

НОВИЦКИЙ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА
В ГАЗЛИФТНОМ РЕАКТОРЕ ПРЯМОГО
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЖИДКОФАЗНОГО
ХЛОРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иркутск - 2013

Работа выполнена в Иркутском научно-исследовательском и конструкторском институте химического и нефтяного машиностроения
(ОАО «ИркутскНИИХиммаш», г. Иркутск)

Научный руководитель:

Самсонов Валерий Викторович

кандидат технических наук, член-корр. РИА

Официальные оппоненты:

Косинцев Виктор Иванович,

доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры ОХТ ФГБОУ ВПО

«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

Асламов Александр Анатольевич,

кандидат технических наук, доцент,
профессор кафедры МАХП ФГБОУ ВПО
«Ангарская государственная техническая
академия»

Ведущая организация – ОАО «Саянскхимпласт», г. Саянск, Иркутской обл.

Защита состоится: «17» сентября 2013 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, аудитория 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Автореферат разослан «___» _____ 2013 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат технических наук, доцент

Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Винилхлорид (ВХ) является крупнотоннажным продуктом хлорорганического синтеза. Примерно 85% ВХ идет на получение поливинилхлорида (ПВХ). Изделия из ПВХ находят широкое применение в различных областях производства: изготовление трубопроводов, деталей для строительства, транспорта, электротехники и радиоэлектроники, тары и упаковки, настилов для полов, одежды и обуви, эластомеров, волокнообразующих полимеров и прочее.

В настоящее время себестоимость ВХ в себестоимости полимера составляют 60% – 65%. Поэтому цены на ПВХ в значительной мере зависят от экономичности технологии производства ВХ.

Начальной стадией производства ВХ является получение 1,2-дихлорэтана (ДХЭ). В промышленности для синтеза ДХЭ широко используется процесс жидкофазного хлорирования этилена. Различают низкотемпературное и высокотемпературное жидкофазное хлорирование. Более перспективным является высокотемпературный процесс синтеза ДХЭ в газлифтных реакторах, имеющий ряд преимуществ перед низкотемпературным. В процессе синтеза продукт из реактора выводится в виде пара, образующегося в результате нагрева реакционной среды за счет тепла реакции, а катализатор – трехвалентный хлорид железа, остается в жидкофазной реакционной среде, что исключает дорогостоящую стадию отмывки ДХЭ от растворенного в нем катализатора. При этом имеется возможность использования тепла от экзотермической реакции взаимодействия хлора и этилена на ректификацию ДХЭ. Однако основным недостатком существующих конструкций реакторов высокотемпературного хлорирования этилена является недостаточно высокая селективность синтеза по основному продукту ДХЭ (98,0% – 99,0%).

Потери реагентов, обусловленные низкой селективностью, приводят к увеличению себестоимости продукции. Образующиеся высокотоксичные побочные вещества в настоящее время не находят рационального применения. Вследствие этого побочные продукты подлежат захоронению или сжиганию, что требует дополнительных затрат и загрязняет окружающую среду.

Поэтому весьма актуальной является разработка конструкции реактора для синтеза ДХЭ, отличающегося от существующих реакторов более высокими технико-экономическими показателями и, прежде всего, обеспечивающего высокую селективность процесса по целевому продукту, а в связи с этим, снижение образования высокотоксичных побочных продуктов.

Работа выполнена в рамках хоздоговоров ОАО «ИркутскНИИхиммаш» и ОАО «Саянскхимпласт» № 5126 от 14.02.2000 г. и № 6094 от 10.12.2003 г.

Цель работы: разработать конструкцию газлифтного реактора для синтеза 1,2-дихлорэтана с эжекционным диспергированием реагентов, обеспечивающую высокую селективность процесса по основному продукту.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- проанализировать закономерности процесса синтеза дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена и определить основные условия, обеспечивающие высокую селективность;

- разработать конструкцию опытно-промышленного газлифтного реактора синтеза дихлорэтана с эжекционным диспергированием реагентов и исследовать основные технические решения в промышленных условиях;
- определить оптимальные конструктивные параметры эжекционных диспергаторов;
- определить оптимальные конструктивные параметры абсорбционной и реакционной зон при эжекционном диспергировании реагентов для обеспечения полной конверсии хлора;
- разработать методику расчета газлифтного реактора синтеза дихлорэтана высокотемпературным жидкофазным хлорированием этилена, позволяющую определять глубину кипящего слоя в реакторе, расход циркулирующей жидкофазной среды и время контакта реагентов.
- разработать методику определения селективности по целевому продукту в промышленном реакторе синтеза дихлорэтана высокотемпературным жидкофазным хлорированием этилена.

Объект исследования: газлифтный реактор синтеза дихлорэтана прямым высокотемпературным жидкофазным хлорированием этилена.

Предмет исследования: конструктивные и технологические параметры узлов реактора и их влияние на качество проведения массообменных процессов при синтезе ДХЭ высокотемпературным жидкофазным хлорированием этилена - селективность по целевому продукту.

Методологическая основа исследования.

Методы исследований включают натурный эксперимент, комплексный и сравнительный анализ, математическое моделирование. Использованы следующие программные продукты: *Microsoft Excel* со встроенным модулем *Visual Basic*, *Ansys CFX*.

Научная новизна.

1. Установлено, что для дозвуковых эжекционных диспергаторов газообразных реагентов в жидкофазную реакционную среду при синтезе дихлорэтана оптимальное расстояние от пересечения образующих струи газа и конусного входного коллектора до начала цилиндрической камеры смешения равно 0,095 диаметра камеры смешения. С увеличением этого расстояния селективность процесса падает, что объясняется частичным поступлением эжектирующего газа по стенкам конусного входного коллектора в основной поток реакционной среды. При расстоянии, близком к нулю эжектор обладает неустойчивой характеристикой по селективности процесса в зависимости от расхода газа.

2. Установлено, что степень конверсии хлора от времени протекания реакции при эжекционном диспергировании реагентов имеет обратную экспоненциальную зависимость, объясняемую уменьшением газосодержания и поверхности контакта фаз. Также установлено, что совмещение процессов абсорбции хлора и хемосорбции этилена увеличивает скорость реакции за счет снижения диффузионного торможения при сдвиге фронта реакции к поверхности раздела фаз, а также благодаря более высокому коэффициенту массопередачи в газовой фазе, чем в жидкости.

3. Предложенная методика расчета гидродинамики и тепломассообмена в газлифтном реакторе для синтеза дихлорэтана высокотемпературным хлорированием этилена определяет глубину кипящего слоя в реакторе, расход циркулирующей жидкофазной среды, время контакта реагентов до вскипания реакционной среды и другие технологические параметры по высоте реактора.

Практическая ценность.

Для ОАО “Саянскхимпласт” разработана конструкция промышленного газлифтного реактора синтеза дихлорэтана с эжекционным диспергированием реагентов, обеспечивающая высокую селективность процесса по целевому продукту.

Разработана методика расчета газлифтного реактора синтеза дихлорэтана с эжекционным диспергированием реагентов, позволяющая на стадии проектирования оптимизировать основные конструктивные и режимные параметры реактора.

Для газлифтного реактора синтеза дихлорэтана жидкофазным высокотемпературным хлорированием этилена разработана методика определения селективности по целевому продукту. Методика используется на ОАО “Саянскхимпласт” для контроля качества синтеза дихлорэтана.

Замена реактора с барботажным диспергированием реагентов на реактор новой конструкции с эжекционным диспергированием реагентов позволяет получить экономический эффект не менее 16 млн. руб. в год за счет снижения материальных и энергетических затрат в связи с повышением селективности процесса.

На защиту выносятся:

- конструктивные решения эжекционных диспергаторов и их узлов, интенсифицирующие массообменные процессы при хлорировании этилена;
- зависимость степени конверсии хлора при взаимодействии его с этиленом от времени протекания реакции, проявляющаяся в условиях интенсивного массообмена;
- методика расчета газлифтного реактора синтеза дихлорэтана;
- новая конструкция промышленного газлифтного реактора синтеза дихлорэтана.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на международных и межрегиональных научно-технических и практических конференциях. В том числе на научно-технической конференции “Современные технологии и научно-технический прогресс” (Ангарск, 2002); международной научно-практической конференции “Прогрессивные технологии развития” (Тамбов, 2005); IX и X международных научно-практических конференциях “Химия XXI век: новые технологии, новые продукты” (Кемерово, 2006, 2007). Рассмотрены на заседании научно-технического совета ОАО «ИркутскНИИхиммаш».

