

The background of the entire page is a dense, repeating pattern of various geometric shapes. These shapes include circles, squares, triangles, diamonds, and semi-circles, some of which are filled with colors like red, blue, and green, while others are outlines. The shapes are scattered across the page, creating a complex, abstract visual field.

А.Г. Липин, А.А. Липин

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ  
ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ  
ПРОЦЕССОВ  
В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ  
ПРОИЗВОДСТВА  
ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВ**

Иваново 2018

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

А.Г. Липин, А.А. Липин

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ  
ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРОИЗВОДСТВА  
ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВ**

Иваново 2018

УДК 66.011:678.74.4.33

Липин, А.Г. Моделирование и расчет тепломассообменных процессов в технологических системах производства полимерных порошков: монография / А.Г. Липин, А.А. Липин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2018. – 174 с. – ISBN 978-5-9616-0538-9

В монографии рассмотрены теоретические основы периодических и непрерывных технологических процессов получения полимерных порошков на основе полиэтилена низкой плотности. Обоснована последовательность технологических операций. Предложены методики расчета процессов тепломассопереноса в аппаратах технологических систем производства полимерных порошков.

Книга рассчитана на студентов, аспирантов, научных сотрудников, а также инженерно-технических работников, интересующихся вопросами расчета аппаратурно-технологического оформления процессов получения полимерных порошков.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор А.В. Тарасов (Ярославский государственный технический университет); доктор технических наук, профессор В.П. Жуков (Ивановский государственный энергетический университет)

ISBN 978-5-9616-0538-9 © Липин А.Г., Липин А.А., 2018  
© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2018

## Оглавление

Введение	5
Глава 1. Способы получения полимерных порошков	6
1.1. Проблема рециклинга полимеров	6
1.2. Области применения полимерных порошков	10
1.3. Способы получения полимерных порошков	13
1.4. Оборудование и устройства для получения полимерных порошков	19
Глава 2. Растворение полимерных материалов	27
2.1. Закономерности процесса растворения полимеров	27
2.2. Кинетика растворения полимера	42
2.2.1. Экспериментальное исследование кинетики набухания полиэтилена	42
2.2.2. Моделирование процесса набухания полиэтилена	46
2.2.3. Экспериментальное исследование кинетики растворения полиэтилена	51
2.2.4. Математическое моделирование процесса растворения полиэтилена в емкостном аппарате с мешалкой	56
Глава 3. Удаление растворителя из системы полимер-растворитель-вода	64
3.1. Экспериментальное исследование процесса отгонки растворителя	65
3.2. Математическое моделирование процесса отгонки растворителя	68
Глава 4. Получение полимерных порошков методом упруго- деформационного измельчения полимерного геля	80
4.1. Исследование процесса получения порошка полиэтилена в роторном диспергаторе	80
4.2. Моделирование теплопереноса в роторном диспергаторе	87
4.3. Исследование процесса удаления органического растворителя из порошка полиэтилена	96
4.4. Математическая модель процесса удаления остаточного растворителя из порошка полиэтилена	105
4.5. Экспериментальное исследование кинетики сушки порошка	117

полиэтилена	
4.5.1. Экспериментальное исследование процесса сушки в условиях естественной конвекции	117
4.5.2. Экспериментальное исследование кинетики сушки порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя	121
4.6. Математическая модель процесса сушки порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя	131
Глава 5. Реализация процесса получения порошка полиэтилена	140
5.1. Аппаратурно-технологическое оформление процесса получения порошка полиэтилена	140
5.2. Методика расчета установки для получения порошка полиэтилена	142
5.3. Методика расчета процесса сушки порошка в режиме фильтрующего слоя	147
5.4. Исследование сорбционно-структурных характеристик порошка полиэтилена	154
Список литературы	164

## ВВЕДЕНИЕ

Порошковые материалы из синтетических и природных полимеров широко применяются в самых разных отраслях промышленности: в производстве пластмасс, резин, лакокрасочных материалов, косметических средств, строительстве, дорожном строительстве, антикоррозионной защите металлов. Полимерные порошки используются в качестве наполнителей, входящих в состав различных композиционных материалов, порошковых красок, сорбентов нефти и нефтепродуктов, для нанесения высокоэффективных антикоррозионных покрытий.

Получение порошков из полимерных отходов является одним из путей решения проблемы рециклинга полимеров. Переработка отходов полимерных материалов с целью получения полимерных порошков имеет значение не только с позиции охраны окружающей среды, но и с точки зрения сокращения расхода первичных полимеров, поскольку в условиях дефицита сырья полимерные отходы являются мощным сырьевым ресурсом. Однако широкому применению вторичных полимерных материалов препятствует недостаток соответствующих производственных мощностей.

Весьма перспективна в этом плане технология получения порошков полиолефинов методом упруго-деформационного измельчения. Получаемый по данной технологии тонкодисперсный порошок полиэтилена является эффективным сорбентом нефтепродуктов. В связи с этим задача реализации технологии получения порошков полиолефинов в промышленных масштабах является актуальной. Сложность протекающих процессов и явлений обуславливает применение при разработке аппаратурно-технологического оформления методов математического моделирования. Вместе с тем, в научно-технической литературе слабо отражены вопросы построения расчетно-теоретических моделей производственных установок по получению порошков полиолефинов, правильно учитывающих основные экспериментальные факты и достаточно простых с инженерной точки зрения.

## **Глава 1. Способы получения полимерных порошков**

### **1.1. Проблема рециклинга полимеров**

Одним из наиболее осязаемых результатов антропогенной деятельности является образование отходов, среди которых отходы пластмасс занимают особое место в силу своих уникальных свойств. Пластмассы – это химическая продукция, состоящая из высокомолекулярных, длинноцепных полимеров. Такая высокая популярность пластмасс объясняется их легкостью, экономичностью и набором ценнейших служебных свойств. Пластики являются серьезными конкурентами металлу, стеклу, керамике.

Из всех выпускаемых пластиков большая часть используется в упаковке. Вот данные применения полимеров в различных сферах производства на 2007 г.: упаковка – 36,8%, строительство – 20,1%, в мебельной, автомобильной, электротехнических отраслях – по 5-8%, товары для дома – 5%, в сельском хозяйстве – 2-3%, и остальная часть приходится на долю инженерных пластиков специального назначения, в том числе композиционных материалов [1].

Учитывая специфические свойства полимерных материалов – они не подвергаются гниению, коррозии, проблема их утилизации носит, прежде всего, экологический характер. Проблема переработки отходов полимерных материалов в настоящее время обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Использование отходов полимеров позволяет существенно экономить первичное сырье (прежде всего нефть) и электроэнергию. Так, например, использование 1 т вторичного полиэтилена может заменить 16,5 т нефти [2].

Отходы пластических масс можно разделить на 3 группы [3]:

а) технологические отходы производства, которые возникают при синтезе и переработке термопластов. Они делятся на неустраняемые и устраняемые

технологические отходы. Неустраняемые – это кромки, высечки, обрезки, литники, облой, грат и т.д. В отраслях промышленности, занимающихся производством и переработкой пластмасс, таких отходов образуется от 5 до 35 %. Неустраняемые отходы, по существу, представляющие собой высококачественное сырье, по свойствам не отличаются от исходного первичного полимера. Переработка его в изделия не требует специального оборудования и производится на том же предприятии. Устранимые технологические отходы производства образуются при несоблюдении технологических режимов в процессе синтеза и переработки, т.е. это – технологический брак, который может быть сведен до минимума или совсем устранен. Технологические отходы производства перерабатываются в различные изделия, используются в качестве добавки к исходному сырью и т.д.;

б) отходы производственного потребления накапливаются в результате выхода из строя изделий из полимерных материалов, используемых в различных отраслях народного хозяйства (изношенные шины, тара и упаковка, детали машин, отходы сельскохозяйственной пленки, мешки из-под удобрений и т.д.). Эти отходы являются наиболее однородными, малозагрязненными и поэтому представляют наибольший интерес с точки зрения их повторной переработки;

в) отходы общественного потребления, которые накапливаются у нас дома, на предприятиях общественного питания и т.д., а затем попадают на городские свалки; в конечном итоге они переходят в новую категорию отходов – смешанные отходы.

Наибольшие трудности связаны с переработкой и использованием смешанных отходов. Причина этого в несовместимости термопластов, входящих в состав бытового мусора, что требует их поэтапного выделения. Кроме того, сбор изношенных изделий из полимеров у населения является чрезвычайно сложным мероприятием с организационной точки зрения и пока еще у нас в стране не налажен.



Основное количество отходов уничтожают захоронением в почву или сжиганием. Однако уничтожение отходов экономически невыгодно и технически сложно. Кроме того, захоронение, затопление и сжигание полимерных отходов ведет к загрязнению окружающей среды, к сокращению земельных угодий (организация свалок) и т.д. Чаще всего тепло, выделяющееся при сжигании, используют для получения пара и электроэнергии. Но калорийность сжигаемого сырья невелика, поэтому установки для сжигания, как правило, являются экономически малоэффективными. Кроме того, при сжигании происходит образование сажи от неполного сгорания полимерных продуктов, выделение токсичных газов и, следовательно, повторное загрязнение воздушного и водного бассейнов, быстрый износ печей за счет сильной коррозии.

В связи с загрязнением окружающей среды промышленными и бытовыми отходами полимерных материалов все большее внимание уделяется оценке возможностей использования биоразлагаемых полимеров. Для сокращения времени утилизации отходов пластмасс и полимерных изделий в настоящее время разрабатываются и выпускаются специальные типы полимеров с регулируемым сроком службы. К ним относятся фото- и биоразрушаемые полимеры, которые под действием внешних факторов и микроорганизмов почвы, воды и воздуха разлагаются до низкомолекулярных соединений, ассимилируемых высшими и низшими организмами. Особенностью таких полимеров является способность сохранять свойства в течение необходимого срока эксплуатации, после которого они должны разрушаться. Но высокая стоимость их получения, по сравнению с традиционными пластиками, сдерживает их широкое применение [4].

Основной путь использования отходов пластмасс – это их утилизация, т.е. повторное использование. Показано, что капитальные и эксплуатационные затраты по основным способам утилизации отходов не превышают, а в ряде случаев даже ниже затрат на их уничтожение. Положительной стороной утилизации является также и то, что получается дополнительное количество

полезных продуктов для различных отраслей народного хозяйства и не происходит повторного загрязнения окружающей среды.

По этим причинам утилизация является не только экономически целесообразным, но и экологически предпочтительным решением проблемы использования пластмассовых отходов. Подсчитано, что из ежегодно образующихся полимерных отходов в виде амортизованных изделий утилизации подвергается только незначительная часть (всего несколько процентов). Причиной этого являются трудности, связанные с предварительной подготовкой (сбор, сортировка, разделение, очистка и т.д.) отходов, отсутствием специального оборудования для переработки и т.д.

К основным способам утилизации отходов пластических масс относятся:

- термическое разложение путем пиролиза;
- разложение с получением исходных низкомолекулярных продуктов (мономеров, олигомеров);
- вторичная переработка.

Пиролиз – это термическое разложение органических продуктов в присутствии кислорода или без него. Пиролиз полимерных отходов позволяет получить высококалорийное топливо, сырье и полуфабрикаты, используемые в различных технологических процессах, а также мономеры, применяемые для синтеза полимеров. Например, из отходов полиолефинов получают бензол, толуол, ксилол.

Газообразные продукты термического разложения пластмасс могут использоваться в качестве топлива для получения рабочего водяного пара. Жидкие продукты используются для получения теплоносителей. Спектр применения твердых (воскообразных) продуктов пиролиза отходов пластмасс достаточно широк (компоненты различного рода защитных составов, смазок, эмульсий, пропиточных материалов и др.) [5].

Образующиеся в процессе пиролиза низкомолекулярные предельные углеводороды подвергаются последующему крекингу с целью увеличения выхода непредельных соединений, используемых при синтезе полиолефинов.

Разработаны также процессы каталитического гидрокрекинга для превращения полимерных отходов в бензин и топливные масла.

Многие полимеры в результате обратимости реакции образования могут снова разлагаться до исходных веществ. Продукты расщепления используют снова в качестве сырья для проведения процесса поликонденсации или как добавки к первичному материалу. Однако имеющиеся в этих продуктах примеси часто не позволяют получать высококачественные полимерные изделия, например, волокна, но чистота их достаточна для изготовления литьевых масс, легкоплавких и растворимых клеев [3].

В настоящее время наиболее приемлемым для России является вторичная переработка отходов полимерных материалов механическим рециклингом, так как этот способ переработки не требует дорогого специального оборудования и может быть реализован в любом месте накопления отходов.

Из вышесказанного видно, что проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, достаточно много. Они имеют свою специфику, но их нельзя считать неразрешимыми. Однако решение невозможно без организации сбора, сортировки и первичной обработки амортизованных материалов и изделий; без разработки системы цен на вторичное сырье, стимулирующих предприятия к их переработке; без создания эффективных способов переработки вторичного полимерного сырья, а также методов его модификации с целью повышения качества; без создания специального оборудования для его переработки; без разработки номенклатуры изделий, выпускаемых из вторичного полимерного сырья.

## **1.2. Области применения полимерных порошков**

Области применения полимерных порошков довольно разнообразны. Так, например, в развитых странах все более широко используют полимерные порошки, разной природы и дисперсности, в качестве сорбентов нефти и нефтепродуктов. Кроме того, полимерные порошки могут быть успешно

применены в качестве наполнителя фильтрующих насадок для очистки промышленных стоков [6].

Кроме использования порошков для сорбции нефти и нефтепродуктов, можно выделить еще два основных направления – применение в производстве покрытий и использование в качестве наполнителей входящих в состав различных композиционных материалов.

Физико-механические свойства пластмасс, каучуков, резин значительно улучшают введением в них разнообразных органических наполнителей. Порошкообразные наполнители применяются для создания прочных пластических масс, получаемых на основе композиций из полимерной смолы - связующего и наполнителя (так называемые пресс-порошки). Как правило, такая система из смолы и наполнителя значительно прочнее самой смолы. Порошкообразный наполнитель в значительной степени обуславливает основные физико-химические свойства материала - его водостойкость, химическую стойкость, диэлектрические свойства, теплостойкость, твердость и пр. Композиции из смолы и наполнителя позволяют широко использовать такие методы переработки, как горячее прессование, литье под давлением, экструзию и пр.

Пресс-порошки получают обычно либо мокрым (лаковый, эмульсионный, пропитка смолами и пр.) либо сухим (вальцовый, шнековый и пр.) методами. По своему действию порошковые наполнители могут быть разделены на активные, введение которых вызывает значительное улучшение тех или иных свойств полимера, и неактивные (разбавители), введение которых преследует главным образом цели снижения стоимости изделия без ухудшения его качества.

Широкое применение дисперсные полимеры получили в технологии защитно-декоративных покрытий, успешно заменяя традиционные лаки и краски [7]. Порошковые лакокрасочные материалы представляют собой многокомпонентные дисперсные системы, состоящие из твердых частиц (пленкообразующей основы) и разделяющей среды – воздуха. Они могут быть

непигментированными и пигментированными; последние имеют наибольшее применение. Их принято называть порошковыми красками.

Основными компонентами порошковых красок являются: полимеры, пигменты и наполнители, пластификаторы, модификаторы, отвердители и ускорители отверждения, а также различные вспомогательные вещества.

Полимеры составляют основу порошковых красок. Именно они определяют свойства как самих красок, так и покрытий на их основе. В основном для получения порошковых красок используют твердые полимеры, представляющие собой дисперсные сыпучие порошки или легко образующие их при измельчении [8].

Кроме этого, полимерные порошки используются для производства сухих смесей для клеевых, базовых и финишных составов систем теплоизоляции. Они входят в состав сухих строительных смесей в качестве вяжущих веществ для улучшения характеристик цементирующей строительной растворной смеси [9].

Редиспергируемые в воде полимерные порошки применяются для изготовления шпатлевок, клеев различного назначения.

Эпоксидно-новолачные пенопласты на основе порошковых термореактивных композиций используются для получения конструкционных материалов, композитов и изделий из них в авиационной, машиностроительной приборостроительной, электротехнической, радиоэлектронной и других отраслях промышленности [10].

Порошок полиэтилена с размером микрогранул 100-200 мкм может широко применяться в качестве связующего элемента при производстве строительных материалов, таких как отделочная плитка [11], древесностружечные плиты, плинтуса, вагонки, бруса и т.п. Эти материалы не будут содержать вредных для здоровья фенолформальдегидных и других органических смол.

Использование высокодисперсных полиэтиленовых порошков определенного фракционного состава позволяет создавать высокоэффективные антикоррозионные покрытия [12].

Порошок поливинилхлорида с размерами частиц 0,16-10,00 мм и суммарной пористостью частиц от 29% до 52% используется для извлечения летучих химических соединений из газоздушных смесей [13].

Полимерные порошки находят широкое применение в косметологии. Полиэтиленовые гранулы входят в состав пилингов - продуктов, способных отшелушивать клетки эпидермиса. Частицы полиэтилена диаметром больше 20 мкм являются компонентами косметических составов для макияжа и ухода за кожей лица, которые используются для защиты от повреждающего действия УФ-радиации и других факторов.

Тонкий полиэтиленовый порошок с размером микрогранул 100-300 мкм и композиции на его основе могут быть использованы в швейной и обувной промышленности в качестве порошкового термокля.

Весьма перспективным представляется использование тонкого полиэтиленового порошка в совокупности с сажей и другими дисперсными красителями для электропроводящих покрытий на любые металлические изделия и конструкции. Подобные покрытия могут обладать широкой цветовой гаммой оттенков и, вместе с тем, на них не будут скапливаться статические электрические заряды.

### **1.3. Способы получения полимерных порошков**

В настоящее время известны четыре основных способа получения полимерных порошков: суспензионная полимеризация, переосаждение из растворов, криогенное измельчение, дробление при нормальной температуре с использованием комбинированного ударного, сдвигового воздействия, резания и истирания [14, 15].

В промышленности наиболее распространенным способом получения полимерных порошков является суспензионная полимеризация [16]. При полимеризации в суспензии жидкий мономер, который обычно содержит нерастворимый в воде инициатор (например, перекись бензоила, динитрил азо-

бис-масляной кислоты), диспергируется при интенсивном перемешивании в соответствующей среде, в которой либо он совсем нерастворим, либо растворим частично. Полимеризация происходит, таким образом, в капельках мономера. Диспергирование мономера в воде может быть интенсифицировано добавлением небольших количеств защитных коллоидов или мелкораздробленных неорганических веществ, которые предотвращают соединение мономерных капелек или коагулирование полимерных частиц в ходе дальнейшей реакции.

В качестве диспергируемой среды при радикальной полимеризации применяют исключительно воду. Если мономер частично растворим в воде или полимер нерастворим в мономере, полимер выпадает в осадок в виде частичек различной формы и размеров. Если мономер и инициатор в воде нерастворимы, а полимер в мономере растворим, то полимер образуется в виде шариков. Суспензионную полимеризацию такого типа называют бисерной полимеризацией.

Практически все способы получения механическим путем порошковых материалов основаны на двух физических принципах: ударном воздействии, приводящем к разрушению (для достаточно твердых и хрупких материалов), и резании (для относительно мелких и пластичных тел), которые осуществляются в шаровых, молотковых, струйных, вибромельницах – диспергаторах и т.п. [17].

Для механического измельчения отходов полимеров разработано большое число различных типов оборудования [17, 18, 19-21]. При выборе того или иного типа, необходимо учитывать ряд факторов, главными из которых являются: физическое состояние полимера (упругое, вязко-упругое, высокоэластическое) в условиях измельчения, вид пластмассовых отходов, их размеры и количество, необходимая степень измельчения и конечный размер дробленого материала. В случае, если требуется измельчать очень крупные отходы, их предварительно режут, используя дисковые пилы, ленточнопильные станки, на более легкие куски, которые потом могут измельчаться на стандартном оборудовании. Для повышения производительности стадии

измельчения часто необходимо проводить предварительное уплотнение отходов, особенно тех, которые обладают низкой насыпной плотностью (отходы пенопластов, пленочные обрезки и т.п.). Для этого, как правило, используются дисковые уплотнители.

В 80-х – 90-х годах прошлого века В.Г. Никольским и другими был открыт способ высокотемпературного (упруго-деформационного) измельчения полимеров, который позволяет получать тонкодисперсные порошки при сдвиговом деформировании ряда термопластов и смесей полимеров в области температур вблизи фазового перехода (кристаллизации) [15, 22 - 24].

Существо этого способа дробления состоит в использовании поля механических сил, при котором среда подвергается воздействию со сдвигом. Процесс сводится к “накачиванию” упругой энергии в материал, запасаемой им при действии высокого давления. При сдвиговом деформировании энергия затрачивается на образование новых поверхностей. Измельчение довольно просто реализуется в экструдерах, снабженных материальным цилиндром, внутри которого вращается шнек с винтовой нарезкой, подающий материал в специальную роторную головку, установленную в конце машины. В силу этого процесс иногда называют экструзионным измельчением. Метод позволяет варьировать средний размер получаемого порошка путем изменения температурного режима и величины зазора между измельчающим ротором и цилиндром. Полученные порошки могут использоваться при нанесении антифрикционных, защитных и декоративных покрытий, формировании пленок и пористых фильтров, ротационном формовании баков и других изделий, получении нетканых и подкладочных текстильных материалов [25, 26 – 28].

Своеобразную разновидность механического измельчения представляет собой распыление расплава полимера, выдавливаемого из головки экструдера или другой целевой насадки с помощью струй сжатого газа, например азота или аргона. Этот способ, известный как «способ дросселирования», разработан ОНПО «Пластполимер», апробирован на ПЭНП и рекомендован для промышленного применения.



Для высокодисперсного измельчения кристаллизующихся термопластов (полиолефинов, полиамидов и др.) в основном применяют установки [29] с предварительным охлаждением измельчаемого полимера до температуры ниже температуры его хрупкости ( $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Низкотемпературное измельчение позволяет получить порошки с размером частиц 40-160 мкм [30]. Криогенное измельчение несмотря на затраты, связанные с использованием хладагентов (по данным [31], расход жидкого азота составляет в среднем 4 кг на 1 кг порошка), находит все более широкое применение при производстве полимерных порошков.

Также существует способ измельчения термопластов с помощью турбулентной мельницы. Измельчение осуществляется при скоростях 2400-3000 об/мин и температуре  $<74\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в результате чего возможно получить сверхтонкое измельчение полимера [32].

Получение полимерных порошков методом выделения из растворов – сложный процесс, при котором в системе происходят химические, физико-химические, термодинамические, гидродинамические, теплофизические, реологические и другие изменения. Существует несколько принципиально различных способов выделения полимера из растворов: введением нерастворителя, изменением температуры раствора, концентрированием полимерного раствора путем испарения растворителя.

При выделении полимеров по принципу осаждения к раствору полимера добавляют третий компонент, хорошо смешивающийся с растворителем, в котором полимер имеет ограниченную растворимость. Систему переводят из однофазного в двухфазное состояние, изменяя количество третьего компонента либо обеспечивая переход системы через бимодальную точку путем изменения температуры или давления. Формообразование обусловлено взаимодействием микрообъемов компонентов при фазовом переходе системы.

При выделении полимеров путем изменения температуры системы полимер + растворитель однофазный раствор полимера в одном или нескольких растворителях переводят в область ограниченной растворимости, охлаждая или

нагревая раствор до температуры выше или ниже критической температуры полного взаимного смешения. При этом образуется рыхлый осадок с высоким содержанием полимера. В ряде случаев растворитель предварительно насыщают порошкообразными наполнителями, играющими при охлаждении роль центров формообразования.

Способы выделения полимеров, основанные на концентрировании полимерного раствора при испарении растворителя, можно разделить на несколько групп. Первая группа включает способы, при которых процесс формообразования происходит после того, как основная часть растворителя уже удалена и система полимер + растворитель находится в стеклообразном состоянии. К ним относится способ концентрирования полимерного раствора до получения массы, пригодной для дробления до частиц необходимого размера, поступающих затем на сушку.

Вторая группа включает способы выделения полимеров из растворов, в которых процессы формообразования и удаления растворителя протекают одновременно. Эти способы предусматривают концентрирование раствора при его перемешивании. Формообразование частиц достигается при усилении сдвига. При таких способах роль центров формообразования играет порошкообразный полимер. Высокоразвитая поверхность полимерного порошка обеспечивает вязкое капиллярное течение полимерного раствора, молекулы растворителя проникают в глубь полимерных частиц, что приводит к набуханию полимера. Процесс уплотнения частиц и удаления растворителя с их поверхности интенсифицируется перемешиванием. Выделенный таким способом полимер подвергают дроблению.

Третья группа объединяет способы выделения полимера, при которых растворитель испаряется из диспергированного раствора, т.е. процессы формообразования опережают процессы массообмена. К этой группе относится способ диспергирования полимерного раствора при его эмульгировании в дисперсионной среде с последующим удалением растворителя. Как правило, дисперсионная среда и растворитель взаимно нерастворимы или ограниченно

растворимы друг в друге, дисперсионная среда инертна по отношению к полимеру, вязкость полимерного раствора выше, чем дисперсионной среды [33, 34].

Процесс диспергирования раствора может быть осуществлен с помощью пневматических и механических распылителей различных конструкций. Диспергированная струя направляется в сушильную камеру, в которой протекает интенсивный тепло- и массообмен благодаря созданию эффективного гидродинамического режима и малой упругости паров растворителя.

Существует ряд способов выделения частиц полимера, при которых раствор полимера диспергируют в горячую воду с температурой, превышающей температуру кипения растворителя. В случае впрыска раствора полимера в горячую воду происходит удаление растворителя. При этом частицы всплывают из-за разницы в плотности полимерного раствора, воды и выделенных полимерных частиц.

Другой способ формообразования полимерных частиц при выведении полимеров из растворов предусматривает использование контактных устройств с высокой степенью сдвига. При таком способе достигается непосредственное взаимодействие раствора полимера и потока теплоносителя, перемещающегося со звуковой или сверхзвуковой скоростью. Максимально возможное превращение потенциальной энергии рабочего тела в кинетическую обеспечивается при использовании сопла Лавалья. При впрыске полимерного раствора в поток теплоносителя создаются значительные усилия сдвига, вызывающие дробление струи под действием касательных напряжений.

Для повышения эффективности процесса выделения полимеров часто применяют комбинированные способы. Например, полимерный раствор в совместимом с водой органическом растворителе диспергируют водяным паром, подаваемым через форсунку. Влажные частицы полимера выпадают в конденсате водяного пара, который, не растворяя полимер, обуславливает его осаждение в новой системе. Согласно другому способу, к полимерному

раствору добавляют дисперсионную среду и при перемешивании получают эмульсию. Затем приливают четвертый компонент, инертный по отношению к полимеру и дисперсионной среде и смешивающийся с растворителем. Процесс образования новой трехфазной четырехкомпонентной системы сопровождается выделением дисперсных частиц полимера [34].

Существуют и другие способы получения полимерных порошков. В частности, порошкообразный полиэтилен можно получить при его синтезе по методу Филлипса [35] (при среднем давлении) путем добавления к образовавшемуся раствору полимера в алкилбензоле осадителя (спирта).

Разработан непрерывный процесс производства полиэтилена – порошка, который заключается в следующем [36]. Полимер растворяют в толуоле в двухчервячной шприц-машине при 110 °С, (соотношение полимер : растворитель = 1:1). Раствор охлаждают в смесителе или на вальцах. Продукт высушивается в токе теплого воздуха, а затем в воздушном сепараторе разделяется на фракции с частицами определенного размера. Отделенный при сушке полимера растворитель регенерируется.

По другому способу [36] полимер растворяют в трихлорэтилене (1:1) при 80 °С и осаждают из раствора добавлением воды (50 л на 400 л раствора) при перемешивании и охлаждении массы до 35 °С. Трихлорэтилен и воду удаляют под вакуумом.

Особенно большое значение технология переработки полимерных материалов в порошки приобрела в настоящее время в связи с необходимостью эффективно утилизировать и регенерировать разнообразные отходы производства и потребления пластиков, резин, композиционных материалов, текстиля и т.д.

#### **1.4. Оборудование и устройства для получения полимерных порошков**

На рис. 1.1 изображено устройство, предназначенное для переработки полимеров в порошки за счет сдвиговых деформаций. Устройство работает

следующим образом. Полимер в виде крупной крошки засыпают через штуцер 2 в зону уплотнения, где его нагревают за счет подвода теплоты от нагревательных элементов 7 до температуры плавления и уплотняют с помощью шнека 4. Затем он поступает в кольцеобразный канал 8 зоны измельчения, где полимер охлаждается при одновременном воздействии на его сдвиговых деформаций за счет вращения ротора 5, в результате чего образуется порошок полимера. Полученный порошок выгружается из аппарата через штуцер 3. Устройство обеспечивает получение порошка высокого качества, при высокой производительности и снижении энергоемкости. Существует целый ряд таких аппаратов с различными конструкциями рабочего органа [37-40, 43, 46].

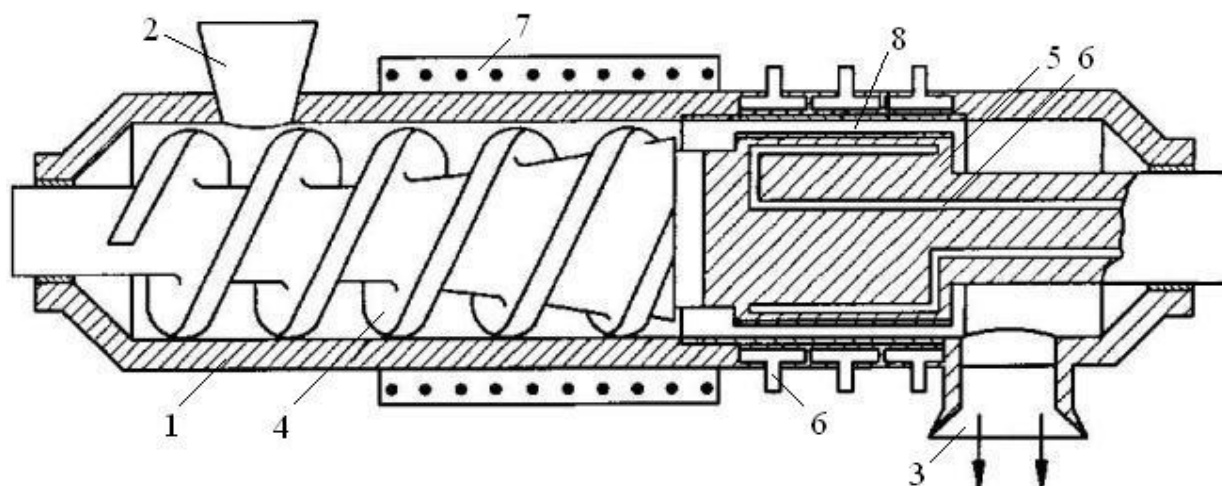


Рис. 1.1. Схема устройства для переработки полимерных материалов в порошки за счет сдвиговых деформаций:

1 – корпус аппарата; 2 – входной штуцер; 3 – выгрузной штуцер; 4 – шнек; 5 – ротор; 6 – средства охлаждения; 7 – нагревательные элементы; 8 – кольцевой канал

На рис. 1.2 изображено устройство, предназначенное для механического измельчения материалов, и может быть использовано при изготовлении полимерных, композиционных материалов [41].

Устройство работает следующим образом. При вращении ведущего вала 8 выпуклые рабочие поверхности торцовых зубьев 4 малого колеса взаимодействуют с плоскими рабочими поверхностями торцовых зубьев большого колеса 5, которые захватывают и подают исходный материал из сквозного полого вала 6 и загрузочной воронки 13 в зацепление. В зацеплении торцовых зубьев материал подвергается удерживанию, сдавливанию и измельчению. Усилие сдавливания в торцевой передаче корпуса 2 создает реактивный момент на валу 6 большого колеса 5 от клиноременной передачи и большого колеса корпуса 1.

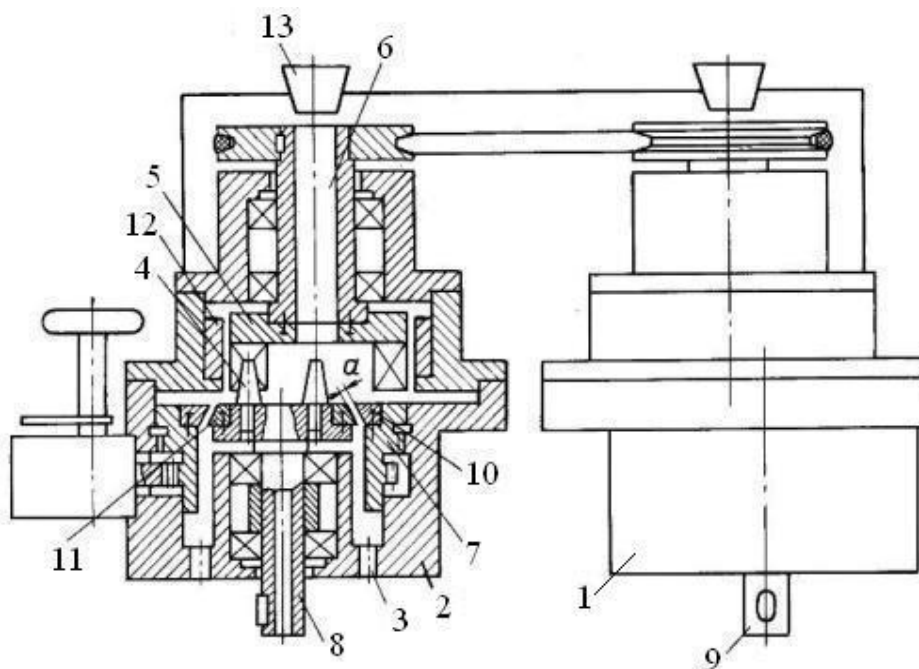


Рис. 1.2. Схема устройства для переработки полимерных материалов в порошки:

1, 2 – корпус; 3 – разгрузочное отверстие; 4 – малое колесо; 5 – большое колесо; 6 – сквозной полый вал; 7 – щелеобразователь; 8, 9 – вал; 10, 11 – конусная поверхность; 12 – гильза; 13 – загрузочная воронка

Измельченные частицы выгружаются на поверхность свободно вращающейся гильзы 12. Крупные частицы увлекаются зубьями большого колеса 5 и проворачивают гильзу 12, затем вновь увлекаются в зацепление, а

мелкие с определенной величиной линейных размеров выгружаются через зазор между конусной поверхностью 10 кольцевого щелеобразователя 7 и конусной поверхностью 11 малого колеса 4.

Далее измельченный материал выгружается через разгрузочное отверстие 3, одновременно аналогичный процесс осуществляется в корпусе 1, только усилие сдавливания торцевой передачи корпуса создает реактивный момент на валу малого колеса 9 электрогенератора. Частичные полости валов 8 и 9 используются для охлаждения подшипников сжатым воздухом или другим охладителем.

Устройство, реализующее двустадийное измельчение, при различном уровне усилия сдавливания в зависимости от тонины помола позволяет использовать на первой стадии электрогенератор малой мощности, а необходимое сдавливание достигается мультипликацией реактивного момента на вал малого колеса. Такое включение реактивного момента позволяет в дальнейшем еще раз мультиплицировать реактивный момент на валу большого колеса второй стадии с добавлением к нему мощности, расходуемой на измельчение первой стадии.

На рис. 1.3 изображено устройство, предназначенное для переработки полимеров в тонкодисперсные порошки [42]. Устройство работает следующим образом. Полимерный материал при температуре, близкой к температуре плавления, подают через загрузочный патрубок 6 в устройство. Попадая в кольцевой зазор 4 между ротором 2 и корпусом 1, материал эффективно охлаждается с помощью средств охлаждения 3, подвергаясь при этом интенсивной гомогенизации благодаря наличию в кольцевом зазоре месильных штырей 5.

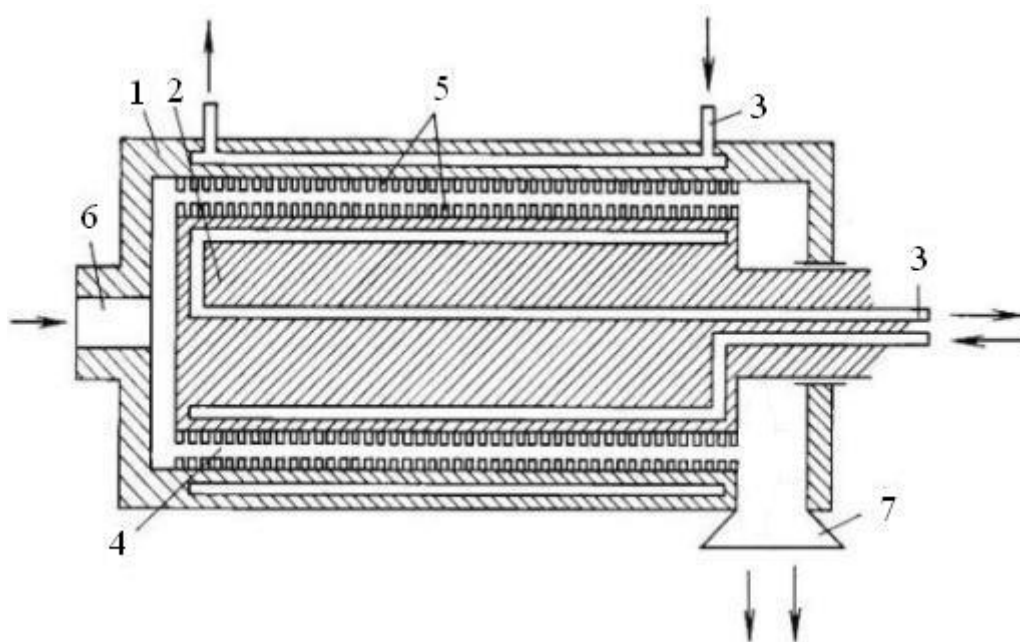


Рис. 1.3. Схема устройства для переработки полимерных материалов в тонкодисперсные порошки:

1 – корпус; 2 – ротор; 3 – средства охлаждения; 4 – кольцевой зазор; 5 – месильные штыри; 6 – загрузочный патрубок; 7 – выгрузной патрубок

При этом по мере достижения материалом температуры затвердевания, в нем равномерно по толщине кольцевого зазора происходят процессы эффективного трещинообразования, приводящие в дальнейшем к полному разрушению материала с образованием тонкодисперсного порошка. Образовавшийся в результате порошок удаляется через патрубок 7.

