

Розроблено математичну модель стадії протиточної екстракції бенzenом в стаціонарному режимі відпрацьованої кислоти виробництва нітробензену. При екстракції перебігають процеси нітрування бензену залишками нітратної кислоти (міститься у відпрацьованій кислоті), й перехід нітробензену в органічну фазу. На моделі виявлено вплив часу перебування, температури, концентрації H_2SO_4 на концентрацію нітратної кислоти на виході з системи

Ключові слова: нітробензен, відпрацьована кислота, екстракція бенzenом, математична модель, стаціонарний стан, режим

Разработана математическая модель стадии противоточной экстракции бензолом в стационарном режиме отработанной кислоты производства нитробензола. При экстракции протекают процессы нитрования бензола остатками азотной кислоты, содержащейся в отработанной кислоте, и переход нитробензола в органическую фазу. На модели выявлено влияние времени пребывания, температуры, концентрации H_2SO_4 на концентрацию азотной кислоты на выходе из системы

Ключевые слова: нитробензол, отработанная кислота, экстракция бензолом, математическая модель, стационарное состояние, режим

УДК 66.095.81

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.43404

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СТАДИИ ЭКСТРАКЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ НИТРОБЕНЗОЛА

С. А. Кондратов

Доктор химических наук,
профессор, заведующий кафедрой*

E-mail: kondratovsa@gmail.com

М. Д. Аль Хамадани

Аспирант*

*Кафедра высшей математики

и компьютерной технологии

Институт химических технологий

Восточноукраинского национального
университета им. Владимира Даля

ул. Ленина, 31, г. Рубежное,

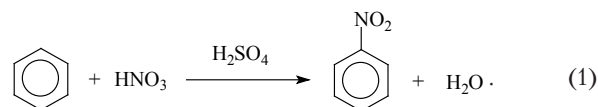
Луганская область, Украина, 93010

1. Введение

Нитробензол – многотоннажный продукт, лежащий в основе производств большого ассортимента химической продукции: полимеров, полупродуктов и красителей, лекарственных препаратов, химикатов для сельского хозяйства [1]. В промышленности его производят взаимодействием бензола со смесью азотной и серной кислот. Для более полного использования азотной кислоты отработанную кислоту после нитрования, отстоя и разделения кислотного и нитробензольного слоев и содержащую до 1 % HNO_3 обрабатывают бензолом на стадии экстракции [1]. При этом одновременно из отработанной кислоты извлекаются остаточные количества нитробензола, оставшиеся в кислоте после отстоя и разделения. Проблемой является рациональная организация этой стадии с целью более полного расходования азотной кислоты и извлечения нитробензола [1]. Учитывая масштабы производства нитробензола, важнейшим подходом к поиску путей совершенствования технологии является компьютерное моделирование.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В технике процесс получения нитробензола проводят по реакции:



Процесс нитрования (1) – гетерогенный и проводится при интенсивном перемешивании в емкостных реакторах непрерывного действия при температуре до 75 °С [1, 2]. В результате процесса, после отделения нитробензола, образуются значительные количества отработанной кислоты, содержащей в среднем около 70 % серной кислоты, около 1 % непрореагировавшей азотной кислоты и до 0,5 % нитробензола. Часть ее возвращается на нитрование в качестве теплового буфера, а остальное количество направляется на денитрацию и концентрирование для получения 92–96 %-ной серной кислоты [1–5].

Для более полного использования сырья отработанную кислоту перед денитрацией и концентрированием подвергают экстракции бензолом. При этом азотная кислота вступает в реакцию (1), а нитробензол переходит в бензольный слой, который далее направляется на стадию нитрования [1, 3].

На практике экстракцию обычно проводят в аппарате перемешивания непрерывного действия с последующими отстоем и сепарацией. Исследования процессов экстракции немногочисленны и исчерпываются результатами, изложенными в монографии [1]. Показано, что экстракцию эффективно можно про-

водить в двух последовательно соединенных аппаратах колонного типа, при этом время пребывания на каждой ступени – около 20 мин. Отмечено, что время пребывания можно сократить в десятки раз при использовании экстракторов, работающих в условиях интенсивного перемешивания. Вследствие недостаточной изученности процесса экстракции, подбор технологического режима и оборудования проводится эмпирическим путем.

Учитывая значительные масштабы производства, важнейшим подходом к поиску путей совершенствования технологии нитробензола является компьютерное моделирование [6, 7]. Поэтому разработка компьютерной модели процесса экстракции отработанной кислоты является актуальной задачей.