Публикации. По результатам диссертационной работы имеется десять публикаций, в том числе три статьи в изданиях перечня ВАК и два патента РФ на конструкцию реактора.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, библиографического списка и приложений.

Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 27 рисунков, 16 таблиц и 4 приложения, список литературы из 107 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выполненной работы, обозначены цель и задачи исследования, дана краткая характеристика работы.

В главе 1 проведен анализ закономерностей процесса синтеза ДХЭ жидкофазным хлорированием этилена и определены основные условия, обеспечивающие высокую селективность процесса.

Теоретическую основу исследования составили научные труды отечественных и зарубежных авторов: Сергеев Г.Б, Де ла Мар П, Стьюарт Т.Д., Рожков В.И., Аветьян М.Г., Мубараков Р.Г., Трегер Ю.А., Самсонов В.В., Шишкин, З.А., Ульянов Б.А., Бальчугов А.В., Соколов В.Н. и другие.

На основе анализа физико-химических закономерностей жидкофазного хлорирования этилена установлены основные факторы, снижающие селективность процесса. Наиболее важными из них являются высокая температура реакции, значительное время контакта хлора с ДХЭ и вскипание ДХЭ в присутствии хлора. Из этого следует, что при проектировании реактора необходимо обеспечить наименьший объем раствора хлора в реакторе, создать условия для увеличения скорости хемосорбции этилена и обеспечить протекание реакции до полной конверсии хлора при температуре реакционной среды ниже температуры ее кипения.

На основе проведенного анализа конструктивных особенностей существующих реакторов синтеза ДХЭ высокотемпературным жидкофазным хлорированием этилена, проведена классификация конструкций по организации циркуляции реакционной среды (рисунок 1).

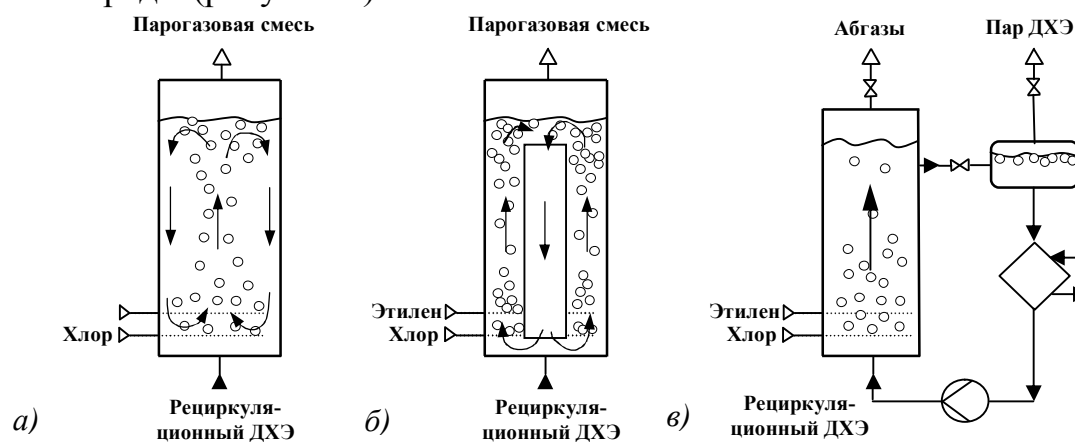


Рисунок 1 - Принципиальные схемы реакторов:

а – барботажный; б – газлифтный; в – реактор с принудительной циркуляцией

Показано, что наиболее перспективными являются газлифтные реакторы, характеризующиеся простотой конструкции, эффективностью отвода тепла экзотермической реакции и низкими капитальными и эксплуатационными расходами.

Обзор основных гидродинамических и массообменных характеристик газожидкостных аппаратов, методов расчета газосодержания и гидравлических сопротивлений газожидкостных потоков показал, что в настоящее время отсутствуют рекомендации и методы гидродинамического расчета газлифтных реакторов с изменением газосодержания за счет тепловых и массообменных процессов.

Рассмотрены типы диспергирующих устройств газа в жидкость, их гидродинамические и массообменные характеристики, а также методики конструктивных

расчетов. Отмечено, что струйные аппараты - эжекторы обладают наибольшей диспергирующей способностью, однако имеющиеся методики их расчетов, в которых они рассчитываются как струйные насосы, не могут применяться, так как недостаточно изучены влияния конструктивных параметров эжекторов на эффективное проведение массообменных процессов.

На основе проведенного исследования существующих закономерностей протекания процессов при высокотемпературном жидкофазном хлорировании этилена сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Глава 2 посвящена разработке методов определения селективности по ДХЭ в реакторах высокотемпературного жидкофазного хлорирования этилена, принятой в качестве основного критерия при конструировании реактора. Выведены общие уравнения расчета селективности из материальных балансов по ДХЭ и хлористому водороду. Показано, что абсолютная погрешность определения селективности из материального баланса по ДХЭ $\pm 1,41\%$. Таковую погрешность при исследовании процесса с селективностью выше 99% нельзя признать удовлетворительной.

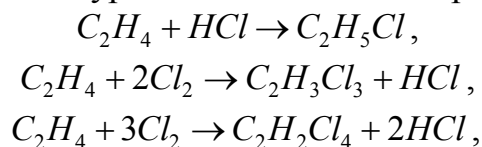
Для достижения необходимой точности потребовалось при расчете селективности учитывать количества синтезируемых побочных продуктов, один из которых является хлористый водород. Показано, что его количество напрямую связано с синтезом хлорорганических побочных продуктов.

Уравнение реакции образования ДХЭ прямым хлорированием этилена, имеет вид:

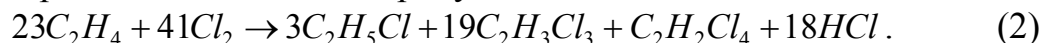


Согласно данным, полученным при обследовании производства винилхлорида, основными продуктами побочных реакций хлорирования этилена являются трихлорэтан, тетрахлорэтан, и хлорэтан. Их среднестатистическое распределение имеет следующие молярные отношения: трихлорэтан к тетрахлорэтану 19:1; хлорэтан к тетрахлорэтану 3:1.

Исходя из молярных отношений образующихся побочных продуктов и стехиометрических соотношений в уравнениях побочных реакций



общее уравнение образования побочных продуктов имеет вид:



Таким образом, хлористый водород является побочным продуктом, количество которого напрямую связано с синтезом побочных хлорорганических продуктов.

Тогда молярный расход синтезированного ДХЭ согласно (1) и (2) определяется по расходу синтезированного хлористого водорода

$$F_{ДХЭ} = F_{ХЛО} - \frac{V_{ХЛ}}{V_{HCl}} F_{HCl},$$

а селективность прямого хлорирования этилена по ДХЭ в пересчете на хлор:

$$\Phi_{ДХЭ}^{ХЛ} = \frac{F_{ДХЭ}}{F_{ХЛО}} = 1 - \frac{V_{ХЛ}}{V_{HCl}} \frac{F_{HCl}}{F_{ХЛО}} = 1 - \Phi_{HCl}^{ХЛ},$$

где $v_{ХЛ}$ и v_{HCl} – стехиометрические коэффициенты в общем уравнении побочных реакций (2) перед хлором и хлористым водородом; F_{HCl} – мольный расход синтезированного хлористого водорода; $\Phi_{HCl}^{ХЛ}$ – селективность по хлористому водороду в пересчете на хлор, доля.