На рис. 1.4 изображено устройство для получения дисперсного полимерного материала и может быть использовано для измельчения природных и синтетических полимерных материалов [44, 45]. Устройство работает следующим образом. Полимерный материал в виде гранул или кусков с размером до 10 мм равномерно засыпают в загрузочный патрубок 2 корпуса камеры уплотнения 1, снабженного устройством для нагрева 3. При этом привод 5 обеспечивает вращение уплотняющего шнека 4 с постоянной скоростью. Засыпанный в загрузочное отверстие 2 полимерный материал попадает в камеру уплотнения, захватывается спиральными канавками



уплотняющего шнека 4, нагревается и, подвергаясь постепенному уплотнению, транспортируется в камеру измельчения 8, снабженную средствами охлаждения. Разогретый полимерный материал под высоким давлением попадает через входное отверстие в центральную часть камеры измельчения и равномерно распределяется уплотняющими шнеками 10 в кольцевом зазоре 9. За счет вращения мелющих роторов 6, 7 предварительно сжатый материал при охлаждении подвергается сдвиговой деформации. В результате в кольцевом зазоре 9 происходит множественное растрескивание полимерного материала, его разрушение и превращение в высокодисперсный порошок, который одновременно высыпается через два выгрузных патрубка камеры измельчения.

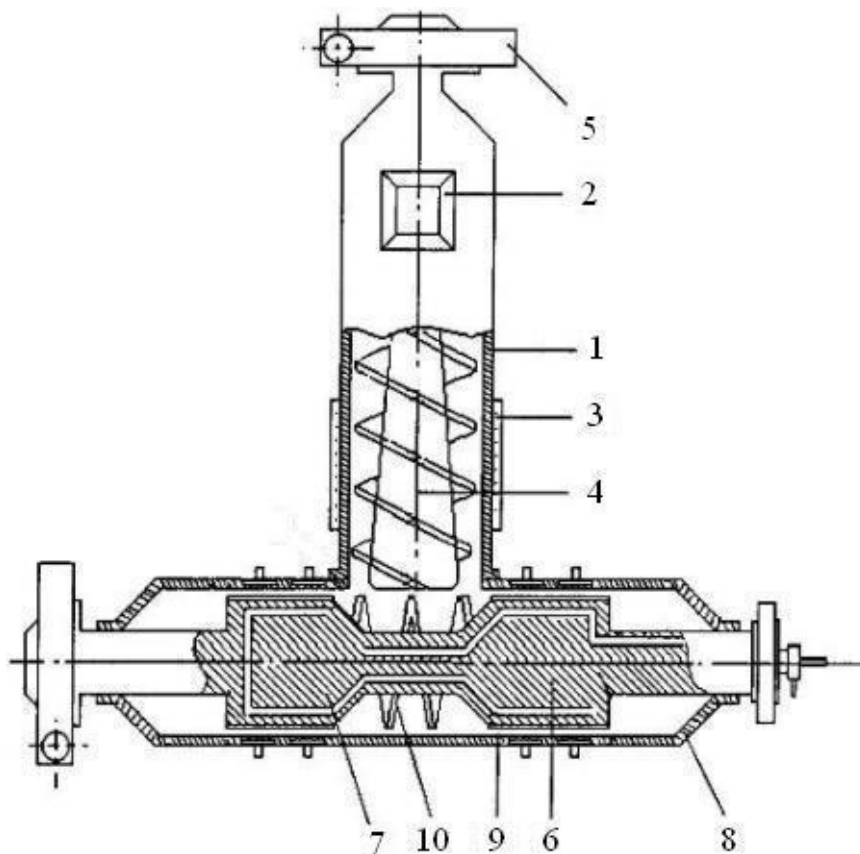


Рис. 1.4. Схема устройства для переработки полимерных материалов в порошки:

1 – корпус камеры уплотнения; 2 – загрузочный патрубок; 3 – устройство для нагрева; 4 - уплотняющий шнек; 5 – привод; 6, 7 – мелющий ротор; 8 – корпус камеры измельчения; 9 – кольцевой зазор; 10 – уплотняющий шнек

На рис. 1.5 изображено устройство для получения дисперсного полимерного материала [47]. Устройство работает следующим образом. Измельчаемый материал в виде гранул размером 3-77 мм подается через патрубок 2 в корпус 1. Одновременно в корпус заливается вода. Вал 5, соединенный с электродвигателем (на рис. 1.5 не показан), вращается с линейной скоростью 20-50 м/с. При этом создается насосный эффект, позволяющий втягивать измельчаемый материал внутрь режущего узла 4. Измельчаемый материал циркулирует в емкости до достижения требуемого размера частиц 0,1 мм в течение 5-7 мин, проходя последовательно через отверстия боковых стенок 6 и 7. За счет возвратно-поступательного перемещения решетки 3 в процессе работы происходит самозатачивание режущих кромок. Полученную суспензию порошка в воде выгружают через штуцер 8, которую потом отфильтровывают.

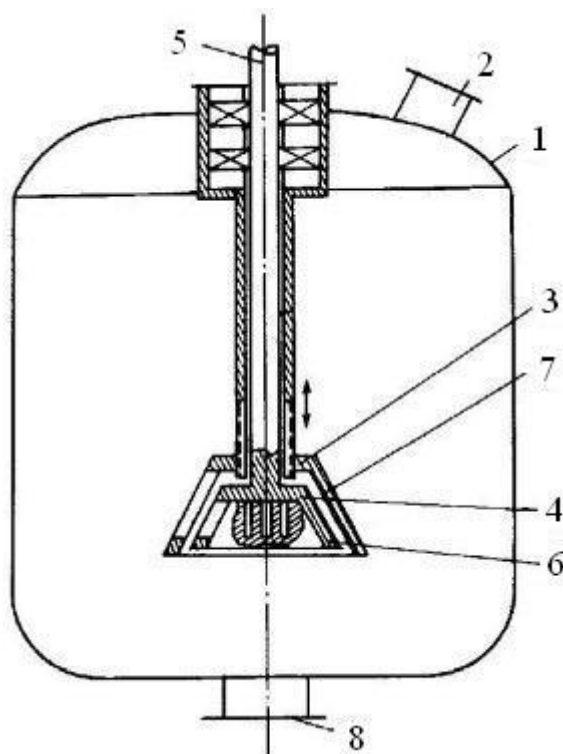


Рис. 1.5. Устройство для переработки полимерных материалов в порошки:  
1 – корпус; 2 – загрузочный патрубок; 3 – решетка; 4 – режущий узел; 5 – вал;  
6, 7 – боковые стенки, 8 – выгрузной штуцер

На рис 1.6 изображено устройство для получения дисперсного полимерного материала [48, 49]. Аппарат представляет собой двухчервячную машину, червяки которой находятся во взаимном зацеплении. Устройство работает следующим образом. Полимер в виде гранул или крупной крошки засыпают через штуцер 6, где его нагревают за счет подвода теплоты от нагревательных элементов 4 до температуры плавления. Расплав, перемещаясь вдоль аппарата, охлаждается до температуры ниже температуры плавления с помощью средств охлаждения 5 при одновременном воздействии на него сдвиговых деформаций, вызванных взаимным зацеплением червяков, в результате чего образуется полимерный порошок. Получившийся порошок выгружается через патрубок 7.

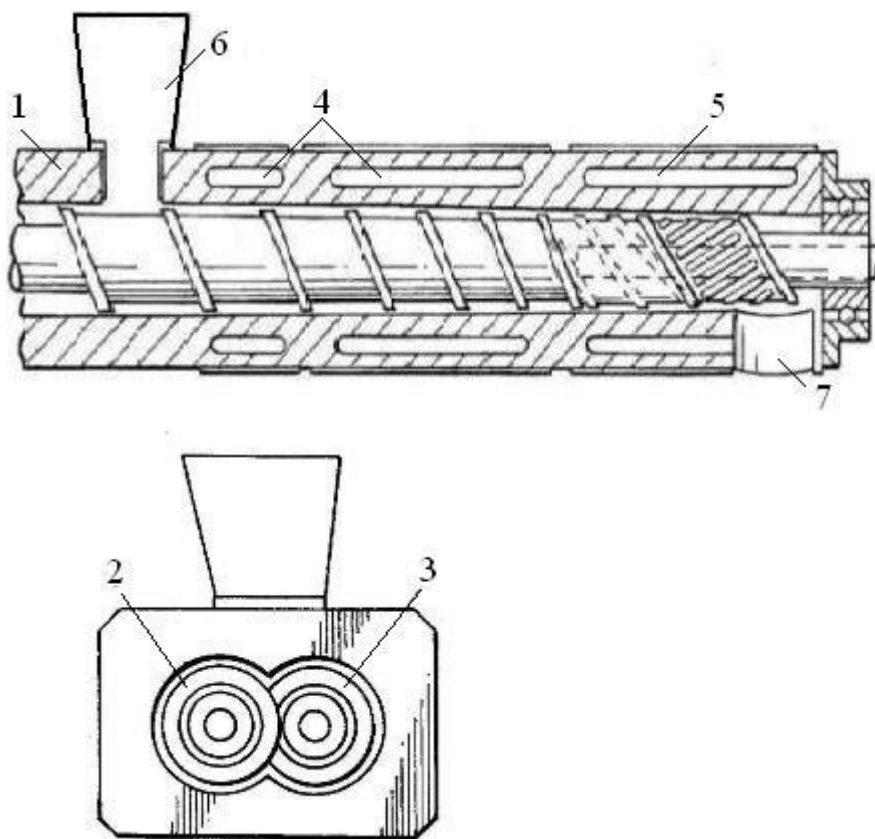


Рис. 1.6. Устройство для переработки полимерных материалов в порошки:

1 – корпус; 2, 3 – червяк; 4 – средства нагрева; 5 – средства охлаждения;  
6 – загрузочный патрубок; 7 – выгрузной патрубок

## Глава 2. Растворение полимерных материалов

### 2.1. Закономерности процесса растворения полимеров

Ряд технологий, например, получения искусственных волокон, пленок, полимерных порошков и покрытий включает стадию растворения полимера.

Рассмотрим физико-химические особенности растворения полимеров. Вначале проанализируем процесс растворения низкомолекулярных веществ. Этот процесс сводится к диффузионному насыщению пограничного слоя растворителя растворяющимся веществом и последующему срыву этого слоя благодаря конвекционным потокам (тепловым или возникающим в результате механического перемешивания). После срыва пограничного слоя скорость диффузии достигает предельного значения, а затем опять уменьшается вплоть до образования слоя с заданной условиями конвекции степенью насыщения. Проникновение растворителя в твердое тело практически не происходит, если не считать заполнения пор или иных дефектов на поверхности растворяемого тела [50].

Скорость растворения чистых веществ в общем случае зависит от суммарного сопротивления трех возможных последовательных стадий процесса: диффузионного подвода растворителя к поверхности растворения, собственно перехода растворяемого вещества из твердого состояния в растворенное непосредственно у поверхности растворения и диффузионного отвода растворенного вещества от поверхности в основную массу жидкого растворителя (раствора). В этом случае на самой поверхности растворения устанавливается промежуточное между концентрацией насыщения  $C^*$  и концентрацией раствора  $C$  значение концентрации  $C_{\text{sup}}$ , которое зависит от относительных значений последовательных кинетических сопротивлений.

Выражение для скорости изменения массы  $M$  растворяющегося твердого вещества запишем в виде следующих равенств потоков вещества в трех последовательных стадиях процесса растворения:

$$-dM/d\tau = \beta S(C_{\text{sup}} - C) = kSC_{\text{p, sup}}^m = \alpha \beta_p S(C_p - C_{\text{p, sup}}), \quad (2.1)$$

где  $\beta$ ,  $\beta_p$  – коэффициент массоотдачи соответственно растворяемого вещества и растворителя;  $k$ ,  $m$  – соответственно константа и порядок реакции растворения по концентрации растворителя  $C_{\text{p, sup}}$  на поверхности растворения;  $\alpha$  – стехиометрический коэффициент реакции растворения;  $C_p$  – концентрация растворителя в жидкой фазе. Значения коэффициентов  $\beta$  и  $\beta_p$  так же, как и разностей концентрации  $(C_{\text{sup}} - C)$  и  $(C_p - C_{\text{p, sup}})$ , обычно неодинаковы.

В большинстве случаев одно из кинетических сопротивлений оказывается значительно превосходящим сумму двух других. Тогда в зависимости от преобладающей роли того или иного сопротивления изменяются выражения для движущей силы процесса растворения. Так, если лимитирующей является стадия диффузионного отвода растворяемого вещества от поверхности растворения, то концентрация вещества на поверхности растворения  $C_{\text{sup}}$  оказывается практически равной концентрации насыщения растворителя растворяемым веществом  $C^*$ , тогда скорость процесса растворения описывается первым равенством системы (2.1). Именно на такой кинетике, как наиболее соответствующей реальным условиям процесса, основано большинство работ по растворению.

Скорость внешней массоотдачи, т.е. значение коэффициента  $\beta$  зависит в основном от гидродинамической обстановки вблизи поверхности растворения и от диффузионных и вязкостных свойств растворяемого вещества и растворителя, т.е. от критерия Шмидта  $Sc = \nu / D$ .

$$Sh = f(Re, Sc). \quad (2.2)$$

В выражение для критерия Шервуда  $Sh = 2r\beta/D$ ,  $Re = 2r\omega/\nu$  входят уменьшающийся в процессе растворения радиус  $r$  частицы и скорость растворителя (раствора)  $\omega$  относительно поверхности растворения. Явный вид зависимости (2.2) определяется режимом обтекания поверхности, который, в принципе, может изменяться от турбулентного в начале процесса растворения

через переходный к ламинарному в конце процесса, когда размер частиц становится достаточно малым.

Анализ процессов массового одновременного растворения большого количества частиц обычно проводят на основе макрокинетического метода, согласно которому кинетика растворения одиночной частицы рассматривается совместно с балансовыми соотношениями по твердой и сплошной фазам.

Имеется ряд работ, в которых анализируются модели растворения одиночной частицы, массового периодического и непрерывного растворения при прямо- и противоточном движении дисперсной и жидкой фаз, а также модели растворения моно- и полидисперсных материалов при перемешивании и при использовании экспериментально определяемой интегральной кинетики растворения, например [50-56]. Подробный обзор различных подходов к моделированию растворения низкомолекулярных дисперсных материалов дан в работе [57].

Иное положение при растворении полимера. С одной стороны, скорость диффузии макромолекул полимера в растворитель очень мала, и практически, если бы растворение шло по описанному для низкомолекулярных веществ механизму, оно завершилось бы за промежутки времени, совершенно несопоставимые со временем, отводимым на технологические процессы.

С другой стороны, в отличие от низкомолекулярных веществ, для полимеров характерно глубокое проникновение растворителя во внутренние слои веществ (набухание), которое на много порядков обгоняет по скорости процесс диффузии вещества в растворитель. Таким образом, образование слоя, представляющего собой раствор вещества в растворителе, происходит не над поверхностью твердого тела (как в случае низкомолекулярных веществ), а как бы в поверхностных слоях самого полимера.

Когда поверхностный слой достигает определенной концентрации благодаря непрерывной диффузии растворителя в полимер и соответственно определенной вязкости, происходит срыв его из-за конвекционных потоков в жидкости. При этом, чем выше градиент скорости, задаваемый

перемешивающим устройством, тем более глубокие слои могут быть сорваны таким путем. Чем выше молекулярный вес полимера и, следовательно, чем выше вязкость концентрированных растворов, образующихся в поверхностных слоях полимера, тем тоньше срывающиеся слои (при одной и той же скорости перемешивания) и тем медленнее происходит интегральный процесс растворения [58].

Таким образом, процесс растворения полимера проходит через четыре стадии:

- 1) присутствуют фаза полимера и фаза растворителя (гетерогенная система);
- 2) одна фаза представляет собой раствор растворителя в полимере, вторая – растворитель (гетерогенная система);
- 3) одна фаза является раствором растворителя в полимере, а вторая – раствором полимера в растворителе;
- 4) обе фазы тождественны в результате все большего проникновения макромолекул в растворитель (гомогенная система).

При контакте полимера с низкомолекулярным растворителем происходит увеличение линейных размеров образцов полимера, что послужило основанием для термина «набухание».

Набухание высокомолекулярных соединений – это изменение их массы и объема при контакте с жидкими низкомолекулярными или газообразными веществами, что связано с поглощением последних полимерами и изменением их структуры при образовании термодинамически устойчивых систем. Набухание полимеров представляет собой одностороннее смешивание, т.е. проникновение низкомолекулярной жидкости в полимер практически без проникновения полимера в низкомолекулярную жидкость. Причиной такого поведения является большая величина макромолекулы и ее малая подвижность.

Различают неограниченное и ограниченное набухание. При неограниченном набухании полимер поглощает растворитель, а затем при той же температуре переходит в раствор, т.е. осуществляются все четыре этапа растворения. При ограниченном набухании процесс останавливается на втором

этапе независимо от продолжительности пребывания полимера в растворителе. Однако при повышении температуры некоторые полимеры могут растворяться.

Способность полимера набухать в тех или иных растворителях характеризуется степенью набухания  $\alpha$ , представляющей собой количество растворителя в граммах, которое поглощает 1 г полимера на рассматриваемой стадии набухания при определенной температуре:

$$\alpha = \frac{M_2 - M_1}{M_1}, \quad (2.3)$$

где  $M_1$  – масса полимера до набухания;  $M_2$  – масса набухшего полимера.

При ограниченном набухании расчет  $\alpha$  проводится для предельного, максимального набухания при заданной температуре. О величине набухания можно также судить по объему поглощенной жидкости; в этом случае:

$$\alpha' = \frac{V_2 - V_1}{V_1}, \quad (2.4)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы исходного и набухшего полимера.

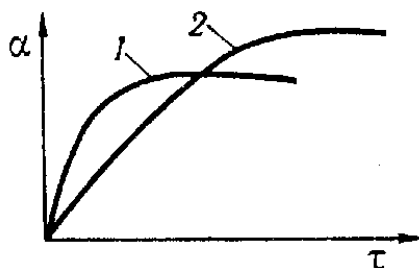


Рис. 2.1. Зависимость степени набухания от времени: 1 – быстро набухающий образец, 2 – медленно набухающий образец

Графическая зависимость степени набухания от времени (рис.2.1) характеризуется более или менее крутым начальным подъемом, переходящим через некоторое время в прямую, параллельную оси абсцисс, при достижении максимальной (предельной) степени набухания.

В простейшем случае кинетика набухания может быть описана при помощи выражения, напоминающего уравнение реакции первого порядка:



$$\frac{dV}{dt} = \frac{K}{\delta}(V_{\infty} - V_t), \quad (2.5)$$

где  $dV$  – изменение объема набухающего полимера за время  $dt$ ;  $\delta$  – первоначальная толщина его слоя;  $V_t$  – его объем через время  $t$ ;  $V_{\infty}$  – предельный объем.

Таким образом, скорость набухания  $\frac{dV}{dt}$  тем выше, чем дальше полимер находится от максимальной степени набухания, и тем ниже, чем больше  $\delta$ . После того как  $V_t$  сравняется с  $V_{\infty}$ ,  $\frac{dV}{dt}$  падает до нуля и набухание прекращается. Константа скорости  $K$  может быть определена из интегральной формы уравнения кинетики набухания.

Максимальная степень набухания наблюдается только в случае ограниченного набухания, при неограниченном набухании сначала происходит увеличение объема или массы полимера, а в дальнейшем – уменьшение их.

Если набухание ограничено стенками сосуда или какими-нибудь другими препятствиями, то может развиваться очень большое давление – давление набухания, величина которого определяется содержанием полимера в набухом продукте:  $P = p_0 C^k$ , где  $k$  – константа ( $\approx 3$ ), а  $p_0$  – постоянная, зависящая от природы полимера, растворителя и температуры [59].

Растворы полимеров имеют некоторые особенности из-за больших размеров их молекул. Перешедшие в раствор макромолекулы вследствие хаотического движения часто сталкиваются друг с другом, соединяясь под действием межмолекулярных сил в агрегаты (ассоциаты). Наиболее часто встречающееся число молекул в ассоциате называется средней степенью ассоциации. В разбавленных растворах вероятность столкновения мала и растворенный полимер находится в виде отдельных молекул. С увеличением концентрации возрастает и средняя степень ассоциации, которая при некоторой критической концентрации становится настолько большой, что полимер выпадает из раствора.

Ассоциация сильно зависит от температуры, так как при повышении температуры усиливается тепловое движение молекул, что приводит к разрушению ассоциатов.

Ассоциаты высокомолекулярных соединений существенно отличаются от ассоциатов низкомолекулярных веществ тем, что одна и та же макромолекула благодаря своей гибкости может одновременно входить в состав нескольких ассоциатов разными участками.

Вследствие малой подвижности макромолекул все процессы в растворах протекают медленно. По этой причине при охлаждении или нагревании (как и при изменении концентрации) равновесная вязкость и степень ассоциации устанавливаются не сразу, а по истечении времени (время релаксации). В связи с этим все измерения с целью изучения свойств растворов полимеров должны проводиться не сразу после разбавления или охлаждения (нагревания), а лишь после установления равновесия.

С увеличением концентрации растворов полимеров быстро сокращается среднее расстояние между макромолекулами; вследствие этого растет число ассоциатов и возникают молекулярные сетки. Это явление называется структурированием раствора. В результате структурирования увеличивается вязкость, растворы не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Особенностью этих растворов является зависимость вязкости от интенсивности и продолжительности механического воздействия. При размешивании структурированных растворов происходит частичное разрушение ассоциатов, макромолекулы получают большую свободу перемещения, вследствие чего снижается вязкость. После прекращения размешивания прежняя вязкость раствора восстанавливается. Уменьшение вязкости раствора при механических воздействиях и восстановление прежней вязкости в спокойном состоянии называется тиксотропией.

В зависимости от природы растворителя и полимера тиксотропия растворов полимеров может проявляться в разной степени. Иногда с целью

усиления тиксотропии в растворы вводят добавки, усиливающие межмолекулярное взаимодействие полимера.

Изучение механизма взаимодействия компонентов в системе полимер-растворитель представляет значительный интерес, поскольку процесс растворения полимера включает в себя два явления: проникновение растворителя в макромолекулу и растворение полимера.

Перенос распределяемого компонента в полимерном материале происходит по типу молекулярной диффузии, которую обычно представляют как последовательность единичных скачков диффундирующих молекул в микрополости (окна, дырки), которые хаотически появляются и исчезают в матрице полимера в результате теплового движения сегментов макромолекул, из одного положения в другое. Этот процесс сравнивают с диффузией подвижных молекул через кристаллическую решетку [56].

Количественно транспорт растворителя описывается законами молекулярной диффузии. Закон Фика связывает величину диффузионного потока  $j$  (кг/м<sup>2</sup>·с) с величиной градиента концентрации  $C$ :

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial n} . \quad (2.6)$$

Дифференциальное уравнение молекулярной диффузии описывает изменение общей концентрации диффундирующего вещества в каждой точке среды:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) , \quad (2.7)$$

где  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии, м<sup>2</sup>/с.

Уравнение (2.7) значительно упрощается, если  $D$  представляет собой физическую константу и может быть решено для конкретных начальных и граничных условий [60].

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 C . \quad (2.8)$$

Для количественного описания диффузии низкомолекулярного вещества в полимерных материалах были разработаны две модели – модель активированной диффузии и модель свободного объема.

Согласно модели активированной диффузии, для осуществления элементарного акта диффузии требуется появление вблизи диффундирующей молекулы микрополости необходимого размера и наличие у молекулы диффузанта достаточной энергии для совершения скачка из одного положения в другое. Зависимость коэффициента диффузии от температуры в данном случае описывается соотношением Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right), \quad (2.9)$$

$D_0$  – формальное значение коэффициента диффузии при бесконечно большой температуре, величину которого в соответствии с представлениями молекулярно-кинетической теории можно записать в виде:

$$D_0 = \left(\frac{d^2}{6\tau_0}\right), \quad (2.10)$$

где  $d$  – длина перескока молекулы;  $\tau_0$  – период колебания диффундирующей молекулы;  $E_D$  – энергия активации диффузии.

Больцмановский фактор  $e^{\frac{-E_D}{RT}}$  выражает долю молекул, обладающих достаточной энергией для преодоления энергетического барьера  $E_D$  и совершения элементарного акта диффузии.

Модель свободного объема – безактивационная, в её основе лежит предположение о том, что перемещение диффундирующей молекулы через образующиеся в матрице полимера микрополости проходит без преодоления энергетического барьера и зависит только от вероятности появления вблизи молекулы микрополости необходимого размера. Согласно представлениям [56]:

$$D = A \exp\left(\frac{-B}{f}\right), \quad (2.11)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $B$  – минимальный размер микрополости, необходимый для перемещения диффундирующей молекулы;  $f = (V_T - V_0)/V_T$  – доля свободного объема полимера;  $V_T$  и  $V_0$  – соответственно действительный и занятый удельный объем полимера при температуре  $T$ .

Температурную зависимость коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных материалах можно получить, записав уравнение (2.11) для рабочего и некоторого стандартного состояния:

$$\ln \frac{D}{D_c} = B \left( \frac{1}{f_c} - \frac{1}{f} \right), \quad (2.12)$$

где  $D_c$  – коэффициент диффузии;  $f_c$  – доля свободного объема в стандартном состоянии [56].

Для некоторых полимерных материалов наблюдается отклонение от закона Фика. Если происходящие в процессе набухания изменения структуры полимера оказывают влияние на перенос распределяемого компонента, то в этом случае наблюдается аномальная диффузия. При этом коэффициент диффузии оказывается зависящим в ходе процесса не только от концентрации диффундирующего вещества, но и от других переменных, например от изменяющихся во времени внутренних напряжений. В качестве примера таких аномалий можно привести системы желатин – вода, полистирол – метиленхлорид [56].

Вообще скорость растворения, независимо от механизма диффузии, зависит от степени дисперсности полимера, т. е. от толщины его участков, через которые происходит проникновение растворителя, или в общем виде — от величины свободной поверхности полимерного материала, открытого для доступа растворителя.

Поэтому для увеличения скорости растворения необходимо развитие свободной поверхности, что достигается в основном двумя способами. Первый, прямой, способ заключается в тонком дроблении полимера или в приложении высоких сдвиговых напряжений к набухающему в растворителе полимеру. В последнем случае частицы набухшего полимера превращаются в тонкие плен-

ки, что резко сокращает путь диффузионного проникновения растворителя в толщу полимерного материала.

Второй способ развития свободной поверхности заключается в придании растворяемому полимеру высокой пористости. Если поры открытые, то проникновение растворителя происходит на первой стадии растворения путем капиллярного течения жидкости. При замкнутых порах путь растворителя к внутренним областям полимера все же значительно сокращается по сравнению с монолитными образцами, так как диффузионно необходимо преодолеть лишь тонкие стенки (перегородки), разделяющие отдельные поры. Практически в реальных полимерных материалах имеется набор открытых и закрытых пор и проникновение растворителя совершается обоими способами — капиллярным транспортом и диффузионным преодолением тонких перегородок между порами.

Таким образом, кроме использования приемов тонкого диспергирования и приложения высоких сдвиговых напряжений в процессе растворения необходимо обращать серьезное внимание на создание высокоразвитой пористости (свободной поверхности) исходного полимерного материала, чтобы существенно сократить продолжительность растворения [61].

В настоящее время получен и систематизирован большой объем экспериментальных и теоретических результатов, исследующих диффузионные явления в процессе растворения. В качестве основных среди них можно выделить сведения о характере изменения коэффициентов диффузии растворителя в зависимости от состава раствора и температуры; влиянии геометрии диффундирующих молекул, зависимости диффузии от надмолекулярной и фазовой структуры полимеров, соотношении диффузионных и релаксационных процессов; взаимосвязи между коэффициентами взаимо- и самодиффузии, о различных феноменологических моделях и т. д. [62].

Многочисленные исследования показали, что кинетика массопереноса зависит от температуры, природы полимерной среды и низкомолекулярного вещества, геометрических размеров образца, других условий эксперимента.

Поэтому разработано множество моделей, устанавливающих влияние тех или иных факторов на процесс растворения. Подходы к описанию кинетики процесса можно разделить на пять основных категорий:

- 1) применение феноменологических моделей и уравнений молекулярной диффузии Фика;
- 2) модели растворения, в которых лимитирующим является диффузионное сопротивление отвода растворенного вещества от поверхности растворяемого материала;
- 3) модели учитывающие релаксационные явления;
- 4) анализ моделей аномального транспорта растворителя и использование законов подобия для действительных процессов растворения;
- 5) модели сплошной структуры.

Исследованиями в области растворения полимеров занимались Юберрейтер и Асмуссен [63,64], которые первыми описали различные виды растворения и структуру поверхностного слоя полимера. Результаты работ ученых интерпретированы ими с точки зрения обычных диффузионных процессов, причем различия в коэффициентах диффузии растворителей и полимеров столь велики, что процесс растворения может рассматриваться практически как односторонняя диффузия растворителя в полимер.

Авторы считают, что при контакте растворителя с полимером возникает набухший слой полимера, состоящий, в свою очередь, из жидкого  $\delta_1$ , высокоэластического  $\delta_2$ , твердого набухшего слоя  $\delta_3$  и так называемого инфильтрационного слоя  $\delta_4$ . Распределение концентраций полимера в слоях представлено на рис.1.2, из которого видно, что в области слоев  $\delta_3$  и  $\delta_4$  содержание полимера близко к чистому полимеру, а далее в слое  $\delta_2$  происходит резкое (почти линейное) снижение концентрации, причем это снижение ускоряется при интенсивном перемешивании ( $v_0$  – нулевая скорость перемешивания;  $v_1$  и  $v_2$  – повышенные скорости перемешивания). При повышении температуры до точки расстеклования полимера исчезают слои  $\delta_3$  и  $\delta_4$  и набухший слой состоит только из слоев  $\delta_1$  и  $\delta_2$ .

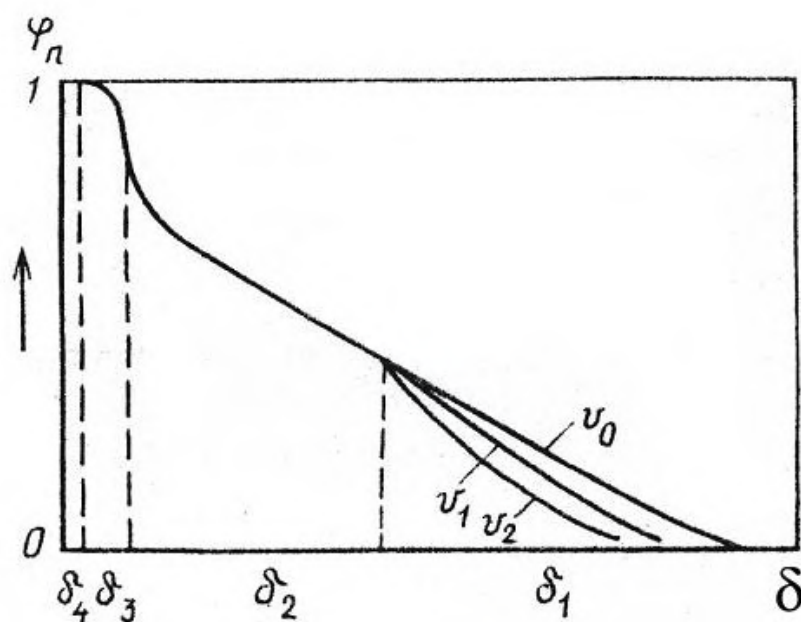


Рис.2.2. Схема растворения полимера по Юберрейтеру и Асмуссену

Обычно при описании процесса переноса низкомолекулярного вещества в полимерном материале считают, что функция изменения его объёма или линейного размера известна [65].

Ту и Оуано [66, 67] изучали движение двух поверхностей, возникающих в процессе растворения полимера на границах жидкость – гель и гель – стеклообразное состояние. По их мнению, растворение полимера описывается двумя диффузионными процессами. С одной стороны, растворитель проникает в полимер, вызывая набухание и возможное распутывание или разъединение (диссоциацию) молекул полимера. С другой стороны, диссоциированные молекулы полимера диффундируют в объем растворителя через граничный слой. Эти диффузионные процессы разделены поверхностью, характеризующейся резким изменением модуля раствора полимера при переходе от гелеподобной консистенции к низковязкой жидкости. Причем концентрация на границе раздела фаз жидкость – гель полимера  $C_F$  является постоянной для каждой пары полимер–растворитель (рис.2.3).



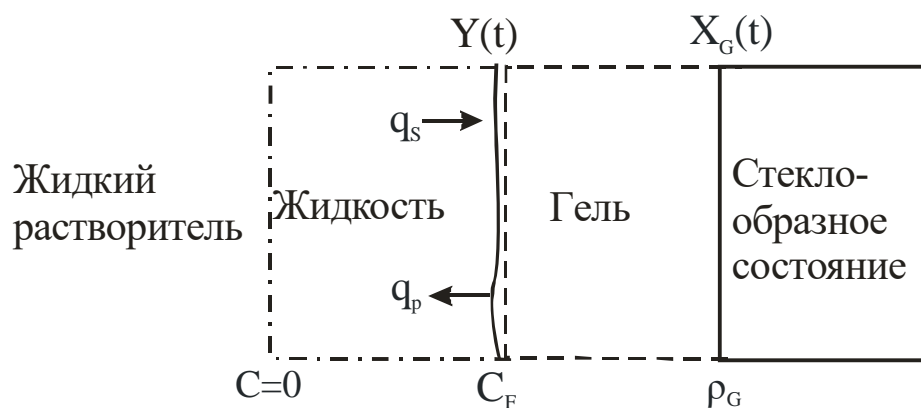


Рис.2.3. Схематическое изображение образующихся фаз в растворяющемся полимере

Авторами разработана математическая модель, которая включает уравнение диффузии растворителя в полимер, уравнение диффузии полимера в жидкий слой и уравнение перемещения движущейся границы полимер – растворитель.

Основываясь на идее, что в процессе набухания полимера возникают напряжения в пределах диффузионной зоны, Броучард и Дженс [68] составили уравнения для процесса растворения, контролируемого перемещением структурных элементов макроцепей. Было получено уравнение, которое отражает, что скорость диффузионного потока растворителя пропорциональна разности между градиентом напряжения полимера и градиентом осмотического давления диффузанта. Предполагалось, что проникновение растворителя в полимер вызывает образование гелеобразного набухшего слоя, растворение которого зависит от скорости релаксации напряжений. Эта скорость должна иметь порядок времени рептации.

Герман и Эдвардс [69] продолжили развивать работу предыдущих авторов, детально рассматривая напряжения, возникающие в результате набухания полимеров, в рамках теории рептации.

Согласно данной теории, макромолекула полимера состоит из беспорядочно свернутых молекулярных цепей. Причем каждая цепь находится в эффективной трубке, образованной окружающими макромолекулами, поперек

которой она не может двигаться. Поэтому единственным доступным для цепи способом диффузии является змееподобное движение вдоль трубки, так называемая рептация.

Герман и Эдвардс оценивали свободную энергию и химический потенциал полимера и растворителя, так как считали, что набухание полимера вызывает неслучайную ориентацию молекулярных цепей. Данный метод включает в себя описание проникновения растворителя в полимер и растворение полимера, однако для расчета требуются некоторые параметры, определение которых экспериментальным путем довольно затруднено.

Растворение полимеров описывается с помощью теории рептации также авторами работ [70-73].

## **2.2. Кинетика растворения полиэтилена**

Ряд технологий получения полимерных порошков включает стадию растворения полимера. При приготовлении концентрированных растворов время данной стадии становится значительным и существенно влияет на общую продолжительность того или иного технологического процесса. Поэтому изучение влияния различных технологических параметров на кинетику растворения полимеров в низкомолекулярных растворителях в аппарате с перемешивающим устройством, позволяет прогнозировать время, необходимое для завершения данного процесса.

Согласно современным представлениям процесс растворения полимеров имеет две стадии: набухания до достижения на поверхности полимерной частицы состояния подвижного геля и собственно растворения с отрывом макромолекул и распределения их в растворителе. Таким образом, стадией, определяющей возможность осуществления процесса в принципе, является набухание полимерного материала до состояния, когда произойдет фазовый переход от раствора жидкости в полимере (геля) к раствору полимера в жидкости, т.е. появится трансляционная подвижность макромолекулярных клубков. Поэтому изучение кинетических закономерностей процесса набухания полимеров в низкомолекулярных жидкостях является обязательным для исследования процесса растворения в целом.

### **2.2.1. Экспериментальное исследование кинетики набухания полиэтилена**

Экспериментально изучались закономерности процесса набухания полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в толуоле. Объектами исследования являлись плоские образцы ПЭНП размером  $0,5 \times 10 \times 20$  мм. Процесс набухания осуществлялся в изотермическом режиме. Температура варьировалась в интервале  $25 \div 63$  °С. Методика проведения эксперимента аналогична изложенной в работе [74].

Изучение кинетики набухания методом гидростатического взвешивания осуществлялось на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 2.4.

