору аппаратов для химической промышленности / А.А. Корягин, Н.Е. Щедрина // В сб. научн. трудов под ред. Е.В. Коровнина, А.А. Корягина М.: НИИХИММАШ, 1981. С. 65–67.
- 26. Сажин Б.С. Выбор и расчет аппаратов с взвешенным слоем / Б.С. Сажин, В.Б. Сажин, М.Б. Сажина. М.: РОСЗИТЛП, 2001. 336 с.
- 27. Сажин Б.С. Основные проблемы сушки дисперсных материалов, научно-практический анализ и решение / Б.С. Сажин, В.Б. Сажин // Успехи в химии и химической технологии. 2008. т.ХХІІ. №1(81). С. 98 111.
- 28. Сажин Б.С. Основы техники сушки / Б.С. Сажин. М.: Химия, 1984. 320 с.
- 29. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность процессов сушки / А.Я. Корольченко. М.: Стройиздат, 1987. 159 с.
- 30. Плановский А.Н., Сушка дисперсных материалов в химической промышленности / А.Н. Плановский, В.И. Муштаев, В.М. Ульянов. М.: Химия, 1979. 288 с.
- 31. Séverine Thérèse F.C. Mortier Mechanistic modelling of the drying behaviour of single pharmaceutical granules / Séverine Thérèse F.C. Mortier et al. // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2012. Vol.80. P. 682 689.
- 32. Сажин Б.С. Современные методы сушки / Б.С. Сажин. М.: Знание, 1973. 64 с.

- 33. Патент РФ № 23440849 Пневмосушилка со встречно-закрученными потоками/ Кочетов О.С., Кочетова М.О., патентообладатель Кочетов О.С–№ 2007129709/06. Заявлено 03.08.2007. Опубликовано 10.12.2008.
- 34. Воробьев А.М. Исследование структуры потоков взаимодействующих фаз в продольно секционированном сушильном аппарате с закруенным взвешенным слоем / А.М. Воробьев, В.М. Дмитриев, Г.С. Кормильцин, С.П. Рудобашта // Вестник Тамбовского государственного университета. 2004. т.9. вып.4. С. 481 484.
- 35. Патент РФ № 2306510 Сушилка с пульсирующим слоем / Кочетова М. О., Львов Г.В., Кочетов С.С., патентообладатель Кочетов О.С.—№ 2006114488/06. Заявлено 28.04.2006. Опубликовано 20.09.2007.
- 36. Патент РФ № 2474776 Способ сушки гамма-аминомасляной кислоты/Василишин М.С., Сакович Г.В., Гусс Ф.В. [и др.], заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН. № 2011135452/06. Заявлено 24.08.2011. Опубликовано 10.02.2013.
- 37. Василишин М.С. Исследование закономерностей сушки аминалона в аппаратуре с пульсирующим слоем / М.С. Василишин, О.С. Иванов, А.А. Кухленко [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 2012. т.46. №8. С. 54–56.
- 38. Надеев А.А. Экспериментальные исследования аэродинамики установки для сушки сыпучих материалов в центробежном псевдоожиженном слое / А.А. Надеев, Ю.Н. Агапов, В.Г. Стогней // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2009. т.5. №5. С. 76 78.
- 39. Сажин Б.С., Сушилки кипящего слоя с механическими побудителями / Б.С. Сажин, Л.М. Кочетов, В.П.Осинский. М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1974.
- 40. Патент РФ № 2225577 Сушилка для тонкодисперсных материалов / Покушалов М. П., Марковский А. И., заявитель и патентообладатель

- Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. № 2002112205/06. Заявлено 06.05.2002. Опубликовано 10.03.2004.
- 41. Патент РФ № 2329743 Сушилка для термочувствительных материалов/ Кочетова М.О., Кочетов С.С., Кочетов С.С., Костылева А.В., патентообладатель Кочетов О.С. № 2007100020/13. Заявлено 09.01.2007. Опубликовано 27.07.2008.
- 42. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник / Ю.И. Дытнерский – 3-е изд. – М.: Химия, 2002 – 400с.
- 43. Моделирование и расчёт процесса сушки термолабильных материалов в виброаэрокипящем слое / А.И. Леонтьева [и др.]. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. 80 с.
- 44. Членов В.А. Сушка сыпучих материалов в виброкипящем слое / В.А. Членов, Н.В. Михайлов. М.: «Наука», 1972 –339 с.
- 45. Гузев О.Ю. Атмосферная двухстадийная сушка протеина в сушилке псевдоожиженного слоя с тепловым насосом / О.Ю. Гузев, О. Алвес-Фильо, С.В. Гончарова-Алвес, Н.В. Меньшутина // Химия и химическая технология. 2008. т. 51.– вып.5. С. 103 105.
- 46. Тютенков О.Л. Специальное технологическое оборудование химикофармацевтической промышленности / О.Л. Тютенков. — М.: Центральное бюро научно-технической информации медицинской промышленности, 1974. — 290 с.
- 47. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств». Серия 09. Выпуск 37. 2-е изд., доп. М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2013. 126 с.
- 48. ГОСТ 12.1.041–83. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность горючих пылей. Общие требования. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.
- 49. ГОСТ 12.1.004–91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. М.: Стандартинформ, 1991. 15 с.