Общее уравнение расчета селективности по ДХЭ в пересчете на хлор из материального баланса реактора по хлористому водороду имеет вид

$$\Phi_{ДХЭ}^{ХЛ} = 1 - \frac{v_{ХЛ} \cdot V_m}{v_{HCl} \cdot M_{HCl} \cdot Q_{ХЛ}} \cdot \left[Q^{ВХ} \rho_{ДХЭ} (\omega_{HCl}^{KOH} - \omega_{HCl}^{ВХ}) + \frac{Q_{ХЛ} \cdot M_{ДХЭ}}{V_m} \cdot \omega_{HCl}^{KOH} + Q^{АБГ} C_{HCl}^{АБГ} \right],$$

где V_m – молярный объем газа, м³/кмоль; $M_{ДХЭ}$ – молярная масса ДХЭ, кг/кмоль; $Q_{ХЛ}$ – объемный расход хлора при нормальных условиях, м³/ч; $Q^{ВХ}$ – объемный расход рециркуляционного технического ДХЭ, м³/ч; $\rho_{ДХЭ}$ – плотность ДХЭ, кг/м³;

ω_{HCl}^{KOH} – массовая доля хлористого водорода в конденсате; $\omega_{HCl}^{ВХ}$ – массовая доля хлористого водорода в рециркуляционном техническом ДХЭ; $C_{HCl}^{АБГ}$ – объемная массовая концентрация хлористого водорода в абгазах, кг/м³.

Абсолютная погрешность определения селективности по ДХЭ из материального баланса реактора по хлористому водороду составила $\pm 0,005\%$.

Разработанная методика определения селективности позволила количественно оценивать эффективность процесса при отработке конструктивных решений реактора.

Глава 3 содержит описание конструкции разработанного опытно-промышленного газлифтного реактора с эжекционным диспергированием реагентов, методику и результаты выполнения экспериментов, а также обработку и анализ полученных экспериментальных данных.

Реактор (рисунок 2) представлял собой аппарат высотой 16 м.

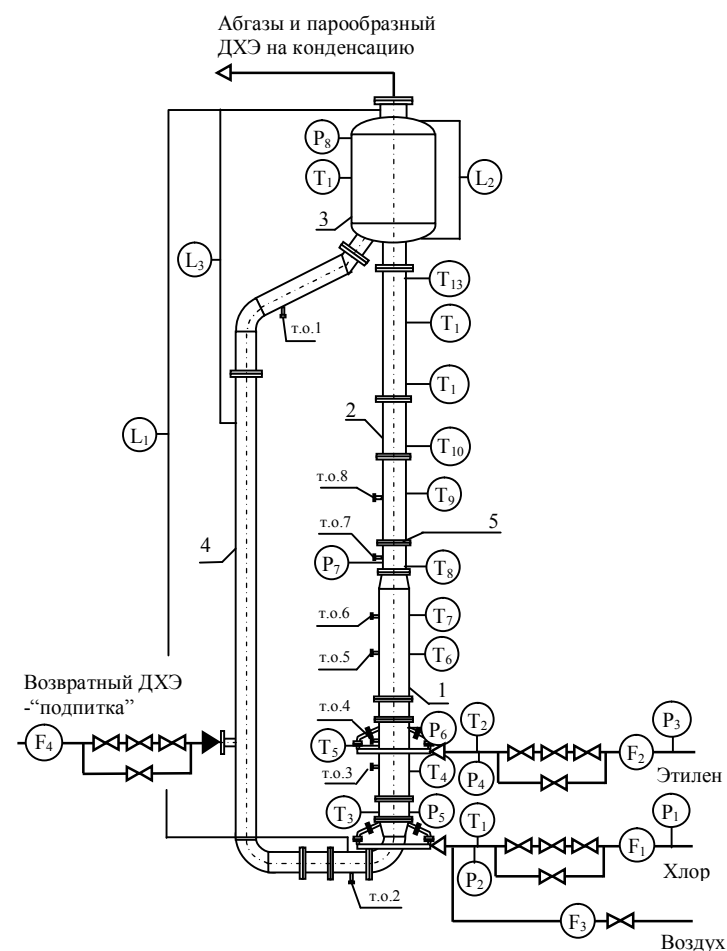


Рисунок 2 - Опытно - промышленный реактор:

- 1 – реакционный блок; 2 – газлифтная труба;
- 3 – сепаратор; 4 – циркуляционная труба;
- 5 – перфорированная тарелка с клапаном;
- т.о. – точки отбора проб;
- T – термометры; P – манометры;
- F – расходомеры; L – уровнемеры

Основными элементами реактора являлись: реакционный блок 1, газлифтная труба 2, сепаратор 3, циркуляционная труба 4 и перфорированная тарелка с клапаном 5. Принцип работы реактора следующий.

Хлор диспергировали эжекторами в ДХЭ, поступающий из циркуляционной трубы. Диспергированный хлор растворялся в циркулирующем ДХЭ.

На некотором расстоянии от эжекторов хлора установлены эжекторы этилена аналогичной конструкции. Этилен с некоторым объемным избытком к хлору диспергировали в раствор хлора в ДХЭ.

После полного взаимодействия хлора и этилена подогретая на 5°C – 10°C за счет тепла экзотермической реакции газожидкостная смесь, состоящая из ДХЭ, избыточного этилена, азота и кислорода воздуха, двигаясь вверх, поступала в газлифтную трубу. При движении вверх по газлифтной трубе гидростатическое давление столба жидкости уменьшалось и, при достижении давления, равного давлению насыщенных паров ДХЭ, происходило его вскипание. Устройство, формирующее нижнюю границу зоны кипения, состояло из перфорированной тарелки с клапаном, создающей основное гидравлическое сопротивление циркуляционного контура. Паро-газожидкостная смесь из газлифтной трубы поступала в сепаратор 3, где происходило ее разделение на жидкость и парогазовую смесь. После сепаратора парогазовая смесь по трубе поступала на стадию конденсации, а жидкость по циркуляционной трубе возвращалась в реакционный блок.

Последовательно соединенные реакционный блок, газлифтная труба и сепаратор на восходящей линии, и циркуляционная труба на нисходящей линии составляли замкнутый контур циркуляции жидкофазной рабочей среды. Благодаря разности плотностей восходящего и нисходящего потоков обеспечивалась циркуляция жидкого ДХЭ в контуре.

Одним из важнейших требований эффективной работы реактора являлось обеспечение необходимого расхода циркулирующей рабочей среды. От его значения зависели концентрация реагентов, температура среды в зоне реакции и нижняя граница зоны кипения. Расход циркулирующего ДХЭ регулировали клапаном перфорированной тарелки 5.

Экспериментальные исследования реактора этой конструкции позволили: определить распределение температуры и концентрации хлора по высоте реактора; установить, что совмещение процессов абсорбции хлора и хемосорбции этилена увеличивает скорость реакции и ее селективность; найти зависимость степени конверсии хлора в реакционной зоне от времени протекания реакции; исследовать влияние производительности эжектора и удельного расхода реагентов к поперечному сечению реактора на качество процесса; определить оптимальные конструктивные параметры эжекторов.

На основе экспериментальных данных проведено сравнение сверхзвуковых и дозвуковых сопел по селективности процесса. Сверхзвуковые сопла показали хорошие результаты по селективности (до 99,93%), однако они трудоемки в изготовлении. Результаты с дозвуковыми соплами незначительно ниже, селективность – 99,84%, а со смесительными камерами результаты по селективности сравнимы со сверхзвуковыми соплами. Последующие испытания реактора проведены с дозвуковыми соплами со смесительными камерами – эжекторами ввиду их достаточно высокой эффективности и простоты изготовления.

Исследовано влияние производительности эжекторов и удельного расхода реагентов к поперечному сечению реактора на качество процесса (рисунок 3).

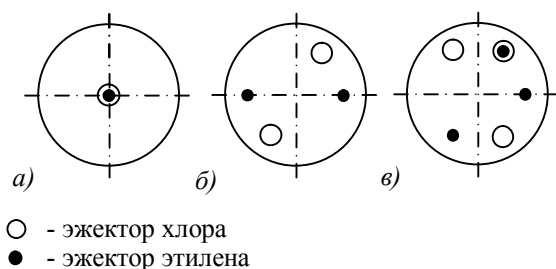


Рисунок 3 - Относительное расположение эжекторов хлора и этилена по сечению реактора

При работе реактора на трех эжекторах хлора и этилена селективность в среднем на 0,16% выше, чем при работе на двух, и на 0,24% выше, чем при работе на одном эжекторе хлора и этилена с расчетной производительностью большей в 1,6 раза (таблица 1). С увеличением удельного расхода реагентов к поперечному сечению реактора селективность процесса по целевому продукту увеличивается.