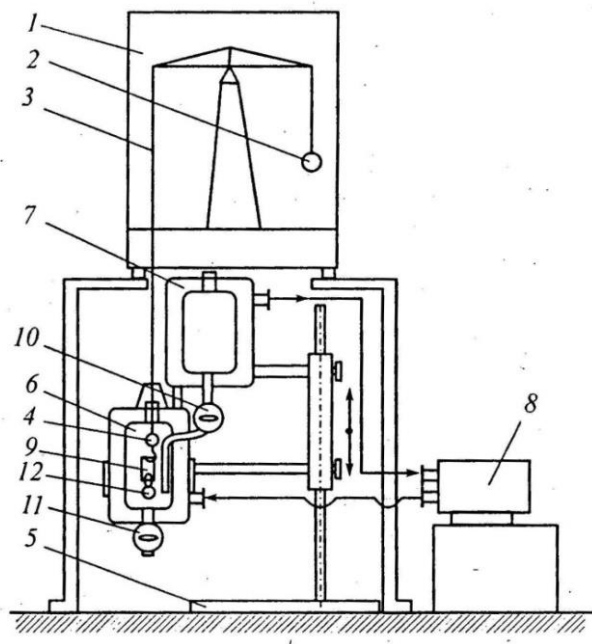


Рис.2.4. Принципиальная схема установки: 1 – аналитические весы марки ВЛР-200; 2 – противовес; 3 – система креплений образца; 4 – центрирующий грузик; 5 – штатив; 6 – рабочая емкость; 7 – вспомогательная емкость; 8 – стандартный термостат; 9 – образец; 10 – сливной кран вспомогательной емкости; 11 – сливной кран рабочей емкости; 12 – дополнительный грузик

Установка включает: аналитические весы марки ВЛР – 200 (1), на одном конце коромысла которых укреплен противовес (2), на другом – система креплений образца, включающая полиамидную нить (3) и тонкую нихромовую проволоку с крючком, заканчивающуюся грузом из нержавеющей стали в виде эллипсоида вращения с крючком (4) для размещения образца, который утяжелен грузом (12); закрепленную на штативе (5) термостатируемую ячейку с рабочей (6) и вспомогательной (7) емкостями; жидкостной термостат (8), обеспечивающий поддержание в рабочей ячейке температуры с погрешностью  $\pm 0,01\text{K}$ .

Разогретой иглой в исследуемом образце прокалывали два отверстия, в одно из которых вставляли кольцо из проволоки, с помощью которого

подвешивали пластину на крючок груза. Другое отверстие служило для крепления дополнительного груза.

Образец в течение 20 минут выдерживали в рабочей емкости ячейки на воздухе при температуре эксперимента. Затем при выключенных весах поворотом крана (10) рабочую емкость полностью заполняли толуолом из вспомогательной емкости, включали весы и через определенные промежутки времени проводили запись их показаний. Через некоторое время достигается максимальная (предельная) степень набухания, после чего вес образца перестает изменяться.

Значения веса груза и проволоки в толуоле при всех температурах эксперимента определяются в ходе предварительных опытов, выполняемых таким образом, чтобы глубина погружения груза с крючком в жидкость отличалась не более чем на 0,5 мм. Вес исходного (предварительно экстрагированного и высушенного) образца ПЭНП на воздухе измерялся перед каждым экспериментом. Для определения плотности жидкости использован вибрационный денсиметр, обеспечивающий точность определения порядка  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  г/см.

На рис. 2.5 представлены результаты опыта по исследованию кинетики набухания ПЭНП в толуоле в виде кривой, изображающей изменение во времени веса образца полимера в растворителе при температуре 45 °С.

Для наглядного изображения результатов эксперимента при различных температурах на рис. 2.6 представлена зависимость относительного изменения веса образца  $G_{отн}$  в течение процесса. Величина  $G_{отн}$  рассчитывалась по формуле:

$$G_{отн} = \frac{G_{PL}^0 - G_{PL}}{G_{PL}^0}, \quad (2.13)$$

где  $G_{PL}^0$ ,  $G_{PL}$  – вес образца в начальный момент времени и вес набухшего образца в толуоле. Поскольку через некоторое время полимер перестает поглощать растворитель, то вес образца перестает изменяться. Зависимость

относительного веса полимера в момент достижения максимальной степени набухания от температуры процесса изображена на рис.2.7.

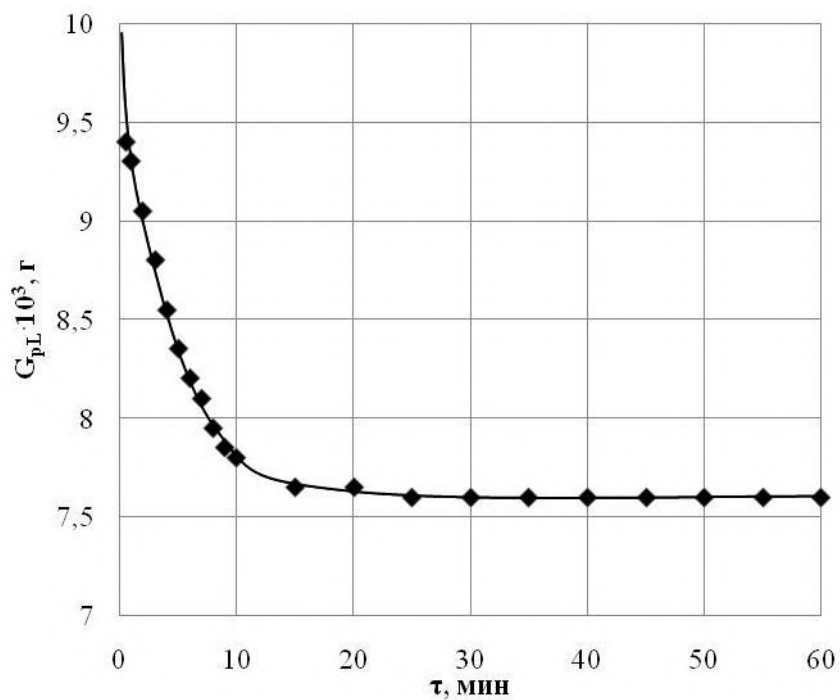


Рис. 2.5. Кинетическая кривая изменения веса образца ПЭНП в толуоле при температуре 45 °С

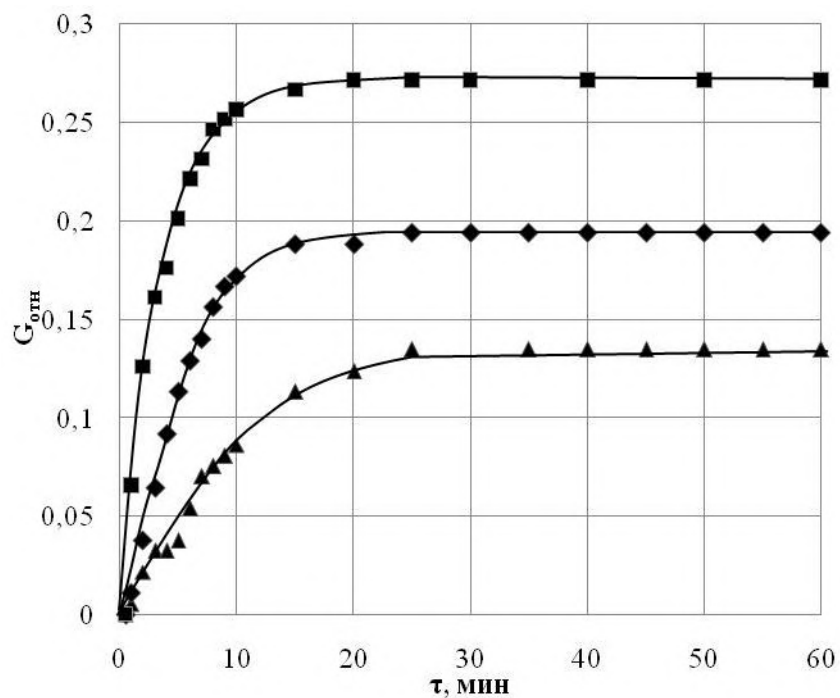


Рис. 2.6. Относительное изменение веса образца при различных температурах процесса:  $\blacktriangle$  – 35 °С;  $\blacklozenge$  – 45 °С;  $\blacksquare$  – 55 °С

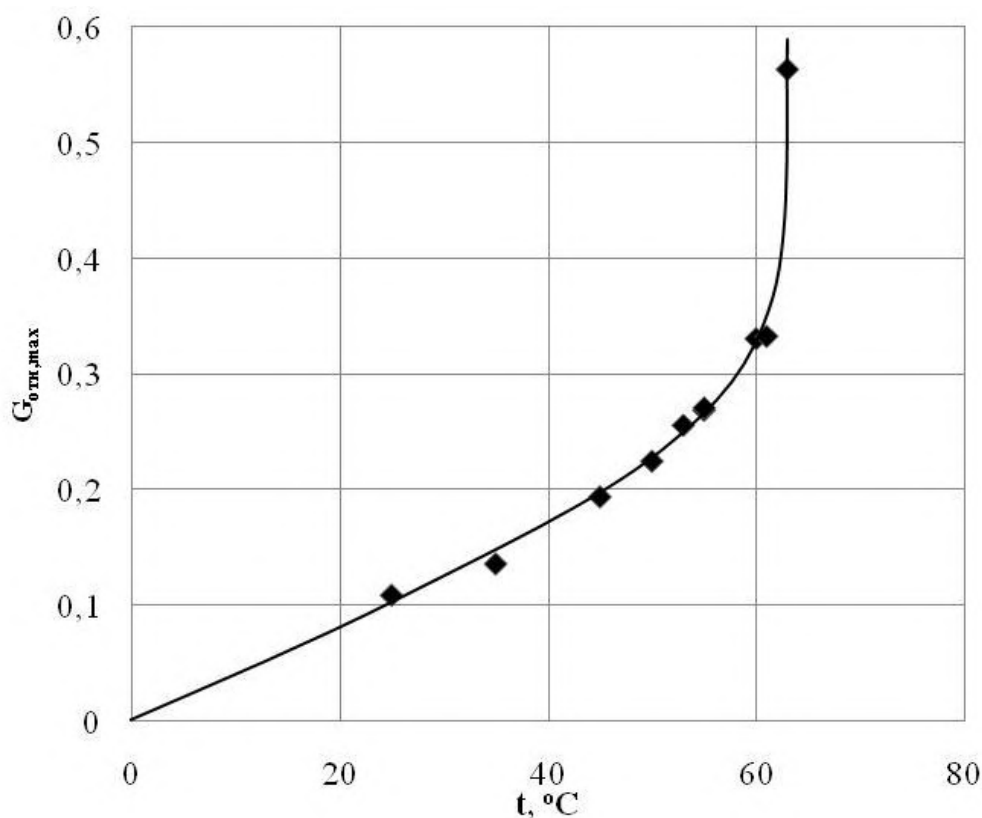


Рис. 2.7. Зависимость относительного веса полимера в толуоле, соответствующего максимальной степени набухания при различных температурах

Полученные в ходе экспериментальных исследований зависимости свидетельствуют, что интенсивность проникновения низкомолекулярного компонента в полимер резко возрастает с повышением температуры процесса набухания.

### 2.2.2. Моделирование процесса набухания полиэтилена

Анализ литературных источников показал, что большинство авторов моделируют процесс набухания полимерного материала в растворителе, как диффузию низкомолекулярного вещества в полимер. В случае плоского образца математическая формулировка задачи имеет вид:

$$\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = \frac{D(t)}{R^2} \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2}, \quad 0 < x < 1, \quad \tau > 0, \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial C_S(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (2.15)$$

$$C_S(l, \tau) = C_{SW}(t), \quad (2.16)$$

$$C_S(x, 0) = 0. \quad (2.17)$$

Распределение концентрации растворителя  $C_S$  по толщине образца описывается уравнением (2.14). Краевые условия представлены следующими соотношениями: условием симметрии (2.15); концентрация на поверхности  $C_{SW}(t)$  принимается соответствующей предельной степени набухания при данной температуре (2.16); в начальный момент времени концентрация растворителя в полимере равна нулю (2.17).

Здесь:  $x=r/R$  – безразмерная координата;  $R$  – полутолщина образца;  $C_S$  – концентрация растворителя в полимере;  $D(t)$  – эффективный коэффициент диффузии;  $t$  – температура.

Полутолщина образца, увеличивающаяся вследствие набухания, рассчитывалась по формуле:

$$R = \frac{m_{Pg}}{2F_P} \left( \frac{1}{\rho_P} + \frac{C_{Sg}}{\rho_S} \right), \quad (2.18)$$

где  $F_P$  – поверхность образца;  $m_{Pg}$  – масса полимера в пластине;  $\rho_P$ ,  $\rho_S$  – плотности полимера и растворителя;  $C_{Sg}$  – среднеобъемная концентрация растворителя в полимере.

$$C_{Sg} = \frac{1}{l} \int_0^l C_S(x, \tau) dx. \quad (2.19)$$

Плотность полимерной матрицы в набухом состоянии:

$$\rho_{PSW} = (1 - C_{Sg}) / (1/\rho_P + C_{Sg}/\rho_S). \quad (2.20)$$

Известно, что коэффициент диффузии зависит не только от температуры процесса, но и от концентрации мономера в набухом полимере. Поэтому целью обработки экспериментальных данных является определение эффективного коэффициента диффузии, учитывающего влияние различных



факторов на процесс набухания. Задача определения эффективного коэффициента диффузии решалась методом нелинейного программирования.

Математическая задача сводится к нахождению величины коэффициента эффективной диффузии  $D$ , доставляющей минимум целевой функции, в качестве которой выбрана сумма квадратов отклонений расчетных величин плотности образца полимера от экспериментальных значений:

$$\sum_{i=1}^n \left( \rho_i - \rho_i^{\text{э}} \right)^2 \xrightarrow{D} \min, \quad (2.21)$$

здесь  $\rho_i$ ,  $\rho_i^{\text{э}}$  – рассчитанная и экспериментально определенная плотность образца полимера, соответственно;  $n$  – число экспериментальных точек в данном опыте. Поиск минимума целевой функции осуществлялся методом последовательного квадратичного программирования.

На рис.2.8 представлены графики изменения плотности образца в течение процесса набухания при различных температурах. Точками изображены значения плотности, полученные экспериментальным путем. Линии показывают результаты, рассчитанные по математической модели, в которой значение эффективного коэффициента диффузии было получено методом нелинейного программирования.

Математическая обработка полученных данных позволила получить выражение для расчета коэффициента эффективной диффузии в виде функциональной зависимости от температуры:

$$D = 0,2125 \exp^{\frac{-6413,3}{t+273}}. \quad (2.22)$$

На рис. 2.9 изображена зависимость эффективного коэффициента диффузии от температуры процесса, рассчитанная по формуле (2.22), а также точки, характеризующие опытное значение коэффициента диффузии.

Проверка адекватности математической модели осуществлялась по изменению веса образца.

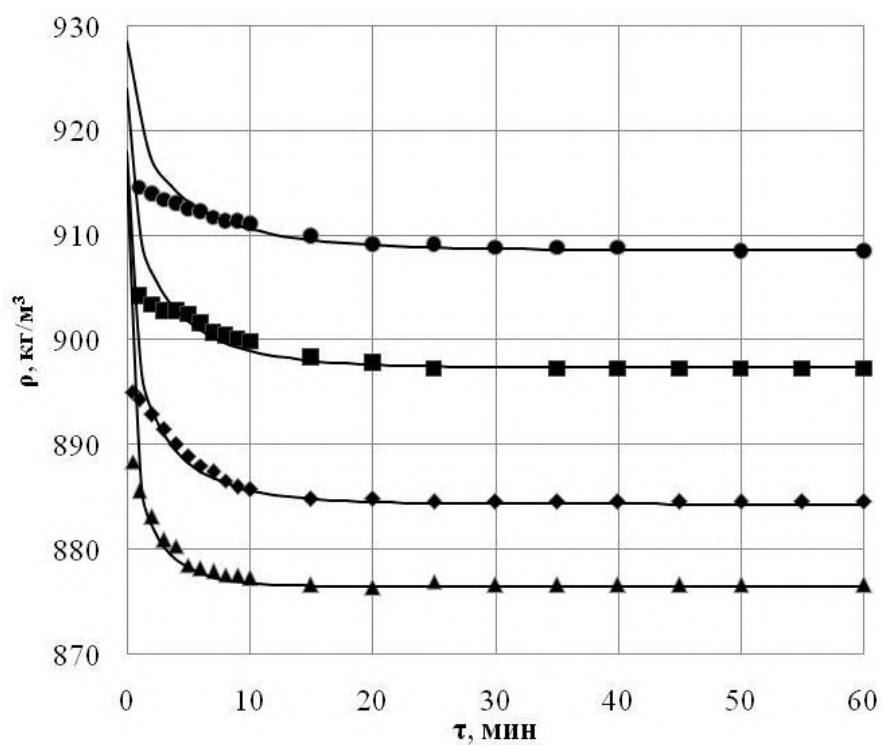


Рис. 2.8. Зависимость плотности образца в течение набухания при различных температурах:  $\blacktriangle$  – 50°C;  $\blacklozenge$  – 45 °C;  $\blacksquare$  – 35 °C;  $\bullet$  – 25 °C

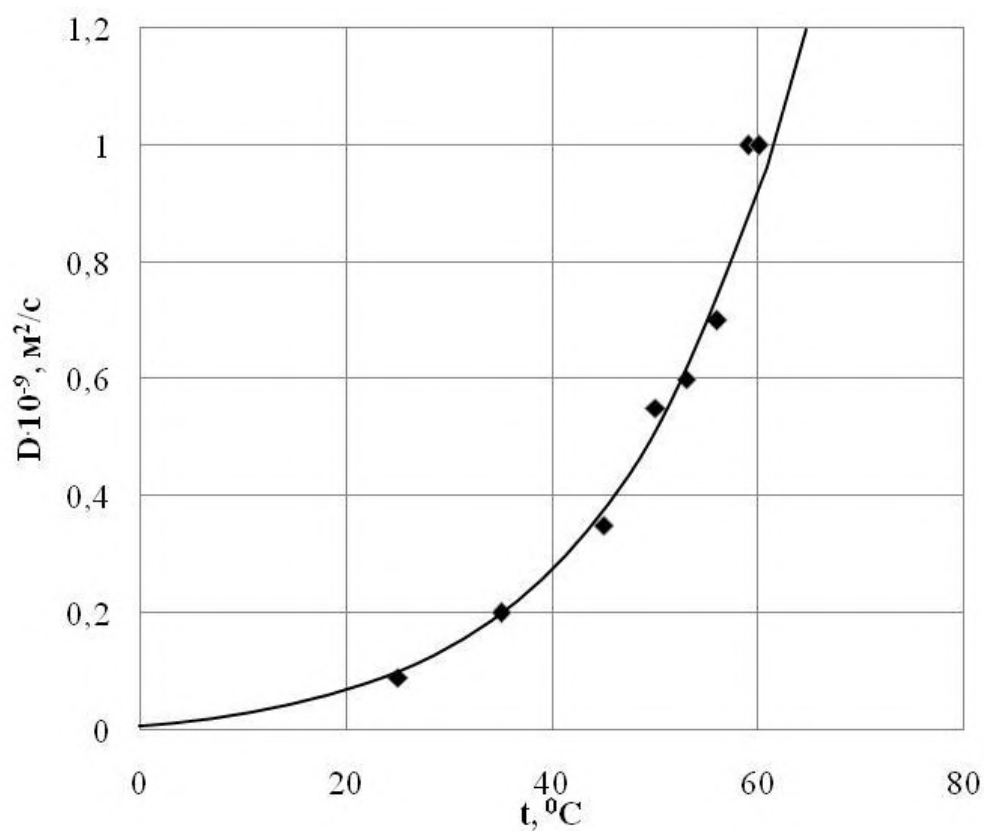


Рис. 2.9. Зависимость эффективного коэффициента диффузии от температуры процесса

На рис. 2.10 приведены графики изменения веса образца в течение набухания. Непрерывной линией изображен результат математического моделирования, точки показывают экспериментальные данные. Сравнительный анализ опытных и расчетных величин показывает их хорошее соответствие.

Рассмотренная математическая модель кинетики набухания полиэтилена достаточно хорошо позволяет прогнозировать изменение толщины (рис. 2.11), веса и плотности образца.

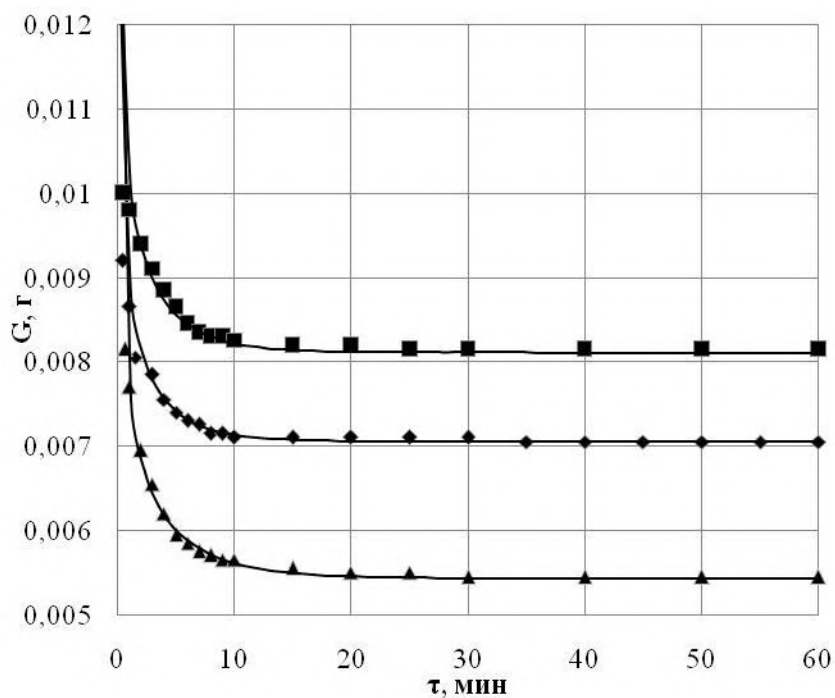


Рис.2.10. Изменение веса образца в толуоле при различных температурах процесса набухания:  
 ▲ – 60°C; ◆ – 50 °C;  
 ■ – 45 °C

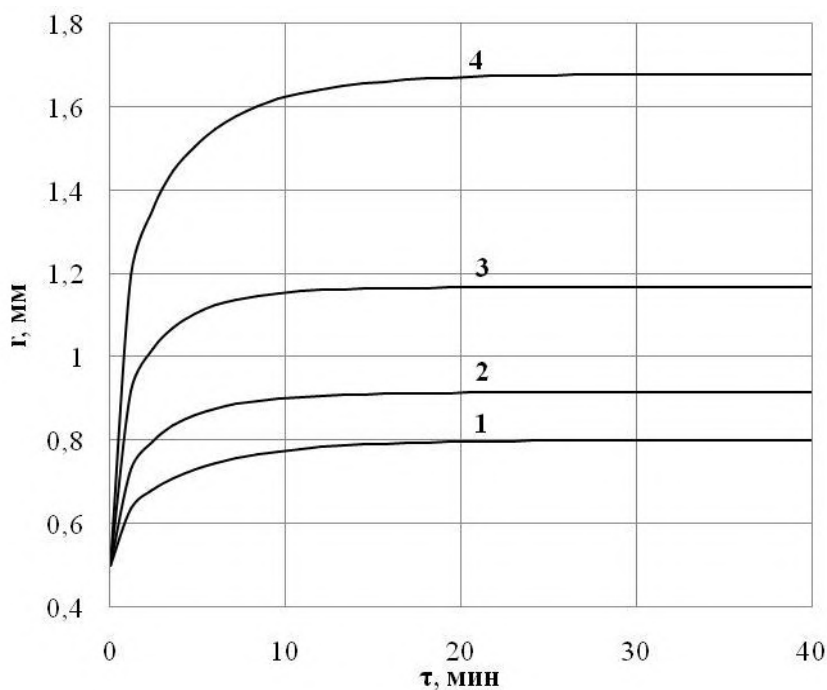


Рис. 2.11. Изменение толщины образца при различных температурах процесса:  
 1 – 35 °C; 2 – 45 °C; 3 – 55 °C; 4 – 60 °C

### 2.2.3. Экспериментальное исследование кинетики растворения полиэтилена

Экспериментально изучалась кинетика растворения гранулированного ПЭНП в лабораторном аппарате с пропеллерной мешалкой и рубашкой обогрева. В качестве растворителя использовался толуол. Изучалось влияние температуры, числа оборотов мешалки и массового отношения полимер-растворитель на кинетику растворения. Процесс растворения осуществлялся в изотермическом режиме. Температура варьировалась в интервале  $75 \div 110$  °С. Перемешивание выполнялось с помощью мешалки, скорость вращения которой устанавливалась в пределах  $30 \div 180$  мин<sup>-1</sup>. Массовая доля полимера в приготавливаемом растворе составляла  $5 \div 25$  %.

Кинетика процесса растворения изучалась на установке, схема которой представлена на рис. 2.12.

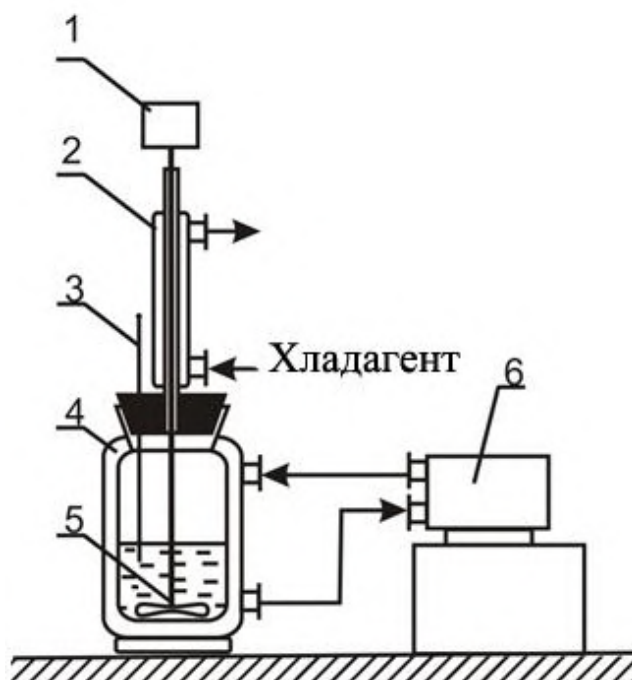


Рис. 2.12. Схема лабораторной установки: 1 – электродвигатель с регулируемым числом оборотов; 2 – конденсатор паров; 3 – датчик температуры в ячейке; 4 – термостатирующая рубашка; 5 – механическая пропеллерная мешалка; 6 – термостат жидкостной ТЖ-ТС-01

Методика эксперимента заключалась в следующем. В лабораторной ячейке с рубашкой обогрева (4), в которой циркулирует теплоноситель, устанавливается постоянная температура. Затем с помощью электродвигателя с регулируемым числом оборотов (1) устанавливается определенная скорость вращения мешалки (5), после чего в ячейку вносится растворитель и полимер, количество которых предварительно измерено. В течение процесса фиксируются показания термопары (3), которая измеряет температуру приготавливаемого раствора. Через определенное время с помощью нагретой пипетки отбирается два образца раствора, содержание полимера в котором определяется по массе сухого остатка после испарения растворителя из образца.

На рис. 2.13 – 2.18 представлены результаты экспериментов по исследованию процесса растворения гранулированного ПЭНП в толуоле.

На рис. 2.13 изображено изменение концентрации полимера в растворе при температуре теплоносителя  $t_T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , скорости вращения мешалки  $n=180\text{ мин}^{-1}$  и различных массовых соотношениях полимера в приготавливаемом растворе.

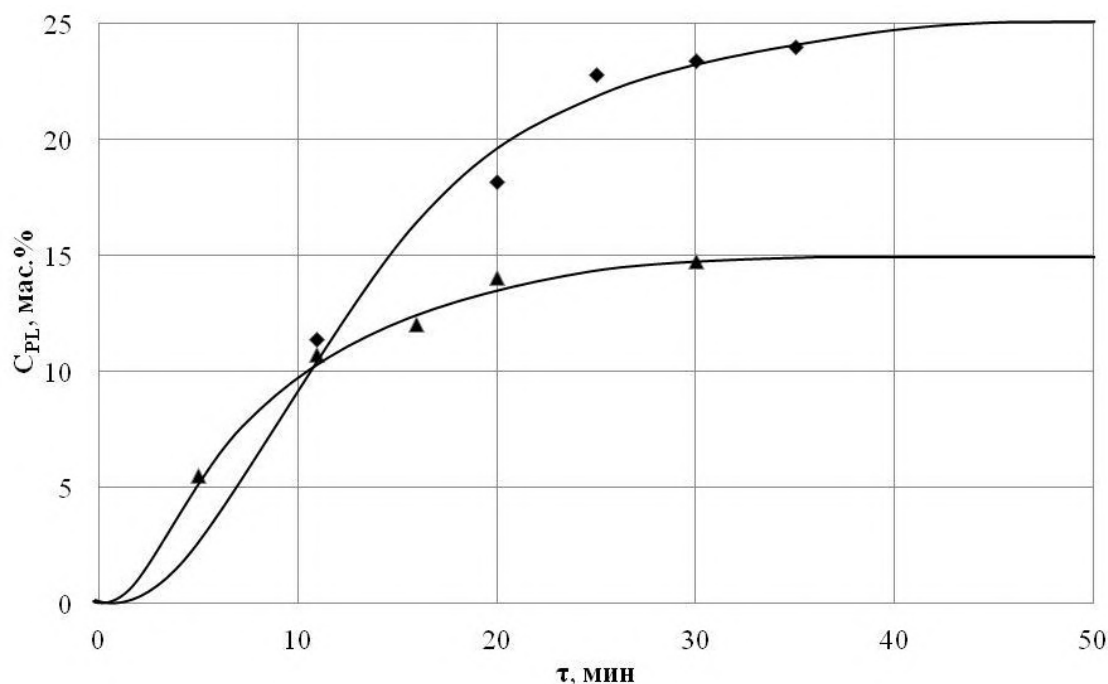


Рис. 2.13. Изменение концентрации полимера в растворе во времени:  $t_T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n=180\text{ мин}^{-1}$ ;  $\blacktriangle$  –  $C_{\text{ПЭНП}}=15\%$ ;  $\blacklozenge$  –  $C_{\text{ПЭНП}}=25\%$

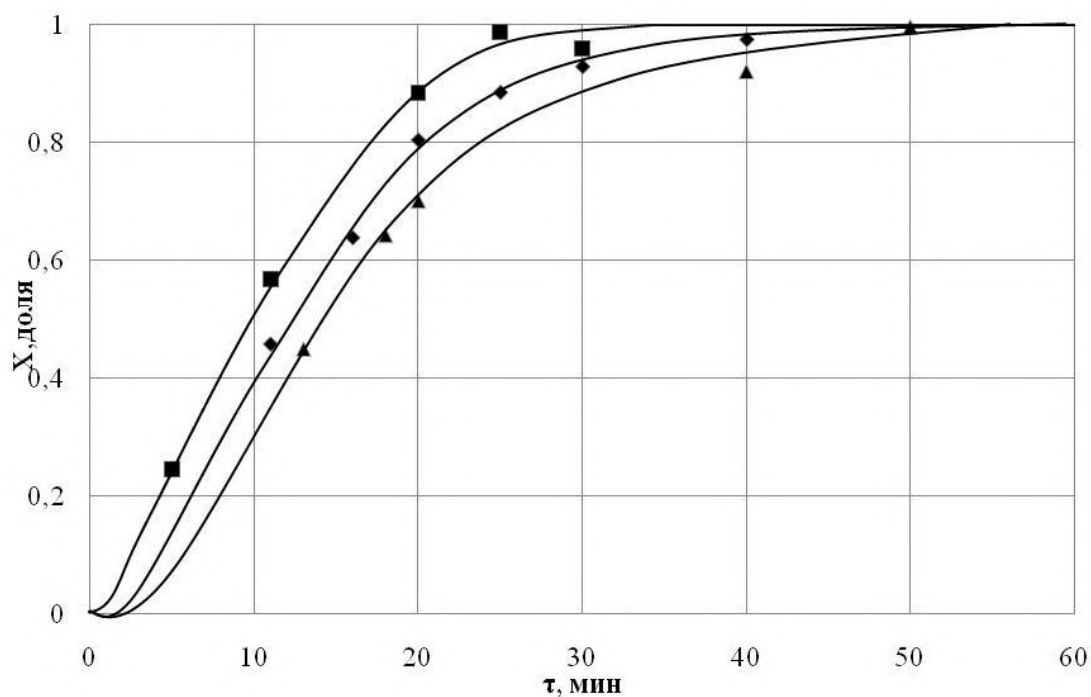


Рис. 2.14. Изменение массовой доли растворившегося полимера во времени:

$C_{\text{ПЭНП}} = 25\%$ ;  $n = 180 \text{ мин}^{-1}$ ;  $\blacktriangle$  –  $t_t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\blacklozenge$  –  $t_t = 88 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\blacksquare$  –  $t_t = 110 \text{ }^\circ\text{C}$

Кинетические кривые на рис. 2.14 показывают изменение массовой доли растворившегося полимера  $X$  во времени в случае постоянного массового отношения полимер-растворитель  $C_{\text{ПЭНП}} = 25\%$ , числа оборотов мешалки  $n = 180 \text{ мин}^{-1}$  и различных температурах теплоносителя.

Кривые рис. 2.15 иллюстрируют зависимость массовой доли растворившегося полимера во времени при различных скоростях вращения мешалки  $n = 30, 130, 180 \text{ мин}^{-1}$  и фиксированных температурах теплоносителя  $t_t = 95 \text{ }^\circ\text{C}$  и концентрациях приготавливаемого раствора  $C_{\text{ПЭНП}} = 25\%$ .

Графики рисунков 2.16 - 2.18 иллюстрируют влияние технологических параметров на продолжительность растворения ПЭНП.

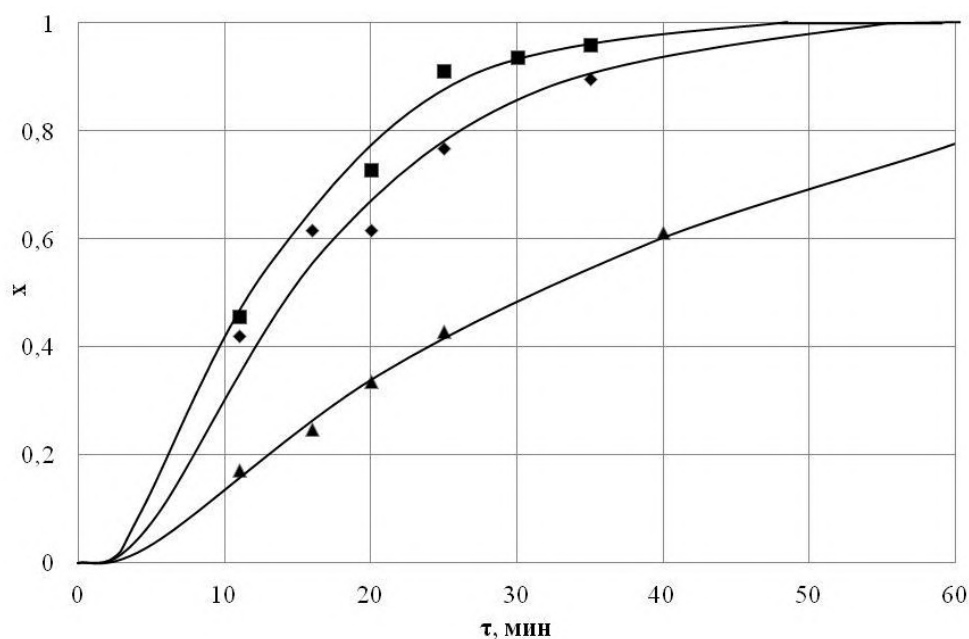


Рис. 2.15. Изменение массовой доли  $x$  растворившегося полимера во времени:  $C_{\text{ПЭНП}} = 25\%$ ;  $t_r = 95^\circ\text{C}$ ;  $\blacktriangle$  –  $n = 30 \text{ мин}^{-1}$ ;  $\blacklozenge$  –  $n = 130 \text{ мин}^{-1}$ ;  $\blacksquare$  –  $n = 180 \text{ мин}^{-1}$

На рис. 2.16 приведена зависимость времени растворения полимера от концентрации приготавливаемого раствора при фиксированной температуре теплоносителя  $t_r = 95^\circ\text{C}$  и скорости вращения мешалки  $n = 130 \text{ мин}^{-1}$ . Массовая доля полимера в растворе варьировалась от 5 до 25 %. Из графика следует, что повышение концентрации ПЭНП с 5 до 25 % приводит к увеличению продолжительности процесса в 2,3 раза (от 28 до 66 мин.).

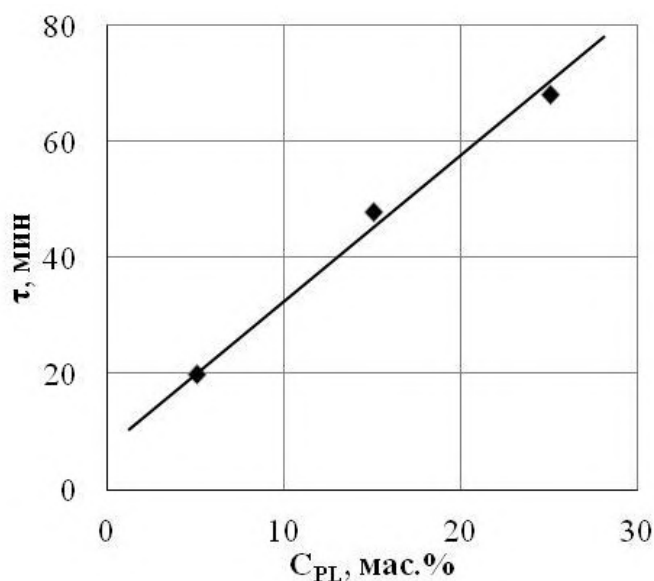


Рис. 2.16. Зависимость времени растворения от концентрации приготавливаемого раствора:  $t_r = 95^\circ\text{C}$ ;  $n = 130 \text{ мин}^{-1}$

График рис. 2.17 характеризует влияние температуры на длительность процесса растворения. Массовая доля полимера в растворе в данных опытах составляла 25%, скорость вращения мешалки устанавливалась  $180 \text{ мин}^{-1}$ . Повышение температуры теплоносителя с  $80$  до  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к снижению времени, необходимого для завершения процесса растворения от  $75$  до  $38$  минут.