С точки зрения практики наибольший интерес представляют современные высокоэффективные процессы непрерывной экстракции, протекающие в условиях интенсивного массообмена [8]. Экстракцию отработанной кислоты следует рассматривать, как совокупность двух процессов: нитрование бензола, сопровождающееся снижением концентрации азотной кислоты и извлечение нитробензола в бензольный слой. При этом возникает проблема соответствия степеней превращения обоих процессов в стационарном режиме, наиболее характерном для непрерывных химических производств.

3. Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является разработка модели стационарного изотермического процесса экстракции отработанной кислоты, выявление факторов, влияющих на остаточную концентрацию нитробензола и азотной кислоты.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- проведение системного анализа и декомпозиции объекта исследования на подсистемы;
- разработка и анализ моделей подсистем;
- синтез объединенной модели;
- исследование на модели системы влияния входных факторов на выходной – концентрацию азотной кислоты на выходе.

4. Декомпозиция и описание модели экстракции

На первом этапе была произведена декомпозиция объекта на подсистемы и рассмотрены отдельно модели процессов нитрования бензола и экстракции нитробензола.

Нитрование бензола – гетерогенная реакция, которая протекает в условиях интенсивного перемешивания [1]. Современные экстракционные аппараты содержат зоны интенсивного массообмена и отстоя и разделения фаз [8]. Учитывая это, принимали допущение, что в зоне массообмена реализуется гидродинамический режим идеального смешения, а в зоне отстоя и разделения, где нет перемешивания, химическая реакция (1) мгновенно останавливается. Это позволяет рассматривать закономерности нитрования только в зоне перемешивания, без учета продолжительности

разделения. При этом зону перемешивания можно рассматривать как реактор идеального смешения, для которого уравнение стационарного состояния имеет вид:

$$\frac{C_0 - C}{\tau} - W = 0, \quad (2)$$

где C_0, C – концентрации азотной кислоты в массе на входе и на выходе из зоны перемешивания, кмоль·м⁻³; τ – время пребывания массы в зоне, с; W – скорость реакции, кмоль·м⁻³·с⁻¹.

Скорость гетерогенного нитрования бензола (W , кмоль м⁻³ с⁻¹) в условиях идеального перемешивания описывается эмпирическим уравнением (3) [1, 9]:

$$W = 3,425 \cdot 10^4 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_3 + 0,0252X_3^2) \times \\ \times (X_1 + 1,56 \cdot X_4 - 0,23 \cdot X_5)^{\frac{8521}{T} - 13,23}, \quad (3)$$

где X_1 – мольная доля азотной кислоты в кислотной фазе; X_2 – мольная доля бензола в органической фазе; X_3 – концентрация кислотной фазы в реакционной смеси, % об.; X_4 – мольная доля серной кислоты в кислотной фазе; X_5 – мольная доля воды в кислотной фазе; T – температура массы, К.

Исходя из этих данных, задавая входные величины: мольные количества поступающих реагентов, температуру и время пребывания, а также начальное приближение степени превращения ($p^{(0)}$), можно последовательно рассчитать все величины, входящие уравнения (2) и (3) [10] и численно решить уравнение (2) относительно p .

Для моделирования извлечения нитробензола использовали следующие соображения. Нитробензол малорастворим в отработанной кислоте, поэтому можно считать, что удерживание небольших количеств обусловлено неполнотой разделения за конечное время в непрерывном процессе. Исходя из этого, механизм извлечения можно представить следующим образом. При поступлении бензола в зону перемешивания образуется раствор нитробензола в бензоле. Далее в зоне отстаивания происходит разделение слоев бензольного раствора и отработанной кислоты, причем, последняя будет удерживать часть органики. Вводим допущение, что отработанная кислота на единицу массы удерживает одинаковые объемы органических жидкостей: нитробензола и бензольного раствора. Этот объем, очевидно, может изменяться в зависимости от конкретных условий проведения процесса: скорости потоков, устройства фазоразделителя и времени пребывания в нем.

5. Анализ моделей подсистем

Если система экстракции содержит несколько аппаратов, то процесс может быть организован двумя способами: прямоточным (потоки отработанной кислоты и бензола движутся в одном направлении) и противоточным (потоки движутся в противоположных направлениях).

Сначала были отдельно проанализированы модели протекания нитрования бензола отработанной кислотой и экстракции нитробензола из отработанной кис-

лоты в проточной и противоточной схемах. Далее провели синтез модели целостного процесса.