- 50. ГОСТ 12.1.010–76. ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования. М.: Стандартинформ, 1977. 32 с.
- 51. Таубкин С.И. Пожаро- и взрывоопасность пылевидных материалов и технологических процессов их переработки / С.И. Таубкин, И.С. Таубкин. М.: Химия, 1976. 264 с.
- 52. Корольченко А.Я. Обеспечение пожаро-взрывобезопасности процессов сушки: обзорная информация / А.Я. Корольченко, Н.Л. Полетаев. М.: ВНИИПО, 1983. 42 с.
- 53. Корольченко А.Я. Процессы горения и взрыва / А.Я. Корольченко. М.: Пожнаука, 2007. 266 с.
- 54. Emmanuel Kwasi Addai Experimental investigation on the minimum ignition temperature of hybrid mixtures of dusts and gases or solvents / Emmanuel Kwasi Addai, Dieter Gabel, Ulrich Krause // Journal of Hazardous Materials. 2015. Vol. 301. P.314 326.
- 55. Семенов Н.Н. Тепловая теория горения и взрывов / Н.Н. Семенов // Теория горения и взрыва. М.: Наука, 1981. С. 33–140.
- 56. Киселев Я.С. Проблемы самовозгорания органических материалов / Я.С. Киселев, В.Я. Киселев // Пожаровзрывобезопасность. 1992. № 1.–С. 3–7.
- 57. Баклыгин В.Н. Опасность генерирования электростатических зарядов при переработке дисперсных материалов / В.Н. Баклыгин Б.Г. Попов, В.Н. Веревкин // В сб.: Пожарная профилактика. М.: Стройиздат. Вып. 8. 1973. С. 69–74.
- 58. Верёвкин В.Н. Система электростатической искробезопасности и процессы электризации / В.Н. Верёвкин, А.Г. Марков // Пожаровзрывобезопасность. 2012. т.21. № 3. С. 39 48.
- 59. ГОСТ 12.1.018–93. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования. М.: Стандартинформ, 1995. 12 с.
- 60. Веревкин В.Н. Электростатическая искробезопасность и молниезащита / В.Н. Веревкин, В.Н. Смелков, Г.И. Черкасов. М.: МИЭЭ, 2006. 170 с.

- 61. ГОСТ 12.1.044–89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Стандартинформ, 1989. 28 с.
- 62. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / В.Т. Монахов; изд. 2-е. М.: Химия, 1979. 414с.
- 63. Шустров Н.И. Пожаро- и взрывоопасность лекарственных препаратов их полупродуктов, сырья и смесей, применяемых в медицинской промышленности / Н.И. Шустров, А.И. Сечин, В.Я. Яшин // Нормативно-технический материал. Купавна: Минмедпром., ДСП, 1988. Т.3. 240 с.
- 64. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. изд.: в 2-х книгах; кн. 2 / А.Н. Баратов [и др.] М.: Химия, 1990. 384 с.
- 65. Бабенко С.А. Порошки (получение, свойства, анализ): монография / С.А. Бабенко [и др.] Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 264 с.
- 66. Расчеты аппаратов кипящего слоя: справочник / И.П. Мухленов [и др.]; под ред. И.П. Мухленова, Б.С. Сажина, В.Ф. Фролова. Л.: Химия, 1986. 352 с.
- 67. Бесчастнов М.В. Взрывобезопасность и противоаварийная защита химико-технологических процессов / М.В. Бесчастнов. М.: Химия, 1983. 427 с.
- 68. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение / Бесчастнов М.В. М.: Химия, 1991. с. 432.
  - 69. Вильямс Ф.А. Теория горения / Ф.А. Вильямс М.: Наука, 1971. 615с.
- 70. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. / Б. Льюис, Г. Эльбе; под ред. В.И. Кондратьева. М.: Мир, 1968. 592 с.
- 71. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва / Л.Н. Хитрин. М.: изд. МГУ, 1957. 483 с.
  - 72. Кумагаи С. Горение / С. Кумагаи. М.: Химия, 1979. 255 с.
- 73. Абдурагимов И.М. Предельные явления в горении как научно-теоретическая основа пожаровзрывобезопасности / И.М. Абдурагимов // Пожаровзрывобезопасность. 2012. т.21. N v 11. C. 18 26.

- 74. Задорожная Т.А. Действие некоторых факторов на предельные условия распространения пламени в газовых системах / Т.А. Задорожная, А.И.Сечин // Инновационные технологии и экономика в машиностроении: Труды VI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Томск: изд. НТЛ. 2008. С. 376-384.
- 75. Задорожная Т.А. Исследование пожаровзрывоопасности парогазовых систем обращающихся в технологическом оборудовании / Т.А.Задорожная, А.И. Сечин, А.А. Сечин // Энергетика: экология, надёжность, безопасность: Материалы докладов двенадцатой всероссийской научно-технической конференции Томск: ТПУ, 2006. С. 365-367.
- 76. Полезная модель 16956 РФ. Устройство для определения концентрационных пределов распространения пламени / А.И. Сечин, Д.А. Цветков, В.И. Косинцев, А.А. Сечин. Опубл. 27.02.2001.
- 77. Сечин А.И. Разработка безопасного метода гранулирования и сушки материалов / А.И. Сечин, Т.А. Задорожная, А.А. Сечин // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: Материалы докладов восемнадцатой всероссийской научно-технической конференции Томск: изд. НИ ТПУ. 2012. С. 380-382.
- 78. Сечин А.И. К вопросу разработки методологии организации интенсивного и безопасного способа сушки взрывоопасных пылеобразующих материалов / А.И. Сечин, Т.А. Задорожная, А.А. Сечин, М.В. Гуляев // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: материалы докладов восемнадцатой всероссийской научно-технической конференции Томск: СПБ Графикс. 2012. С. 383-386.
- 79. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П.А. Коузов. 3-е изд. перераб. Л.: Химия, 1987. 264 с.

- 80. Андреев С.Е. Закономерности уменьшения и исчисления характеристик гранулометрического состава / С.Е. Андреев, В.В. Товаров, В.А. Перов. М.: «Металлургиздат», 1959.
- 81. Панин В.Ф. О явлении трех пределов распространения пламени в системе H2–O2–N2 / В.Ф. Панин, Л.К. Парфенов, Ю.А. Захаров // Горение и взрыв: Матер. 3-го Всесоюз. симп. М.: Наука, 1972. С. 293–295.
- 82. Corward H.F. Limits of Flammability of Gases and Vapars / H.F. Corward, G.W. Jones // US. Bur. of Mines Bull. 1952. № 503
- 83. Пределы воспламенения / Л.А. Ловачев [и др.]. М.: Изд. ВНИИПО,  $1972.-112~\mathrm{c}.$
- 84. Бабкин В.С. Верхний предел распространения пламени по давлению в ограниченном объеме / В.С. Бабкин, А.В. Вьюн // Горение и взрыв. М.: Наука, 1972. 839 с.
- 85. Кривулин В.Н., Ловачев Л.А., Баратов А.Н., Макеев В.И. Исследование влияния ускорения на концентрационные пределы воспламенения. / В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972. 839 с.
- 86. Сечин А.И. Повышение безопасности систем, перерабатывающих пылеобразующие материалы в присутствии горючих парогазовых смесей / А.И. Сечин, А.Я. Корольченко, В.Я. Яшин // "Пожарная безопасность-95" Матер. 13-й Всерос. науч.-практ. конф. М.: ВНИИПО, 1995.
- 87. Сечин А.И. К вопросу о пределах распространения пламени по давлению в газо-воздушных системах / А.И. Сечин, А.А. Шаталов // Известия Томского политехнического университета. 2005. т.308. №1. С. 80–83.
- 88. Кырмакова О.С. Результаты исследования статической электризации порошкообразных веществ и эффективности средств защиты / О.С. Кырмакова, М.В. Гуляев, А.И. Сечин, Т.А. Задорожная // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: Материалы трудов XXI научно-технической конференции «Энергетика: эффективность, надежность, безопасность. Томск: Изд-во «Скан». 2015. С. 300—303.