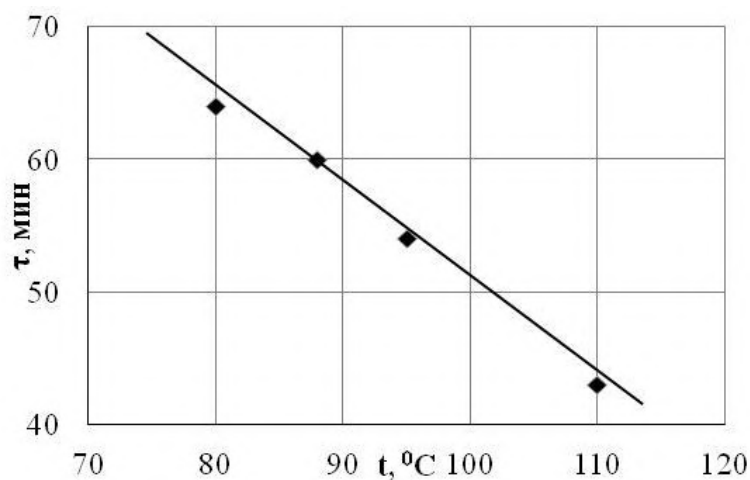


Рис. 2.17. Зависимость времени растворения от температуры

теплоносителя:

$C_{\text{ПЭНП}}=25\%$ ;  $n=180 \text{ мин}^{-1}$

Кривые на рис. 2.18 показывают зависимость времени растворения от числа оборотов мешалки при условии постоянной температуры процесса  $t_t = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и концентрации приготавливаемого раствора  $C_{\text{ПЭНП}}=15$  и  $25\%$ . Анализ экспериментальных данных показывает, что уменьшение интенсивности перемешивания приводит к значительному снижению продолжительности процесса растворения.

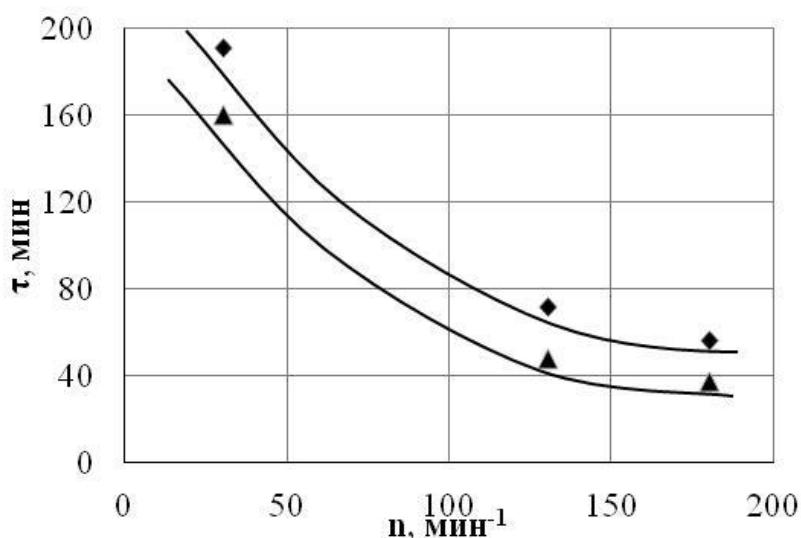


Рис. 2.18. Зависимость времени растворения от числа оборотов мешалки:

▲ –  $C_{\text{ПЭНП}}=15\%$ ;  $t_t=95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

◆ –  $C_{\text{ПЭНП}}=25\%$ ;  $t_t=95 \text{ }^{\circ}\text{C}$



#### **2.2.4. Математическое моделирование процесса растворения полиэтилена в емкостном аппарате с мешалкой**

В ходе проектирования аппаратурно-технологического оформления для производства той или иной продукции, а также при определении наиболее эффективных режимов работы проектируемого оборудования важную роль играет разработка методики расчета промышленных установок и аппаратов на основе математических моделей протекающих в них физико-химических процессов.

С целью прогнозирования продолжительности и рациональных режимно-технологических параметров процесса растворения полимера в низкомолекулярном растворителе в оборудовании промышленного масштаба была разработана математическая модель. Она отражает два протекающих в системе массообменных процесса: набухания полимерной частицы и собственно растворения с отрывом макромолекул и распределением их в растворителе за счет конвективной диффузии в условиях интенсивного перемешивания. Вначале происходит только процесс диффузии молекул растворителя в полимер, вызывая его набухание. Концентрация растворителя внутри гранулы возрастает и в некоторый момент времени на поверхности полимерной частицы достигает состояния подвижного геля соответствующего возможности отрыва макромолекул. Далее одновременно протекают два процесса: диффузия растворителя в полимер и переход макромолекул в раствор. Последний приводит к уменьшению размера полимерной гранулы и, как следствие, к ускорению всего процесса. Критическая концентрация растворителя определяется природой полимера и температурой процесса. Предполагается, что растворение происходит при интенсивном перемешивании.

Процесс набухания моделируется как диффузия молекул растворителя в полимер. Распределение концентрации растворителя  $C_s$  по радиусу шарообразной частицы описывается уравнением (2.23). Краевые условия

представлены следующими соотношениями: условием симметрии (2.24); концентрация на поверхности  $C_{sw}(t)$  принимается соответствующей предельной степени набухания при данной температуре (2.25); в начальный момент времени концентрация растворителя в полимере равна нулю (2.26).

$$\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = \frac{D(t)}{R^2} \left( \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C_S}{\partial x} \right), \quad 0 < x < 1, \quad \tau > 0, \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial C_S(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (2.24)$$

$$C_S(1, \tau) = C_{sw}(t), \quad (2.25)$$

$$C_S(x, 0) = 0. \quad (2.26)$$

Здесь:  $x = r/R$  – безразмерная координата;  $R$  – радиус гранулы;  $C_S$  – концентрация растворителя в полимере;  $D(t)$  – эффективный коэффициент диффузии;  $t$  – температура.

Конкурирующие процессы набухания и растворения полимера приводят к изменению размера полимерной частицы. Радиус гранулы рассчитывается по соотношению (2.27):

$$R = \sqrt[3]{\frac{3m_{pg}}{4\pi} \left( \frac{1}{\rho_p} + \frac{C_{sg}}{\rho_s} \right)}, \quad (2.27)$$

где  $m_{pg}$  – масса полимера в грануле;  $\rho_p$ ,  $\rho_s$  – плотности полимера и растворителя;  $C_{sg}$  – среднеобъемная концентрация растворителя в грануле.

$$C_{sg} = 3 \int_0^1 x^2 C_S(x, \tau) dx. \quad (2.28)$$

Изменение массы полимера в грануле характеризуется уравнением:

$$\frac{dm_{pg}}{d\tau} = -4\pi R^2 \beta (C_{PSW} - C_{PL}) \Phi, \quad (2.29)$$

где  $\beta$  – коэффициент скорости растворения;  $C_{PL}$  – концентрация полимера в растворе;  $\Phi$  – единичная функция;  $C_{PSW} = 1/C_{sw}$  – концентрация полимера в набухом слое на поверхности гранулы.

$$\Phi=0 \text{ при } C_S(1,\tau) < C_{SG}(t); \quad \Phi=1 \text{ при } C_S(1,\tau) \geq C_{SG}(t). \quad (2.30)$$

Концентрация полимера в растворе определялась по выражению (2.31):

$$C_{PL} = \frac{m_P - m_{Pg} N_g}{m_S - m_{Pg} N_g C_{SG}}, \quad (2.31)$$

где  $m_P$ ,  $m_S$  – масса полимера и растворителя в загрузке;  $N_g$  – число гранул.

Концентрация растворителя в полимере, соответствующая состоянию подвижного геля  $C_{SG}$ , и в набухшем слое на поверхности гранулы  $C_{SW}$  определяется по регрессионным соотношениям, полученным путем обработки фазовой диаграммы для системы полиэтилен низкой плотности – толуол (рис.2.19). Кривая  $C_{SW}(t)$  соответствует равновесному состоянию набухшего полимера. Кривая  $C_{SG}(t)$  характеризует температуру образования подвижного геля (расплава).

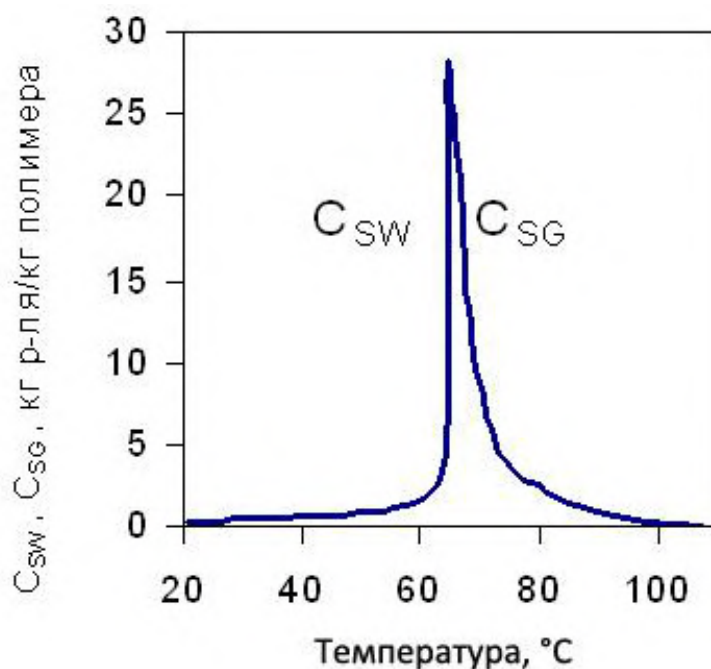


Рис.2.19. Фазовая диаграмма ПЭНП-толуол

Равновесная степень набухания рассчитывалась по выражениям:

$$C_{SW} = (2,48048 - 0,00053379t^2)^{-1}, \quad \text{при } t \leq 64^\circ\text{C}; \quad (2.32)$$

$$C_{SW} = -874,995 + 13,725t, \quad \text{при } 64 < t < 64,7^\circ\text{C}. \quad (2.33)$$

Концентрация растворителя в полимере, соответствующая состоянию подвижного геля, определяется соотношением:

$$C_{SG} = \left(6,9 - 0,334t + 0,028334t^{1,5}\right)^{-1}, \text{ при } 64,7 \leq t < 92,7 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (2.34)$$

$$C_{SG} = 7,114 - 2,572 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 + 1,889 \cdot 10^{-4} \cdot t^{2,5} + 7,142 \cdot e^{36-t}, \text{ при } t \geq 92,7 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (2.35)$$

Температура системы  $t$  определяется из уравнения теплового баланса (2.36), левая часть которого характеризует изменение энтальпии системы, а правая – тепловой поток от теплоносителя и потери теплоты в окружающую среду  $Q_{\Pi}$ .

$$\left(c_S m_S + c_P m_P\right) \frac{dt}{d\tau} = KF(t_T - t) - Q_{\Pi}, \quad (2.36)$$

где  $K$  – коэффициент теплопередачи;  $c_S$ ,  $c_P$  – теплоемкости растворителя и полимера;  $m_S$ ,  $m_P$  – массы растворителя и полимера;  $t_T$  – температура теплоносителя;  $F$  – поверхность теплообмена.

Путем решения обратной кинетической задачи получено следующее уравнение для расчёта коэффициента скорости растворения:

$$\beta = 9,523 \cdot 10^{-6} C_{SW} (1 + 0,08127n) e^{\frac{-1158,7}{273+t}}, \quad (2.37)$$

где  $n$  – скорость вращения мешалки,  $\text{сек}^{-1}$ .

Значение эффективного коэффициента диффузии низкомолекулярного растворителя в полимер рассчитывалось по уравнению (2.22).

Решение системы уравнений математического описания осуществлялось численным методом.

Для выяснения соответствия математического описания реальному процессу растворения полиэтилена были сопоставлены результаты физического и математического эксперимента. На графиках рисунков 2.20 - 2.22 изображены опытные (точки) и расчетные (непрерывные линии) данные, описывающие изменение концентрации полимера в растворе и массовой доли растворившегося полимера во времени при различных параметрах проведения процесса.

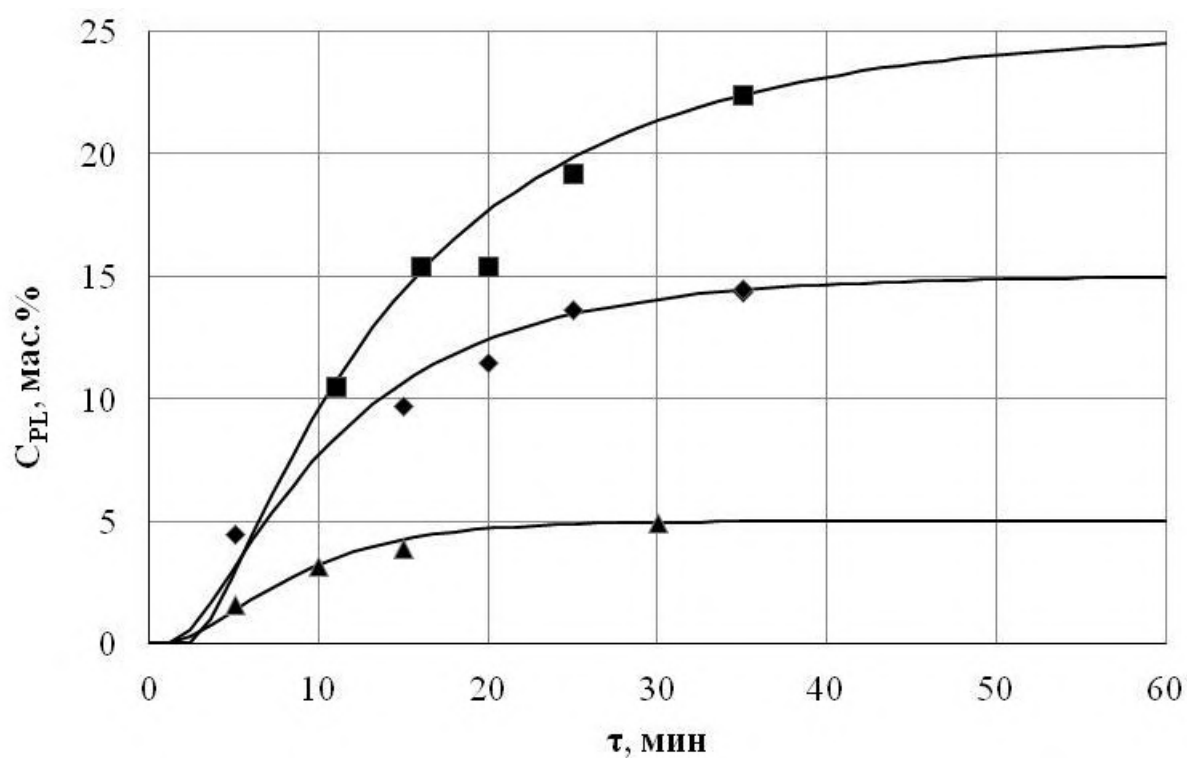


Рис. 2.20. Изменение концентрации полимера в растворе во времени:  $t_T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n=130\text{ мин}^{-1}$ ;  $\blacktriangle$  –  $C_{ПЭНП}=5\%$ ;  $\blacklozenge$  –  $C_{ПЭНП}=15\%$ ;  $\blacksquare$  –  $C_{ПЭНП}=25\%$

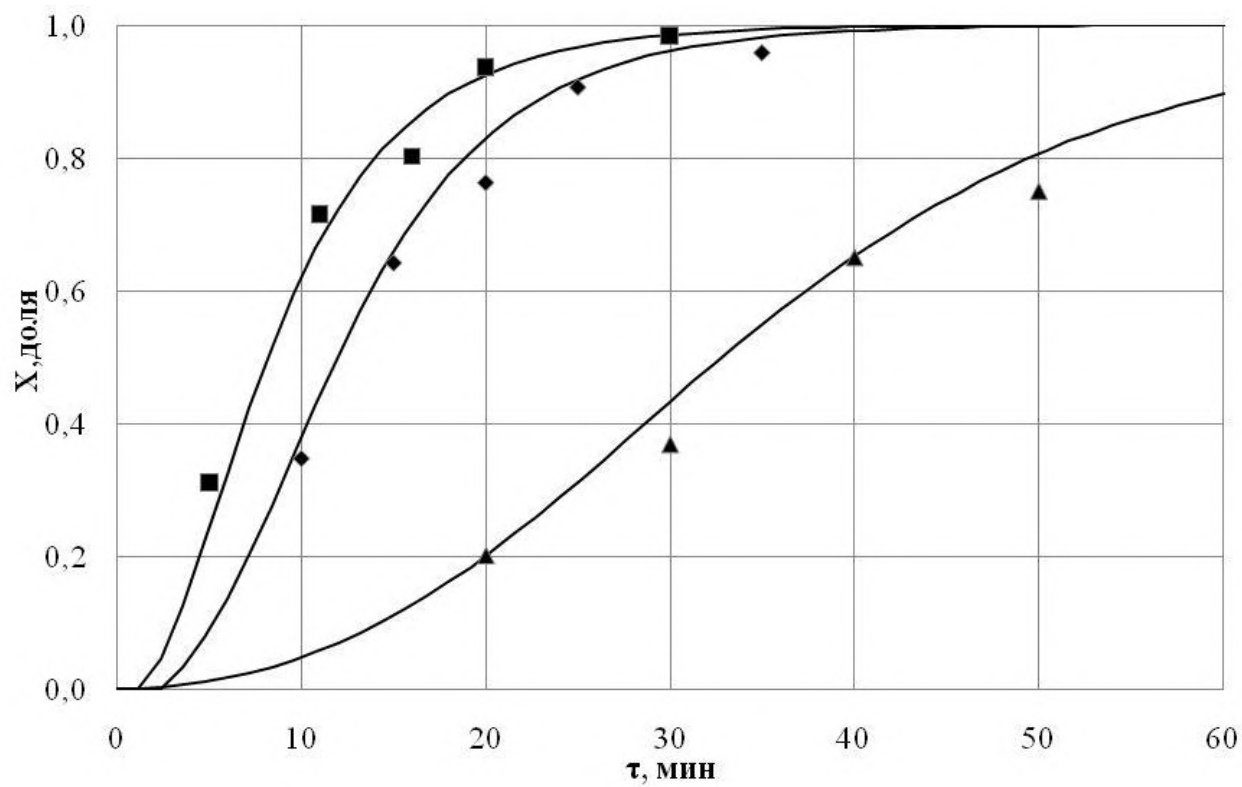


Рис. 2.21. Изменение массовой доли растворившегося полимера во времени:  $C_{ПЭНП}=15\%$ ;  $t_T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\blacktriangle$  –  $n=30\text{ мин}^{-1}$ ;  $\blacklozenge$  –  $n=130\text{ мин}^{-1}$ ;  $\blacksquare$  –  $n=180\text{ мин}^{-1}$

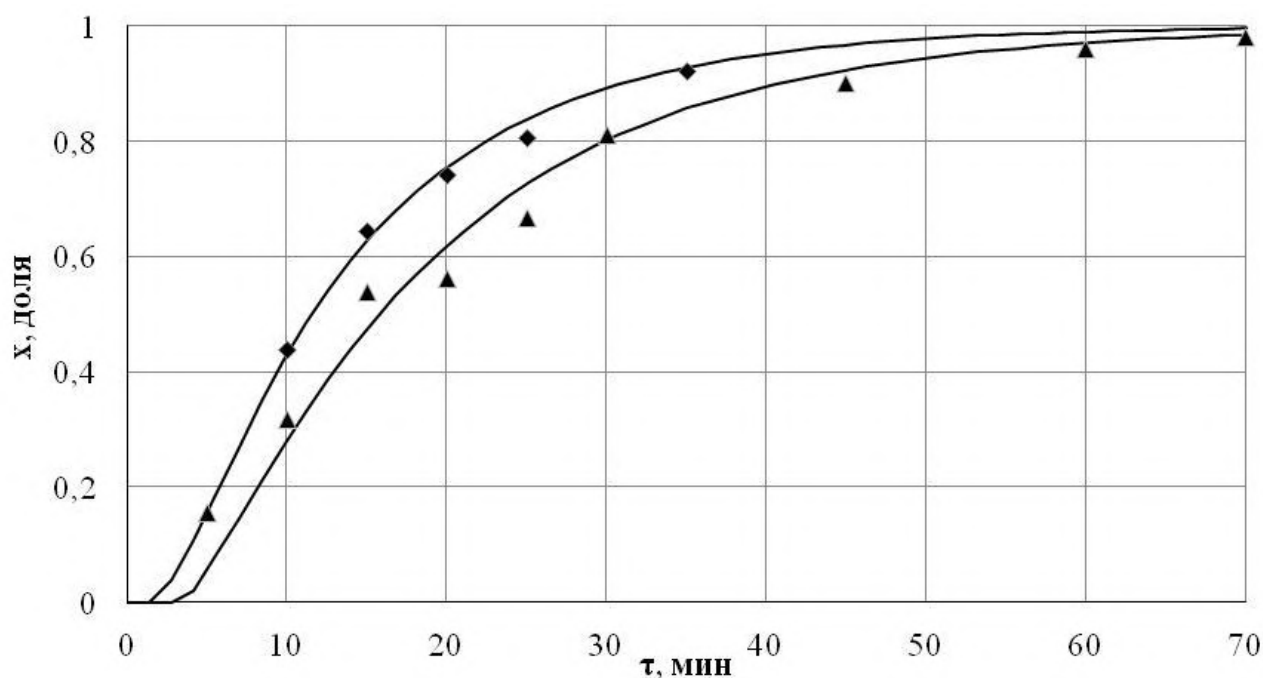


Рис. 2.22. Изменение массовой доли растворившегося полимера во времени:

$C_{ПЭНП} = 15\%$ ;  $n = 110 \text{ мин}^{-1}$ ;  $\blacktriangle$  –  $t_r = 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\blacklozenge$  –  $t_r = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Сопоставление опытных и расчетных данных показывает их хорошее соответствие. С помощью предложенной математической модели можно прогнозировать изменение температуры системы, радиуса гранулы, среднеобъемной концентрации растворителя в грануле, доли полимера, перешедшего в раствор, во времени процесса.

Рис. 2.23 демонстрирует влияние размера гранул на продолжительность процесса растворения. Как видно из графиков, уменьшение диаметра растворяемых частиц полимера от 4 мм до 2 мм приводит к ускорению процесса растворения с 35 до 12 минут.

На рис. 2.24 показано изменение профиля средней концентрации растворителя в грануле с течением времени. Кривые рис. 2.24,а соответствуют стадии набухания, а профиль концентрации на рис. 2.24,б – стадии образования раствора полимера. Таким образом, предложенное математическое описание процесса растворения гранулированного полимера в емкостном аппарате с перемешивающим устройством, учитывающее наличие стадии набухания полимера, позволяет прогнозировать длительность процесса.

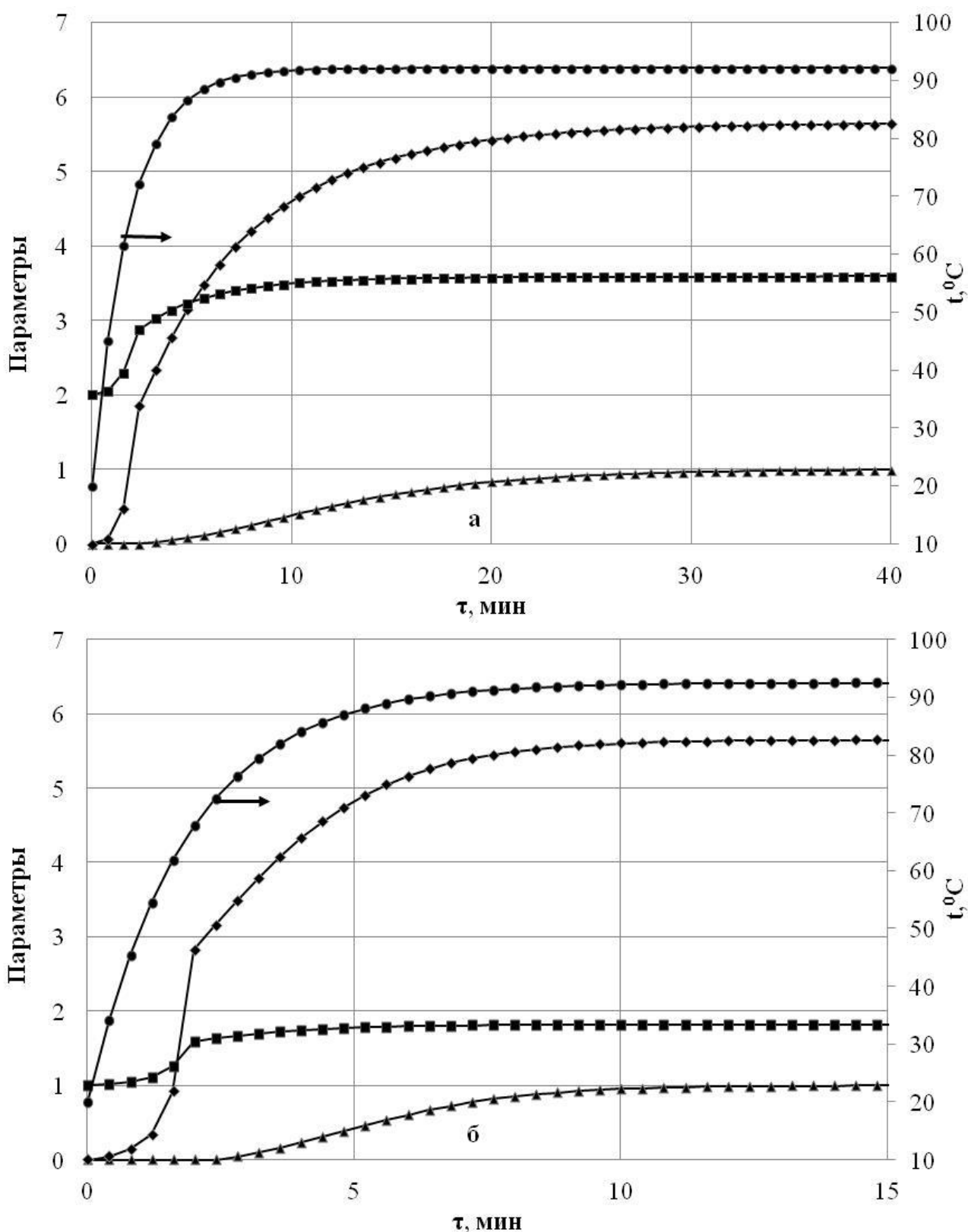


Рис. 2.23. Изменение ● – температуры системы  $t_s, ^\circ\text{C}$ ; ◆ – среднеобъемной концентрации растворителя в грануле  $C_{sg}, \text{кг р-ля/кг полим.}$ ; ■ – радиуса гранулы  $R \cdot 10^3, \text{м}$ ; ▲ – доли полимера, перешедшего в раствор, масс. во времени процесса при  $C_{\text{ПЭНП}}=15\%$ ,  $t_r=95\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n=130\text{ мин}^{-1}$ : а) эквивалентный диаметр гранул ПЭНП  $d=4\text{ мм}$ , б)  $d=2\text{ мм}$ .

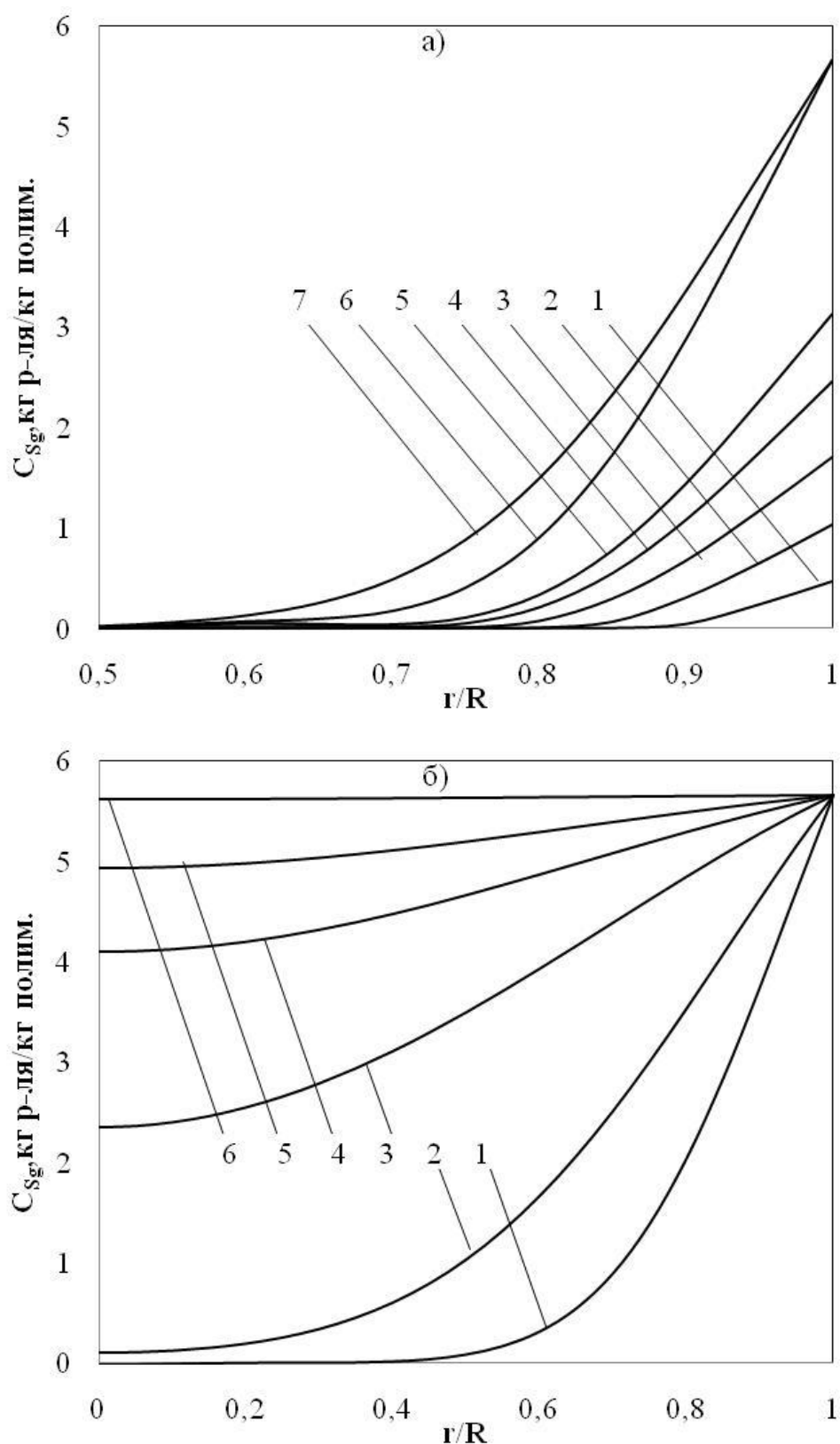


Рис. 2.24. Изменение поля концентрации растворителя в грануле во времени процесса при  $C_{ПЭНП}=15\%$ ;  $t_t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n=130\text{ мин}^{-1}$ ;  $d=4\text{ мм}$ : а) 1 –  $\tau=10\text{ с}$ ; 2 –  $\tau=70\text{ с}$ ; 3 –  $\tau=90\text{ с}$ ; 4 –  $\tau=100\text{ с}$ ; 5 –  $\tau=105\text{ с}$ ; 6 –  $\tau=120\text{ с}$ ; 7 –  $\tau=150\text{ с}$ ; б) 1 –  $\tau=3\text{ мин}$ ; 2 –  $\tau=5\text{ мин}$ ; 3 –  $\tau=10\text{ мин}$ ; 4 –  $\tau=15\text{ мин}$ ; 5 –  $\tau=20\text{ мин}$ ; 6 –  $\tau=40\text{ мин}$



### Глава 3. Удаление растворителя из системы полимер – растворитель – вода

Технология получения тонкодисперсного порошка ПЭНП, основанная на выделении полимера из его растворов в органических растворителях, включает стадию удаления растворителя из системы полимер – растворитель – вода.

Отгонку растворителя проводят путем постепенного испарения жидкой смеси растворитель – вода из системы и конденсации образующихся паров. Получаемый пар содержит относительно большее количество легколетучего компонента, которым является растворитель, чем исходная смесь. Поэтому в процессе отгонки жидкая фаза обедняется, а паровая фаза обогащается низкокипящим компонентом.

Особенностью смеси толуол – вода является то, что жидкости являются взаимно нерастворимыми. В процессе испарения смеси взаимно нерастворимых компонентов каждый из последних ведет себя так, как если бы существовал один при той же температуре. В частности, парциальное давление паров каждого компонента не зависит от присутствия второго компонента и равно давлению пара чистого компонента при данной температуре.

Полное давление пара  $P$  также не зависит от состава смеси и равно сумме давлений паров чистых компонентов при данной температуре:

$$P = p_A + p_B = P_A + P_B.$$

Смесь кипит при такой температуре, при которой давление пара, т.е. сумма  $p_A + p_B$ , равна внешнему давлению. При этой температуре парциальное давление пара каждого компонента будет меньше внешнего давления, т.е. температура кипения смеси будет ниже температуры кипения каждого из компонентов.

Кроме того, температура кипения смеси нерастворимых друг в друге жидкостей не зависит от состава этой смеси. При каждой данной температуре состав пара остается постоянным независимо от состава испаряющейся жидкой смеси.

### 3.1. Экспериментальное исследование процесса отгонки растворителя

Экспериментальное исследование процесса отгонки органического растворителя из систем толуол – вода и полиэтилен – толуол – вода проводилось на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 3.1.