5. 1. Нитрование в проточной и противоточной схемах

Проточная схема – это каскад последовательно соединенных реакторов. Для каскада, в соответствии с [11] стационарная концентрация на выходе из *n*-го реактора может быть рассчитана последовательным решением *n* уравнений:

$$\frac{C_{i-1} - C_i}{\tau} - W(C_i) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (4)$$

Рассчитав последовательно остаточные концентрации HNO₃ (C₁, ..., C_n), вычисляли степень превращения в каждом реакторе и на выходе из системы.

Схема материальных потоков для произвольного *i*-го аппарата противоточной схемы представлена на рис. 1 (*x* – стационарный расход соответствующего компонента, кмоль на 1000 кг исходной отработанной кислоты)

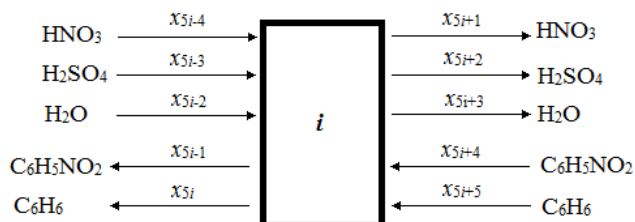


Рис. 1. Схема материальных потоков реактора в противоточной схеме

Для расчета стационарных расходов веществ (*x*) и конверсий (*p*, % в расчете на количество азотной кислоты на входе) в каждом реакторе противоточной схемы составляем замкнутую систему из *6n* + 5 уравнений с таким же числом неизвестных. Эта система имеет следующую структуру:

а) 5 уравнений для расходов на входе в систему:

$$\begin{cases} x_1 - a_{\text{HNO}_3} = 0, \\ x_2 - a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0, \\ x_3 - a_{\text{H}_2\text{O}} = 0, \\ x_{5n+4} - a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 0, \\ x_{5n+5} - a_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0, \end{cases} \quad (5)$$

где *a*_{HNO₃}, *a*_{H₂SO₄}, *a*_{H₂O}, *a*_{C₆H₅NO₂}, *a*_{C₆H₆} – расходы на входе в систему азотной кислоты, серной кислоты, воды, нитробензола и бензола. При этом *a*_{C₆H₅NO₂} = 0;

б) 5*n* уравнений материального баланса с учетом реакции (1) – по 5 уравнений для каждого реактора:

$$\begin{cases} x_{5i+1} - p_i \cdot a_{\text{HNO}_3} = 0, \\ x_{5i-3} - x_{5i+2} = 0, \\ x_{5i+3} - x_{5i-2} - a_{\text{HNO}_3} \cdot (p_i - p_{i-1}) = 0, \\ x_{5i-1} - x_{5i+4} - a_{\text{HNO}_3} \cdot (p_i - p_{i-1}) = 0, \\ x_{5i+5} - x_{5i} - a_{\text{HNO}_3} \cdot (p_i - p_{i-1}) = 0; \end{cases} \quad (6)$$

в) *n* уравнений скорости (4), в которых величины мольных и объемных долей выражаются через выходные расходы компонентов в каждом реакторе.

Составление и решение этой системы уравнений (а также систем, рассмотренных ниже) осуществляли в среде пакета прикладной математики Scilab, открыто распространяемого по лицензии GNU, с помощью скриптов, составленных нами на встроенном языке этого пакета.

Изучение сравнительной эффективности схем проточка и противоточка проводили на примере системы из трех реакторов, с использованием отработанной кислоты, содержащей 71 % серной кислоты и 0,5 % азотной кислоты, расход бензола 1 кмоль на 1000 кг кислоты, что соответствует рекомендациям [1]. Время пребывания в каждом реакторе (10 с) было подобрано, чтобы обеспечить в первом реакторе степень превращения 50–60 %. Результаты моделирования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Степени превращения азотной кислоты, % при нитровании бензола отработанной кислотой при 50 °С в системе из трех реакторов в зависимости от номера реактора (по ходу отработанной кислоты) и организации процесса

| № реактора | 1 | 2 | 3 |
|------------|------|------|------|
| прямоток | 58,2 | 81,9 | 92,1 |
| противоток | 57,5 | 82 | 92,4 |

Как следует из данных табл. 1, при прочих равных условиях схемы противоточка и прямоточка приводят к практически одинаковым степеням превращения на выходе из каждого реактора.

5. 2. Экстракция в противоточной системе

Экстракцию нитробензола из отработанной кислоты исследовали на модели противоточного процесса. В соответствие с механизмом экстракции, рассмотренным выше, можно не учитывать количество и состав отработанной кислоты и рассматривать только потоки бензола и нитробензола. Схема материальных потоков представлена на рис. 2.