- 89. Задорожная Т.А. Некоторые вопросы моделирования зажигания пылевоздушной смеси с целью определения времени индукции процесса / Т.А. Задорожная, А.И. Сечин, С.И. Осипенко, И.Н. Долдин, Д.В. Терехин, М.С. Барский // Современные наукоемкие технологии. 2012. № 5 С. 32–34.
- 90. Задорожная Т.А. Разработка критериев к построению моделей огнепреградителей / Т.А. Задорожная, Д.А. Лаптев, А.А. Сечин, А.И. Сечин // Проблемы геологии и освоение недр: материалы XI Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова. Томск: Издательство НТЛ. 2007. С. 643–645.
- 91. Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами / А.И. Розловский. М.: Химия, 2 изд. перераб., 1980. 376 с.
- 92. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович [и др.]. М.: Наука, 1980. 478 с.
- 93. Сечин А.И. Рекомендации по обеспечению пожаровзрывобезопасности при организации процесса сушки субстанции оксациллина / А.И. Сечин, Т.А. Задорожная, А.А. Сечин // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: Материалы докладов восемнадцатой всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: эффективность, надежность, безопасность. Томск: изд. НИ ТПУ. 2012. С. 508—510.
- 94. Задорожная Т.А. К проблеме разработки комплексных мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности шахтных технологических процессов / Т.А. Задорожная, А.И. Сечин, Б.В. Бошенятов, В.И. Косинцев, А.А. Сечин, Д.А. Лаптев // Успехи современного естествознания. − 2008. − № 4. − С. 140 − 142.
- 95. Сечин А.И. Разработка подхода к пожаровзрывобезопасному секционированию шахтных технологических объемов / А.И. Сечин, И.Л. Мезенцева (Морозова), Т.А. Задорожная // Контроль. Диагностика. 2014 № 13. С. 106—111.

- 96. Сечин А.И. Алгоритм Н.Н. Семенова и длительное хранение и транспортирование веществ / А.И. Сечин, А.А. Шаталов, В.Я. Яшин, А.А. Сечин, Д.А. Лаптев, Т.А. Задорожная // Известия Самарского научного центра Российской академии наук Вып. 9. Специальный выпуск «Безопасность. Технологии. Управление». 2008. с. 301-305.
- 97. Лаптев Д.А. Разработка методического подхода к определению технологического риска химического процесса при увеличении коэффициента заполнения оборудования / Д.А. Лаптев, А.И. Сечин, С.И. Осипенко, Т.А. Задорожная // Современные наукоемкие технологии. − 2012. − № 5. − С. 44-48.
- 98. Задорожная Т.А. Обеспечение устойчивой работы аппаратов кипящего слоя, перерабатывающих пожаровзрывоопасные продукты / Т.А. Задорожная, А.И. Сечин // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: Материалы трудов двадцатой всероссийской научно-технической конференции Томск: изд. Томского политехнического университета. 2014. —Т. II—С. 171 172.
- 99. Боришанский В.М. Сопротивление при движении воздуха через слой шаров / В.М. Боришанский // Вопросы аэродинамики и теплопередачи в котельнотопочных процессах. М.;Л.: Госэнергоиздат, 1958. с. 70 76.
- 100. Филпак изготовление и продажа фильтровальных рукавов [Электронный ресурс]: материалы. URL: http://www.filpack.ru/materials.shtml, свободный. Дата обращения 03.09.2014 г.
- 101. ГОСТ 12.4.124 83. ССБТ. Средства защиты от статического электричества. Общие технические требования. М.: Стандартинформ, 1983. 7с.
- 102. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский и др. под ред. Ю.И. Дытнерский, 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1991. 496 с.
- 103. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учеб. пособие для вузов / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А.Носков; под ред. чл.-корр. АН России П.Г. Романкова. 14-е изд., стереотипное. М: ООО ИД «Альянс», 2007. 576 с.

- 104. Лебедев П.Д. Расчет и проектирование сушильных установок / П.Д. Лебедев. М.: Госэнергоиздат, 1963. 319с.
- 105. Тодес О.М. Аппараты с кипящим зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы / О.М. Тодес, О.Б. Цитович. Л.: Химия, 1981. 296 с.
- 106. Сечин А.И., Установление опасности технологического процесса при организации сушки левомицетина от ЛВЖ / А.И. Сечин, А.А. Сечин, Д.А. Лаптев, Т.А. Задорожная // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Материалы докладов четырнадцатой всероссийской научно-технической конференции. Томск: ТПУ. 2008. с. 198-199.
- 107. Сечин, А.И. Оптимизация массообменных процессов сушки аэрозолей на основе анализа пожаро- и взрывоопасных свойств веществ: автореф.дис. на соиск. учен. степ. д-ра техн. наук (05.17.08) / Сечин Александр Иванович; Томский политехнический университет. Томск , 2003. 38 с.
- 108. Задорожная Т.А. Влияние фактора давления на обеспечение безопасности производств с парогазовыми системами / Т.А. Задорожная, Д.А. Лаптев, А.И. Сечин, А.А. Сечин, В.И. Косинцев // Успехи современного естествознания. -2007. № 8. С. 78-80.
- 109. Сечин А.И. Разработка исходных данных для проектирования процесса сушки в производстве оксациллина / А.И. Сечин, А.А. Сечин, Д.А. Лаптев, Т.А. Задорожная // Энергетика: экология, надежность, безопасность: материалы докладов четырнадцатой всероссийской научно-технической конференции. Томск: ТПУ, 2008. С. 195 196.
- 110. Сечин А.И. Рекомендации по пожаровзрывобезопасности при организации процесса сушки левомицетина/А.И. Сечин, Т.А. Задорожная // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Материалы докладов шестнадцатой всероссийской научно-технической конференции. Томск: ТПУ. 2010.
- 111. РД 03-418-01. Методические указания по проведению анализа риска опасных производственных объектов. М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2010. 40 с.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ А