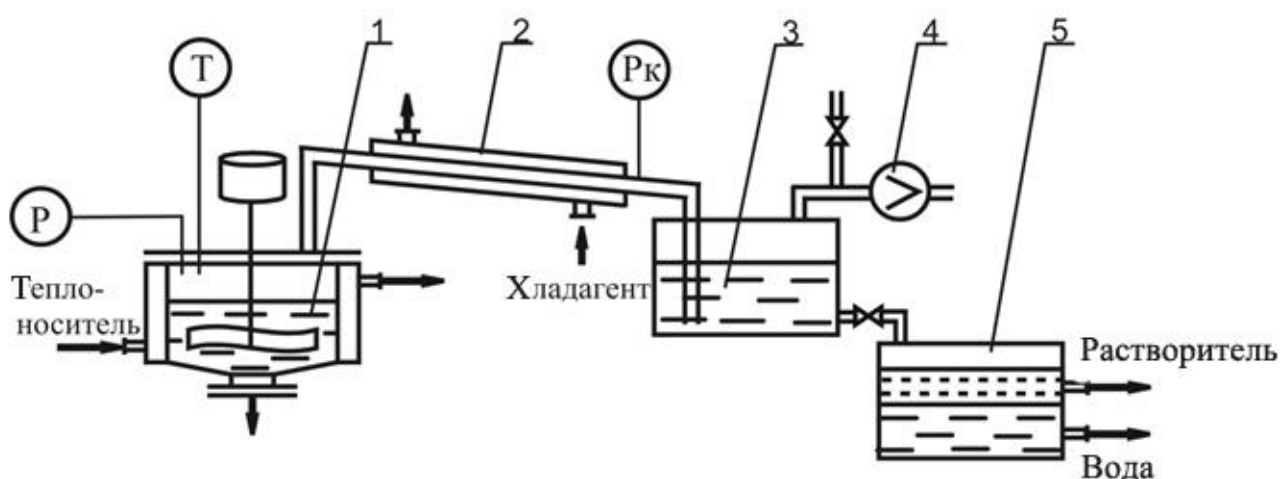
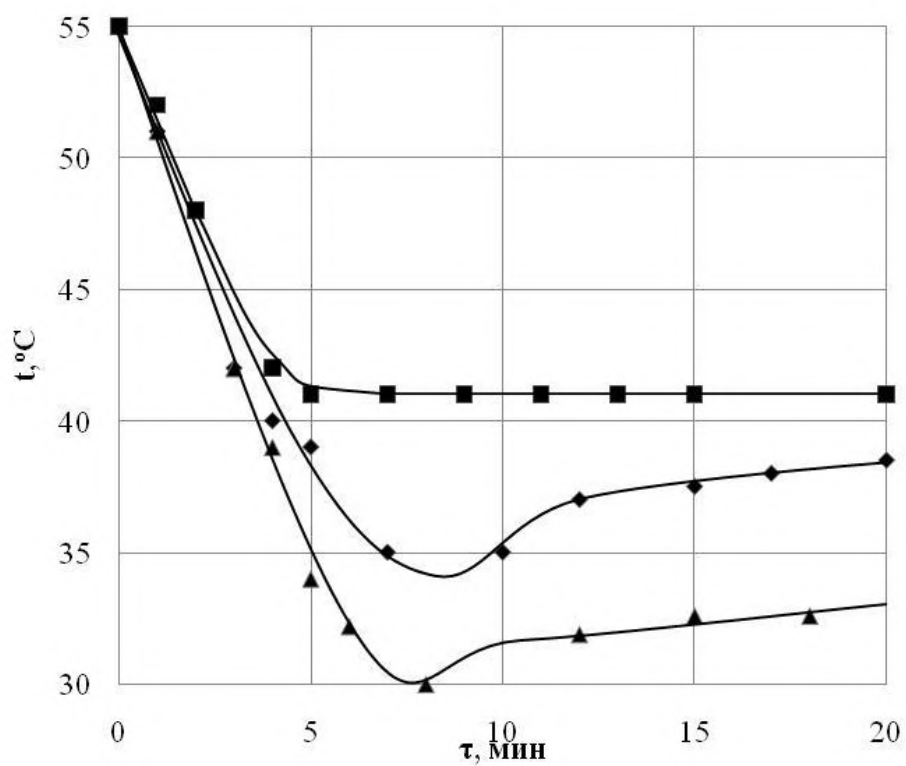


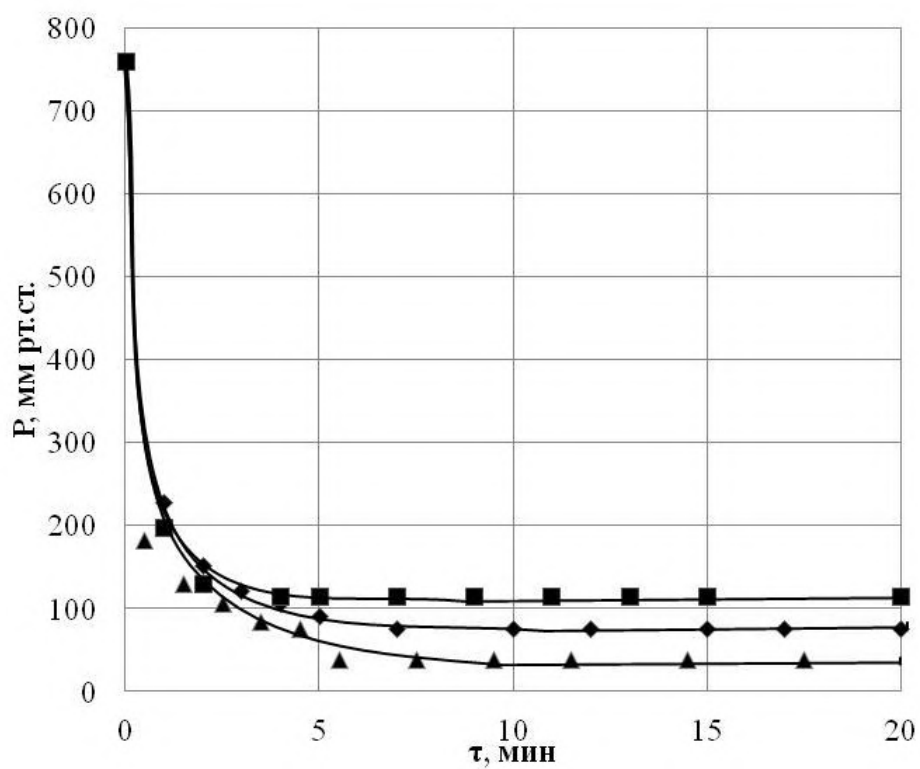
Рис. 3.1. Схема лабораторной установки: 1 – реактор; 2 – конденсатор; 3 – сборник конденсата; 4 – вакуум-насос; 5 – декантатор (отстойник)

Получение порошка полиолефина включает стадии приготовления раствора полимера, его охлаждения с получением парафиноподобной массы, которая диспергируется в воде с помощью мешалки реактора 1. Далее в аппарате 1, конденсаторе 2 и сборнике 3 понижалось давление с помощью вакуум-насоса 4, что инициировало процесс удаления растворителя из системы. В ходе эксперимента через определенные промежутки времени фиксировались температура и давление в аппарате 1.

Ниже приведены некоторые результаты экспериментов [87] по отгонке толуола из смесей толуол – вода (рис. 3.2) и порошок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) – толуол – вода (рис. 3.3, 3.4).



а



б

Рис. 3.2. Зависимости температуры жидкой фазы (а) и давления в аппарате (б) от времени процесса для системы толуол - вода. Температура теплоносителя  $t_{\text{т}}=70$  °С, давление в конденсаторе  $P_{\text{к}}$  :  $\blacktriangle$  – 38 мм рт.ст.;  $\blacklozenge$  – 76 мм рт.ст.;  $\blacksquare$  – 114 мм рт.ст.

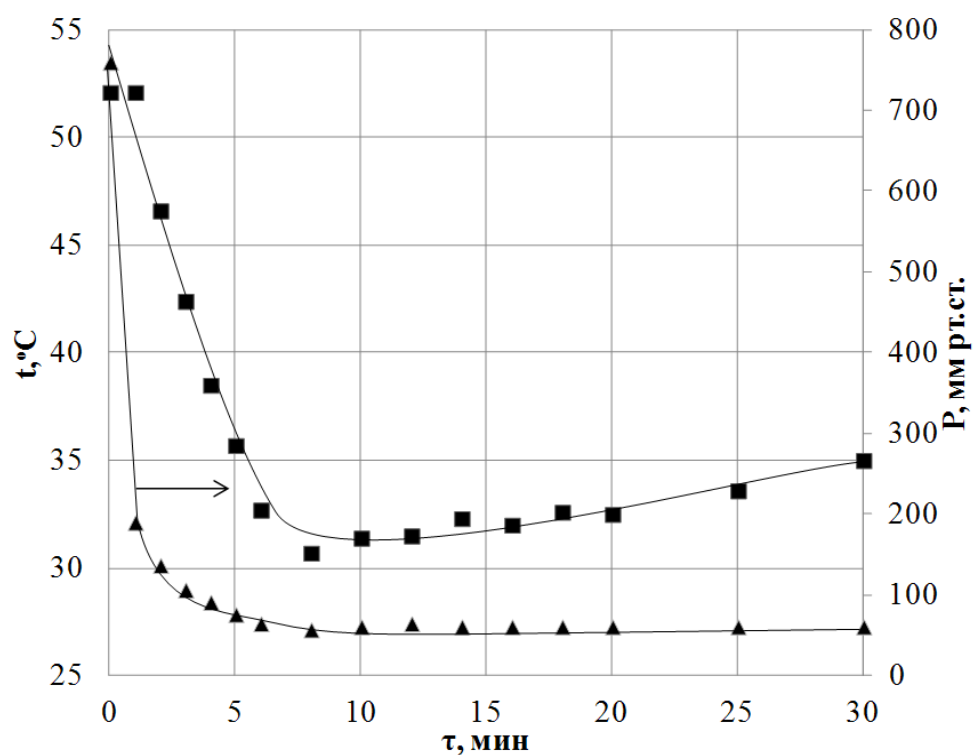


Рис. 3.3. Зависимость температуры жидкой фазы и давления в аппарате от времени процесса при наличии полимерной фазы:  $P_k=61$  мм рт.ст.,  $t_\tau=60^\circ\text{C}$

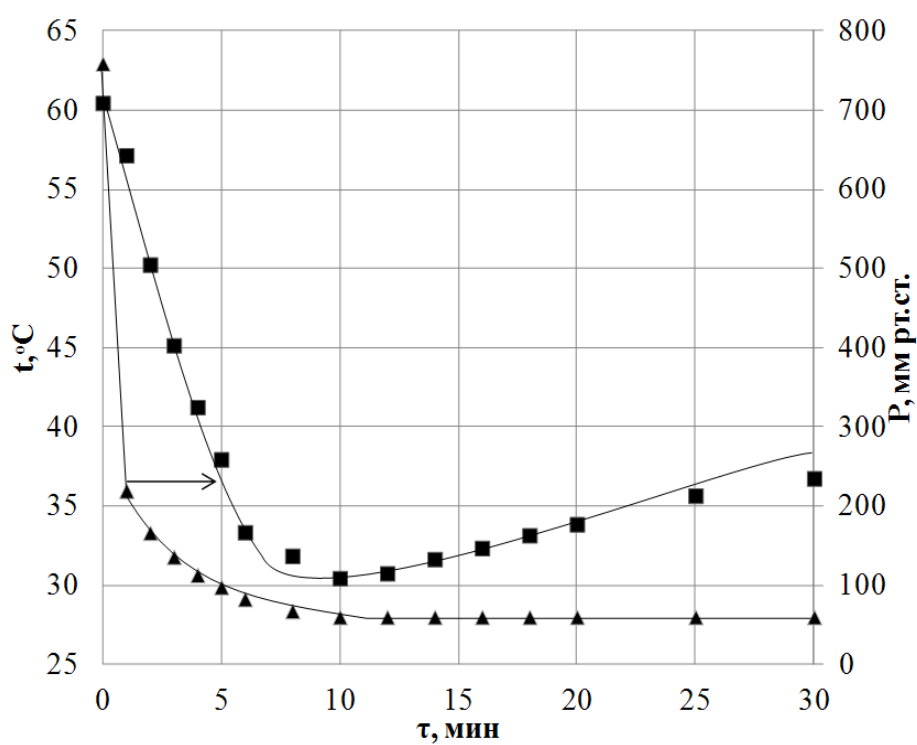


Рис. 3.4. Зависимость температуры жидкой фазы и давления в аппарате от времени процесса при наличии полимерной фазы:  $P_k=61$  мм рт.ст.,  $t_\tau=70^\circ\text{C}$

Температурные кривые наглядно показывают, что процесс отгонки имеет две стадии. На графиках их границей является минимум на температурных кривых. Движущей силой данного процесса является разность суммарного давления насыщенных паров компонентов жидкой фазы и давления в системе. На первом этапе происходит совместное испарение толуола и воды, причем, чем ниже давление в конденсаторе, тем выше движущая сила процесса, а следовательно, и скорость испарения. Подтверждением этому является более высокий темп снижения температуры жидкой фазы при меньшем давлении. Уменьшение температуры жидкой фазы на первом этапе вызвано тем, что затраты теплоты на испарение превышают теплоту, подводимую от теплоносителя через стенку аппарата. После исчерпания толуола давление паров над жидкой фазой (вода) уменьшается. Движущая сила процесса испарения также снижается, что приводит к тому, что теплоподвод превышает расход теплоты на испарение. Температура системы начинает возрастать. Это вызывает увеличение парциального давления паров воды и, как следствие, увеличение массового потока паров и затрат теплоты на испарение. Система стремится к равновесию, температура стабилизируется.

Эксперименты показали, что при наличии полимерной фазы процесс удаления растворителя занимает большее время. Характер влияния давления в конденсаторе на процесс испарения остается прежним, что иллюстрируют температурные кривые рис. 3.3, 3.4.

### **3.2. Математическое моделирование процесса отгонки растворителя**

С целью прогнозирования продолжительности отгонки растворителя под вакуумом при переходе к аппаратам промышленного масштаба разработана математическая модель процесса [88].

При синтезе математического описания, механизм тепломассообменного процесса рассматривается как сложный совмещенный процесс, когда одновременно в гетерогенной трехфазной системе происходит изменение состава полимерных частиц (микрокинетика), а также балансовое изменение

массы и состава взаимодействующих фаз за счет потока межфазного переноса (макрокинетика). Таким образом, построение модели включает два уровня системы: одиночная частица полимера, содержащая растворитель, и суспензия полимера в жидкой фазе в объеме аппарата.

Математическое описание микрокинетики строилось исходя из следующей предполагаемой физической картины процесса (рис. 3.5).

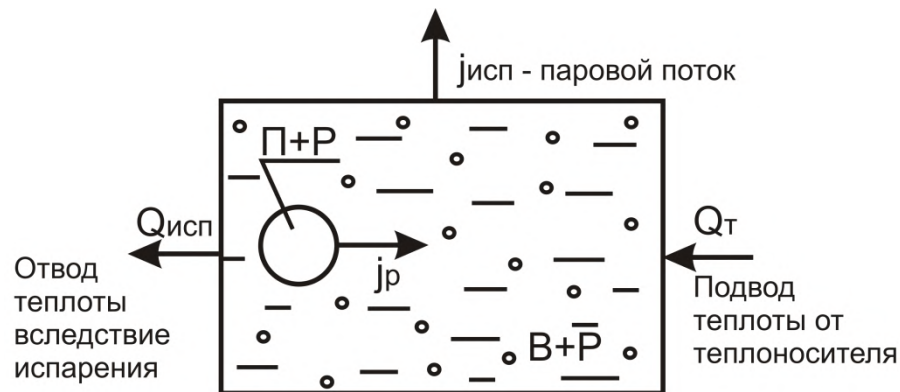


Рис. 3.5. Графическая интерпретация физической модели процесса:

П – полимер, Р – растворитель, В – вода,  $j_p$  – массовый поток растворителя из полимера в жидкую фазу

Перенос растворителя из полимерных частиц в жидкую фазу лимитирован внутренней диффузией, поэтому на поверхности частицы практически мгновенно устанавливается равновесное значение концентрации растворителя. Это состояние динамического равновесия поддерживается в течение всего процесса отгонки растворителя.

Для частицы сферической формы краевая задача массопроводности принимает вид:

$$\frac{\partial C_S(r, \tau)}{\partial \tau} = k_m \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r \cdot C_S)}{\partial r^2} \right], \quad 0 < r < R, \quad \tau > 0, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial C_S(0, \tau)}{\partial r} = 0, \quad (3.2)$$

$$C_S(R, \tau) = C_{\text{равнов}}, \quad (3.3)$$

$$C_S(r, 0) = C_H. \quad (3.4)$$

Соотношение (3.2) является условием симметрии. Соотношение (3.3) характеризует условие массопереноса на поверхности частицы. Распределение концентрации растворителя по радиусу частицы в начальный момент времени принимается равномерным (3.4), причем

$$C_H = m_{SP} / m_P. \quad (3.5)$$

В качестве закона равновесия, в первом приближении, принималась линейная зависимость:

$$C_{\text{равнов}} = \gamma \cdot C_{SL}, \quad (3.6)$$

где  $\gamma$  – коэффициент распределения,  $C_{SL} = m_{SL} / m_W$  – концентрация растворителя в жидкой фазе. В этих уравнениях:  $C_S$  – концентрация растворителя в полимере, кг растворителя/ кг полимера;  $k_m$  – коэффициент диффузии;  $R$  – радиус частицы;  $r$  – текущий радиус;  $C_{\text{равнов}}$ ,  $C_H$  – равновесная и начальная концентрации растворителя;  $m_{SL}$ ,  $m_w$ ,  $m_{SP}$ ,  $m_P$  – массы, соответственно, растворителя в жидкой фазе, воды, растворителя в полимере, полимера;  $\tau$  – время.

При синтезе математического описания макрокинетики процесса в качестве модели гидродинамической структуры потоков в аппарате использовалась модель идеального смешения. Предполагается, что органический растворитель и вода взаимно нерастворимы. Принималась следующая физическая картина процесса. Понижение давления газовой фазы над суспензией (путем вакуумирования) выводит систему из состояния равновесия, начинается переход растворителя и воды в паровую фазу. В начальный период затраты теплоты на испарение лишь частично компенсируются теплоподводом от теплоносителя, циркулирующего через рубашку аппарата, что приводит к понижению температуры системы полимер – растворитель – вода.

Математическое описание включает уравнения материального (3.7), (3.8); теплового (3.9) балансов, уравнение массоотдачи (3.10) и дополняющие соотношения (3.11), (3.12).

$$\frac{dm_{SL}}{d\tau} = -M_s \cdot j_{исп} \cdot \Phi(m_{SL}) \frac{P_s(t)}{P} - m_p \frac{dC_{Sg}}{d\tau}, \quad (3.7)$$

$$\frac{dm_W}{d\tau} = -M_W \cdot j_{исп} \frac{P_W(t)}{P}, \quad (3.8)$$

$$\left( m_{SL} \cdot c_S + m_P \cdot C_{Sg} \cdot c_S + m_W \cdot c_W + m_p \cdot c_p \right) \frac{dt}{d\tau} = K(t_T - t)F - q_{исп}, \quad (3.9)$$

$$j_{исп} = K_{исп} \cdot F_{исп} (P - P_K), \quad (3.10)$$

$$q_{исп} = -r_W^* \frac{dm_W}{d\tau} + r_S^* \cdot M_s \cdot j_{исп} \Phi(m_{SL}) \frac{P_s(t)}{P}, \quad (3.11)$$

$$P = P_S(t) \cdot \Phi(m_{SL}) + P_W(t). \quad (3.12)$$

Уравнение (3.7) характеризует изменение массы растворителя в системе, первое слагаемое правой части уравнения представляет собой массовый поток испаряющегося растворителя, второе слагаемое – массовый поток растворителя из полимерной фазы в жидкую.

Уравнение (3.8) характеризует изменение массы воды в системе, отношение  $\frac{P_W(t)}{P}$  представляет собой мольную долю паров воды в паровой смеси. Мольный поток смеси паров рассчитывается по формуле (3.10).

Уравнение (3.9) представляет собой тепловой баланс системы полимер – растворитель – вода, записанный в дифференциальной форме, позволяет рассчитать температуру в аппарате. Левая часть уравнения характеризует скорость изменения теплосодержания системы. Первое слагаемое в правой части – тепловой поток, подводимый от теплоносителя, циркулирующего через рубашку аппарата, второе слагаемое характеризует количество теплоты, отводимое вследствие испарения компонентов жидкой смеси. Тепловой поток рассчитывается по выражению (3.11). Поскольку компоненты жидкой смеси взаимно нерастворимы, давление в паровом пространстве аппарата



рассчитывается как сумма парциальных давлений растворителя ( $P_S$ ) и воды ( $P_W$ ) при температуре смеси ( $t$ ).

В этих уравнениях  $M_S, M_W$  – молекулярные массы растворителя и воды;  $j_{\text{исп}}$  – молярный поток испарения;  $t$  – температура системы;  $c_S, c_W, c_P$  – теплоемкости, соответственно, растворителя, воды, полимера;  $K$  – коэффициент теплопередачи;  $t_T$  – температура теплоносителя;  $F$  – площадь поверхности теплопередачи;  $q_{\text{исп}}$  – тепловой поток испарения;  $K_{\text{исп}}$  – коэффициент испарения;  $F_{\text{исп}}$  – площадь поверхности испарения;  $P$  – давление паров над поверхностью суспензии;  $P_K$  – давление в конденсаторе;  $r_S^*, r_W^*$  – удельные теплоты испарения растворителя и воды;  $P_S(t), P_W(t)$  – парциальные давления насыщенных паров растворителя и воды при температуре  $t$ ;  $\Phi$  – единичная функция.

$$\Phi=1 \text{ при } m_{SL}>0, \quad \Phi=0 \text{ при } m_{SL}\leq 0. \quad (3.13)$$

Поскольку коэффициент диффузии  $km(t)$  и равновесная концентрация  $C_{\text{равнов}}$  являются переменными величинами, точное аналитическое решение задачи (3.1.)÷(3.5.) невозможно. Приближенное решение ищется в классической форме при конечном числе  $n$  элементов разложения:

$$C_S(r, \tau) = C_{\text{равнов}} + \left( C_H - C_{\text{равнов}} \right) \cdot \frac{R}{r} \cdot \sum_{j=1}^n A_j(\tau) \cdot \sin\left(j\pi \frac{r}{R}\right). \quad (3.14)$$

Воспользуемся методом Петрова-Галеркина [75]. Подставим пробное решение (3.14.) в уравнение (3.1.) и потребуем ортогональности навязки к проверочным функциям вида:

$$\psi_k\left(\frac{r}{R}\right) = \frac{r}{R} \sin\left(k \cdot \pi \cdot \frac{r}{R}\right). \quad (3.15)$$

Коэффициенты  $A_j(\tau)$  определяются из системы явных обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dA_j(\tau)}{d\tau} = - \frac{k_m \left( C_{Sg}, t \right)}{R^2} (j\pi)^2 A_j(\tau), \quad j=1, \dots, n, \quad (3.16)$$

с начальными условиями:

$$A_j^0 = 2 \cdot (-1)^{j+1} / (j \cdot \pi), \quad j = 1, \dots, n. \quad (3.17)$$

Средняя по объему частицы концентрация растворителя рассчитывается по формуле:

$$C_{Sg} = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \cdot C_S(r, \tau) dr = C_{\text{равнов}} + (C_H - C_{\text{равнов}}) \frac{3}{\pi} \sum_{j=1}^n A_j(\tau) \cdot (-1)^{j-1} / j. \quad (3.18)$$

Продифференцировав выражение (3.18), получаем соотношение для расчета скорости изменения концентрации растворителя в полимерной фазе, необходимое для составления уравнения материального баланса по растворителю:

$$\frac{dC_{Sg}}{d\tau} = (U_H - U_{\text{равнов}}) \cdot \frac{3}{\pi} \cdot \sum_{j=1}^n \frac{(-1)^{j-1}}{j} \cdot \frac{dA_j(\tau)}{d\tau}. \quad (3.19)$$

Уравнения (3.7) – (3.12), (3.16) – (3.19) представляют замкнутую систему, решение которой позволяет прогнозировать время и температуру процесса отгонки органического растворителя из системы полимер-растворитель-вода при различных остаточных давлениях в системе и температурах теплоносителя.

На первом этапе была проведена проверка адекватности математической модели без учета эффектов, обусловленных наличием полимерной фазы в разделяемой смеси. Математическое описание отгонки толуола из смеси толуол – вода включало уравнения (3.7) – (3.12), причем в уравнении (3.7) принималось  $dC_{Sg}/d\tau = 0$ . Решение системы уравнений математического описания осуществлялось с помощью пакета Mathcad. На рис. 3.6, 3.7 приведены некоторые результаты математического моделирования (непрерывные линии) в сопоставлении с экспериментальными данными (точки).

Графики рис. 3.6 показывают влияние давления в конденсаторе на процесс отгонки: понижение давления приводит к возрастанию движущей силы процесса, и соответственно, к увеличению скорости испарения.

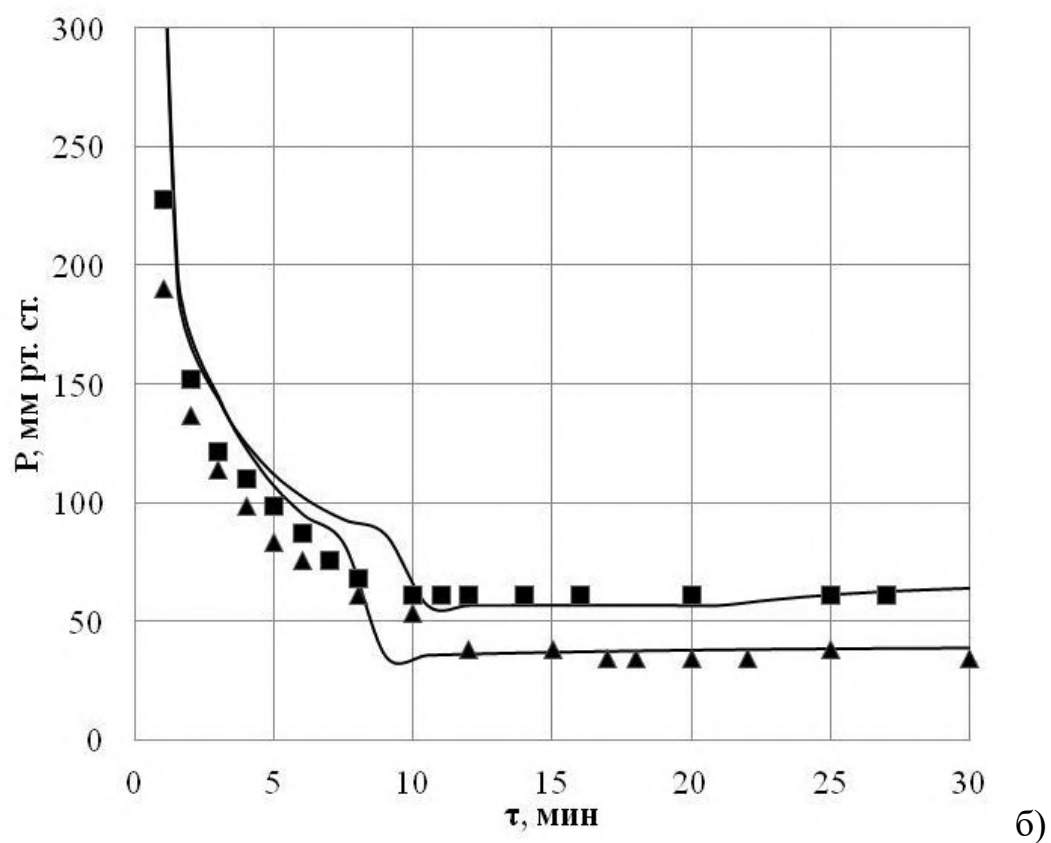
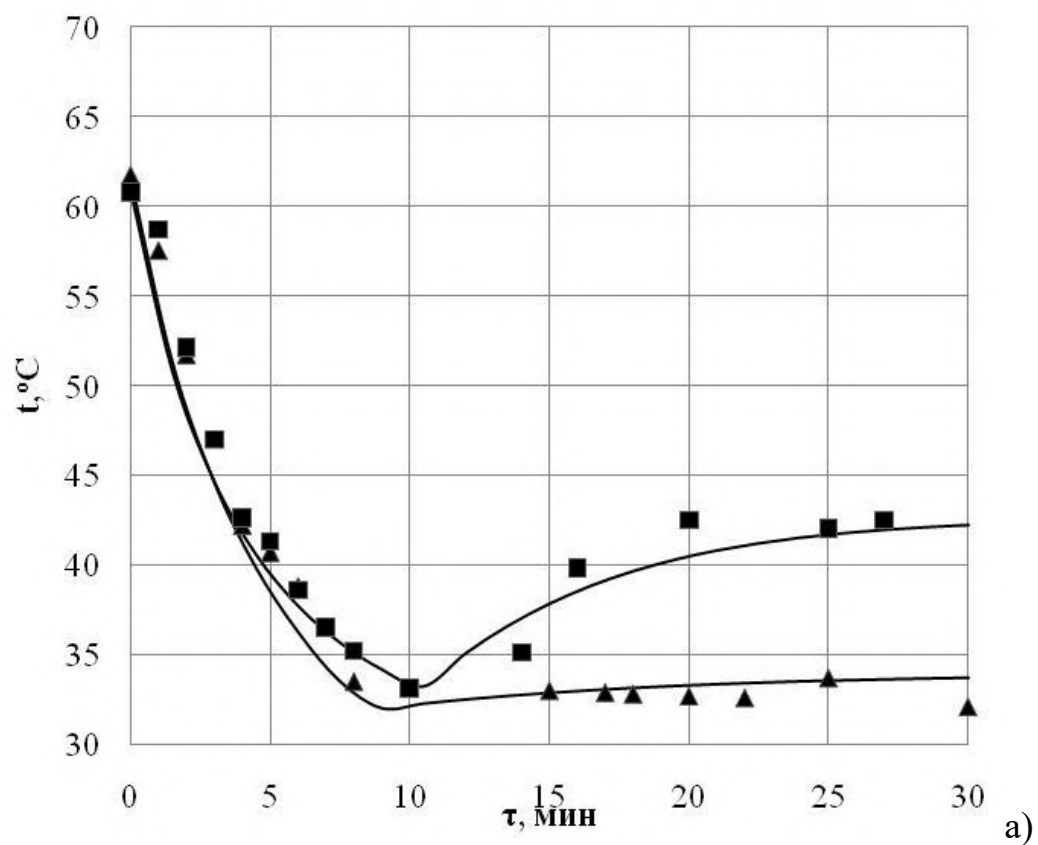


Рис. 3.6. Зависимость температуры жидкой фазы (а) и давления в аппарате (б) от времени процесса для системы толуол - вода. Температура теплоносителя  $t_T=75 ^\circ\text{C}$ , давление в конденсаторе  $P_K$ : ▲ – 38 мм рт.ст; ■ – 61 мм рт.ст

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по зависимостям температуры и давления от времени процесса (рис 3.6) показывает их хорошее соответствие.

На втором этапе была проведена проверка адекватности общей математической модели, учитывающей присутствие полимерной фазы в разделяемой смеси.

В этом случае процесс удаления растворителя занимает большее время. Например, при остаточном давлении  $P_k = 38$  мм рт.ст. и температуре теплоносителя  $70^\circ\text{C}$  продолжительность процесса возрастает с 10 до 35 минут (рис.3.7). О снижении скорости удаления растворителя, особенно на начальном этапе свидетельствуют температурные зависимости, представленные на данных рисунках.

На рис. 3.8 приведены зависимости характеризующие изменение температуры жидкой фазы, давления в аппарате для системы полимер – растворитель – вода во времени процесса отгонки.

Графики рис. 3.9 иллюстрируют результаты математического моделирования, характеризующие изменение состава системы в процессе отгонки растворителя.

На графике рис. 3.11 представлено изменение поля концентрации растворителя внутри полимерной частицы во времени процесса при  $P_k = 38$  мм рт.ст.,  $t_t = 65^\circ\text{C}$ .

Характер влияния давления в конденсаторе (рис.3.8) на процесс испарения остается прежним, что иллюстрируют температурные кривые. С понижением давления в конденсаторе с 91 до 38 мм рт.ст., при температуре системы  $70^\circ\text{C}$  время удаления растворителя уменьшается с 60 до 25 минут (рис. 3.9). Снижение температуры системы с  $70$  до  $65^\circ\text{C}$ , при постоянном давлении в конденсаторе 38 мм рт.ст., приводит к изменению времени процесса от 35 до 45 минут (рис. 3.9,а и рис. 3.10).

Сравнение опытных и экспериментальных данных на рис. 3.7, 3.8 также показывает их удовлетворительное соответствие.

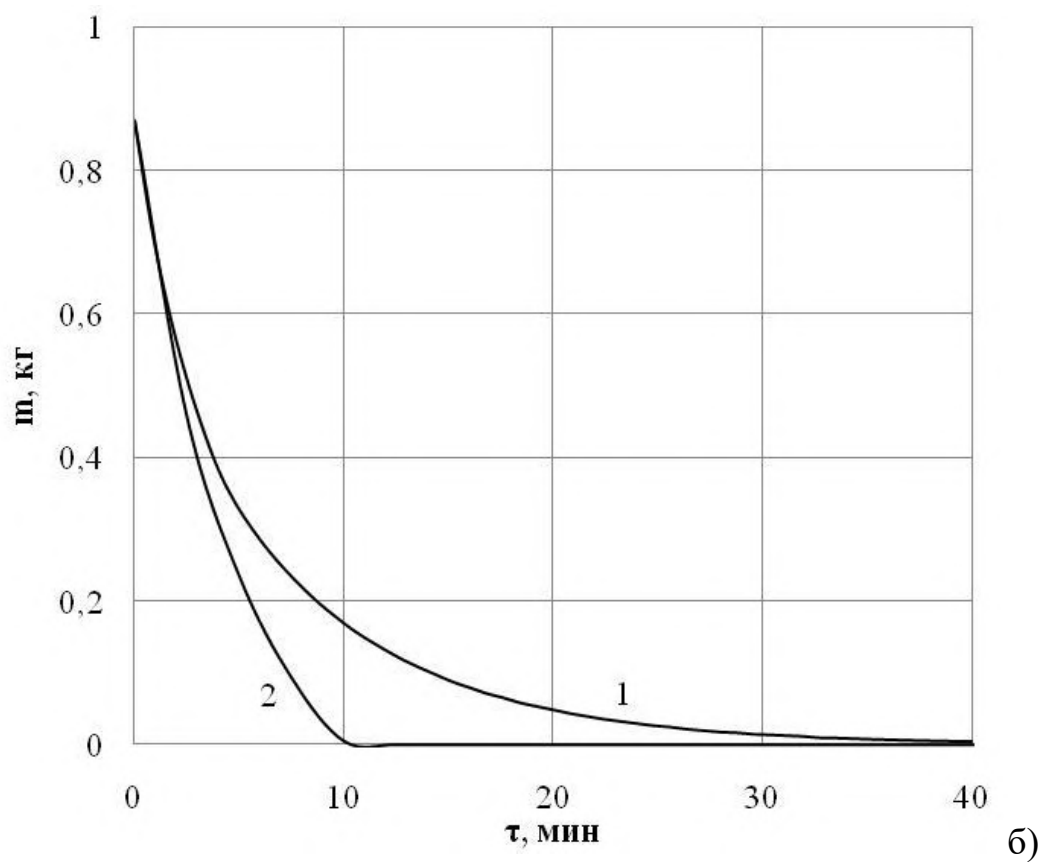
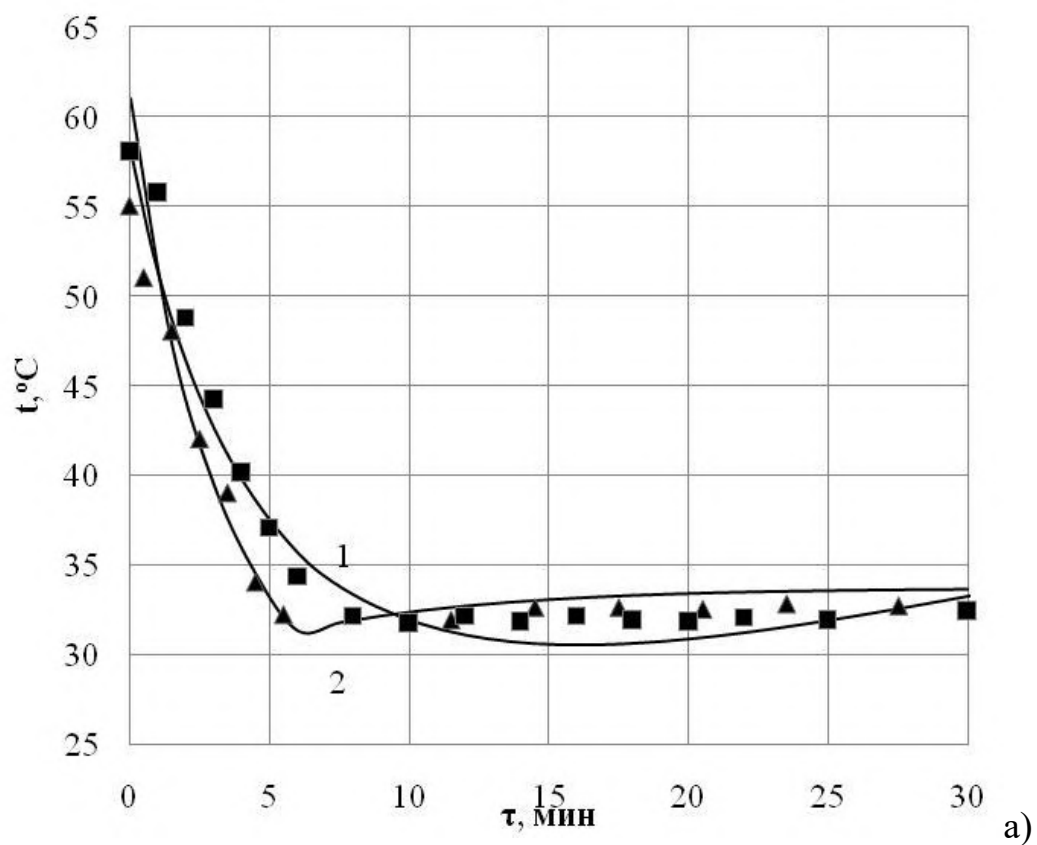


Рис. 3.7. Изменение температуры (а) и массы (б) растворителя во времени процесса для системы полимер – растворитель – вода (1) и растворитель – вода (2):  $R_k=38 \text{ мм рт.ст.}$ ,  $t_t = 70 ^\circ\text{C}$

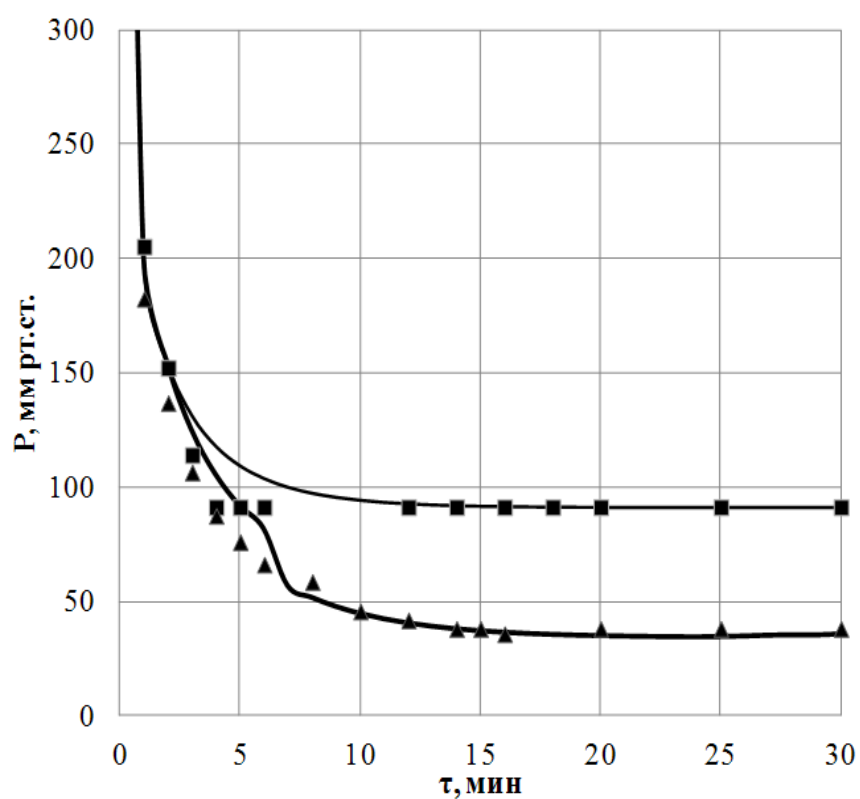
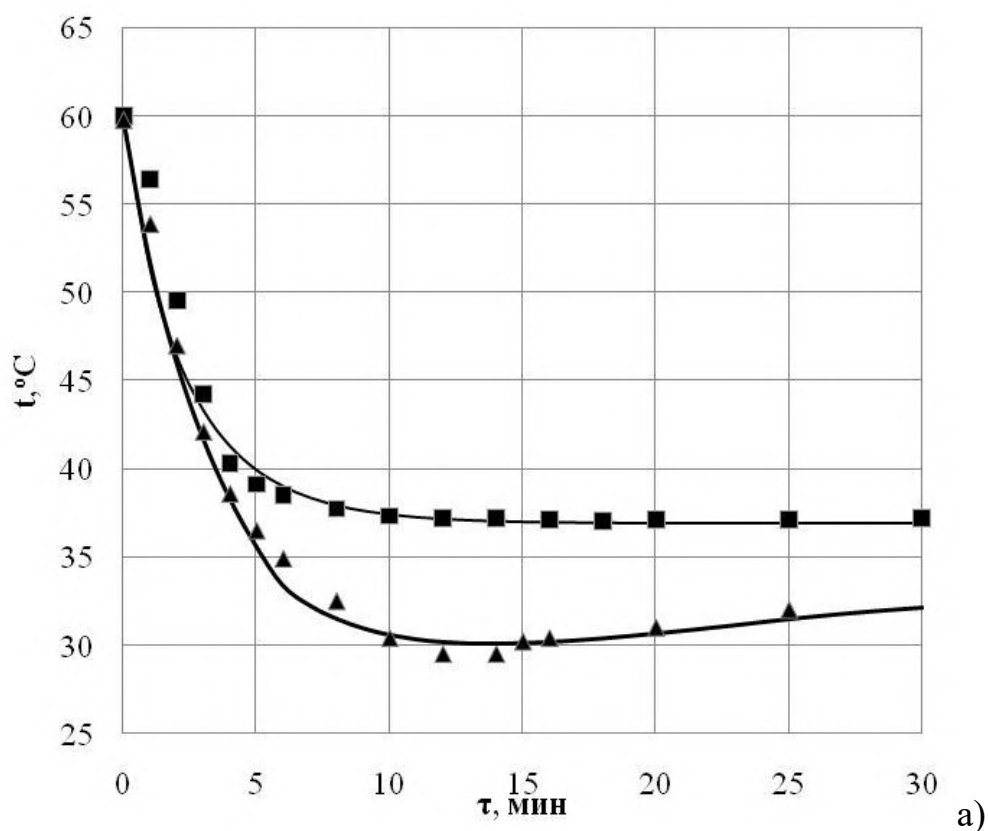


Рис. 3.8. Зависимость температуры жидкой фазы (а) и давления в аппарате (б) от времени процесса для системы полимер-растворитель-вода. Температура теплоносителя  $t_t=70 ^\circ\text{C}$ , давление в конденсаторе  $P_k$  :  $\blacktriangle$  – 38 мм рт.ст;  $\blacksquare$  – 91 мм рт.ст.