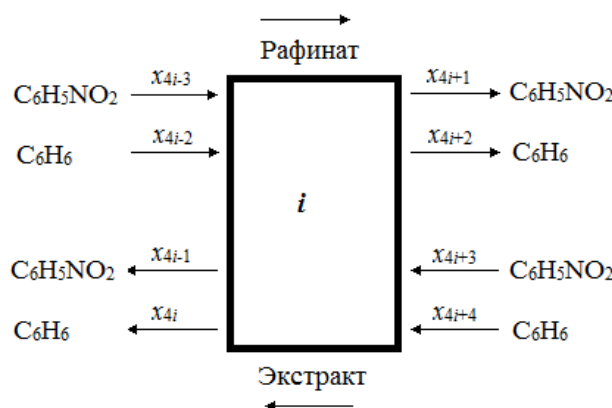


Рис. 2. Схема материальных потоков *i*-той зоны в модели противоточной экстракции

Для нахождения равновесных расходов реагентов *x*₁–*x*_{4*n*+4} и расчета степени извлечения составляем

Таблица 2

Зависимость степени извлечения (p) нитробензола из отработанной кислоты (0,5 % нитробензола) бензолом (1 кмоль/1000 кг кислоты) в зависимости от количества ступеней экстракции (n) в противоточной схеме

| n=1 | | n=2 | | n=3 | |
|-----|------|-----|------|-----|-------|
| № | p % | № | p % | № | P % |
| 1 | 95,6 | 1 | 95,5 | 1 | 95,5 |
| – | – | 2 | 99,8 | 2 | 99,8 |
| – | – | – | – | 3 | 99,99 |

замкнутую систему из $4n+4$ уравнений. Структура системы:

а) 4 уравнения для входных расходов:

$$\begin{cases} x_1 - a_{C_6H_5NO_2}^{OK} = 0, \\ x_2 - a_{C_6H_6}^{OK} = 0, \\ x_{4n+3} - a_{C_6H_5NO_2}^B = 0, \\ x_{4n+4} - a_{C_6H_6}^B = 0, \end{cases} \quad (7)$$

где $a_{C_6H_5NO_2}^{OK}$, $a_{C_6H_6}^{OK}$ – входные расходы нитробензола и бензола в составе отработанной кислоты; $a_{C_6H_5NO_2}^B$, $a_{C_6H_6}^B$ – входные расходы нитробензола и бензола в составе бензольного экстракта, при этом; $a_{C_6H_5NO_2}^B = 0$;

б) 4 уравнения для каждой из n зон. Для произвольной i -той ступени экстракции (по ходу отработанной кислоты):

– материальный баланс по нитробензолу:

$$x_{4i-3} + x_{4i+3} - x_{4i-1} - x_{4i+1} = 0; \quad (8)$$

– материальный баланс по бензолу:

$$x_{4i-2} + x_{4i+4} - x_{4i} - x_{4i+2} = 0; \quad (9)$$

– равенство суммарного объема органики в рафинате объеме удерживания:

$$\frac{x_{4i+1}}{1200} \cdot 123 + \frac{x_{4i+1}}{850} \cdot 78 = V_{уд}; \quad (10)$$

– равенство отношений количеств компонентов в экстракте и рафинате:

$$\frac{x_{4i+1}}{x_{4i+2}} = \frac{x_{4i-1}}{x_{4i}}. \quad (11)$$

Последнее уравнение удобнее использовать, приведя к виду:

$$x_{4i+1} \cdot x_{4i} - x_{4i-1} \cdot x_{4i+2} = 0. \quad (12)$$

Используя эту модель, рассчитали степень извлечения нитробензола в чисто экстракционном процессе для систем, состоящих из 1, 2 и 3 ступеней экстракции. Заметим, что систему с 1 ступенью противоточной экстракции можно одновременно рассматривать, как прямоточную систему. Результаты приведены в табл. 2. Как следует из этих данных, одной ступени экстракции недостаточно для извлечения нитробензола (остается около 4 % нитробензола). При двух ступенях разделения степень извлечения увеличивается до 99,8 %. Дальнейшее увеличение числа ступеней практически не влияет на степень извлечения.

Из выявленных закономерностей можно сделать следующие выводы для практики: для извлечения азотной кислоты и нитробензола на стадии экстракции следует использовать противоточную схему из двух ступеней экстракции-нитрования. Отметим, что ранее, на основании экспериментальных исследований, рекомендовано именно двухступенчатую схему экстракции в аппаратах колонного типа [1].