Таблица 1 – Влияние расчетной производительности эжектора и удельного расхода реагентов к поперечному сечению реактора на селективность процесса

Параметр, единица измерения		Значение параметра		
Число работавших сопел, шт		1	2	3
Расчетная производительность сопел, м ³ /ч		300	180	180
Диаметр выходного отверстия сопла хлора / этилена, мм		18,4 / 8,6	14,2 / 6,6	14,2 / 6,6
Диаметр камер смешения для сопел хлора / этилена, мм		36 / 26	21 / 14	21 / 14
Длина камеры смешения для сопел хлора / этилена, мм		180 / 110	150 / 100	150 / 100
Средняя нагрузка на сопло хлора / этилена, м ³ /ч		185 / 230	112 / 162	117 / 158
Отношение среднего рабочего и расчетного расходов хлора / этилена, доля		0,61 / 0,77	0,62 / 0,9	0,65 / 0,88
Площадь поперечного сечения реактора, приходящаяся на одно сопло, м ²		0,099	0,05	0,033
Удельный расход реагентов к поперечному сечению реактора, м ³ /(м ² ч)	хлор	1869	2240	3545
	этилен	2323	3240	4788
Средняя селективность по ДХЭ, %		99,64	99,72	99,87

Диспергирование исходных газообразных реагентов эжекторами с расчетной производительностью 180 м³/ч по газу позволило наиболее качественно вести процесс синтеза ДХЭ.

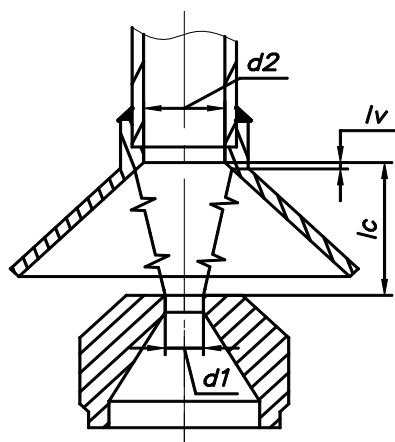


Рисунок 4 - Основные конструктивные параметры эжектора

Основные конструктивные параметры смесительных эжекторов – диаметр сопла d_1 , диаметр камеры смешения d_2 и связанное с ними расстояние от выходного сечения сопла до входного сечения камеры смешения l_c (рисунок 4). В литературных источниках указано, что оптимальное значение l_c определяется из условия равенства диаметра свободной струи на расстоянии l_c от выходного сечения сопла и диаметра входного сечения камеры смешения d_2 . Однако эти рекомендации даны для достижения максимального коэффициента эжекции, а не эффективного диспергирования газообразных сред в жидкости.

Для определения оптимального расстояния от пересечения образующих струи газа и конусного входного коллектора до начала цилиндрической камеры смешения l_V проведены исследования протекания процесса при различном значении l_V .

Основные результаты экспериментов представлены в таблице 2. Значения l_V получены с допущением, что угол раствора струи равен 24° .

Из таблицы видно, что оптимальным значением $l_V \approx 0,095 \cdot d_2$, при котором селективность процесса имеет наибольшее значение.

При увеличении l_V селективность падала, что объясняется частичным поступлением эжектирующего газа по стенкам входного коллектора в основной поток ДХЭ с неэффективным барботажем крупных пузырей.

Таблица 2 – Влияние конструктивных параметров эжектора на селективность

Параметр, единица измерения	Значение параметра				
№ опыта	1	2	3	4	
Диаметр выходного отверстия сопла d_1 , мм	6,6	7,2	7,5	7,5	
Диаметр камеры смешения d_2 , мм	14				
Длина камеры смешения, мм	100				
Расстояние от сопла до камеры смешения l_C , мм	25	25	25	16	
Расстояние от пересечения образующих струи и коллектора до начала камеры смешения l_V , мм	1,33	1,58	1,7	0,13	
Отношение l_V/d_2	0,095	0,113	0,121	0,009	
Расход этилена через сопло, м ³ /ч	137÷189	124÷174	119÷169	85÷100	110÷174
Средняя селективность по ДХЭ, %	99,95	99,88	99,85	99,97	99,75

При $l_V \approx 0,009 \cdot d_2$ эжектор обладает неустойчивой характеристикой по селективности процесса в зависимости от расхода газа. При расходе газа через эжектор от 85 до 100 м³/ч селективность процесса по ДХЭ составляла 99,97%. С увеличением расхода газа селективность падала до 99,75%.

Проведено сравнение работы реактора с разными конфигурациями узла абсорбции хлора (см. рисунок 5) для определения влияния объема зоны абсорбции на селективность.

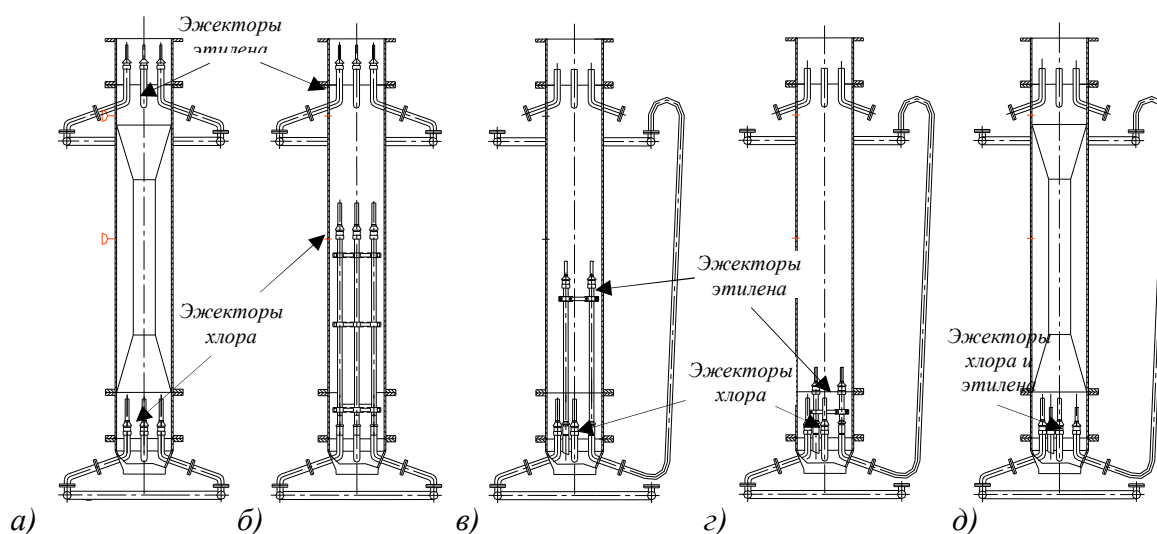


Рисунок 5 - Конфигурации узла абсорбции хлора

В конфигурациях (а) и (б) объем зоны абсорбции хлора сопоставим между собой (см. таблицу 3), однако конструктивное исполнение различно: в первом варианте установлена смесительная камера, которая улучшает условия смешения при увеличении скорости течения потока. Тем не менее, селективность процесса одинакова. Объясняется это хорошей растворимостью хлора в ДХЭ. Таким образом, в процессе абсорбции хлора дихлорэтаном нет необходимости в дополнительных смесительных камерах.

Дальнейшее сравнение конфигураций узла абсорбции хлора проведено по совокупности факторов, так как при изменении объемов зоны абсорбции были изменены основные конструктивные характеристики эжекторов (см. таблицу 3). Однако, учитывая существенное влияние последних на селективность и ее высокие значения, полученные при проведении процесса с частичным растворением хлора, можно заключить, что уменьшение в реакторе зоны абсорбции, вплоть до подачи хлора и этилена на одном уровне, способствует снижению выхода побочных хлорорганических продуктов реакции.

Таблица 3 – Сравнение конфигураций узла абсорбции хлора

Конфигурация зоны (рисунок 5)	а	б	в	г	д
Объем зоны абсорбции, м ³	0,105	0,109	0,090	0,020	0*
Расстояние от пересечения образующих струи газа и коллектора до начала камеры смешения эжектора этилена l_V , мм	1,33	1,33	1,58	1,7	0,13
Средняя селективность, %	99,95	99,95	99,88	99,85	99,97

* **Примечание:** объем зоны абсорбции в данном случае равен объему струй хлора до пересечения со струями этилена.