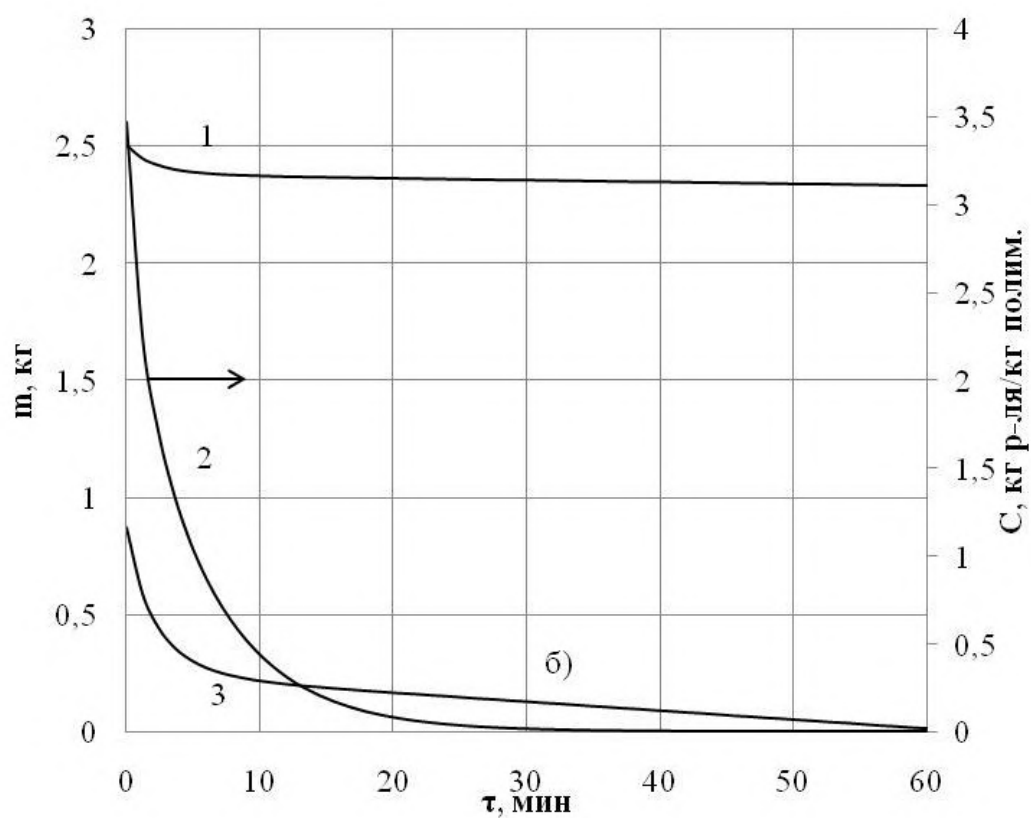
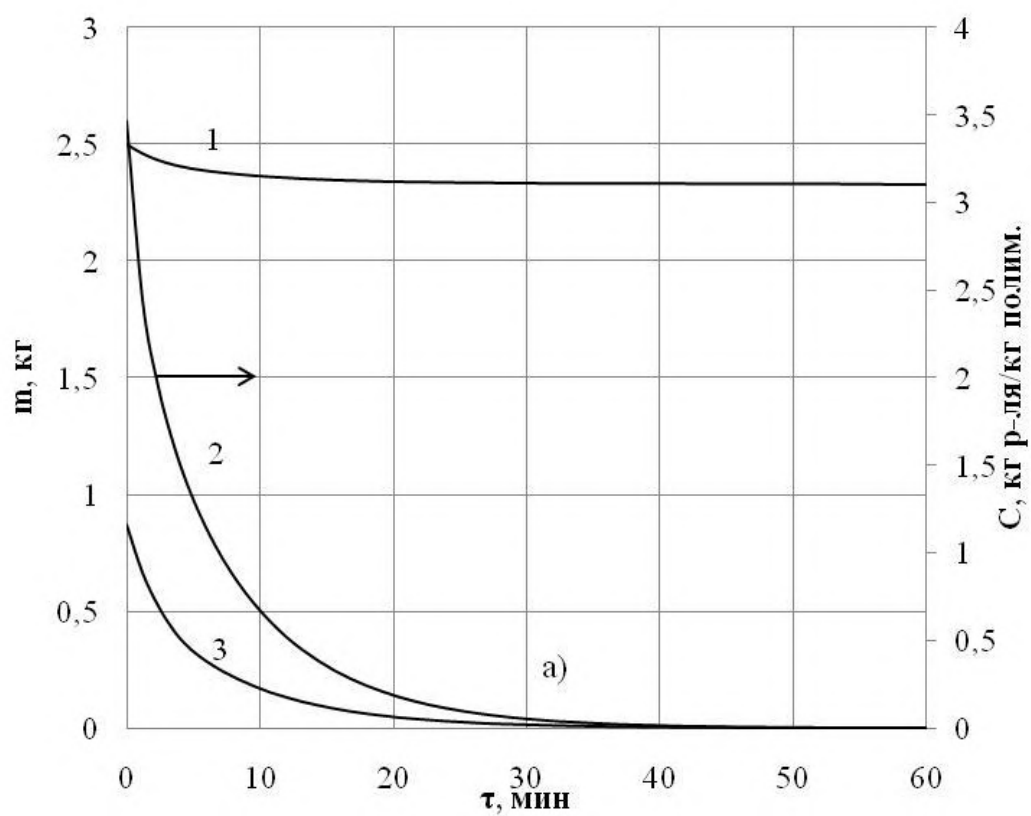


Рис. 3.9. Изменение состава системы во времени процесса. Давление в конденсаторе  $P_k$ : а) 38 мм рт.ст., б) 91 мм рт.ст. Температура теплоносителя  $t_T=70^\circ\text{C}$ . 1 – масса воды; 2 – концентрация растворителя в полимере, 3 – масса растворителя

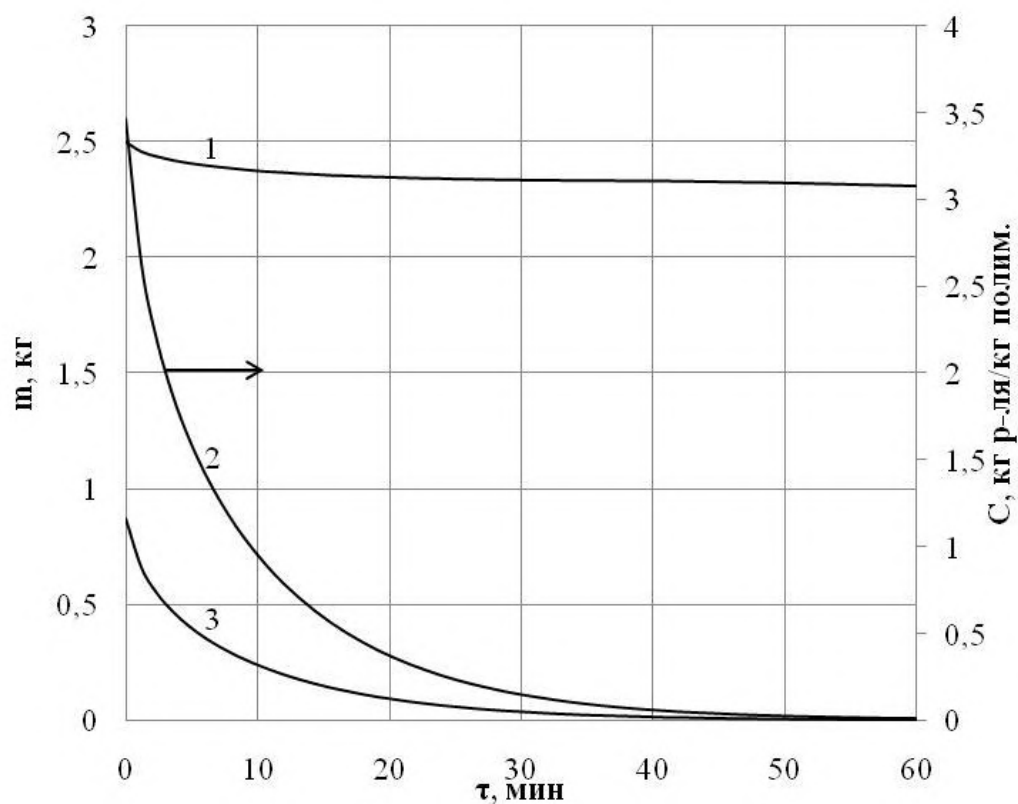


Рис. 3.10. Изменение состава системы во времени процесса:  $R_k=38$  мм рт.ст.;  $t_t=65$  °С; 1 – масса воды, 2 – концентрация растворителя в полимере, 3 – масса растворителя

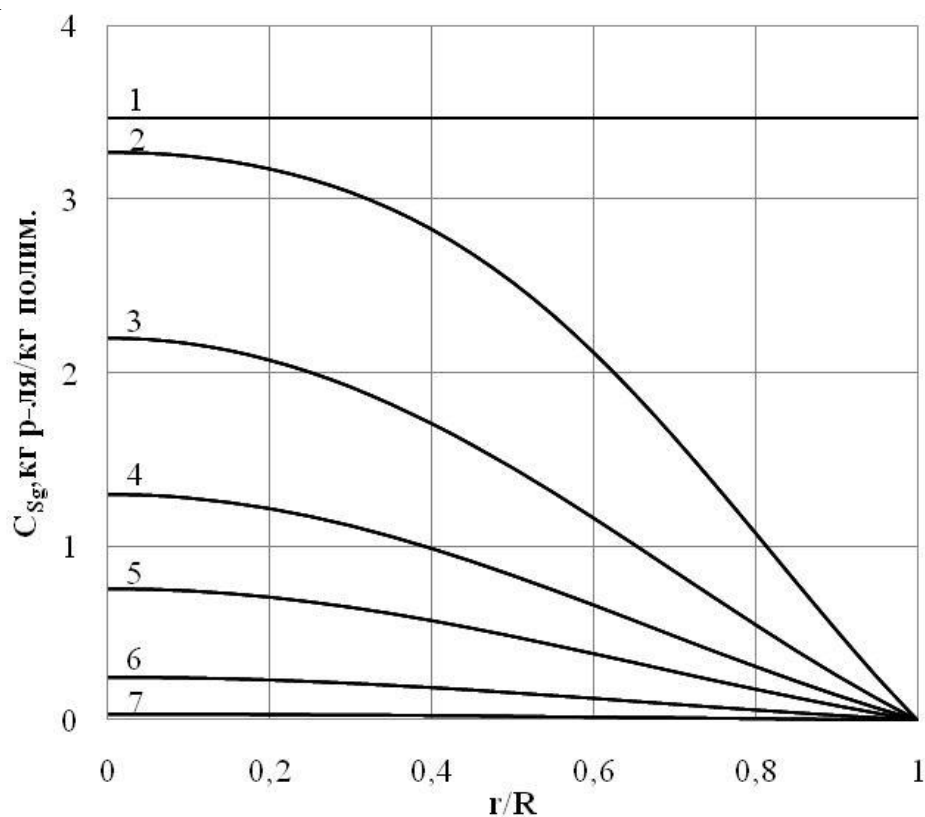


Рис. 3.11. Изменение поля концентрации растворителя внутри полимерной частицы во времени процесса при  $R_k=38$  мм рт.ст.,  $t_t=65$  °С: 1 –  $\tau/\tau_{пр}=0$ ; 2 –  $\tau/\tau_{пр}=0,1$ ; 3 –  $\tau/\tau_{пр}=0,2$ ; 4 –  $\tau/\tau_{пр}=0,3$ ; 5 –  $\tau/\tau_{пр}=0,4$ ; 6 –  $\tau/\tau_{пр}=0,6$ ; 7 –  $\tau/\tau_{пр}=1$



## **Глава 4. Получение полимерных порошков методом упруго-деформационного измельчения полимерного геля**

### **4.1. Исследование процесса получения порошка полиэтилена в роторном диспергаторе**

Рассмотренная в главе 3 технология получения порошков полиолефинов путем осаждения из растворов предполагает периодическое проведение процесса. Создание непрерывно-действующих технологических линий по переработке полимерных отходов в порошки возможно на базе роторных диспергаторов [91].

На рис. 4.1 изображена схема лабораторной установки для получения порошка полиэтилена из раствора.

Первой стадией процесса является приготовление раствора полимера, которое осуществляется в емкостном реакторе, снабженном механической мешалкой и электронагревателем.

В реактор (5) загружается полиэтилен в виде крупной крошки и растворитель – толуол. Процесс растворения ведут при включенной мешалке и подводе теплоты от электронагревателя (8). Температура раствора в емкостном реакторе (5) поддерживается и контролируется с помощью регулятора температуры (13). С целью предотвращения нарастания давления в реакторе в связи с испарением части растворителя используют теплообменник-конденсатор (10) в качестве обратного холодильника.

После окончания процесса растворения включается электродвигатель (4), который через редуктор (3) приводит в движение шнек аппарата (1). Открывается вентиль (14) и раствор поступает в дозирующую камеру (а), где его температура поддерживается с помощью термостата (Т1). Из дозирующей камеры материал под давлением поступает в концентрический зазор измельчительной камеры (б), где он охлаждается до определенной температуры с помощью теплоносителя, поступающего из термостата (Т2) и циркулирующего через рубашку аппарата. Полимер переходит в аморфно-

1 – корпус диспергатора; 2 – сборник порошка; 3 – редуктор;  
4 – электродвигатель; 5 – емкостной реактор; 6 – сборник растворителя;  
7 – электропривод мешалки; 8 – электронагреватель; 9, 10 – теплообменник-конденсатор; 11 – термостаты T1 и T2; 12 – вакуум-насос; 13 – регулятор температуры; 14 – вентиль

С целью удаления из полученного порошка растворителя сборник продукта вакуумируется. Разрежение в системе создается с помощью вакуум-насоса (12). Пары растворителя поступают в теплообменник-конденсатор (9), охлаждаемый водой. Полученный конденсат собирается в сборнике (6).

Получаемые по данной технологии порошки имеют размер частиц менее 400 мкм.

Проведенные эксперименты показали, что размер частиц образующегося порошка полимера существенно зависит от температурного режима в зоне измельчения и концентрации раствора. На рис. 4.2 приведены зависимости среднего размера частиц от температуры теплоносителя, поступающего в рубашку аппарата при различных концентрациях раствора полимера.

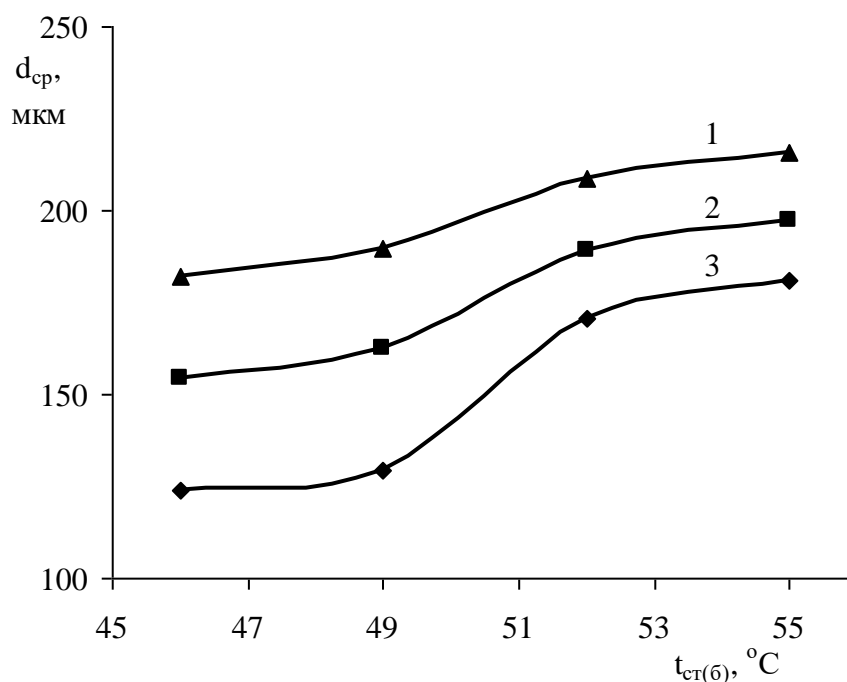


Рис. 4.2. Зависимость среднего размера полимерных частиц от температуры при различной концентрации раствора:

1 – 50%; 2 – 45%; 3 – 40%

Снижение температуры теплоносителя в рубашке в зоне охлаждения с 55 до 46 °C приводит к уменьшению среднего размера полимерных частиц в 1,2 - 1,5 раза в зависимости от концентрации раствора полимера. Дисперсный

состав полимерных порошков, полученных в интервале температур в зоне охлаждения 55 – 46 °С при различных концентрациях полимерной фазы в растворителе, представлен на рис. 4.3 – 4.8. Гранулометрический состав порошка определяли ситовым анализом.

Дисперсный состав полимерного порошка, полученного из 50 % раствора при температуре в зоне охлаждения 55 и 46 °С, представлен на рис. 4.3, 4.4. Гистограммы показывают, что полимерный порошок, полученный при температуре 55 °С, имеет 64 % частиц с размером 160-400 мкм. При снижении температуры до 46 °С это число снижается до 54%, но при этом с 18 до 24 % увеличивается содержание фракции меньше 100 мкм. При 55 °С преимущественно преобладают частицы 250-400 мкм, а при 46 °С 160-250 мкм.

Дисперсный состав полимерного порошка, полученного из 45 % раствора при температуре в зоне охлаждения 55 и 46 °С, представлен на рис. 4.5, 4.6. Гистограммы иллюстрируют, что полученный порошок при температуре 55 °С имеет 60 % частиц с размером 160-400 мкм, тогда как при снижении температуры до 46 °С это число снижается до 38%. При этом увеличивается содержание фракции меньше 100 мкм с 18 до 29 %. При 55 °С преимущественно преобладают частицы 160-250 мкм, а при 46 °С 100-160 мкм.

Дисперсный состав полимерного порошка, полученного из 40 % раствора при температуре в зоне охлаждения 55 и 46 °С, представлен на рис. 4.7, 4.8. Из приведенных гистограмм видно, что порошок, полученный при температуре 55 °С имеет 51 % частиц с размером 160-400 мкм, тогда как при снижении температуры до 46 °С это число снижается до 23%. Содержание фракции меньше 100 мкм при этом увеличивается с 22 до 49 %. При 55 °С преобладают частицы 160-250 мкм, а при 46 °С 64-160 мкм.

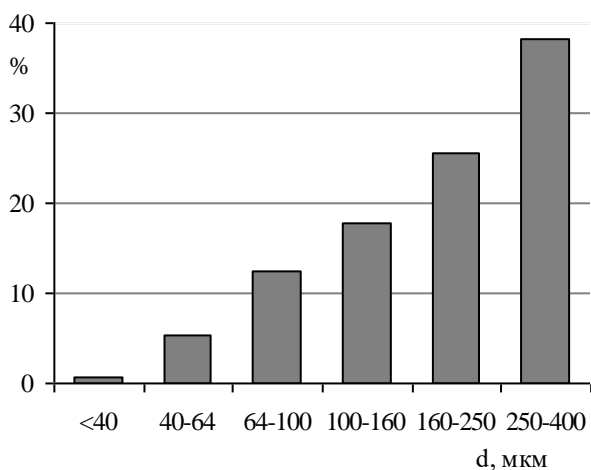


Рис. 4.3. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного в опыте с параметрами:  $t_{ст(б)}=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=50\text{ }\%$ ;  $n=25\text{ об/мин}$

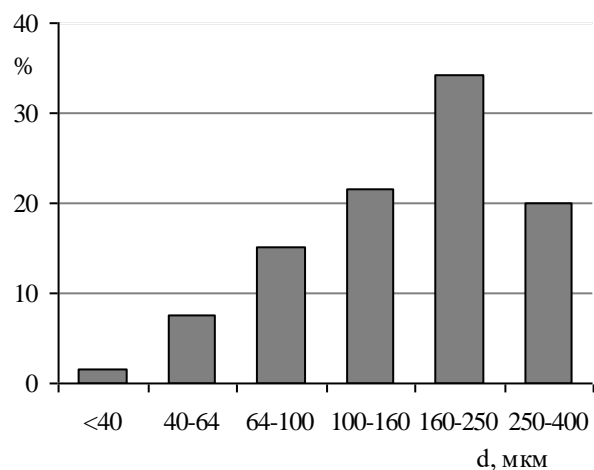


Рис. 4.4. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного в опыте с параметрами:  $t_{ст(б)}=46\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=50\text{ }\%$ ;  $n=25\text{ об/мин}$

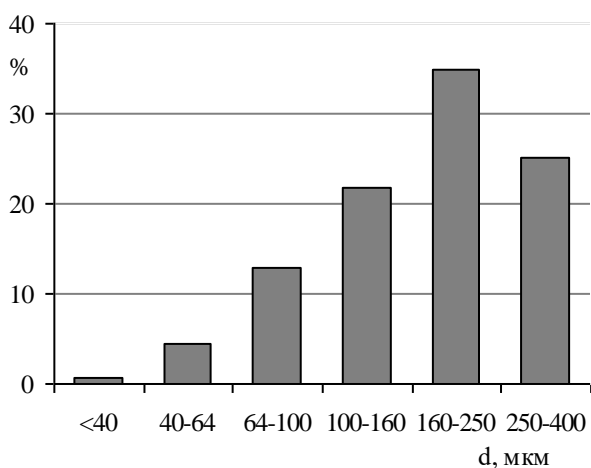


Рис. 4.5. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного в опыте с параметрами:  $t_{ст(б)}=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=45\text{ }\%$ ;  $n=25\text{ об/мин}$

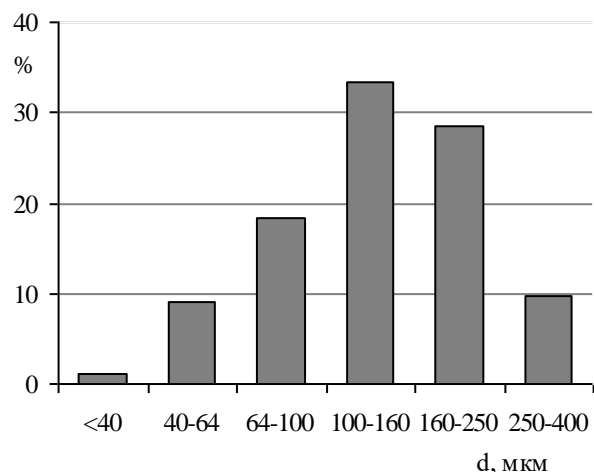


Рис. 4.6. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного в опыте с параметрами:  $t_{ст(б)}=46\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=45\text{ }\%$ ;  $n=25\text{ об/мин}$

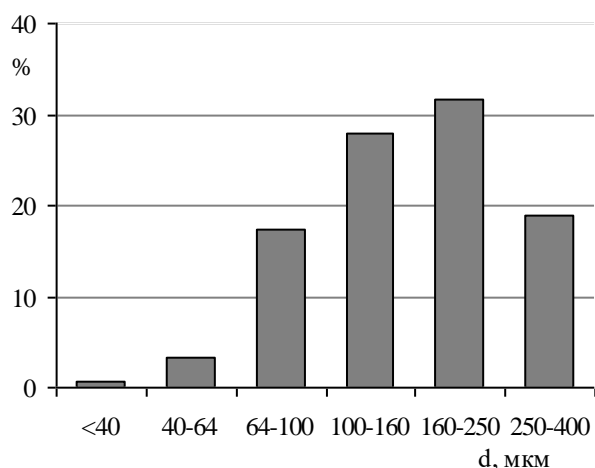


Рис. 4.7. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного в опыте с параметрами:  $t_{ст(б)}=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=40\text{ }\%$ ;  $n=25\text{ об/мин}$

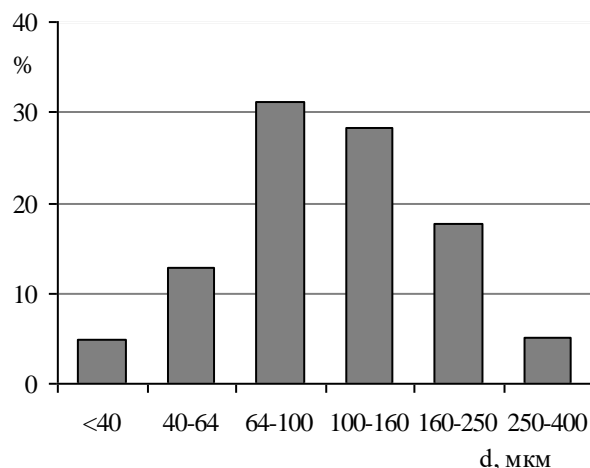


Рис. 4.8. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного в опыте с параметрами:  $t_{ст(б)}=46\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=40\text{ }\%$ ;  $n=25\text{ об/мин}$

Сравним дисперсный состав полимерного порошка полученного при одинаковых условиях, но с различной частотой вращения рабочего органа. Из гистограмм на рис. 4.9-4.12 видно, что увеличение числа оборотов рабочего органа приводит к уменьшению среднего размера частиц.

Дисперсный состав полимерного порошка, полученного из 40 % раствора при температуре в зоне охлаждения  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , представлен на рис. 4.9, 4.10. Гистограммы показывают, что полимерный порошок, полученный при вращении ротора 25 об/мин, имеет 51 % частиц с размером 160-400 мкм. При увеличении оборотов до 45 об/мин это число снижается до 36 % и с 22 до 31% увеличивается содержание фракции меньше 100 мкм. При 25 об/мин преимущественно преобладают частицы 160-250 мкм, а при 45 об/мин 100-160 мкм.

Дисперсный состав полимерного порошка, полученного из 35 % раствора при температуре в зоне охлаждения  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , представлен на рис. 4.11, 4.12. Гистограммы иллюстрируют, что полимерный порошок, полученный при вращении ротора 25 об/мин, имеет 35 % частиц с размером 160-400 мкм, тогда как при увеличении оборотов до 45 об/мин это число снижается до 28%. При

этом с 32 до 49% увеличивается содержание фракции меньше 100 мкм. При 25 об/мин преимущественно преобладают частицы 100-160 мкм, а при 45 об/мин 64-100 мкм.

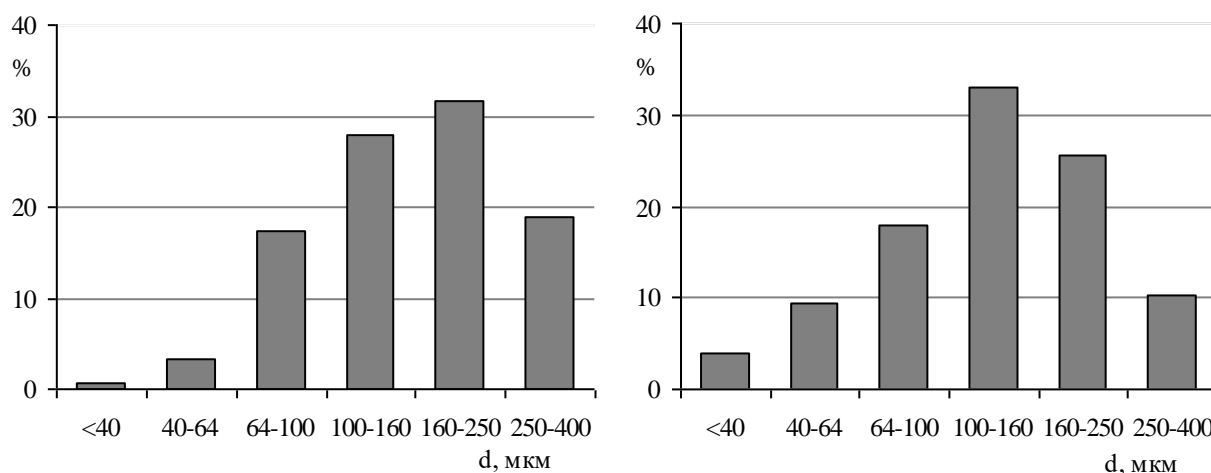


Рис. 4.9. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного из опыта с параметрами:  $t_{\text{ст}(6)}=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=40\text{ }%$ ;  $n=25\text{ об/мин}$

Рис. 4.10. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного из опыта с параметрами:  $t_{\text{ст}(6)}=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=40\text{ }%$ ;  $n=45\text{ об/мин}$

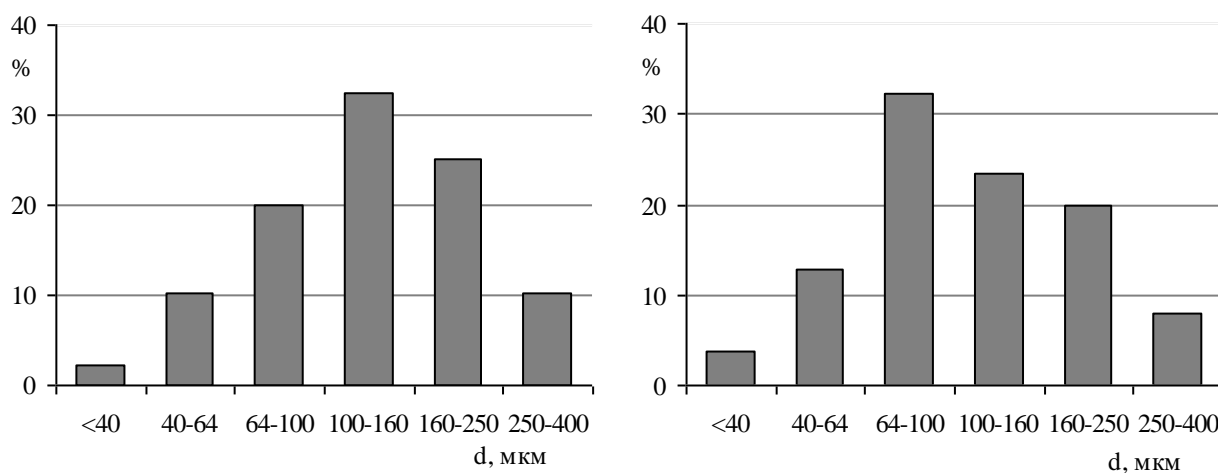


Рис. 4.11. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного из опыта с параметрами:  $t_{\text{ст}(6)}=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=35\text{ }%$ ;  $n=25\text{ об/мин}$

Рис. 4.12. Дисперсный состав полимерного порошка, полученного из опыта с параметрами:  $t_{\text{ст}(6)}=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_p=35\text{ }%$ ;  $n=45\text{ об/мин}$

## 4.2. Моделирование теплопереноса в роторном диспергаторе

В разделе 4.1 на основе анализа данных экспериментальных исследований было показано, что дисперсный состав полимерного порошка существенно зависит от температурного режима в шнековом аппарате. Разработка математической модели процессов теплопереноса, протекающих в роторных диспергаторах, правильно отражающей основные экспериментальные факты и вместе с тем достаточно простой с инженерной точки зрения, является актуальной задачей. Расчетная схема диспергатора изображена на рис. 4.13.

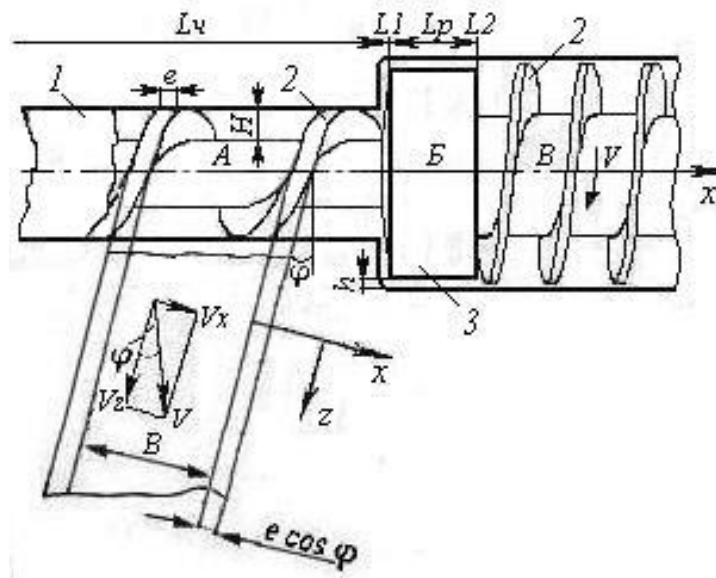


Рис. 4.13. Расчетная схема: 1 – корпус; 2 – червяк; 3 – ротор

При построении модели теплопереноса в роторном диспергаторе необходимо определить его производительность [90]. При определении производительности  $Q$  аппарата и давления  $P$  раствора на входе в зону (Б) воспользуемся уравнениями (4.1) и (4.2), характеризующими подачу, обеспечиваемую зоной дозирования  $Q_A$ , и расходную характеристику  $Q_B$  зоны охлаждения [76, 77]:

$$Q_A = \frac{V_{Z(a)}}{2} \cdot B_a \cdot H_a \cdot F_g - \frac{B_a \cdot H_a^3 \cdot F_p \cdot (P - P_{вх})}{12\eta_a \cdot z_a}, \quad (4.1)$$



$$Q_B = \frac{\pi \cdot D_p \cdot h^3 (P - P_{\text{ВЫХ}})}{12 \eta_b \cdot L_p}, \quad (4.2)$$

где  $\eta_a$ ,  $\eta_b$  – вязкость полимера в зонах А и Б;  $P_{\text{ВХ}}$ ,  $P_{\text{ВЫХ}}$  – давление на входе и выходе из аппарата;  $L_p$  – длина ротора;  $H_a$  – глубина канала червяка в зоне А;  $D_p$  – диаметр ротора.

Искомые параметры находим путем совместного решения уравнений (4.1), (4.2) полагая, что в стационарном режиме  $Q = Q_A = Q_B$ .

Значения  $F_g$  и  $F_p$  в уравнении (4.1) всегда меньше единицы. Эти величины отражают тормозящее влияние стенок на производительность, отсутствующее при течении между двумя неограниченными параллельными пластинами [77].

Коэффициент формы поступательного потока  $F_g$  определяется из выражения:

$$F_g = \frac{16}{\pi^3 H_a / B_a} \sum_{g=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{g^3} \operatorname{th} \left( \frac{g\pi}{2} \cdot \frac{H_a}{B_a} \right). \quad (4.3)$$

Коэффициент формы противотока  $F_p$  определяется выражением, которое для прямоугольного канала глубиной  $H$  принимает вид:

$$F_p = 1 - \frac{192 H_a / B_a}{\pi^2} \sum_{g=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{g^5} \operatorname{th} \left( \frac{g\pi}{2 H_a / B_a} \right). \quad (4.4)$$

Скорость движения вдоль канала рассчитывается из соотношения:

$$V_{Z(a)} = V_a \cdot \cos \varphi, \quad (4.5)$$

где

$$V_a = \pi \cdot D_{\text{Ч}(a)} \cdot n, \quad (4.6)$$

здесь  $D_{\text{Ч}(a)}$  – диаметр червяка в зоне А;  $n$  – частота вращения червяка.