6. Синтез модели двухступенчатой противоточной экстракции отработанной кислоты в аппаратах идеального перемешивания

Исходя из результатов, изложенных в п. 5.1 и 5.2, мы провели синтез модели непрерывной противоточной экстракции отработанной кислоты с реализацией в каждой зоне режима идеального перемешивания и протекания реакции нитрования (1) в стационарном режиме. Схема материальных потоков проведена на рис. 3.

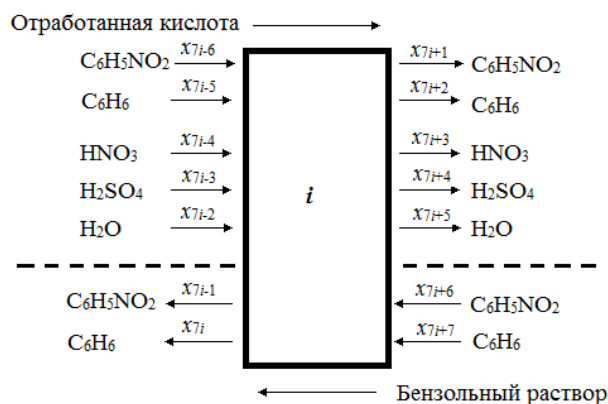


Рис. 3. Схема материальных потоков для модели противоточной экстракции-нитрование

Для нахождения расходов компонентов (x) и степени превращения в реакции нитрования (p) для модели составлена замкнутая система из $8n+7$ уравнений. Структура системы:

а) 7 уравнений – расходы реагентов на входе в систему:

$$\begin{cases} x_1 - a_{C_6H_5NO_2}^{OK} = 0, \\ x_2 - a_{C_6H_6}^{OK} = 0, \\ x_3 - a_{HNO_3} = 0, \\ x_4 - a_{H_2SO_4} = 0, \\ x_5 - a_{H_2O} = 0, \\ x_6 - a_{C_6H_5NO_2}^B = 0, \\ x_7 - a_{C_6H_6}^B = 0; \end{cases} \quad (13)$$

б) 5n уравнений материального баланса по компонентам по каждой ступени:

– по азотной кислоте:

$$x_{7i+3} - a_{\text{HNO}_3} \cdot (1 - p_i) = 0; \tag{14}$$

– по серной кислоте:

$$x_{7i+4} - x_{7i-3} = 0; \tag{15}$$

– по воде:

$$x_{7i+5} - x_{7i-2} + p_i \cdot a_{\text{HNO}_3} = 0; \tag{16}$$

– по нитробензолу:

$$x_{7i+6} + x_{7i+1} + \delta_i - x_{7i+1} = 0; \tag{17}$$

– по бензолу:

$$x_{7i-5} + x_{7i+7} - x_{7i} - x_{7i+2} - \delta_i = 0, \tag{18}$$

где δ_i – количество кмоль бензола (нитробензола) израсходовавшегося (образовавшегося) на i -той ступени, равное количеству кмоль азотной кислоты, израсходованной на i -той ступени:

$$\delta_i = x_{7i-4} - x_{7i+3}; \tag{19}$$

в) 2п уравнений, связанных с механизмом экстракции:

– уравнение, выражающее постоянство удерживаемого объема бензольного раствора в отработанной кислоте после каждой ступени:

$$\frac{x_{7i+1}}{1200} \cdot 123 + \frac{x_{7i+2}}{850} \cdot 78 - V_{\text{уд.}} = 0; \tag{20}$$

– уравнение, выражающее на каждой ступени одинаковые составы бензольного раствора, удерживаемого отработанной кислотой и экстракта:

$$\frac{x_{7i+1}}{x_{7i+2}} = \frac{x_{7i-1}}{x_{7i}}, \quad x_{7i+1} \cdot x_{7i} - x_{7i-1} \cdot x_{7i+2} = 0; \tag{21}$$

г) n уравнений скорости (4), в которых величины мольных и объемных долей выражаются через выходные расходы компонентов на каждой ступени.

Решая полученную систему при разных значениях входных переменных, исследовали их влияние на эффективность извлечения азотной кислоты путем нитрования и нитробензола путем экстракции.

Решив полученную систему при разных значениях входных переменных, исследовали их влияние на эффективность извлечения азотной кислоты путем нитрования и нитробензола путем экстракции

7. Исследование на модели влияния входных факторов на эффективность процесса

На первом этапе исследовали предельную эффективность извлечения нитробензола при полном превращении азотной кислоты. Для этого произвели расчет для очень большого времени пребывания ($\tau=9000$ с), когда степень превращения в реакции нитрования превышает 99,9 %. Как следует из данных табл. 3, при соотношении бензол: отработанная кис-

лота 1 кмоль на 1000 кг одной ступени недостаточно для полного извлечения нитробензола. При наличии 2 ступеней и более ступеней разделения извлечение становится практически количественным, начиная с $n=2$. Увеличение соотношения бензол – отработанная кислота даже до 4:1 не позволяет добиться такого извлечения, используя только одну ступень разделения.