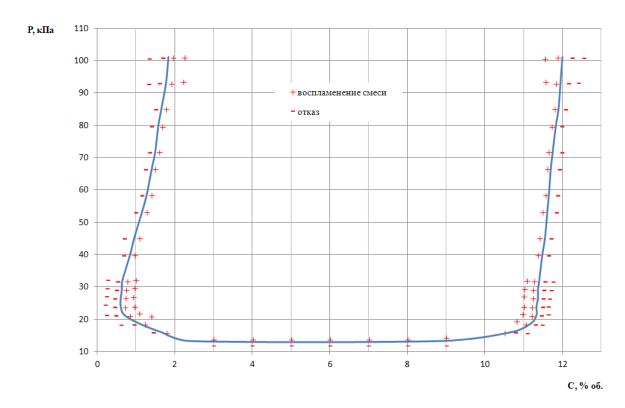


Рисунок A1 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси изобутилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 11 г/кг

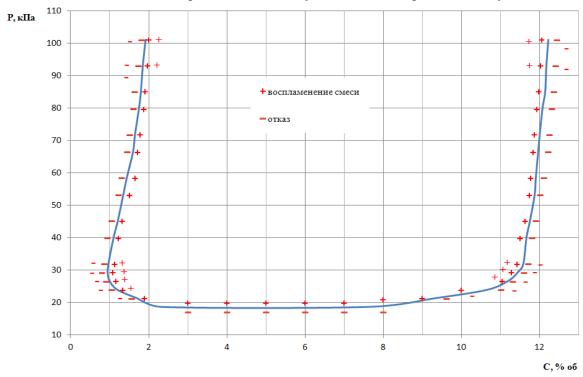


Рисунок A2 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси изобутилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 7 г/кг

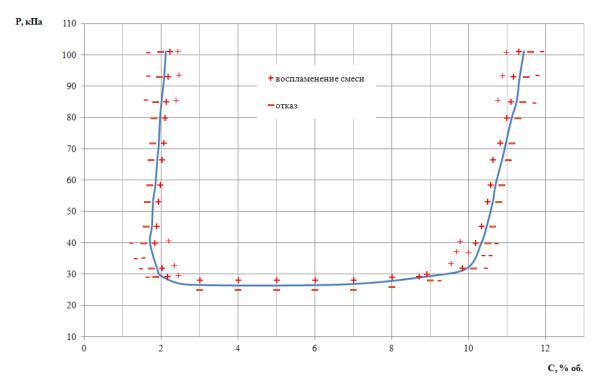


Рисунок А3 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси изобутилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 40 г/кг

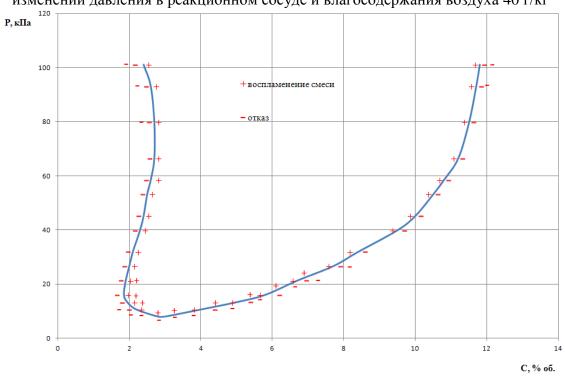


Рисунок А4 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси ацетона при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 11 г/кг

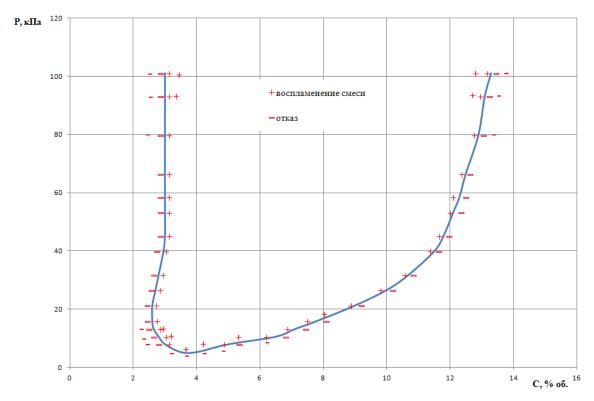


Рисунок А5 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси ацетона при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 7 г/кг

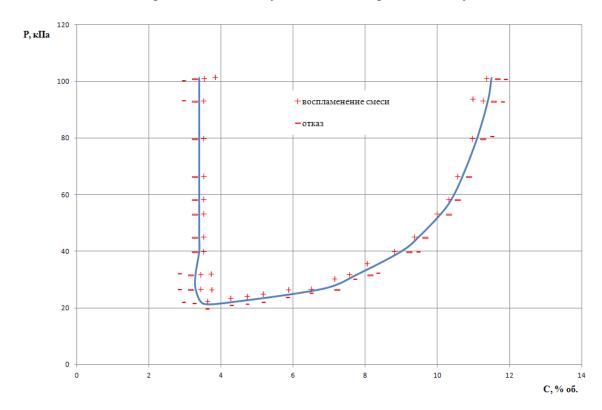


Рисунок А6 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси ацетона при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 40 г/кг