По таким параметрам, как расход хлора, его концентрация в жидкой фазе и температура по высоте реактора получена эмпирическая зависимость степени конверсии хлора от времени протекания реакции для двух случаев: с полным и частичным растворением хлора (рисунок 6). В последнем случае эжекторы хлора

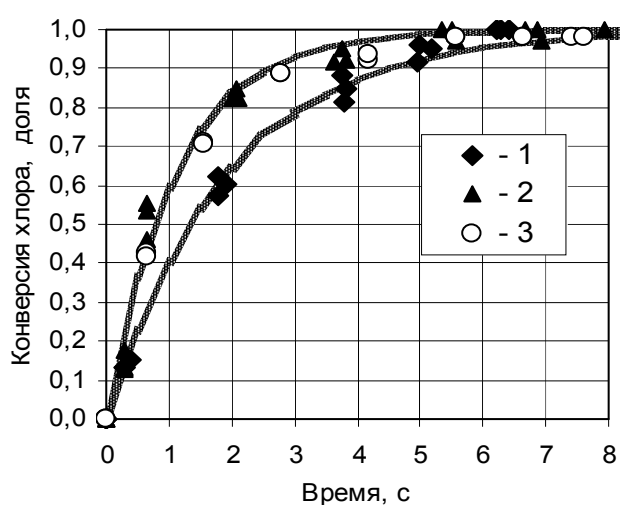


Рисунок 6 - Зависимость степени конверсии хлора от времени протекания реакции:

1– при полном растворении хлора ($w = 1,9$ м/с); 2, 3 – при частичном ($w = 1,9; 1,25$ м/с)

и этилена были установлены на одном уровне, т.е. зона абсорбции хлора была минимальна - от ввода хлора до пересечения струй хлора и этилена. Таким образом, часть хлора перед началом реакции оставалась в газовой фазе, смешиваясь с этиленом. Из графика следует, что совмещение процессов абсорбции хлора и хемосорбции этилена увеличивает скорость реакции за счет снижения диффузионного торможения скорости реакции при сдвиге фронта реакции к поверхности раздела фаз, а так же благодаря более высокому коэффициенту массопередачи в газовой фазе.

На скорость реакции, протекающей в диффузионном режиме, оказывает влияние не только скорость диффузии компонентов, но и поверхность контакта фаз, которая возрастает с увеличением скорости потока. В случае с частичным растворением хлора скорость реакции не зависит от скорости потока (сравнение экспериментов 2 и 3 на рисунок 6). Однако, последнее еще не является достаточным основанием для утверждения о переходе реакции в кинетический режим. Экспоненциальный характер зависимости объясняется уменьшением газосодержания и поверхности контакта фаз по протяженности реакционной зоны.

Полученные результаты для обоих случаев аппроксимируются следующим уравнением

$$X_{\text{хл}} = 1 - e^{-K \cdot \tau}, \quad (3)$$

где $X_{\text{хл}}$ - конверсия хлора, доля; τ - время, с.

Коэффициент K в уравнении (3) для условий с полным растворением хлора равен 0,51, с частичным растворением хлора – 0,89. Среднее квадратичное отклонение экспериментальных данных не превысило 5%. Полученные данные справедливы при температуре протекания реакции от 77°C до 90°C, средней скорости газожидкостного потока в зоне реакции в пределах от 1,2 до 2 м/с и отношении объемных расходов хлора и циркулирующего ДХЭ 1,6 ÷ 2,0 : 1.

Из полученной зависимости определено, что для конверсии хлора более 99,99% при совмещении процессов абсорбции хлора и хемосорбции этилена необходимо не менее 11 с, а с предварительной полной абсорбцией хлора перед хемосорбцией этилена требуется более 18 с.

Осуществление процесса с совмещением абсорбции хлора и хемосорбции этилена позволило получить самые высокие значения селективности по ДХЭ – около 99,97%. Высокое значение селективности объясняется снижением выхода побочных продуктов реакции взаимодействия хлора с жидкофазной реакционной средой за счет уменьшения объема раствора хлора в реакторе.

По результатам промышленных испытаний опытно-промышленного реактора сделаны выводы:

- использование эжекторов с дозвуковыми соплами в качестве диспергаторов исходных газообразных реагентов позволило осуществить синтез дихлорэтана с селективностью 99,8% ÷ 99,97%;
- с увеличением удельного расхода реагентов к поперечному сечению реактора селективность процесса по целевому продукту возрастает.
- оптимальное расстояние в эжекторе от пересечения образующих струи и коллектора до начала камеры смешения равно 0,095 диаметра камеры смешения.
- уменьшение в реакторе зоны абсорбции, вплоть до подачи хлора и этилена на одном уровне, способствует снижению выхода побочных хлорорганических продуктов реакции.
- получена эмпирическая зависимость степени конверсии хлора от времени протекания реакции синтеза ДХЭ в реакторе с эжекционным диспергированием газообразных реагентов. Зависимость позволила определить необходимое время реакции.

В главе 4 описана методика расчета газлифтного реактора синтеза ДХЭ высокотемпературным жидкофазным хлорированием этилена. Приведены результаты проверки адекватности предложенного метода расчета путем сравнения рассчитанных температур по высоте реактора и расходов циркулирующего ДХЭ с данными, полученными при испытании опытно-промышленного реактора.

Основным выходным параметром при расчете газлифтного реактора является расход циркулирующей жидкофазной среды в контуре реактора, от которого зависит время контакта реагентов. При большом расходе рабочей среды время контакта реагентов может быть недостаточным, что приведет к неполному реагированию реагентов и снижению селективности процесса за счет протекания побочных реакций в зоне кипения. Малый расход рабочей среды также нежелателен, так как это влечет за собой увеличение температуры и, в связи с этим, к вскипанию в реакторе среды в зоне протекания реакции.

Течение среды по замкнутому контуру реактора осуществляется за счет ее разности плотностей в газлифтной и циркуляционной областях и уравнивается гидравлическим сопротивлением контура. Сложность задачи определения расхода циркулирующей среды заключается в определении среднего газосодержания в газлифтной области из-за изменения газосодержания по ее высоте за счет протекания массообменных и теплообменных процессов.

Сущность предлагаемого метода расчета реактора состоит в представлении непрерывных стационарных полей определяющих параметров реактора в виде совокупности их дискретных значений в пространственных элементарных областях реактора (рисунок 7), моделируемых системой эмпирических и аналитических уравнений.

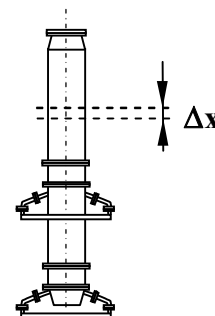
В данном случае под элементарной областью понимается область заданных размеров, охватывающая как конструктивные элементы реактора, влияющие на поля определяющих параметров, так и некоторые объемы заполняющих реактор сред. Полная совокупность элементарных областей составляет весь рабочий объем реактора.

В математической модели элементарной области реактора приняты следующие допущения:

- поля определяющих параметров в реакторе одномерны, т.е. температура, давление, скорость течения фаз меняются только по высоте реактора и остаются постоянными по его продольному сечению;
- физические характеристики газожидкостного потока внутри элементарной области постоянны;
- потери тепла в окружающую среду учитываются в процентном отношении от общего количества выделившегося тепла в общем тепловом балансе;
- тепло- и массообмен между элементарными областями отсутствует, т.е. не учитывается продольное перемешивание.

Расчет элементарной области реактора включает следующие действия:

- расчет текущих значений расходов хлора в газовой и жидкой фазах, хлора, вступившего в реакцию и расхода этилена в газовой фазе;



**Рисунок 7 -
Элементарная
область реактора**

- расчет тепловой мощности абсорбции хлора и хемосорбции этилена, а также тепловой мощности, затраченной на нагрев газообразных компонентов;
- расчет средней температуры в элементарной области в зависимости от температуры на входе, суммарного количества выделившегося тепла, температуры кипения ДХЭ (функция давления) и количества испарившегося ДХЭ;
- расчет текущих значений физических свойств газожидкостного потока в зависимости от температуры и давления;
- расчет скорости газожидкостного потока и падения напора.

Структура элементарной области реактора представлена на рисунок 8.

Результатирующими данными расчета элементарной области реактора являются:

- приведенные скорости жидкости и газа, газосодержание;
- температура потока на выходе из элементарной области;
- движущая сила и гидравлическое сопротивление в элементарной области;
- полное давление на входе в элементарную область.