Таблица 3

Влияние соотношения бензол: отработанная кислота и количества степеней разделения на степень извлечения нитробензола. Содержание нитробензола в исходной кислоте: 0,5 % масс

| | | | | | | |
|--|------|------|-------|------|------|------|
| Бензол, кмоль/1000 кг отработанной кислоты | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Количество ступеней | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| Степень извлечения, % | 87,3 | 99,4 | 99,97 | 93,5 | 95,6 | 96,7 |

Таким образом, результаты моделирования свидетельствуют, что противоточная система экстракции отработанной кислоты должна содержать не менее двух ступеней разделения (и, соответственно, двух зон отстоя).

Важным с практической точки зрения является вопрос о режиме процесса, который обеспечивал бы содержание азотной кислоты после экстракции на заданном низком уровне. Учитывая, что при этом может изменяться концентрация серной и азотной кислот в отработанной кислоте, управляющими параметрами могут быть температура в системе и время пребывания, определяющее расход реагентов на входе. Опираясь на это, была модифицирована модель, рассмотренную выше, путем добавления в нее модуля, позволяющего рассчитывать время пребывания до достижения заданной остаточной концентрации HNO_3 $C_{\text{зад}} = 0,05$ г/кг.

В этом модуле, используя метод дихотомии, решали численно относительно времени пребывания τ уравнение:

$$C(\tau) - C_{\text{зад}} = 0, \tag{22}$$

где $C(\tau)$ – расчетная концентрация азотной кислоты на выходе из системы, получаемая по алгоритму, описанному выше. Результаты расчета времени пребывания в зависимости от концентраций серной и азотной кислот во входной отработанной кислоте и температуры представлены в табл. 4. Как следует из этих данных, наиболее существенными факторами, влияющими на время пребывания, являются концентрация серной кислоты и температура. Особенно сильно влияет концентрация серной кислоты: при ее повышении от 65 до 71 % время пребывания снижается более, чем в 100 раз. Такое влияние серной кислоты связано с резким увеличением при этой концентрации гамметовской кислотности и, соответственно, концентрации катионов нитрония [12].

С увеличением температуры наблюдается значительное снижение времени пребывания (более чем в 2 раза при увеличении температуры на 5 градусов). Напротив, увеличение начальной концентрации азотной кислоты в отработанной кислоте вызывает увеличение времени пребывания.

Таблица 4

Зависимость времени пребывания (с) до достижения остаточной концентрации HNO_3 0,05 % в двухступенчатой противоточной схеме экстракции отработанной кислоты от концентраций серной и азотной кислот и температуры

| °C | H_2SO_4 , % | Концентрация HNO_3 в отработанной кислоте, г/кг | | | | | | | |
|----|-----------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2 |
| 0 | 65 | 13585 | 18548 | 21380 | 23071 | 24046 | 24536 | 24691 | 24611 |
| | 66 | 5714 | 7814 | 9020 | 9748 | 10174 | 10396 | 10475 | 10455 |
| | 67 | 2461 | 3370 | 3895 | 4215 | 4404 | 4505 | 4545 | 4541 |
| | 68 | 1083 | 1484 | 1717 | 1860 | 1946 | 1992 | 2011 | 2011 |
| | 69 | 486 | 666 | 771 | 836 | 875 | 897 | 906 | 907 |
| | 70 | 221 | 304 | 352 | 382 | 400 | 410 | 415 | 415 |
| | 71 | 103 | 141 | 163 | 177 | 186 | 190 | 192 | 193 |
| 5 | 65 | 7473 | 10235 | 11835 | 12812 | 13395 | 13711 | 13841 | 13840 |
| | 66 | 3226 | 4426 | 5125 | 5556 | 5816 | 5962 | 6026 | 6033 |
| | 67 | 1426 | 1958 | 2270 | 2464 | 2582 | 2650 | 2681 | 2687 |
| | 68 | 643 | 884 | 1026 | 1115 | 1169 | 1201 | 1216 | 1220 |
| | 69 | 295 | 406 | 472 | 513 | 539 | 554 | 561 | 563 |
| | 70 | 138 | 190 | 221 | 240 | 252 | 259 | 263 | 264 |
| | 71 | 65 | 90 | 105 | 114 | 120 | 123 | 125 | 125 |
| 10 | 65 | 4185 | 5749 | 6668 | 7241 | 7594 | 7797 | 7895 | 7918 |
| | 66 | 1853 | 2550 | 2962 | 3220 | 3382 | 3477 | 3525 | 3540 |
| | 67 | 839 | 1156 | 1344 | 1463 | 1538 | 1583 | 1607 | 1615 |
| | 68 | 388 | 535 | 622 | 678 | 713 | 735 | 747 | 751 |
| | 69 | 182 | 252 | 293 | 320 | 337 | 347 | 353 | 355 |
| | 70 | 87 | 120 | 140 | 153 | 161 | 166 | 169 | 170 |
| | 71 | 42 | 58 | 68 | 74 | 78 | 81 | 82 | 83 |
| 15 | 65 | 2384 | 3285 | 3821 | 4162 | 4378 | 4508 | 4578 | 4605 |
| | 66 | 1082 | 1493 | 1739 | 1897 | 1998 | 2060 | 2094 | 2109 |
| | 67 | 502 | 693 | 809 | 883 | 931 | 961 | 978 | 986 |
| | 68 | 237 | 328 | 383 | 419 | 442 | 456 | 465 | 469 |
| | 69 | 114 | 158 | 185 | 202 | 213 | 220 | 225 | 227 |
| | 70 | 56 | 77 | 90 | 99 | 104 | 108 | 110 | 111 |
| | 71 | 28 | 38 | 45 | 49 | 52 | 54 | 55 | 55 |