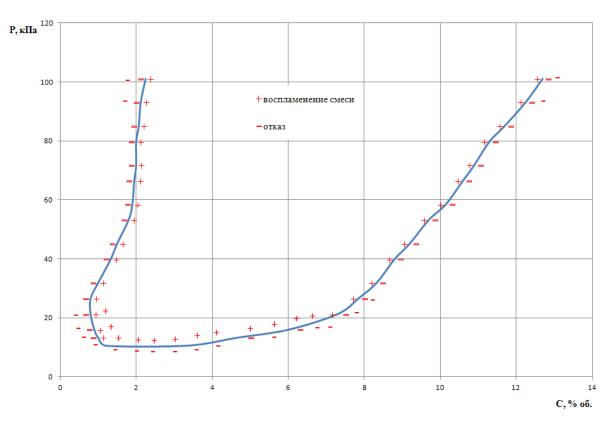


Рисунок А7 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси изопропилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха11 г/кг

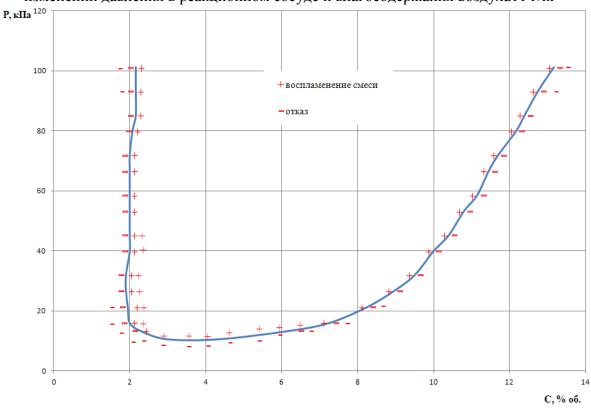


Рисунок А8 — Диаграмма области горения паровоздушной смеси изопропилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 7 г/кг

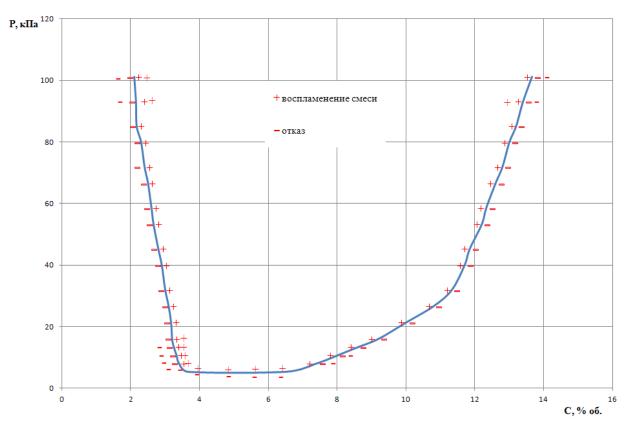


Рисунок А9 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси изопропилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 40 г/кг

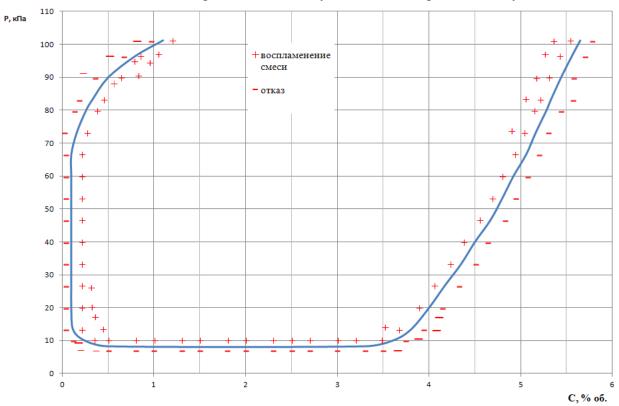


Рисунок A10– Диаграмма области горения паровоздушной смеси п-ксилола при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 11 г/кг

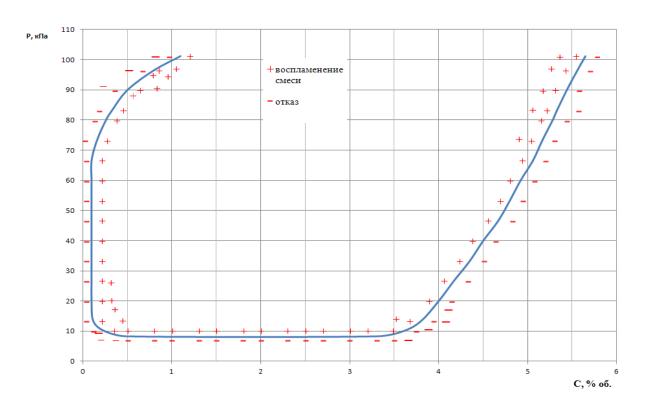


Рисунок A11 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси п-ксилола при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 7 г/кг

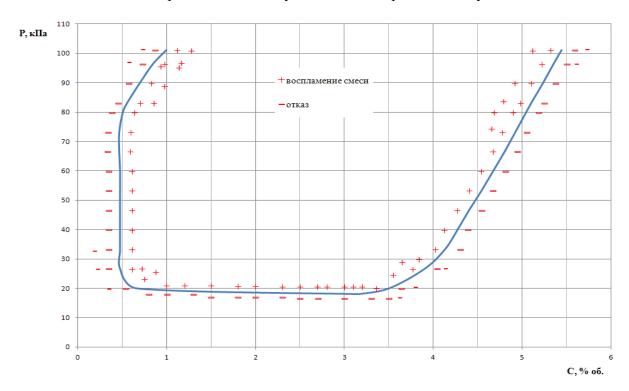


Рисунок A12 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси п-ксилола при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 40 г/кг

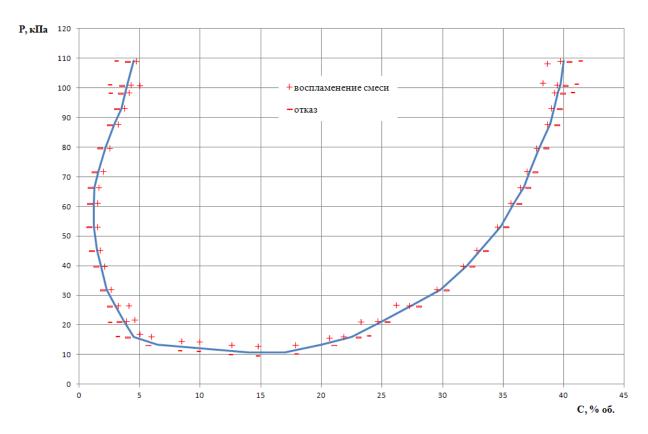


Рисунок A13 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси метилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 11 г/кг