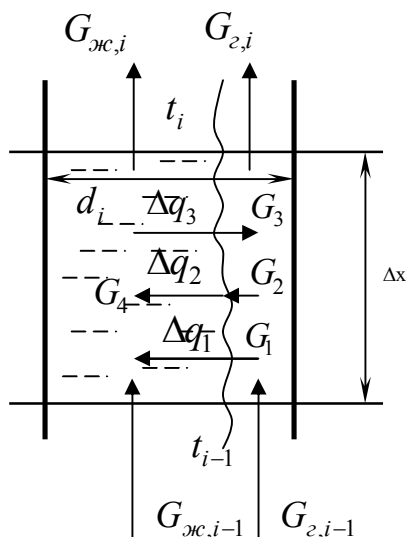
Гидравлическое сопротивление двухфазного потока в элементарной области $\Delta P_{Б,i}$ включает три составляющих: потеря напора на трение $\Delta P_{ТР,i}$, местное сопротивление $\Delta P_{МС,i}$ и изменения кинетической энергии потока от изменения газосодержания, т.е. инерционного напора $\Delta P_{ИН,i}$, Па

$$\Delta P_{Б,i} = \Delta P_{ТР,i} + \Delta P_{МС,i} + \Delta P_{ИН,i}$$

Инерционный напор находится по уравнению

$$\Delta P_{ИН,i} = \frac{\rho_{жс,i} w_{жс,i}^2}{2} \left[\frac{1}{(1 - \varphi_{э,i})^2} - \frac{1}{(1 - \varphi_{э,(i-1)})^2} \right],$$

где $\varphi_{э,(i-1)}$, $\varphi_{э,i}$ - газосодержание в предыдущей и текущей элементарных областях соответственно, доля.



Потери напора на трение и на местных сопротивлениях двухфазного потока рассчитываются по зависимости, предложенной Чизхолмом:

$$\Delta P_{ТР,i} / \Delta P_{жс,i} = 1 + (y^2 - 1) \cdot [B \cdot x^{(2-0,37)/2} (1 - x)^{(2-0,37)/2} + x^{(2-0,37)}],$$

где $\Delta P_{жс,i}$ - сопротивление монолитной жидкости, Па; x - расходное массовое газосодержание, доля;
 $y = (\rho_{жс,i} / \rho_{э,i})^{0,5} (\mu_{э,i} / \mu_{жс,i})^{0,25/2}$.

Коэффициент B зависит от массовой скорости газожидкостной смеси m [кг/(м²·с)] и значения параметра y .

Рисунок 8 - Структура элементарной области реактора:

Δx - длина; d_i - диаметр; $G_{жс}$, $G_{э}$ - расходы жидкой и газовой фаз; t - температура; G_1 , G_2 , G_3 , G_4 - расходы хлора, этилена, синтезированный и испарившийся ДХЭ; Δq_1 , Δq_2 , Δq_3 - тепловые эффекты абсорбции, реакции, теплота испарения

Полное давление на предыдущую элементарную область составляет, Па

$$P_{(i-1)} = P_{i,(j-1)} + \Delta P_{B,i} + \Delta x \cdot (\rho_{ж,i} - \rho_{г,i}) \cdot (1 - \varphi_{г,i}) \cdot g.$$

Расчет представляет собой последовательный многократный расчет полей сопротивления потоку и движущей силы циркуляции до достижения условия

$$\sum_{i=1}^z \Delta P_{ДВ,i} = \sum_{i=1}^z \Delta P_{B,i} + \Delta P_{Ц}, \quad (4)$$

где $\Delta P_{Ц}$ - сопротивление циркуляционной трубы, Па.

Условие (4) достигается за счет изменения расхода циркуляционного ДХЭ пропорционально разности движущего напора и сопротивления циркуляционного контура. Блок-схема расчета приведена на рисунок 9.

Адекватность методики расчета реактора проведена на основе сопоставления расчетных температур по высоте реактора и расходов циркулирующего ДХЭ с данными, полученными во время испытаний реактора для режимов работы реактора с разными нагрузками по хлору (245 м³/ч и 315 м³/ч).

Задача решалась в офисной программе *Microsoft Excel* с использованием встроенного модуля *Visual Basic* для реализации итераций, сохранения массивов и промежуточных расчетных данных.

По результатам расчета получены одномерные поля температуры и газосодержания по высоте реактора, расходы циркулирующего ДХЭ и гидравлическое сопротивление циркуляционного контура. Результаты расчета представлены на рисунке 10.

Сопоставление расчетного поля температуры с экспериментальными измерениями показало среднестатистическое отклонение не более 1,2 °С.

Наибольшее отклонение расчетных температур наблюдали в областях с прямыми участками максимальных диаметров перед и после местных сопротивлений. Отклонение температур объясняется принятым в математической модели допущением об идеальном вытеснении потока, значительно упрощающим расчет.

В реальности же в этих областях имеет место струйное течение, которое приводит к локальному продольному перемешиванию.

Продольное перемешивание уменьшает время пребывания реагирующих газожидкостных потоков в зоне реакции, что, в свою очередь, снижает приращение температуры, а также уменьшает температуру ниже уровня точки вскипания в зоне кипения от смешения нисходящего потока с меньшей температурой у стенок корпуса реактора с восходящим центральным потоком.

Сопоставление расчетного и экспериментально найденного по приращению температуры в зоне реакции расхода циркулирующего ДХЭ в контуре реактора показало отклонение расчетного расхода не более 3%.

Методика расчета газлифтного реактора позволяет оптимизировать основные конструктивные параметры отдельных узлов реактора и циркуляционного контура в целом.