На практике при проведении экстракции имеются ограниченные возможности регулировки и управления скоростью подачи реагентов и, следовательно, варьирования времени пребывания. Кроме того, несмотря на то, что нитрование проводят таким образом, чтобы получать не менее чем 70 %-ную отработанную кислоту, в последнюю добавляют кислую воду от промывки нитробензола, содержащую нитробензол.

Это приводит к снижению скорости нитрования и к неполноте извлечения азотной кислоты. Полученные результаты позволяют предложить режим, который в некоторой мере может гарантировать степень извлечения не ниже 99 %. Как следует из данных табл. 4, критическая концентрация серной кислоты составляет 67 %. При этой температуре еще возможно компенсировать снижение концентрации серной кислоты повышением (в разумных пределах) температуры в системе. В частности, если рассчитывать на самый неблагоприятный случай, когда после разбавления кислой водой до $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 67\%$ концентрация азотной кислоты в отработанной кислоте составит 2 %, для полного извлечения необходимо время пребывания в системе $987 \approx 1000$ с, а с учетом двукратного запаса – 2000 с. Это составляет для одной ступени до 1000 с ≈ 33 мин. Такое время пребывания является технологически приемлемым.

8. Выводы

1. Разработаны и исследованы математические модели извлечения азотной кислоты и нитробензола производства нитробензола путем обработки бензолом, включающие нитрование и экстракцию. Модели представляют собой системы нелинейных алгебраических уравнений, описывающих стационарные процессы нитрования и экстракции.

2. Проведена декомпозиция системы на подсистемы «нитрование» и «извлечение», разработаны модели каждой стадии, проведен анализ и синтез объединенной модели, включающей одновременное описание стационарных процессов нитрования и экстракции, в виде системы нелинейных алгебраических уравнений. На основании анализа выявлена оптимальная организация процесса – двухступенчатая экстракция – разделение в противоточной схеме.

3. На модели изучено влияние входных параметров. Установлено, что на эффективность разделения сильно влияют температура и концентрация серной кислоты в отработанной кислоте и слабо – соотношение бензол: отработанная кислота.

4. Построена табличная зависимость времени пребывания в системе для достижения остаточной концентрации азотной кислоты на выходе 0,05 % от температуры, концентрации серной и азотной кислот в отработанной кислоте. На основе этой зависимости предложен режим процесса.

Литература

1. Беркман, Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов [Текст] / Б. Е. Беркман. – М.: Химия, 1964. – 344 с.
2. Горелик, М. В. Основы химии и технологии ароматических соединений [Текст] / М. В. Горелик, Л.С. Эфрос. – М.: Химия, 1992. – 640 с.
3. Ворожцов, Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей [Текст] / Н. Н. Ворожцов. – М.: Госхимиздат, 1955. – 840 с.
4. Перевалов, В. П. Основы проектирования и оборудования производств тонкого органического синтеза [Текст] / В. П. Перевалов, Г. И. Колдобский. – М.: Химия, 1997. – 288 с.
5. Жилин, В. Ф. Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола [Текст] / В. Ф. Жилин, В. Д. Збарский // Рос. хим. журнал. – 2006. – Т. 50, № 3. – С. 104–115.