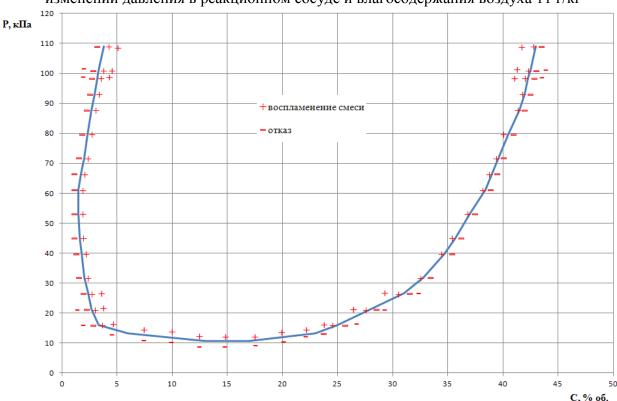


Рисунок A14 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси метилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 7 г/кг

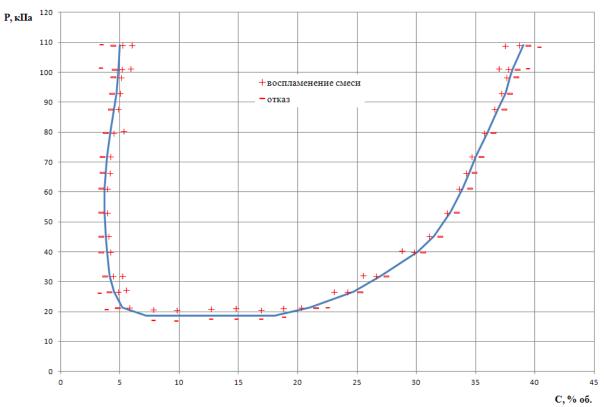


Рисунок A15 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси метилового спирта при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 40 г/кг

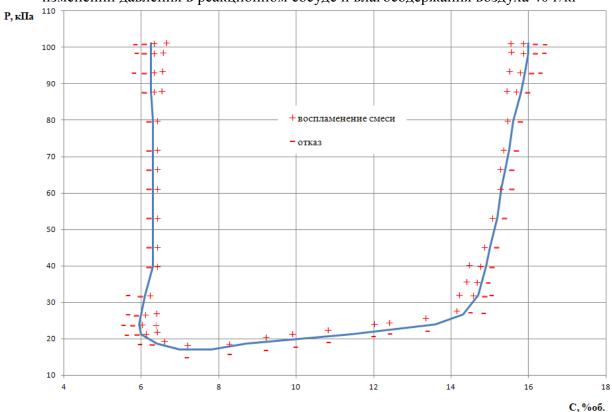


Рисунок A16 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси дихлорэтана при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 11 г/кг

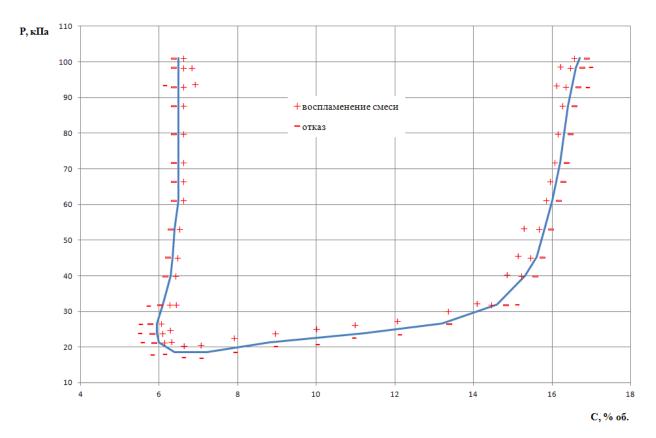


Рисунок A17 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси дихлорэтана при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха 7 г/кг

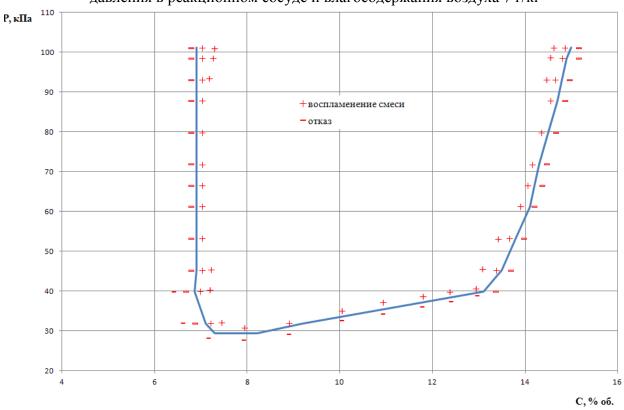


Рисунок A18 – Диаграмма области горения паровоздушной смеси дихлорэтана при изменении давления в реакционном сосуде и влагосодержания воздуха40 г/кг

## приложение б

Табл.Б1. Определение начальных условий развития аварийной ситуации при сушке оксациллина с количеством 5,0 % об. растворителя, в период постоянной скорости сушки и высоте насыпного слоя 30 мм

№	Температура	Высота расположения	Результа	т опыта,
Серии	сушки, °С	фильтрующей перегородки, мм	не воспл.	воспл.
1	40 40		10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	9	1
2	60	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	9	1
3	80	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	9	1
4	100	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	9	1
5	120	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	9	1

Табл. Б2. Определение начальных условий развития аварийной ситуации при сушке оксациллина с количеством 5,0 % об. растворителя, в период постоянной скорости сушки и высоте насыпного слоя 60 мм

No॒	Температура	Высота расположения	Результа	т опыта,
Серии	сушки, °С	фильтрующей перегородки, мм	не воспл.	воспл.
1	40	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	10	0
		100	9	1
2	60	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	10	0
		100	9	1
3	80	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	9	1
4	100	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	9	1
5	120	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	9	1