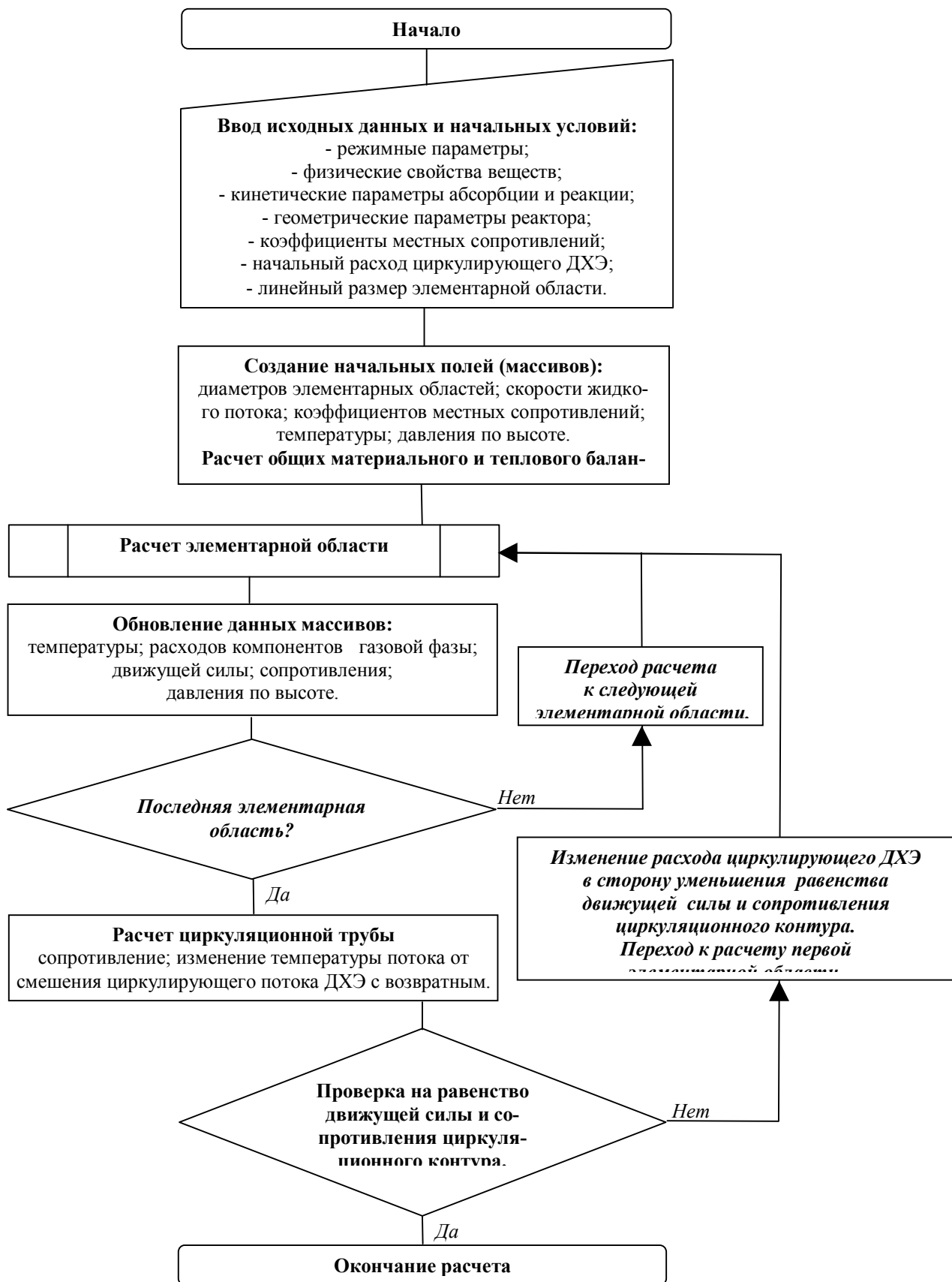


Рисунок 9 - Блок-схема расчета газлифтного реактора

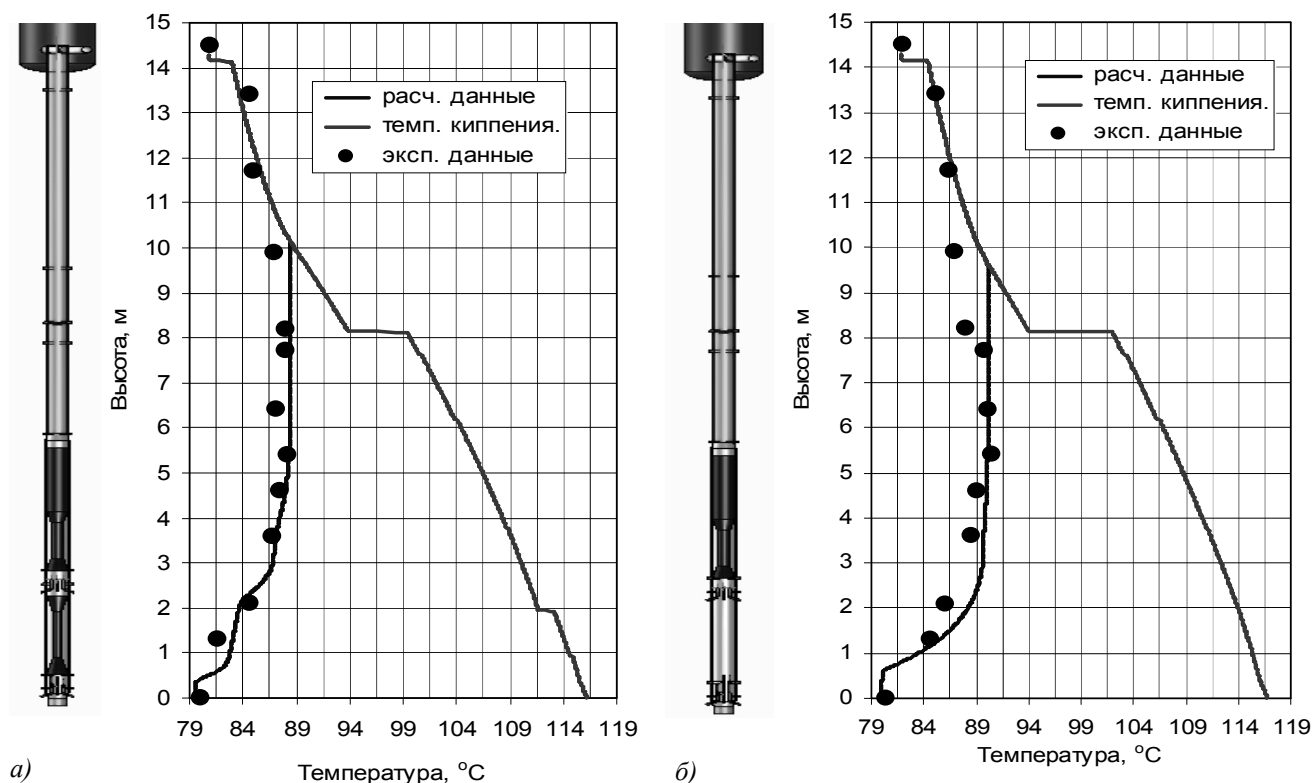


Рисунок 10 - Распределение температур по высоте реактора:

а - нагрузка по хлору 245 м³/ч; *б* - нагрузка по хлору 315 м³/ч

В главе 5 представлен анализ недостатков эксплуатируемого на ОАО «Саян-скхимпласт» газлифтного барботажного реактора.

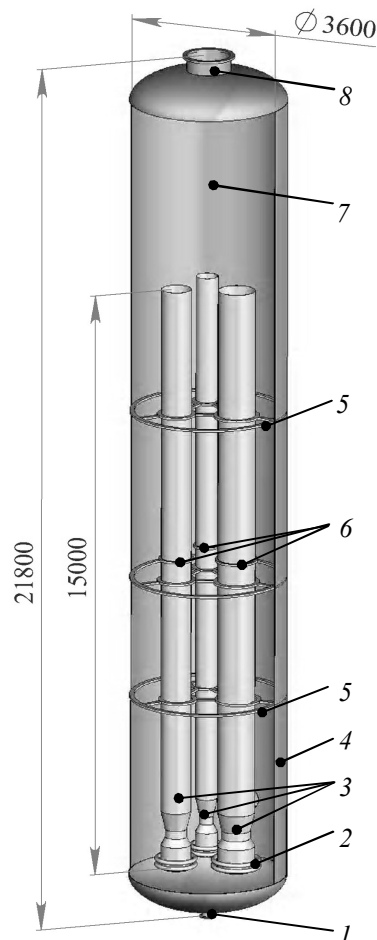
Отмечено, что таковыми являются большая площадь поперечного сечения и значительный геометрический объем реакционной зоны, что уменьшает эффективность массообменных процессов хлорирования этилена а, следовательно, снижает селективность процесса по ДХЭ и увеличивает выход экологически вредных побочных продуктов как при максимальных расчетных так и при минимальных нагрузках (производительности) реактора. Связано это со следующим:

- незначительные отклонение положения барботажных распределителей большого диаметра от горизонтальной плоскости приводит к неравномерности распределения хлора и этилена по сечению реакционной зоны, что влечет за собой образование застойных зон с раствором хлора и зон с локальным перегревом реакционной среды и ее вскипанием, и требует поддерживать высокий избыток этилена по отношению к хлору для полной конверсии хлора в реакторе;

- наличие в реакционной зоне на всех ее участках нестационарных крупномасштабных турбулентных вихрей, отрицательно влияющих на равномерность распределения реагентов;

- снижение расходов хлора и этилена при сохранении площади и объема реакционной зоны увеличивает степень неравномерности распределения, уменьшает движущую силу газлифта, а, следовательно, расход и скорость циркулирующего ДХЭ, что приводит к снижению интенсивности процессов тепло- и массообмена на участках абсорбции и хемосорбции реакционной зоны.

Таким образом, задачей разработки новой конструкции реактора являлось создание оптимальных условий проведения процесса синтеза ДХЭ высокотемпературным жидкофазным хлорированием этилена с обеспечением высокой селективности по ДХЭ и наименьшего выхода экологически вредных продуктов побочных реакций в широких диапазонах изменения производительности реактора согласно производственному плану и конъюнктуры рынка.



На основе результатов комплекса теоретических и экспериментальных исследований разработана новая конструкция промышленного газлифтного реактора синтеза ДХЭ с эжекционным диспергированием исходных реагентов, способная обеспечить высокую селективность процесса по ДХЭ. Новая конструкция реактора с номинальной производительностью 6000 м³/ч по перерабатываемому хлору (26,5 т/ч синтезируемого ДХЭ) представлена на рисунке 11. Реактор представляет собой вертикальную цилиндрическую колонну диаметром 3,6 м и высотой около 22 м с эллиптическими днищем и крышкой.

Особенностью конструкции реактора является то, что реакционная зона выполнена в виде трех сообщающихся между собой секций. Это позволяет равномерно распределять и диспергировать исходные реагенты, исключает образование активных застойных зон с раствором хлора, обеспечивает оптимальные условия протекания процессов тепло- и массообмена в широких диапазонах изменения производительности.