Угол, образованный гребнем и нормалью к оси червяка, называется углом подъема винтового канала  $\varphi$ . Угол может быть выражен через шаг и диаметр следующим образом:

$$\operatorname{tg} \varphi = w_a / (\pi D_{\text{Ч}(a)}), \quad (4.7)$$

где  $w_a$  – шаг нарезки червяка в зоне А.

Ширина канала  $B$  – это расстояние, замеренное по перпендикуляру между гребнями:

$$B_a = (w_a - e_a) \cos \phi, \quad (4.8)$$

где  $e_a$  – ширина гребня червяка в зоне А.

Длина винтового канала  $z_a$  связана с расстоянием, замеренным вдоль оси червяка, определяется выражением

$$z_a = L_{ч(a)} / \sin \phi, \quad (4.9)$$

где  $L_{ч(a)}$  – длина червяка в зоне А.

Рассмотрим модель теплопереноса [89] одновременно в зонах дозирования (А) и охлаждения раствора (Б). Принимаем допущение об одномерности температурных полей ротора, червяка и полимера. Рассматриваем установившийся режим. При моделировании теплопереноса в теле ротора и червяка воспользуемся уравнением для стержня с боковым теплообменом [78]. Так как они имеют разное сечение, то запишем уравнения для каждого из них:

$$\lambda \cdot S_{ч} \frac{d^2 t_s}{dx^2} - \alpha_a \cdot \Pi_{ч} (t_s - t_p) = 0, \quad 0 < x < L_1, \quad (4.10)$$

$$\lambda \cdot S_p \frac{d^2 t_s}{dx^2} - \alpha_b \cdot \Pi_p (t_s - t_p) = 0, \quad L_1 < x < L_2, \quad (4.11)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности материала рабочего органа диспергатора;  $\alpha_a, \alpha_b$  – коэффициент теплоотдачи от стенки к полимеру в зонах А и Б;  $t_s$  – температура рабочего органа;  $t_p$  – температура раствора полимера;  $S_{ч}, \Pi_{ч}$  – площадь поперечного сечения и периметр червяка;  $S_p, \Pi_p$  – площадь поперечного сечения и периметр ротора.

Изменение температуры полимера характеризуется уравнениями теплового баланса:

$$c_p \cdot G_p \frac{dt_p}{dx} = \alpha_a \cdot \Pi_{ч} (t_s - t_p) + \alpha_a \cdot \Pi_{K(a)} (t_{CT(a)} - t_p) + q_{D(a)}, \quad 0 < x < L_1, \quad (4.12)$$

$$c_p \cdot G_p \frac{dt_p}{dx} = \alpha_b \cdot \Pi_p (t_s - t_p) + \alpha_b \cdot \Pi_{K(b)} (t_{CT(b)} - t_p) + q_{D(b)}, \quad L_1 < x < L_2, \quad (4.13)$$

где  $c_p$  – удельная теплоемкость раствора полимера;  $G_p$  – массовый расход раствора полимера;  $\Pi_{K(a)}$ ,  $\Pi_{K(b)}$  – периметры корпуса аппарата в зонах А и Б;  $t_{CT(a)}$ ,  $t_{CT(b)}$  – температуры стенок корпуса в зонах А и Б.

Уравнения (4.12) и (4.13) характеризуют изменение температуры раствора полимера в системе, первые слагаемые правых частей в уравнениях представляют собой тепловой поток от тела червяка и ротора, вторые слагаемые – тепловой поток от стенок корпуса.

Внутренние источники теплоты за счет диссипации механической энергии в зонах А и Б определяются соотношениями:

$$q_{D(a)} = \eta_a \cdot \gamma_a^2 \cdot H_a \cdot B_a, \quad (4.14)$$

$$q_{D(b)} = \eta_b \cdot \gamma_b^2 \cdot \frac{\pi}{4} (D_{K(b)}^2 - D_P^2), \quad (4.15)$$

где  $\gamma_a$ ,  $\gamma_b$  – средняя скорость сдвига в зонах А и Б.

$$\gamma_a = \pi(D_{q(a)} - 2H_a) \frac{n}{H_a}, \quad (4.16)$$

$$\gamma_b = \pi(D_{K(b)} - 2h) \frac{n}{h}, \quad (4.17)$$

здесь  $h=0,5(D_{K(b)}-D_P)$  – толщина зазора.

При формулировании граничных условий будем считать, что на торцах червяка имеет место перенос теплоты к средам с температурами  $t_{c,0}$ ,  $t_{c,1}$ . С помощью тепловых проводимостей  $\sigma_0$ ,  $\sigma_1$  задаем тепловые потоки:

$$\sigma_0 \cdot (t_S(0) - t_{c,0}) = \lambda \cdot S_q \cdot \frac{dt_S(0)}{dx}, \quad (4.18)$$

$$\sigma_1 \cdot (t_S(L_2) - t_{c,1}) = -\lambda \cdot S_p \cdot \frac{dt_S(L_2)}{dx}. \quad (4.19)$$

На границе зон потребуем равенства тепловых потоков в теле червяка и ротора

$$\lambda \cdot S_q \cdot \frac{dt_S(L_1)}{dx} = \lambda \cdot S_p \cdot \frac{dt_S(L_1)}{dx}. \quad (4.20)$$

На левой границе зоны дозирования задаем начальную температуру раствора полимера

$$t_p(0) = t_H. \quad (4.21)$$

Решение поставленной задачи целесообразно осуществлять методом последовательных приближений в следующей последовательности:

1) задаем температурное поле рабочего органа роторного диспергатора, как равномерное  $t_s(x) = t_s^0$ ;

2) решаем уравнения (2.12) и (2.13), определяем функцию  $t_p(x)$ ;

3) решаем уравнения (2.10) и (2.11), находим функцию  $t_s(x)$ ;

4) проверяем критерий окончания итерационного процесса

$$\max |t_{S,n}^{(i-1)} - t_{S,n}^i| < \varepsilon \text{ при } n=0, 1, \dots, N.$$

Если отклонение в каком-либо узле расчетной сетки в двух последующих приближениях больше заданного  $\varepsilon$ , расчеты повторяются, начиная с пункта 2.

Решение уравнений (4.10) и (4.11) осуществляем конечно-разностным методом. Вводим равномерную сетку по координате  $x$  с шагом  $h$ . Заменяя производные в уравнениях (4.10), (4.11), (4.18), (4.19) их конечно-разностными аналогами, приходим к следующей системе уравнений относительно температуры в узлах расчетной сетки:

$$t_{S,1} - (\sigma_0 h / \lambda + 1) t_{S,0} + t_{c,0} \cdot \sigma_0 h / \lambda = 0, \quad (4.22)$$

$$\lambda S_q / h^2 \cdot t_{S,n+1} - (2\lambda S_q / h^2 + \alpha_a \cdot \Pi_q) t_{S,n} + \lambda S_q / h^2 \cdot t_{S,n-1} + \alpha_a \cdot \Pi_q \cdot t_{P,n}, \quad n=1, 2, \dots, N_{\text{гр}},$$

$$\lambda S_p / h^2 \cdot t_{S,n+1} - (2\lambda S_p / h^2 + \alpha_6 \cdot \Pi_p) t_{S,n} + \lambda S_p / h^2 \cdot t_{S,n-1} + \alpha_6 \cdot \Pi_p \cdot t_{P,n}, \quad n=N_{\text{гр}}+1, \dots, N,$$

$$(\sigma_l h / \lambda + 1) t_{S,N} - t_{S,N-1} - \sigma_l h / \lambda \cdot t_{c,l} = 0.$$

Система (4.22) имеет трехдиагональную матрицу коэффициентов при неизвестных и легко решается методом прогонки [78].

Перейдем к конечно-разностному аналогу уравнений (4.12) и (4.13), используя неявную схему:

$$(t_{P,i} - t_{P,i-1}) / \Delta x = k_1 (t_{S,i} - t_{P,i}) + k_2 (t_{CT,i} - t_{P,i}) + k_3, \quad (4.23)$$

где  $t_{p,i}$ ,  $t_{p,i-1}$  – температуры раствора полимера, соответственно, в точках с координатами  $x$  и  $x-\Delta x$ .

Решая уравнение (4.23) относительно  $t_{p,i}$ , получаем расчетное соотношение:

$$t_{p,i} = (t_{p,i-1} + k_1 \cdot \Delta x \cdot t_{s,i} + k_2 \cdot \Delta x \cdot t_{ct,i} + k_3 \cdot \Delta x) / (1 + k_1 \cdot \Delta x + k_2 \cdot \Delta x), \quad (4.24)$$

где

$$k_1 = \frac{\alpha_a \cdot \Pi_{\text{ч}}}{c_p \cdot G_p}, \quad k_2 = \frac{\alpha_a \cdot \Pi_{K(a)}}{c_p \cdot G_p}, \quad k_3 = \frac{q_{D(a)}}{c_p \cdot G_p}, \quad n = 1, 2, \dots, N_{\text{гр}},$$

$$k_1 = \frac{\alpha_6 \cdot \Pi_p}{c_p \cdot G_p}, \quad k_2 = \frac{\alpha_6 \cdot \Pi_{K(6)}}{c_p \cdot G_p}, \quad k_3 = \frac{q_{D(6)}}{c_p \cdot G_p}, \quad n = N_{\text{гр}} + 1, \dots, N - 1.$$

На рис. 4.14 представлена блок-схема алгоритма решения системы уравнений (4.10) – (4.21).

На графиках рис. 4.15 – 4.19 приведены результаты моделирования для лабораторного диспергатора с диаметром червяка 26 мм и диаметром ротора 38 мм.

Графики рис. 4.15 показывают влияние величины зазора в зоне охлаждения на производительность роторного диспергатора: увеличение зазора в зоне (Б) с 0,10 до 0,40 мм приводит к увеличению производительности в 23 – 36 раз в зависимости от числа оборотов рабочего органа.

Кривые рис 4.16 показывают зависимость изменения давления раствора на входе в зону охлаждения от величины зазора: увеличение зазора в зоне измельчения раствора приводит к снижению давления на входе в зону (Б). При прогнозировании производительности аппарата, работающего под разрежением величину зазора в зоне измельчения следует подбирать так, чтобы давление на входе в зону охлаждения было выше атмосферного.

Графики на рис 4.17 характеризуют зависимость производительности диспергатора от глубины канала червяка в зоне дозирования. Из графиков видно, что при одном и том же значении величины зазора в зоне (Б) можно добиться максимальной производительности за счет подбора глубины канала

червяка в зоне дозирования. В данном случае оптимальная глубина канала составляет 3 мм.

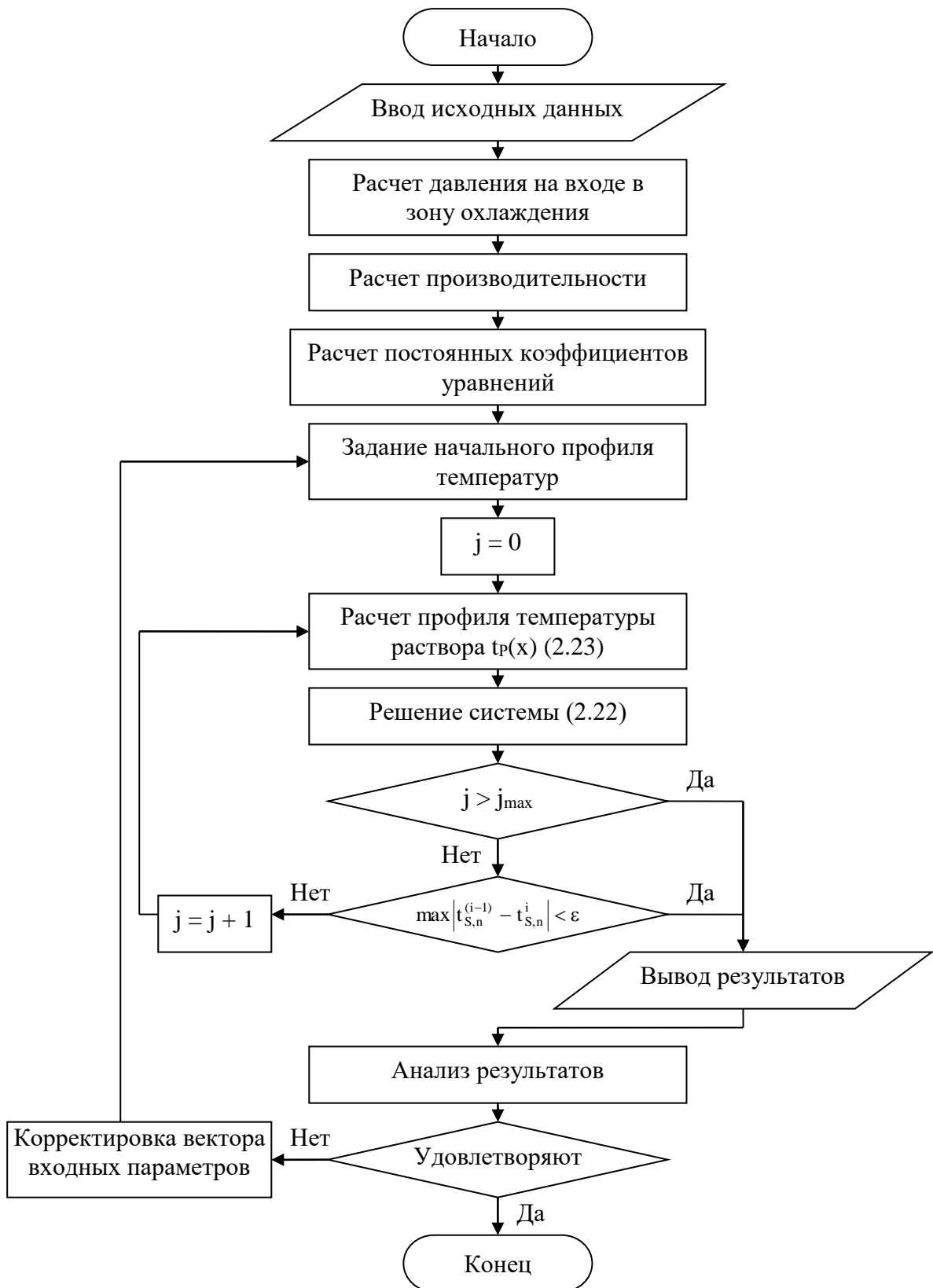


Рис. 4.14. Блок схема алгоритма решения системы уравнений (4.10) – (4.21)

На рис. 4.18 изображены распределения температур по длине аппарата, где пунктирная линия – температура стенки аппарата, сплошная – температура раствора полимера. Видно, что увеличение зазора в зоне (Б) существенным образом влияет на температурный режим роторного диспергатора. Температура полимера в зоне охлаждения с увеличением зазора повышается с 59 до 69 °С, что значительно повлияет на дисперсность получаемого полимерного порошка.

На рис. 4.19 приведены зависимости, характеризующие распределения температуры раствора полимера по длине аппарата в зависимости от материала рабочего органа. Из графиков видно, что целесообразнее в качестве материала для рабочего органа диспергатора использовать нержавеющую сталь, так как она имеет низкую теплопроводность. Температура раствора полимера в зоне дозирования будет более стабильной.

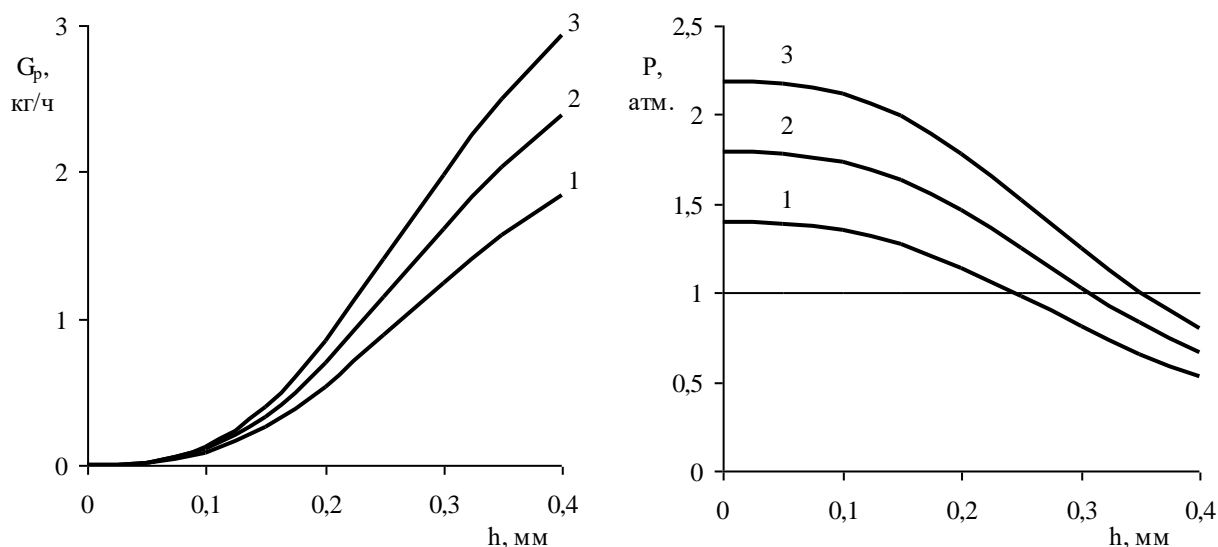


Рис. 4.15. Зависимость производительности роторного диспергатора от величины зазора в зоне измельчения:

1 –  $n=25 \text{ мин}^{-1}$ ; 2 –  $n=50 \text{ мин}^{-1}$ ; 3 –  $n=75 \text{ мин}^{-1}$

Рис. 4.16. Зависимость давления раствора на входе в зону (Б) от величины зазора в зоне охлаждения:

1 –  $n=25 \text{ мин}^{-1}$ ; 2 –  $n=50 \text{ мин}^{-1}$ ; 3 –  $n=75 \text{ мин}^{-1}$

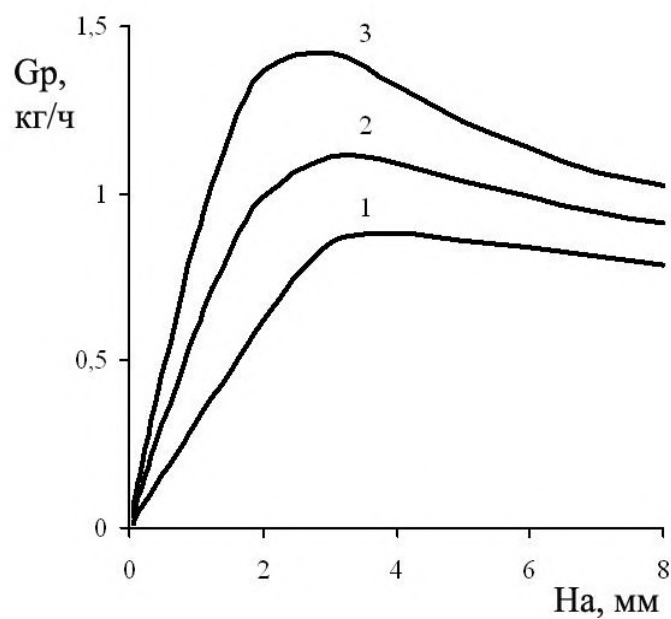


Рис. 4.17. Зависимость производительности диспергатора от глубины канала червяка в зоне дозирования при величине зазора в зоне охлаждения  $h=0,24$  мм: 1 –  $n=25$  мин<sup>-1</sup>; 2 –  $n=50$  мин<sup>-1</sup>; 3 –  $n=75$  мин<sup>-1</sup>

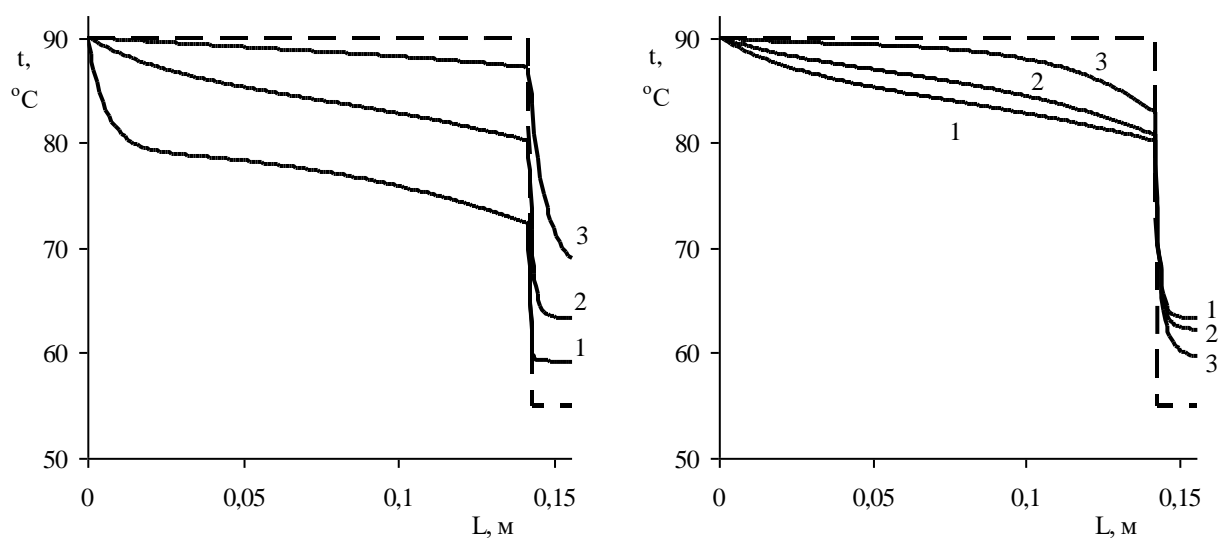


Рис. 4.18. Распределение температуры раствора полимера по длине аппарата при различных зазорах в зоне охлаждения:  
1 – 0,12 мм; 2 – 0,24 мм; 3 – 0,36 мм

Рис. 4.19. Распределение температуры раствора полимера по длине аппарата в зависимости от материала рабочего органа:  
1 – дюралюминий; 2 – углеродистая сталь; 3 – нержавеющая сталь



#### **4.3. Исследование процесса удаления органического растворителя из порошка полиэтилена**

Порошок полиэтилена, образующийся в роторном аппарате, насыщен органическим растворителем. Непосредственная сушка порошка от органического растворителя нагретым воздухом влечет за собой дополнительные затраты на систему улавливания паров органического растворителя из отработанного сушильного агента. Поэтому, на наш взгляд, целесообразно проводить удаление растворителя из полимерного порошка в две стадии. На первом этапе осуществляется десорбция растворителя путем пропускания потока водяного пара через слой порошка. В результате конденсации водяного пара на частицах полимера выделяется достаточное количество теплоты для испарения из порошка растворителя. Полученный влажный порошок высушивается нагретым воздухом. Такой двухстадийный процесс сушки полимерного порошка от органического растворителя является весьма эффективным и экологически безопасным, поскольку отработанный сушильный агент (воздух) не содержит паров органического растворителя [93].

Для исследования процесса удаления органического растворителя из полимерного порошка были проведены эксперименты по десорбции толуола из порошка полиэтилена в токе водяного пара на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 4.20.

До начала проведения экспериментов по исследованию процесса удаления органического растворителя были подготовлены кюветы с одинаковыми навесками порошка полиэтилена, насыщенного одинаковым количеством органического растворителя. Перед началом опыта воду (4) в емкости (3) нагревали до температуры кипения при заданном давлении с помощью электронагревателя (5). Затем помещали в емкость одну из подготовленных кювет (1) с порошком полимера (2) насыщенным растворителем. Дно кюветы выполнено из проволочной сетки для проникновения паров воды через слой порошка.



С помощью вакуум - насоса (9) создавали разрежение, в результате чего наблюдалось кипение воды с интенсивным образованием насыщенного пара. После истечения определенного времени кювета вынималась из емкости и взвешивалась. Последующие опыты проводились аналогично, изменялось только время обработки водяным паром. После фиксации в двух последующих опытах одинакового веса образцов серия опытов заканчивалась. Следующая серия экспериментов проводилась при другом остаточном давлении в системе. Также были проведены эксперименты по определению температуры материала в ходе процесса удаления органического растворителя из полимерного порошка. Результаты экспериментов приведены на рис. 4.21 и 4.22, где Р - давление в емкости.

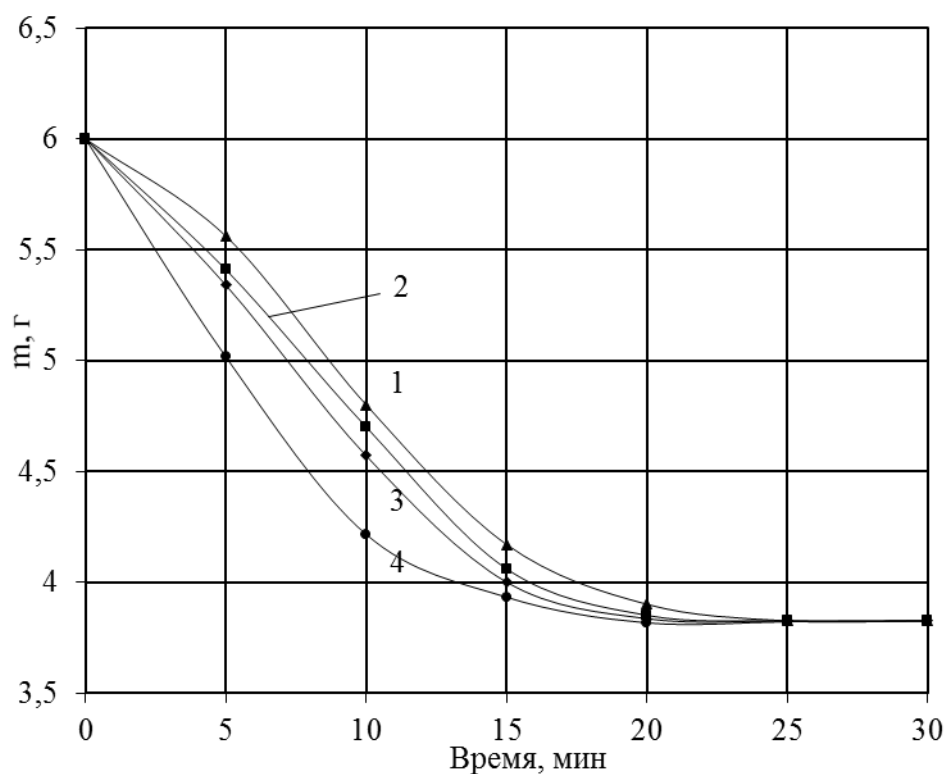


Рис. 4.21. Зависимости изменения массы порошка полиэтилена от времени процесса: 1 -  $P = 0,3$  атм; 2 -  $P = 0,4$  атм; 3 -  $P = 0,5$  атм; 4 -  $P = 1$  атм

Рис. 4.22. Зависимости изменения температуры полимерного порошка от времени процесса: 1 -  $P = 0,3$  атм; 2 -  $P = 0,4$  атм; 3 -  $P = 0,5$  атм; 4 -  $P = 1$  атм

Исследования процесса удаления толуола были проведены для фракции порошка полиэтилена низкой плотности со средним размером частиц 120 мкм. В данных опытах начальное содержание толуола в полимерном порошке составляло 50 % от общей массы порошка. Из анализа кривых убыли массы образца (рис. 4.21) и термограмм (рис. 4.22) видно, что имеют место три периода: прогрева, постоянной и убывающей скорости процесса удаления органического растворителя в токе водяного пара.

Период прогрева характеризуется конденсацией водяного пара на поверхности порошка полиэтилена и быстрым нагревом полимерного порошка до температуры, соответствующей началу периода постоянной скорости (для кривых сушки при 0,3 атм; 0,4 атм; 0,5 атм; 1 атм соответственно:  $t = 59$  °С; 67

°C; 72,5 °C; 87 °C). Анализ термограмм показывает, что продолжительность периода прогрева составляет до 4 минут в зависимости от давления в аппарате. При повышении давления в системе время прогрева сокращается.

Период постоянной скорости процесса соответствует прямым участкам на графиках рис. 4.21 и наступает сразу же после прогрева полимерного порошка. В этот период удаляется основное количество органического растворителя, а температура порошка полиэтилена медленно повышается. В ходе перемещения водяного пара через слой порошка полиэтилена, поток пара увлекает за собой молекулы органического растворителя, которые выносятся из полимерного порошка. В результате конденсации водяного пара происходит увлажнение порошка полиэтилена. Продолжительность периода постоянной скорости составляет ~ до 40 % от общего времени процесса.

Период убывающей скорости процесса соответствует удалению растворителя из внутренних слоев материала. Температура полимерного порошка в этот период возрастает и медленно приближается к температуре насыщенного водяного пара при данном давлении.

Анализ графиков рис. 4.22 показывает, что понижение давления в системе позволяет снизить температуру процесса удаления растворителя, что позволяет предотвратить подплавление полимерных частиц. Однако понижение давления не позволяет интенсифицировать процесс удаления растворителя из полимерного порошка, а наоборот увеличивает время процесса (рис. 4.21). В ходе процесса имеет место конденсация водяного пара на частицах полимера. Выделяющаяся при этом теплота расходуется на прогрев материала и испарение из порошка растворителя. Конечная масса образца превышает массу полимера в исходном материале на величину массы конденсата водяного пара.

Для определения конечного содержания органического растворителя в полимерном порошке использовалась ИК-Фурье спектроскопия. Современная ИК-спектроскопия представляет собой экспресс-метод установления структурных особенностей органических соединений. С помощью ИК-спектроскопии быстро и надёжно идентифицируются разнообразные

функциональные группы: карбонильная, гидроксильная, карбоксильная, амидная, amino и другие; а также различные неопределенные фрагменты: двойные и тройные углерод-углеродные связи, ароматические или гетероароматические системы [79].

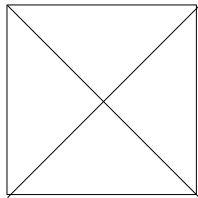


Рис. 4.23. Принципиальная схема лабораторной установки:

1 - баллон с аргоном; 2 - газовый вентиль; 3 - манометр; 4 - установка Netzsch PulseTA; 5 - кварцевый реактор; 6 - ИК-Фурье спектрометр Tenzor 27; 7 - измеритель температуры; 8 - компьютер; 9 - установка Derivatograph

Инфракрасная спектроскопия исследуемых образцов проводилась на лабораторной установке, принципиальная схема которой показана на рис. 4.23.

До начала экспериментов по определению остаточного растворителя в порошке полиэтилена низкой плотности для прогрева и выхода на рабочий режим включались установки Netzsch PulseTA (4), Derivatograph (9), ИК-Фурье спектрометр Tenzor 27 (6) и компьютер (8). Параллельно с этим подготавливали навеску полимерного порошка, которую взвешивали на электронных весах марки Масса ВК-300.

Далее навеска помещалась в кварцевый реактор с каталитической печью (5). Подробная схема каталитической печи с реактором показана на рис. 4.24.

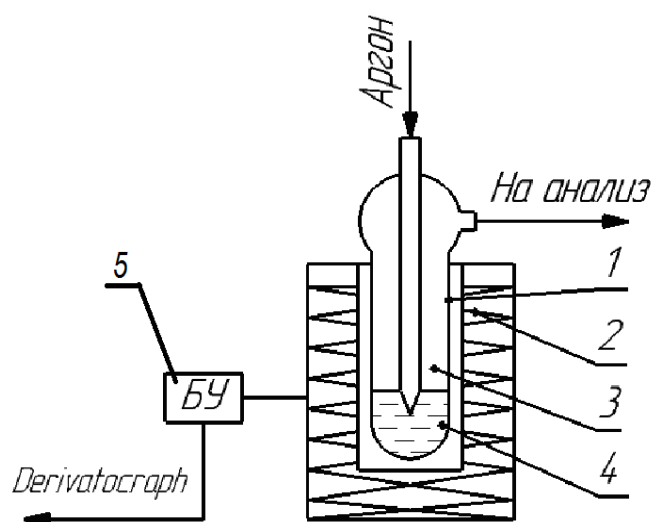


Рис. 4.24. Схема каталитической печи с реактором:

1 – кварцевый реактор; 2 – каталитическая печь, 3 – исследуемые газы на анализ; 4 – полимерный порошок; 5 - блок управления

После того, как реактор был помещен в каталитическую печь, открывался вентиль (2) и аргон поступал в установку Netzsch PulseTA, где задавался и контролировался расход аргона. Наличие аргона в баллоне контролировалось с помощью манометра (3). Аргон с расходом 20 мл/мин поступал в реактор, проходя при этом через исследуемый образец, и насыщался летучими веществами, после чего нагревался в каталитической печи. Нагрев печи происходил от 20 °С до 70 °С по заданной программе с помощью установки Derivatograph с интенсивностью 1,25 °С/мин. После каталитической печи газовая смесь направлялась на анализ в газовую кювету ИК-Фурье спектрометра Tenzor 27. В процессе всего эксперимента с помощью компьютера (8) и программного обеспечения OPUS записывались ИК-спектры и температура в каталитической печи.

Для анализа ИК-спектров, полученных экспериментальным путём, предварительно был взят ИК-спектр чистого толуола (рис. 4.25) из данных NIST [80].

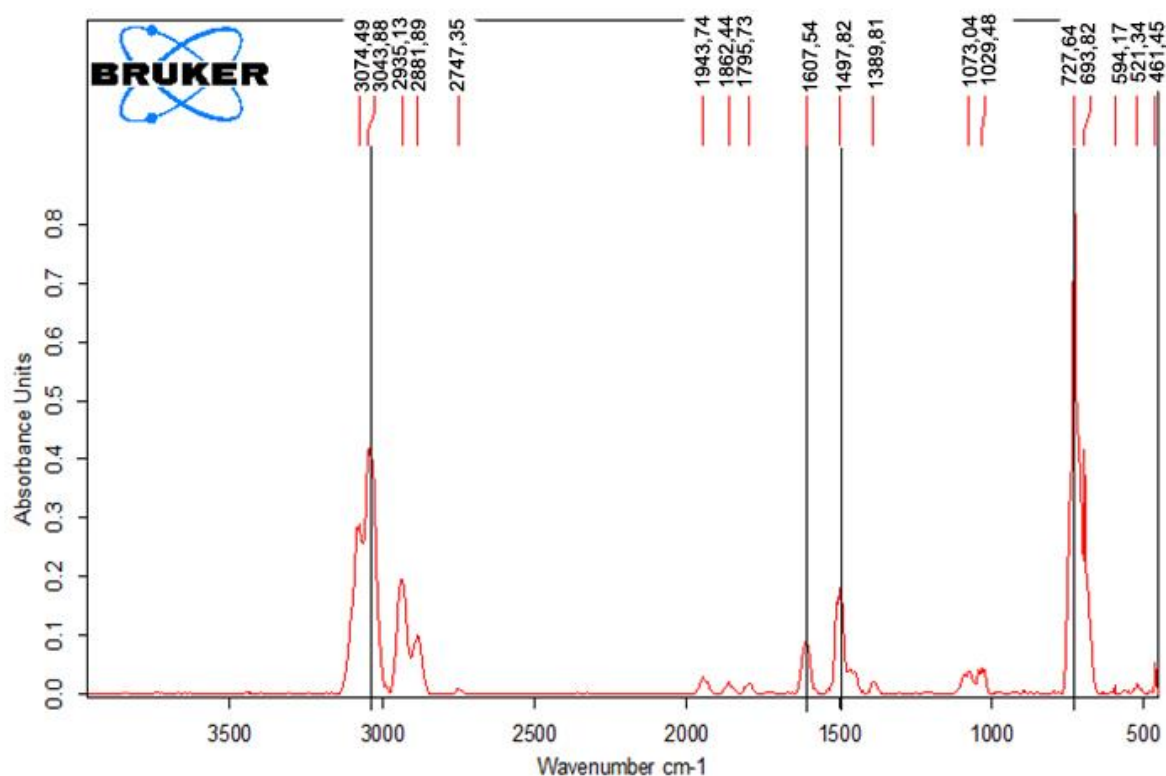


Рис. 4.25. ИК-спектр чистого толуола

Хотя ИК-спектр является характеристикой всей молекулы, некоторые группы атомов имеют полосы поглощения при определенной частоте независимо от структуры остальной части молекулы. Эти полосы, которые называют характеристическими, несут информацию о структурных элементах молекулы [79]. На рисунке видно, что имеется умеренный пик в районе  $3030\text{ см}^{-1}$ , что доказывает наличие ароматического кольца в молекуле толуола. Другая характерная особенность – валентные колебания ароматических углерод-углеродных связей наблюдаются при  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $1475\text{ см}^{-1}$ . Также ароматическое кольцо обнаруживает интенсивное поглощение в диапазоне  $800 - 690\text{ см}^{-1}$ , обусловленное деформационными колебаниями C–H. Все эти особенности ароматического кольца наблюдаются в ИК-спектре толуола, показанном на рис. 4.25.

Расшифровку 3D-графиков ИК-спектров проводили в программе OPUS. Для расшифровки ИК спектров использовались сведения по колебаниям связей,

имеющихся в литературе [79]. На рис. 4.26 показан ИК-спектр полимерного порошка перед процессом удаления растворителя.