Табл.Б3. Определение начальных условий развития аварийной ситуации при сушке оксациллина с количеством 5,0% об. растворителя, в период постоянной скорости сушки и высоте насыпного слоя 90 мм

$N_{\underline{0}}$	Температура	Высота расположения	Результа	т опыта,
Серии	сушки, °С	фильтрующей перегородки, мм	не воспл.	воспл.
1	40	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	10	0
		100	10	0
		110	9	1
2	60	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	10	0
		100	10	0
		110	9	1
3	80	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	10	0
		100	9	1
4	100	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	10	0
		100	9	1
5	120	40	10	0
		50	10	0
		60	10	0
		70	10	0
		80	10	0
		90	10	0
		100	9	1

Табл.Б4. Определение начальных условий развития аварийной ситуации при сушке оксациллина с количеством 5,0% об. растворителя, в период постоянной скорости сушки и высоте насыпного слоя  $120\,\mathrm{mm}$ 

$N_{\underline{0}}$	Температура	Высота расположения	Результат опыта		
Серии сушки, °С		фильтрующей перегородки, мм	не воспл.	воспл.	
1	40	40	10	0	
		50	10	0	
		60	10	0	
		70	10	0	
		80	10	0	
		90	10	0	
		100	10	0	
		110	10	0	
		120	9	1	
2	60	40	10	0	
		50	10	0	
		60	10	0	
		70	10	0	
		80	10	0	
		90	10	0	
		100	10	0	
		110	10	0	
		120	9	1	
3	80	40	10	0	
		50	10	0	
		60	10	0	
		70	10	0	
		80	10	0	
		90	10	0	
		100	10	0	
		110	9	1	
4	100	40	10	0	
		50	10	0	
		60	10	0	
		70	10	0	
		80	10	0	
		90	10	0	
		100	10	0	
		110	9	1	
5	120	40	10	0	
		50	10	0	
		60	10	0	
		70	10	0	
		80	10	0	
		90	10	0	
		100	10	0	
		110	9	1	

#### ПРИЛОЖЕНИЕ В

# Алгоритм нахождения ВКПВ с использованием экспериментальных данных приложения Б для высоты насыпного слоя 120 мм

Масса сухого материала:  $m_0 = 70 \text{ кг}$ .

Объем, занимаемый сухим материалом:  $V_{\scriptscriptstyle M} = 0.154 \text{ m}^3$ .

Площадь сушилки  $S_c = 0.0254 \text{ м}^2$ .

Объем насыпного слоя мм:  $V_{HC} = 0.12 \cdot S_c$ 

Масса сухого материала в сушилке:  $m_c = \frac{m_0 \cdot V_{HC}}{V_{MC}}$ 

Рабочий объем сушилки с фильтром безопасности  $V_p = (0.12 + h_{HC}) \cdot S_c$ 

ВКПВ = 
$$BK\Pi B = \frac{m_c}{V_n} \cdot 1000$$

Величина  $\mu$  в сушильном объеме  $\mu = \frac{V_{_{\scriptscriptstyle HC}}}{V_{_p}}$ 

Табл. В. Верхний концентрационный предел воспламенения аэровзвеси оксациллина для различных высот насыпного слоя

Высота	Температура сушки,	Высота расположения фильтра	Результат опыта		
слоя, $h_{\text{нс}}$	°C	безопасности, h <sub>нс</sub> , мм	ВКПВ, $\Gamma/M^3$	μ	
30	40, 60	90	111741	0,26	
30	80, 100, 120	80	123714	0,27	
60	40, 60	100	168951	0,37	
60	80, 100, 120	90	182289	0,4	
90	40, 60	110	203745	0,45	
	80, 100, 120	100	216479	0,48	
120	40, 60	120	283901	0,63	
120	80, 100, 120	110	298586	0,66	
Расчетная величина по алгоритму $\mu_{\tilde{o}} = 1 - \left( \frac{V - V_{_{M}}}{V} \right)$ 324 0,0007					

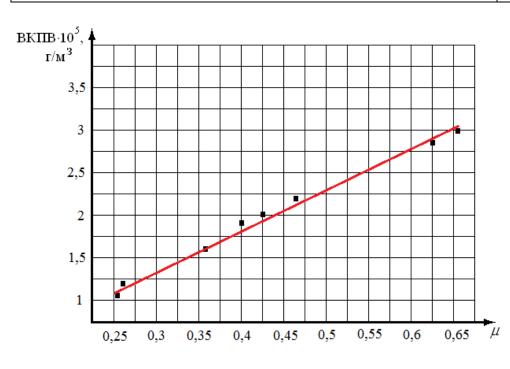


Рис. В.
Зависимость роста верхнего предела воспламенения аэровзвеси оксациллина от соотношения горючее-окислитель

# приложение г

Табл. Г. Технические ткани, используемые при производстве фильтрорукавов

Артикул	Состав	Ширина ткани, см	Пов. плотность г/м²	нагру	ывная зка, Н ут.	Удлинен разрын ос.		Толщина ткани, мм	Возд. пр-ть, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> /с	Темп-ра экспл-и, не более
86033	Полиэфир	160±2	325	2465	1120	45	30	$0,8\pm0,1$	0,08	150 °C
86013	Полиэфир	160±2	310	2510	1210	41	20	$0,8\pm0,1$	0,05	150 °C
86051	Полиэфир	155±3	320	2045	1581	50	29	0,8±0,1	0,65	150°C
2074	х/б	100/112	575±25	1800	880	26	9	1,4±0.2	0,25	90 °C
56035	полиамид	105±2	460	4310	3450	88	60	$0.8\pm0,1$	0,14	140°C
56035a	полиамид	105±2	410	4400	3100	81	56	$0,8\pm0,1$	0,15	140 °C
56050	полиэфир	105±2	345	4310	1990	25	22	0,8±0,1	0,15	150°C
86005a	поливинил- хлорид	105±3	350	1000	600	55	45	0,57±0,03	0,8	80 °C
86006c	хлорин	105±2	480	1610	1506	15	11	1,4	0,7	70 °C
86011	поливинил- хлорид	105±2	460	1280	490	60	40	0,8±0,1	0,4	80 °C
ДКФ	поливинил- спирт	120±2	615	3675	4735	41	13	1,06		130°C
TTO-4	арсслон	75-110	500	3500	2000	5	5	1,5	0,4	250 °C
Плазма- 110	полипропилен	105±2	380	4600	3250	53	25	0.9		130°C
Неткан	Нетканые полотна									
ОЗОН (исткан.)	полиэфир	150±5	470±20	750	810	60	86	2,6±0,2	0,2	150°C
ОЗОН-к (исткан.)	полиэфир на каркасе	150±5	570±20	1300	1400	32	38	3,1±0,2	0,14	150°C
Номекс (неткан.)	ароматические волокна	205/210 /220	550	450	700	35	35	2,5	0,15 водопр.	230 °C