Рисунок 11 - Новая конструкция промышленного газлифтного реактора синтеза ДХЭ:

- 1 – штуцер ввода возвратного жидкого ДХЭ;
- 2 – коллекторы ввода хлора и этилена;
- 3 – реакционные секции; 4 – корпус реактора; 5 – опорные балки;
- 6 – перфорированные тарелки; 7 – сепарационное пространство;
- 8 – штуцер вывода паров ДХЭ

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Значительная площадь поперечного сечения реакционной зоны в конструкциях эксплуатируемых промышленных газлифтных реакторов синтеза дихлорэтана является недостатком, снижающим селективность за счет неравномерности распределения реагентов, образования нестационарных крупномасштабных вихрей, застойных зон с раствором хлора и зон с локальным перегревом и вскипанием реакционной среды. Этот недостаток исключается в разработанной конструкции промышленного газлифтного реактора синтеза дихлорэтана с тремя реакционными секциями, позволяющего осуществлять процесс с селективностью не ме-

нее 99,6% в широком диапазоне изменения производительности. На конструкцию реактора получен патент РФ №2209111.

2. Высокая температура реакции, значительное время контакта хлора с дихлорэтаном и вскипание ДХЭ в присутствии хлора приводят к снижению селективности процесса. Негативные факторы, снижающие селективность, исключаются посредством: уменьшения объема раствора хлора в реакторе за счет уменьшения объема зоны абсорбции и исключения образования активных застойных зон; создания условия для увеличения скорости хемосорбции этилена посредством увеличения поверхности контакта фаз и снижения диффузионного торможения; обеспечения протекания реакции при температуре реакционной среды ниже температуры ее кипения, достаточном времени реакции до полной конверсии хлора, и оптимального устойчивого расхода циркулирующей рабочей среды в реакторе.

3. Разработана конструкция опытно-промышленного газлифтного реактора с многосопловым эжекционным диспергированием исходных газообразных реагентов, которое в несколько раз увеличивает поверхность контакта фаз при абсорбции хлора и хемосорбции этилена по сравнению с барботажным диспергированием в существующих конструкциях газлифтных реакторов. Испытания реактора в промышленных условиях позволили отработать основные технические решения по проектированию промышленного газлифтного реактора.

4. Для дозвуковых эжекционных диспергаторов оптимальное расстояние от пересечения образующих струи газа и конусного входного коллектора до начала цилиндрической камеры смешения равно 0,095 диаметра камеры смешения. С увеличением этого расстояния селективность процесса снижается, что объясняется частичным поступлением эжектирующего газа по стенкам входного коллектора в основной поток реакционной среды. При расстоянии, близком к нулю, эжектор обладает неустойчивой характеристикой по селективности процесса в зависимости от расхода газа.

5. Экспоненциальный характер полученной зависимости степени конверсии хлора от времени протекания реакции при эжекционном диспергировании реагентов объясняется уменьшением газосодержания и, следовательно, поверхности контакта фаз по протяженности реакционной зоны. Совмещение процессов абсорбции хлора и хемосорбции этилена снижает диффузионное торможение скорости реакции при сдвиге фронта реакции к поверхности раздела фаз, а так же благодаря более высокому коэффициенту массопередачи в газовой фазе. Из полученной зависимости определено, что для конверсии хлора более 99,99% при совмещении процессов абсорбции хлора и хемосорбции этилена необходимо не менее 11 с, а с предварительной абсорбцией хлора перед хемосорбцией этилена требуется более 18 с.

6. Разработанная методика расчета промышленного газлифтного реактора синтеза дихлорэтана высокотемпературным жидкофазным хлорированием этилена позволила оптимизировать его основные конструктивные параметры. Адекватность методики проверена сопоставлением данных расчета и эксперимента с непосредственным измерением температур по высоте газлифтной зоны. Погрешность расчета составила менее 3%.

7. Разработанная методика определения селективности в промышленных газлифтных реакторах для синтеза 1,2-дихлорэтана высокотемпературным хлорированием этилена используется на ОАО “Саянскхимпласт” для контроля качества технологического процесса.

8. Прямой экономический эффект от замены реактора с барботажным диспергированием реагентов на реактор новой конструкции с эжекционным диспергированием реагентов составляет не менее 16 млн. руб. в год за счет снижения материальных и энергетических затрат в связи с повышением селективности процесса.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Новицкий Е.А.** Хлорирование этилена в газлифтном реакторе с эжекционным диспергированием реагентов. / **Е.А. Новицкий**, В.В. Самсонов, К.А. Кузнецов, З.А. Шишкин. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2008. Т. 51, № 2, С. 96-98.

2. **Новицкий Е.А.** Моделирование газлифтного реактора высокотемпературного хлорирования этилена. / **Е.А. Новицкий**, З. А. Шишкин, К.А. Кузнецов // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2008. – № 3 (19). – С. 19-25.

3. **Новицкий Е.А.** Высокоселективный газлифтный реактор синтеза 1,2-дихлорэтана прямым хлорированием этилена. / **Е.А. Новицкий**, В. В. Самсонов, К.А. Кузнецов // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2013. – № 1 (37). – С. 78-81.

Патенты:

4. Патент Российской Федерации №2367511, Реактор прямого хлорирования этилена / З.А. Шишкин, В.В. Самсонов, А.М. Кузнецов, **Е.А. Новицкий**, К.А. Кузнецов.- заявка №2007124053 от 26.06.2007; опубликован 20.09.2009 Бюл. №26.

5. Патент Российской Федерации №2209111, Реактор прямого хлорирования этилена / З.А. Шишкин, В.В. Самсонов, А.М. Кузнецов, Ю.И. Медведев, **Е.А. Новицкий**. - заявка №2002109341 от 10.04.2002; опубликован 27.07.2003 Бюл. №21.

Публикации в других изданиях:

6. **Новицкий Е.А.** Оценка расхода циркулирующего дихлорэтана в газлифтном барботажном реакторе прямого хлорирования этилена. / **Е.А. Новицкий**, З.А. Шишкин, В.В. Самсонов, А.М. Кузнецов, В.А. Денисенко, Н.А. Берендяев // Тезисы докладов научно-технической конференции: Современные технологии и научно-технический прогресс. – Ангарск: АГТИ, 2002. – С. 12-13.

7. Кузнецов А.М. Эжекционный ввод реагентов в реакторах хлорирования этилена / А.М. Кузнецов, В.В. Самсонов, З.А. Шишкин, **Е.А. Новицкий** // Международная научно-практическая конференция “Прогрессивные технологии развития”. Сб. науч. статей. – Тамбов: изд. Першина, 2005. – С. 343-344.

8. **Новицкий Е.А.** Определение селективности в реакторах прямого жидкофазного высокотемпературного хлорирования этилена / **Е.А. Новицкий**, А.М. Кузнецов, В.В. Самсонов, З.А. Шишкин // IX международная научно-

практическая конференция “Химия XXI век: новые технологии, новые продукты” – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет, 2006. – С. 385-386.

9. **Новицкий Е.А.** Кинетика жидкофазного хлорирования этилена в реакторах с эжекционным вводом реагентов. / **Е.А. Новицкий**, В.В. Самсонов, З. А. Шишкин, К.А. Кузнецов // X международная научно-практическая конференция “Химия XXI век: новые технологии, новые продукты” – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет и ЗАО Кузбасский выставочный комплекс «ЭкспоКемерово», 2007. – С. 148-150.

10. **Новицкий Е.А.** Особенности жидкофазного хлорирования этилена в реакторах с эжекционным вводом реагентов. / **Е.А. Новицкий**, В.В. Самсонов, З.А. Шишкин, А.М. Кузнецов // Сборник научных трудов: Химия и химические технологии. Техническая кибернетика. Экспериментальная медицина. Транспорт. Физика, математика. Гуманитарные науки. – Ангарск: Ангарская государственная техническая академия, 2010. – С. 14-16.

Подписано в печать 08.07.2013. Формат 60х90 1/8

Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,3.

Уч.-изд. л. 1,3. Тираж 100 экз. Зак. 2230.

Ангарская государственная техническая академия
665835, Ангарск, ул. Чайковского, 60