6. Quadros, P. A. Different modeling approaches for a heterogeneous liquid-liquid reaction process [Text] / P. A. Quadros, M. S. Reis // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. – Vol. 44, Issue 25. – P. 9414–9421. doi: 10.1021/ie050205m
7. Quadros, P. A. Benzene nitration: validation of heterogeneous reaction models [Text] / P. A. Quadros, N. M. C. Oliveira, C. M. S. G. Baptista // Chemical Engineering Science. – 2004. – Vol. 59, Issue 22-23. – P. 5449–5454. doi: 10.1016/j.ces.2004.07.107
8. Ягодин, Г. А. Основы жидкостной экстракции [Текст] / Г. А. Ягодин. – М.: Химия, 1981. – 400 с.
9. Biggs, R. D. Rate of nitration of benzene with mixed acid [Text] / R. D. Biggs, R. R. White // AIChE Journal. – 1956. – Vol. 2, Issue 1. – P. 26–32. doi: 10.1002/aic.690020106
10. Кондратов, С. А. Модель процесса непрерывного нитрования бензола в реакторе идеального перемешивания [Текст] / С. А. Кондратов, М. Д. Аль Хамадани // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 2, № 6(68). – С. 16–22. – Режим доступа: <http://journals.urau.ru/eejet/article/view/23334/20990>
11. Кафаров, В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии [Текст] / В. В. Кафаров. – М.: Химияб 1985. – 448 с.
12. Schiefferle, D. Heterogeneous Nitration of Benzene [Text] / D. Schiefferle, C. Hanson, L. Albright // Industrial and Laboratory Nitrations; ACS Symposium Series. – Washington: American Chemical Society, 1976. – 179–194.

В роботі охарактеризовано особливості виготовлення пористих полімерних виробів. Розроблено технологічний процес виготовлення пористої ізоляційної оболонки електричного кабелю з полівінілхлориду методом екструзії. Досліджено структуру та експлуатаційні властивості пористої оболонки. Проаналізовано залежності експлуатаційних характеристик пористої оболонки від типу та вмісту пороутворювача. Показано, що одержана ізоляційна оболонка відповідає вітчизняним та міжнародним вимогам

Ключові слова: пороутворювачі, пористі оболонки, екструзія, ізоляція кабелю, полівінілхлорид, ступінь пористості, експлуатаційні властивості, структура

В работе охарактеризованы особенности изготовления пористых полимерных изделий. Разработан технологический процесс изготовления пористой изоляционной оболочки электрического кабеля из поливинилхлорида методом экструзии. Исследована структура и эксплуатационные свойства пористой оболочки. Проанализированы зависимости эксплуатационных характеристик пористой оболочки от типа и содержания порообразователя. Показано, что полученная изоляционная оболочка соответствует отечественным и международным требованиям

Ключевые слова: порообразователи, пористые оболочки, экструзия, изоляция кабеля, поливинилхлорид, степень пористости, эксплуатационные свойства, структура

УДК 678.71

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.43746

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ВИРОБНИЦТВА ТОНКОСТІННИХ ПОРИСТИХ ОБОЛОНОК МЕТОДОМ ЕКСТРУЗІЇ

Т. Гарбач

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра полімерних процесів
Люблінська політехніка
вул. Надбистрицька, 36, м. Люблін, Польща, 20-618
E-mail: t.garbacz@pollub.pl

В. В. Красінський

Кандидат технічних наук, старший викладач*
E-mail: vkrasinsky82@gmail.com

О. В. Суберляк

Доктор хімічних наук,
професор, завідувач кафедри*
E-mail: suberlak@polynet.lviv.ua

Л. Дулебова

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра технологій і матеріалів
Технічний університет Кошице
вул. Масярска, 74, м. Кошице, Словаччина, 040-01
*Кафедра хімічної технології переробки пластмас
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Екструзія пористих матеріалів відрізняється від екструзії традиційних полімерів тим, що виріб в процесі переробки отримує двофазову структуру полімер-газ з маленькими та рівномірно розподіленими бульбашками газу. Пористу структуру отримують зав-

дяки додаванню до вихідної сировини пороутворювача у вигляді інертного газу, рідини з низькою температурою кипіння або твердого тіла, яке перебуваючи в рідкому або твердому стані, переходить в газ за визначених умов процесу екструзії.

Внаслідок екструзії полімерів з пороутворенням отримують вироби з новими фізичними та технологіч-