# приложение д

Табл. Д. Основные формулы для расчета сушилки кипящего слоя

	Табл. Д. Основные формулы для расчета сушилки кипящего слоя						
Параметр	Расчетная формула						
материальный баланс							
Производительность сушилки по сырому материалу	$G_{\rm H} = G_{\rm K} \frac{100 - w_{\rm K}}{100 - w_{\rm H}}$ ,(Kr/c);						
Производительность сушилки по высушенному материалу	$G_{\rm K} = \frac{G}{\tau}$ , (kg/c);						
Количество испаряемой влаги	$W = G_{\rm H} - G_{\rm K}$ , (KG/c);						
	тепловой баланс						
Расход тепла	$Q = Q_{\text{HCH}} + Q_{\text{HAF}} + Q_{\text{HOT}} = 1,15 \ W \ r_0 + c_{\text{II}}(t_{\text{B2}} - t_{\text{M1}}) + G_{\text{K}}c_{\text{M}}(t_{\text{M2}} - t_{\text{M1}}) , (\text{KBT});$						
Расход сухого воздуха	$L = Q / c_{_{\rm B}}(t_{_{\rm B1}} - t_{_{\rm B2}})$ , (KG/c);						
Удельный расход сухого воздуха	$l = \frac{L}{W}$ ,(kg/kg);						
	гидродинамический расчет						
Критерий Архимеда	$Ar = \frac{gd^3}{v^2} \cdot \frac{\rho_{\rm M} - \rho_{\rm t}}{\rho_{\rm t}};$						
Критерий Рейнольдса (рабочий режим)	$Ar = \frac{gd^3}{v^2} \cdot \frac{\rho_{\rm M} - \rho_{\rm t}}{\rho_{\rm t}};$ $Re_p = \frac{Ar \cdot \varepsilon^{4.75}}{18 + 0.61\sqrt{Ar \cdot \varepsilon^{4.75}}};$						
Рабочая скорость воздуха	$V_{\rm p} = \frac{{\rm Re}_{\rm p}  \nu_{\rm t}}{d_{\rm t}}, ({\rm m/c});$						
Диаметр аппарата у газораспределительной решетки (перфорированного днища)	$D = \sqrt{S_{\rm p} / 0,785}$ , (м), где $S_{\rm p} = \frac{L(1+x_2)}{\rho_{\rm t} V_{\rm p}}$ , (м²);						
Критерий Прандтля	$\Pr = \frac{c\mu_{\rm t}}{\lambda_{\rm t}}\;;$						
Критерий Нуссельта	$Nu = 1,6 \times 10^{-2} \left(\frac{\text{Re}_{\text{p}}}{\varepsilon}\right)^{1,3} Pr^{0,33}$ при $\text{Re}_{\text{p}} < 200$						
Коэффициент теплообмена	$\alpha = \frac{Nu\lambda_{t}}{d};$						
Число единиц переноса	$m_0 = \ln \frac{t_{\rm B1} - t_{\rm M2}}{t_{\rm B2} - t_{\rm M2}};$						
	расчет высоты кипящего слоя						
Объем кипящего слоя	$V_{\rm cn} = \frac{Lc_{_{ m B}}m_0}{\left[\alpha S_{_{ m yd}}(1-\varepsilon)\right]}, ({ m M}^3),$ где $S_{_{ m yd}} = \frac{6}{d}, ({ m M}^{-1});$						
Высота слоя	$H_{\rm cn} = \frac{V_{\rm cn}}{S_{\rm p}}, (M);$						
Высота, необходимая для гидродинамически устойчивой работы слоя	$H_{\rm cn} = 80d_0$ , (м), где $d_0$ – диаметр отверстий перфорированного днища сушилки СП (мм);						
Общая высота аппарата	$H = 5H_{\text{cm}}$ , (M).						
2 2 - Ani 222 Cia miliupuiu	- сл · (····/·						

#### приложение е



АКТ

Научно-технической комиссии о реализации научных положений и выводов кандидатской диссертации

Комиссия в составе: начальника отдела развития специалиста ОР О.Н. Дмитриевой считает, что 3.Б. Подсеваловой, диссертационная работа Задорожной Т.А. на тему: «Разработка высокоэффективного и безопасного процесса сушки оксациллина» по её содержанию соответствует вопросам производственного характера, свойственным ОАО «Органика». Автор научно обосновал новый и безопасный метод технологии и применения спецоборудования при интенсификации процесса сушки лекарственной субстанции и грануляции таблетных масс, позволяющий повысить эксплуатационную надежность и эффективность работы, обеспечивая необходимые санитарногигиенические условия труда и качества выпускаемой продукции, отвечающий требованиям использования в условиях пожаровзрывоопасных производств. Процесс сушки, разработанный Задорожной Т.А., внедрен в производстве оксациллина и отражен в промышленном регламенте, что положительно сказалось экономических характеристиках производства (экономический эффект выпуске готовой продукции составил 570 тыс. рублей в год).

Решение, о внедрении научных положений и выводов диссертации Задорожной Т.А. на ОАО «Органика», зафиксировано в утвержденном генеральным директором общества Акте внедрения в производство оксациллина от 25.12.2012 г., на основании которого внесены изменения в промышленный регламент.

Материалы диссертации использованы при реконструкции производства, согласно плану развития предприятия.

Настоящий акт не является основанием для осуществления финансовых платежей.

3 In S

Председатель комиссии:

3.Б. Подсевалова

Члены комиссии:

О.Н. Дмитриева