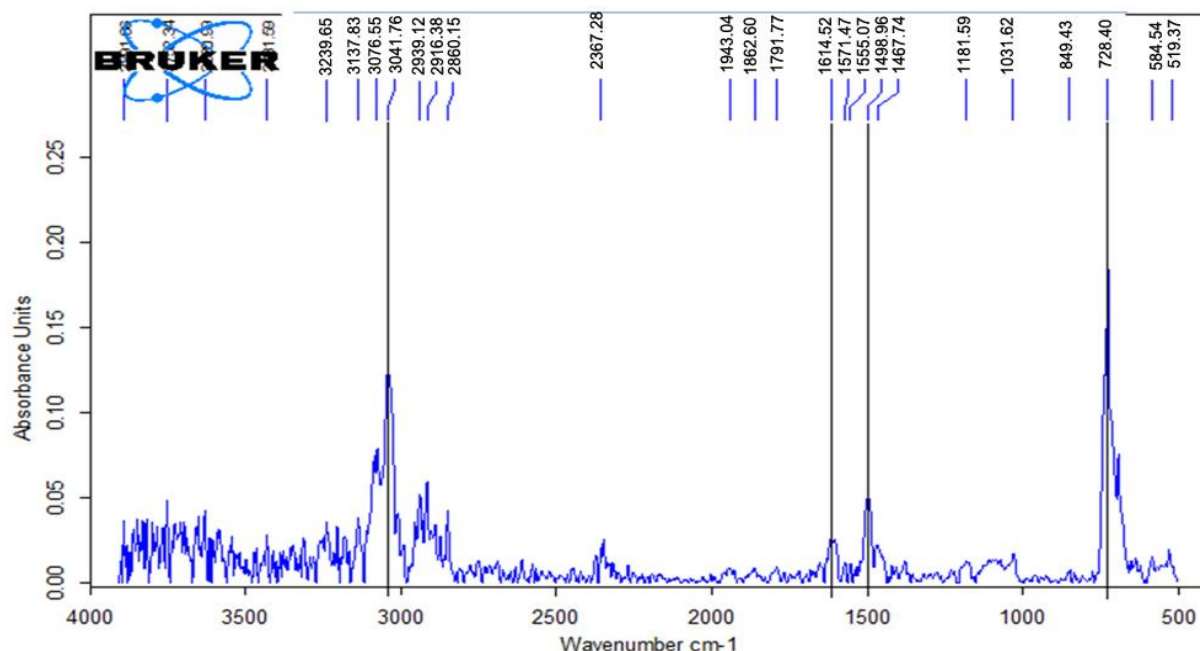


Рис. 4.26. ИК-спектр полимерного порошка перед процессом удаления растворителя;  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

При анализе ИК-спектра, показанного на рис. 4.26, видно, что имеется умеренный пик в районе  $3030\text{ см}^{-1}$ ,  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $1475\text{ см}^{-1}$ . Также имеется пик в диапазоне  $800 - 690\text{ см}^{-1}$ . При сравнении данного ИК-спектра с ИК-спектром чистого толуола происходит точное наложение пиков, что доказывает наличие органического растворителя (толуола) в данном образце.

На рис. 4.27 изображен ИК-спектр полимерного порошка при  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  после процесса удаления растворителя. Анализ спектра показывает, что в полученном спектре порошка полиэтилена после процесса удаления органического растворителя отсутствуют характерные пики ароматического кольца. Это доказывает, что в данном образце порошка полиэтилена отсутствует органический растворитель (толуол).



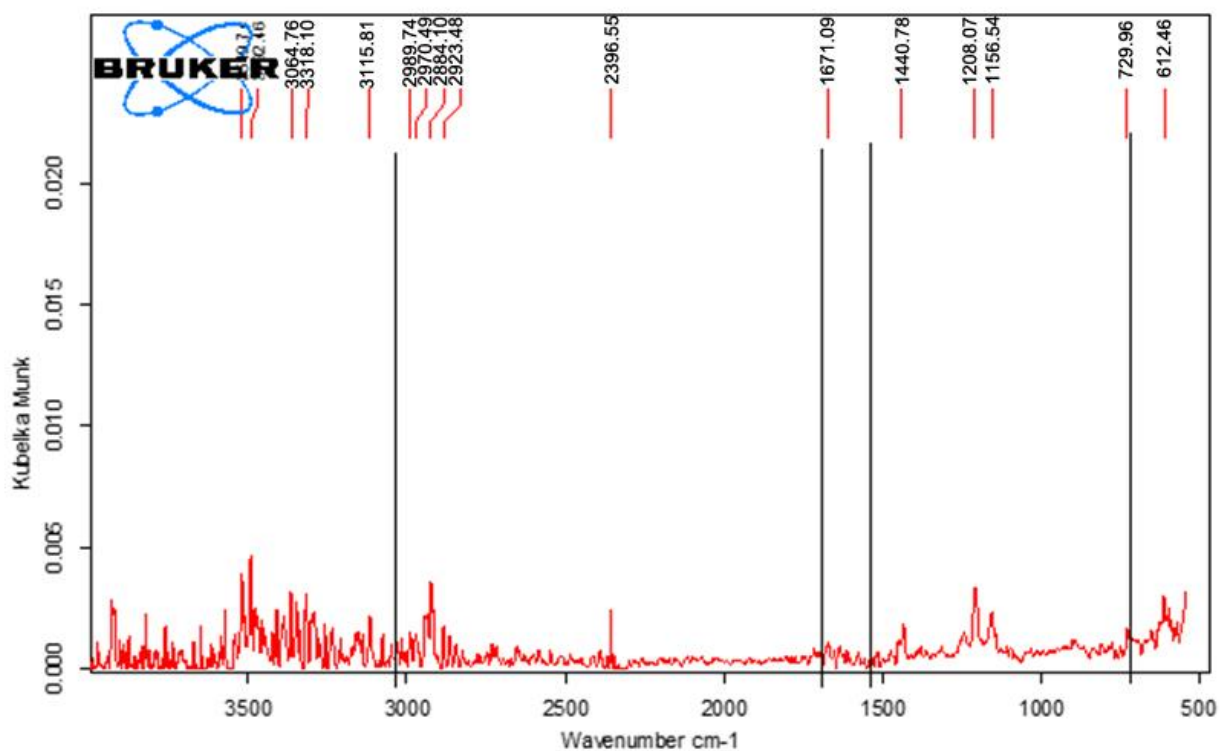


Рис. 4.27. ИК-спектр полимерного порошка после процесса удаления растворителя;  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### **4.4. Математическая модель процесса удаления остаточного растворителя из порошка полиэтилена**

Заключительной стадией технологии получения порошков полиолефинов методом упруго-деформационного измельчения полимерного геля является удаление остаточного растворителя из частиц порошка. Этот процесс реализуется путем отгонки органического растворителя из полимерного порошка в токе водяного пара. Вследствие конденсации на частицах водяного пара материал увлажняется и требует высушивания. Для расчета процесса сушки необходимо знать начальную влажность материала.

С целью прогнозирования времени обработки и влагосодержания полимерного порошка разработана математическая модель процесса удаления остаточного растворителя из порошка полиэтилена в токе водяного пара [81].

Модель строилась исходя из следующей физической картины процесса. В аппарат загружается порошок полимера с начальной температурой  $t_n$  и с концентрацией растворителя в нем  $C_A$ , снизу через распределительное устройство подается водяной пар с температурой  $t_{вп}$ . В результате конденсации на частицах порошка водяного пара (компонент В) выделяется достаточное количество теплоты для испарения из частиц порошка растворителя (компонент А) (рис. 4.28,б).

При составлении математического описания процесса принимаем следующие допущения: паровая фаза движется в режиме идеального вытеснения; параметры материала и пара по поперечному сечению аппарата не меняются; форму частиц материала принимаем шарообразной; слой материала неподвижный.

Температура и состав паровой фазы изменяются во времени и по высоте аппарата. То же самое относится к концентрации растворителя в порошке.

Для составления математического описания весь объем материала в аппарате разделим на  $N$  элементарных слоев таким образом, чтобы можно было

сделать допущения о постоянстве параметров материала и паровой фазы в пределах одного слоя (рис. 4.28,а).

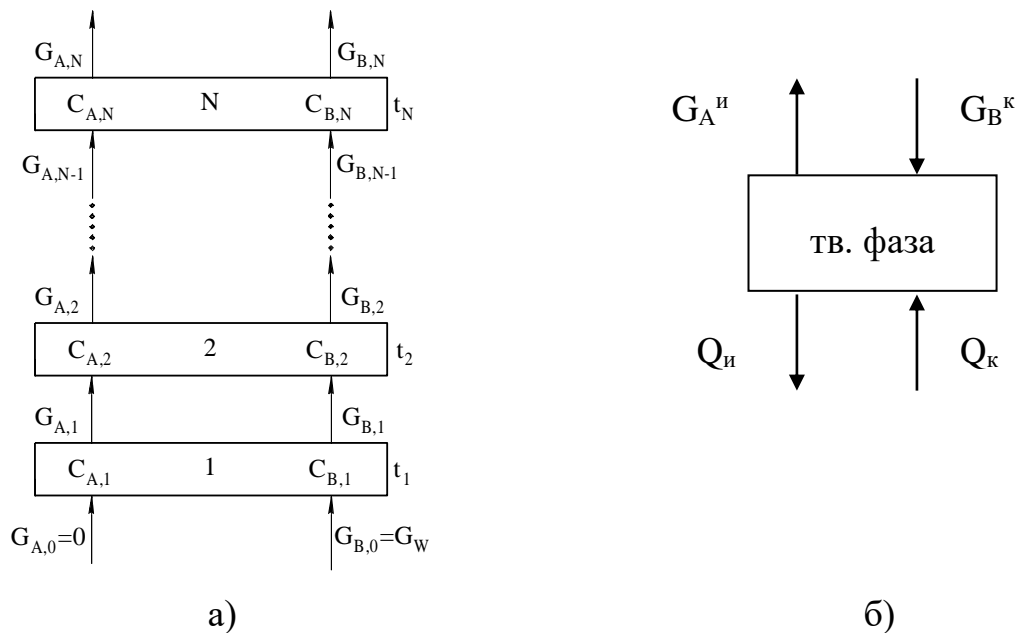


Рис. 4.28. Расчётные схемы к составлению системы уравнений материальных и тепловых балансов:  $G_A^И$  - расход испарившегося растворителя;  $G_B^K$  - расход сконденсировавшихся водяных паров;  $Q_И$  - теплота испарения;  $Q_К$  - теплота конденсации

При рассмотрении периодического процесса отгонки растворителя водяным паром математическая модель выглядит следующим образом.

Скорость процесса удаления растворителя лимитирована массообменом. Запишем уравнение материального баланса для элементарного слоя с массой порошка  $m_{\Pi}$ . Пусть концентрация растворителя в слое  $i$  (компонент А) уменьшается на  $dC_{A,i}$  за время  $d\tau$ , тогда убыль массы растворителя можно записать, как  $m_{\Pi} \cdot \frac{dC_{A,i}}{d\tau}$ . С другой стороны, эту же убыль массы можно записать согласно уравнению массоотдачи. Таким образом, записываем балансовое уравнение:

$$m_{\Pi} \frac{dC_{A,i}}{d\tau} = -\beta_A [P_{H,A}(t_i) \cdot \psi_A(C_{A,i}) - P_{A,i}] F_{И} , \quad (4.25)$$

где  $C_{A,i}$  – относительная массовая концентрация растворителя в твердой фазе;  
 $P_{A,i}$  – парциальное давление паров растворителя в газовой фазе в  $i$ -м слое.

Коэффициент массоотдачи для растворителя при выражении движущей силы процесса как разности парциальных давлений рассчитывается по формуле:

$$\beta_A = \frac{M_A}{22,4} \cdot \frac{T_0 \cdot \beta}{P_0 \cdot (T_0 + t_i)}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (4.26)$$

где  $\beta$  – общий коэффициент массоотдачи;  $P_0$ ,  $T_0$  – давление и температура при нормальных физических условиях;  $M_A$  – молекулярная масса растворителя.

Давление насыщенных паров растворителя в  $i$ -м слое может быть определено по уравнению Антуана. Например, для толуола:

$$P_{H.A} = 133,32 \cdot 10^{\frac{6,95334 - \frac{1343,94}{219,38 + t_i}}{1}}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (4.27)$$

Поправочный коэффициент, учитывающий понижение давления паров растворителя при уменьшении концентрации его в твердой фазе, аппроксимирован следующим образом:

$$\psi_A = 1 \quad \text{при} \quad C_{A,i} > C_A^*, \quad (4.28)$$

$$\psi_A = C_{A,i} / C_A^* \quad \text{при} \quad C_{A,i} \leq C_A^*. \quad (4.29)$$

В расчетах принималось  $C_A^* = 0,7$ .

Поверхность испарения рассчитывается, как:

$$F_{\Pi} = 6m_{\Pi} / (d_p \rho), \quad (4.30)$$

где  $m_{\Pi}$  – масса порошка в слое;  $d_p$  – эквивалентный диаметр частиц порошка;  $\rho$  – плотность полимера.

Температура материала меньше температуры насыщенного водяного пара, вследствие чего происходит его конденсация на поверхности частиц порошка. Считаем, что процесс лимитирован массопереносом молекул воды из паровой фазы к поверхности частиц. Запишем уравнение материального баланса по воде для  $i$ -го слоя:

$$m_{\Pi} \frac{dC_{B,i}}{d\tau} = -\beta_B [P_{H.B}(t_i) \cdot \psi_B(C_{B,i}) - P_{B,i}] F_{\Pi}, \quad (4.31)$$

где  $C_{B,i}$  – относительная массовая концентрация водяного пара в твердой фазе в  $i$ -ом слое;  $P_{B,i}$  – парциальное давление паров воды в газовой фазе в  $i$ -м слое.

Коэффициент массоотдачи для водяного пара при выражении движущей силы процесса как разности парциальных давлений рассчитывается по формуле:

$$\beta_B = \frac{M_B}{22,4} \cdot \frac{T_0 \cdot \beta}{P_0 \cdot (T_0 + t_i)}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (4.32)$$

где  $M_B$  – молекулярная масса воды.

Давление насыщенных паров воды в  $i$ -м слое рассчитывается по эмпирической формуле [82]:

$$P_{H.B} = 617 \cdot \exp\left(\frac{17,25 \cdot t_i}{t_i + 238}\right), \quad i = 1, \dots, N. \quad (4.33)$$

Поправочный коэффициент, учитывающий повышение давления паров воды при увеличении концентрации ее в твердой фазе:

$$\psi_B = 1 \quad \text{при} \quad C_{B,i} > C_B^*, \quad (4.34)$$

$$\psi_B = C_{B,i} / C_B^* \quad \text{при} \quad C_{B,i} \leq C_B^*. \quad (4.35)$$

В расчетах принималось  $C_B^* = 0,01$ .

После преобразований получаем дифференциальные уравнения, характеризующие изменение концентрации растворителя и воды в частицах порошка в течение времени:

$$\frac{dC_{A,i}}{d\tau} = -\frac{\beta_A}{m_{\Pi}} [P_{H.A}(t_i) \cdot \psi_A(C_{A,i}) - P_{A,i}] F_{\Pi}, \quad (4.36)$$

$$\frac{dC_{B,i}}{d\tau} = -\frac{\beta_B}{m_{\Pi}} [P_{H.B}(t_i) \cdot \psi_B(C_{B,i}) - P_{B,i}] F_{\Pi}. \quad (4.37)$$

Составим уравнение теплового баланса для материала. Изменение энтальпии происходит за счет теплового потока, потраченного на испарение растворителя, и теплоты, выделяющейся при конденсации водяного пара:

$$m_{\Pi}(c_{\Pi} + C_{B,i}c_B + C_{A,i}c_A) \frac{dt}{d\tau} = \beta_A [P_{H.A}(t_i) \cdot \psi_A(C_{A,i}) - P_{A,i}] F_{\Pi} \cdot r_A^* - \beta_B [P_{H.B}(t_i) \cdot \psi_B(C_{B,i}) - P_{B,i}] \cdot F_{\Pi} \cdot r_B^*. \quad (4.38)$$

Проведя алгебраические преобразования, получим дифференциальное уравнение для расчета температуры материала:

$$\frac{dt_i}{d\tau} = \frac{\beta_A [P_{H.A}(t_i) \cdot \psi_A(C_{A,i}) - P_{A,i}] \cdot F_{II} \cdot r_A^*}{m_{II}(c_{II} + C_{B,i}c_B + C_{A,i}c_A)} - \frac{\beta_B [P_{H.B}(t_i) \cdot \psi_B(C_{B,i}) - P_{B,i}] \cdot F_{II} \cdot r_B^*}{m_{II}(c_{II} + C_{B,i}c_B + C_{A,i}c_A)}. \quad (4.39)$$

Составим материальные балансы для компонентов по газовой фазе. Изменение расхода  $G_{A,i}^r$  растворителя в газовой фазе обусловлено его поступлением за счет испарения с поверхности частиц:

$$\frac{dG_{A,i}^r}{d\tau} = \beta_A [P_{H.A}(t_i) \cdot \psi(C_{A,i}) - P_{A,i}] F_{II}. \quad (4.40)$$

Изменение расхода  $G_{B,i}^r$  водяных паров в газовой фазе обусловлено их конденсацией на поверхности частиц материала:

$$\frac{dG_{B,i}^r}{d\tau} = \beta_B [P_{H.B}(t_i) \cdot \psi(C_{B,i}) - P_{B,i}] F_{II}. \quad (4.41)$$

Начальные условия для уравнений (4.25, 4.31, 4.39 – 4.41) принимались следующие:

$$\tau = 0, \quad C_{A,i} = C_{A,n}, \quad C_{B,i} = 0, \quad t_i = t_n, \quad G_{A,i}^r = 0, \quad G_{B,i}^r = G_{B,n}^r \quad i = 1, \dots, N.$$

Учитывая выражения (4.25) и (4.31), уравнения (4.40) и (4.41) можно записать в более компактной форме:

$$dG_{A,i}^r / d\tau = -m_{II} dC_{A,i} / d\tau, \quad (4.42)$$

$$dG_{B,i}^r / d\tau = -m_{II} dC_{B,i} / d\tau. \quad (4.43)$$

Для расчета парциальных давлений компонентов в паровой фазе  $P_{A,i}$ ,  $P_{B,i}$  в состав математического описания введены дополнительные соотношения. Мольные доли компонентов в паровой фазе определяются по формулам:

$$y_{A,i} = (G_{A,i} / M_A) / (G_{A,i} / M_A + G_{B,i} / M_B), \quad (4.44)$$

$$y_{B,i} = (G_{B,i} / M_B) / (G_{A,i} / M_A + G_{B,i} / M_B). \quad (4.45)$$

Парциальные давления компонентов в паровой фазе пропорциональны их мольным долям:

$$P_{A,i} = y_{A,i} \cdot P_{\text{кам}}, \quad (4.46)$$

$$P_{B,i} = y_{B,i} \cdot P_{\text{кам}}. \quad (4.47)$$

Систему уравнений математического описания решали численным методом. Выполнен численный эксперимент, некоторые результаты которого приведены на рис. 4.29 - 4.32. На рис. 4.29 показаны средние интегральные значения концентраций и температуры для всего слоя полимерного порошка в различные моменты времени.

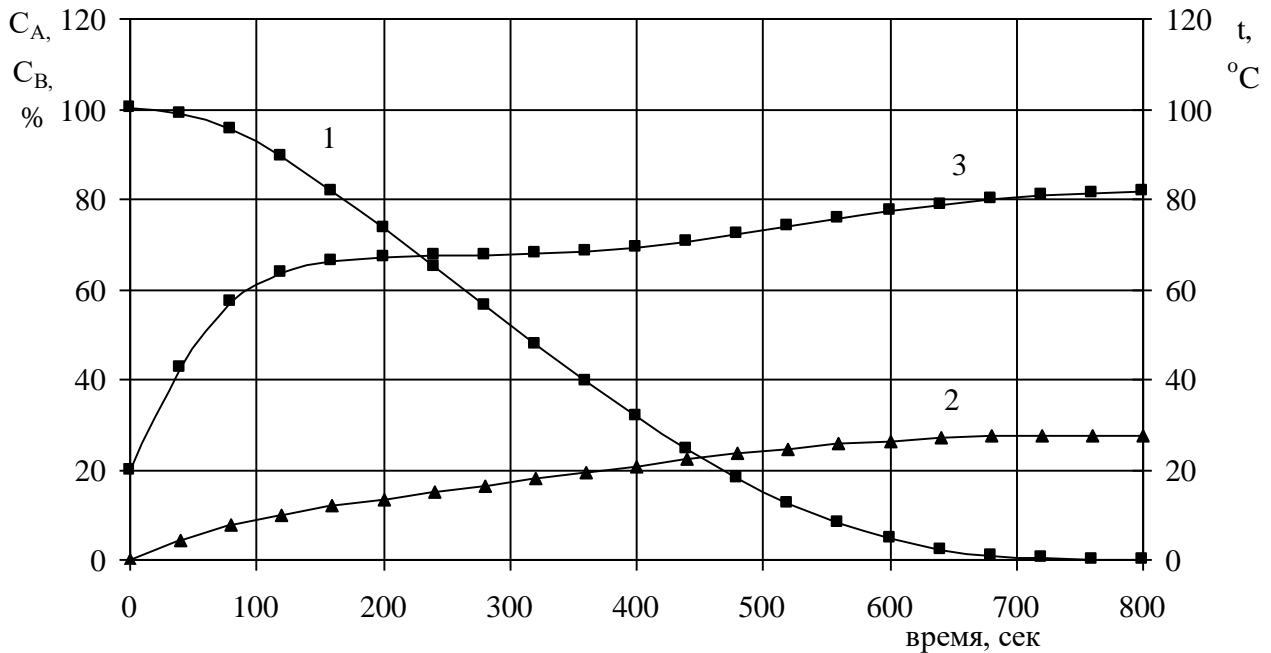


Рис. 4.29. Зависимости изменения концентраций растворителя, воды и температуры в полимерном порошке от времени процесса:  
 1 – растворитель; 2 – вода; 3 – температура

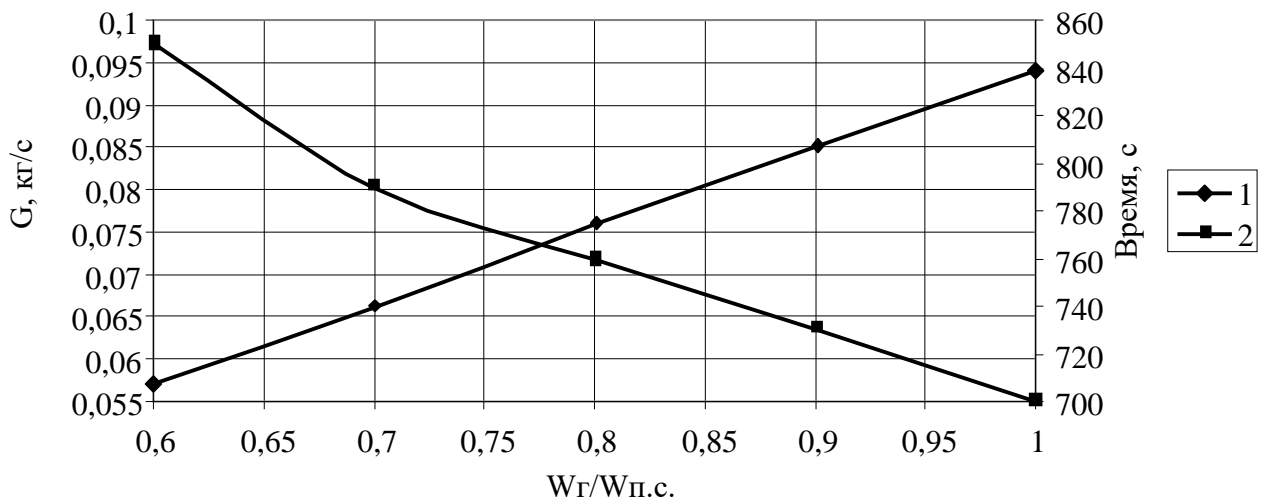


Рис. 4.30. Зависимости расхода водяного пара (1) и времени процесса отгонки (2) от относительной скорости газа:  $W_{\Gamma}$  – скорость газа,  $W_{п.с.}$  – скорость начала псевдоожижения.  $d_{ап} = 0,8\text{м}$ ;  $P_{кам} = 0,5\text{ атм}$

Анализ графиков рис. 4.30 - 4.32 показывает, что с увеличением рабочей скорости пара, диаметра аппарата и давления в аппарате продолжительность процесса уменьшается, массовый расход пара возрастает. Однако при увеличении давления выше 0,5 атм наблюдается слипание частиц порошка вследствие повышения температуры пара.

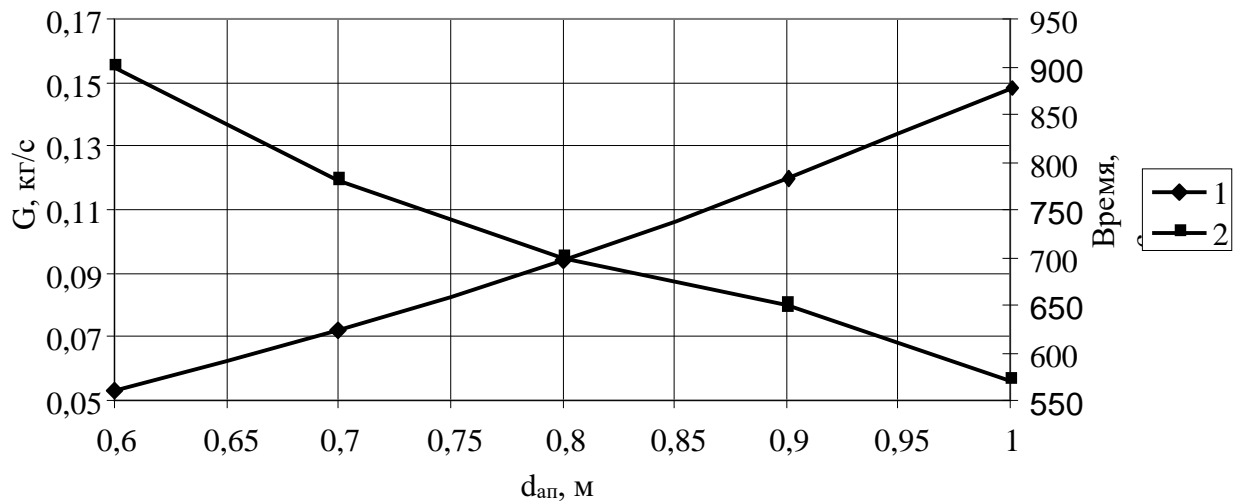


Рис. 4.31. Зависимости расхода водяного пара (1) и времени процесса отгонки (2) от диаметра аппарата.  $K_w = 1$ ;  $P_{\text{кам}} = 0,5 \text{ атм}$ .  $P_{\text{кам}}$  — давление в аппарате;  $K_w$  — относительная скорость воздуха

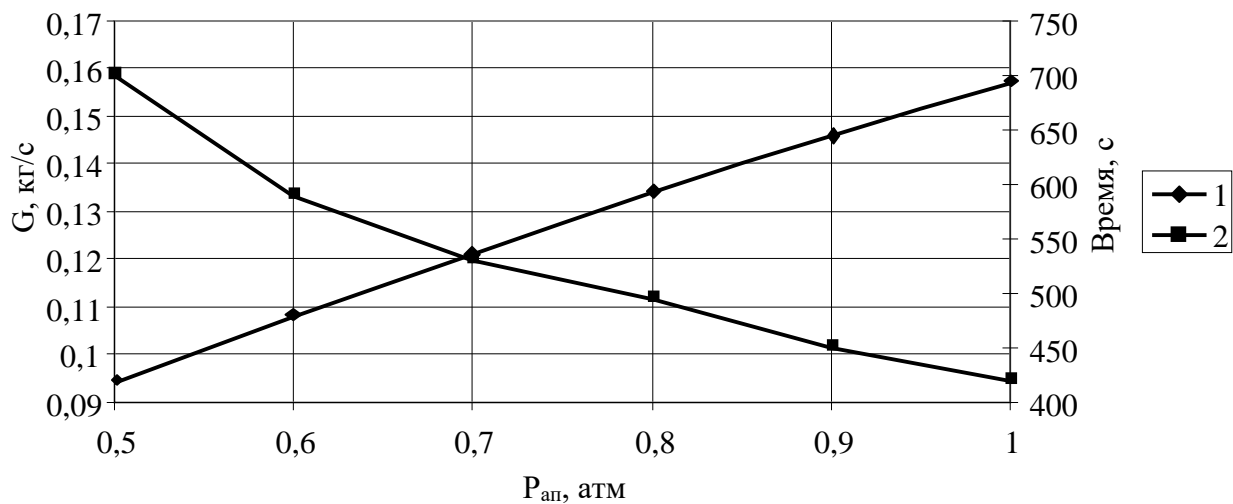


Рис. 4.32. Зависимости расхода водяного пара (1) и времени процесса отгонки (2) от давления в аппарате.  $d_{\text{апп}} = 0,8 \text{ м}$ ;  $K_w = 1$

На графиках рис. 4.33 - 4.34 приведены зависимости изменения основных параметров процесса по высоте слоя порошка в различные моменты времени. В качестве исходных данных при расчете, показанных на рис. 4.33 - 4.34,



принимались следующие параметры: масса порошка полиэтилена  $m_{\text{п}} = 3$  кг; расход водяного пара  $G_{\text{вп}} = 0,004$  кг/сек; давление в камере  $P_{\text{кам}} = 0,5$  атм; средний диаметр частиц порошка  $d_{\text{ч}} = 300$  мкм; удельные теплоемкости полиэтилена и толуола соответственно:  $c_{\text{п}} = 1739$ ,  $c_{\text{т}} = 2500$  Дж/(кг\*К); плотность полиэтилена  $\rho_{\text{п}} = 930$  кг/м<sup>3</sup>; плотность толуола  $\rho_{\text{т}} = 870$  кг/м<sup>3</sup>.

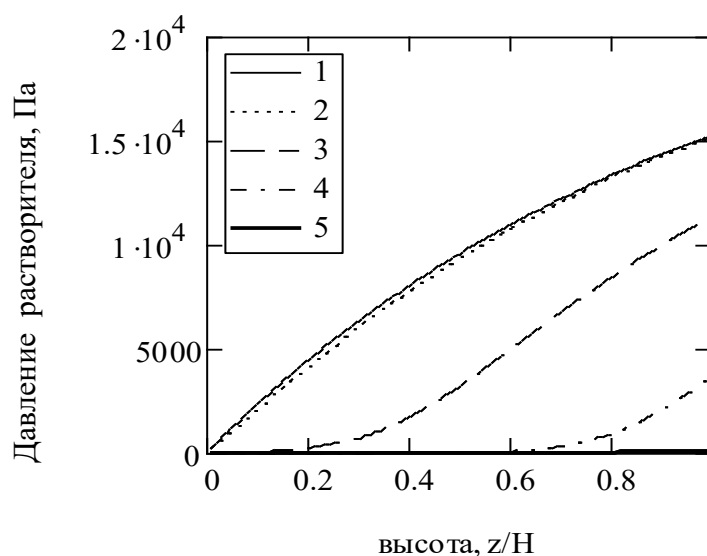


Рис. 4.33. Зависимости изменения давления растворителя по высоте аппарата с различной продолжительностью процесса.  
Время, с: 1 - 160; 2 - 320; 3 - 480; 4 - 640; 5 - 800

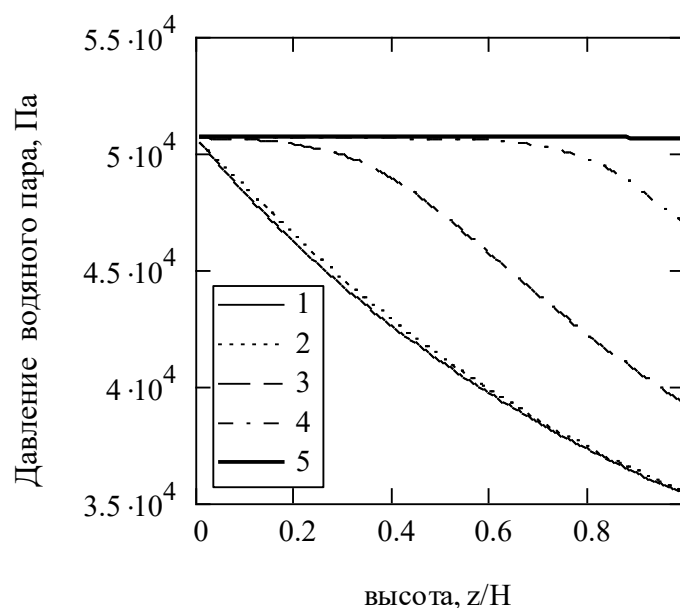


Рис. 4.34. Зависимости изменения давления водяного пара по высоте аппарата с различной продолжительностью процесса.  
Время, с: 1 - 160; 2 - 320; 3 - 480; 4 - 640; 5 - 800

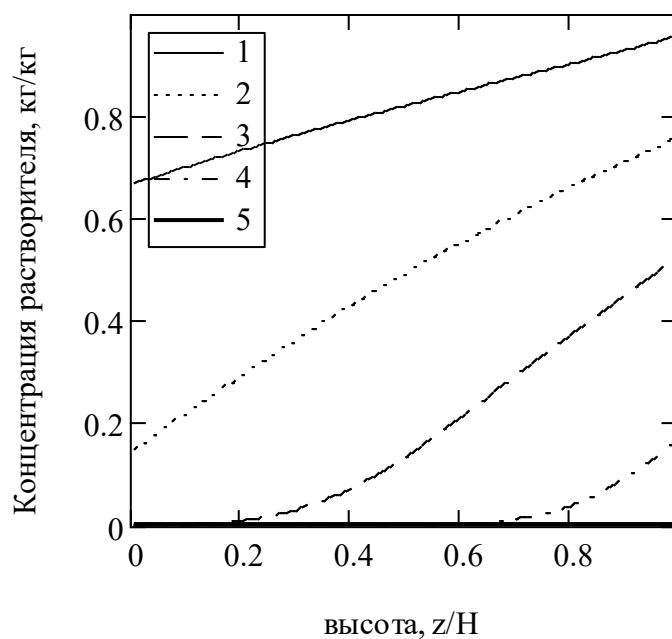


Рис. 4.35. Зависимости изменения концентрации растворителя по высоте аппарата с различной продолжительностью процесса.

Время, с: 1 - 160; 2 - 320; 3 - 480; 4 - 640; 5 - 800

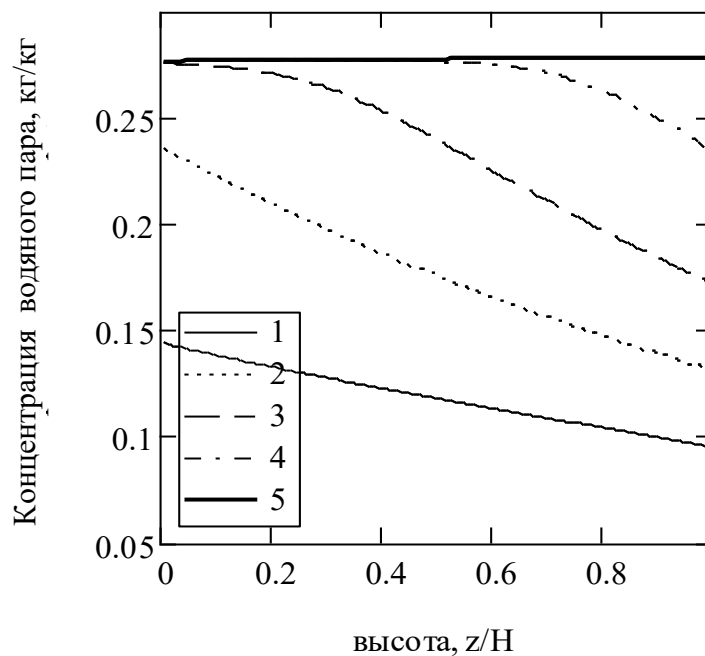


Рис. 4.36. Зависимости изменения влагосодержания полимерного порошка по высоте аппарата с различной продолжительностью процесса.

Время, с: 1 - 160; 2 - 320; 3 - 480; 4 - 640; 5 - 800

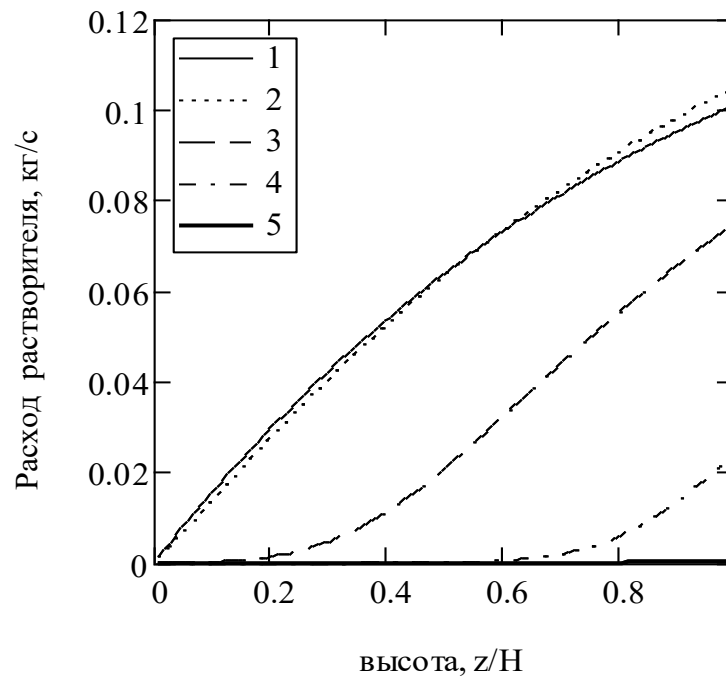


Рис. 4.37. Зависимости изменения расхода растворителя по высоте аппарата с различной продолжительностью процесса.

Время, с: 1 - 160; 2 - 320; 3 - 480; 4 - 640; 5 - 800

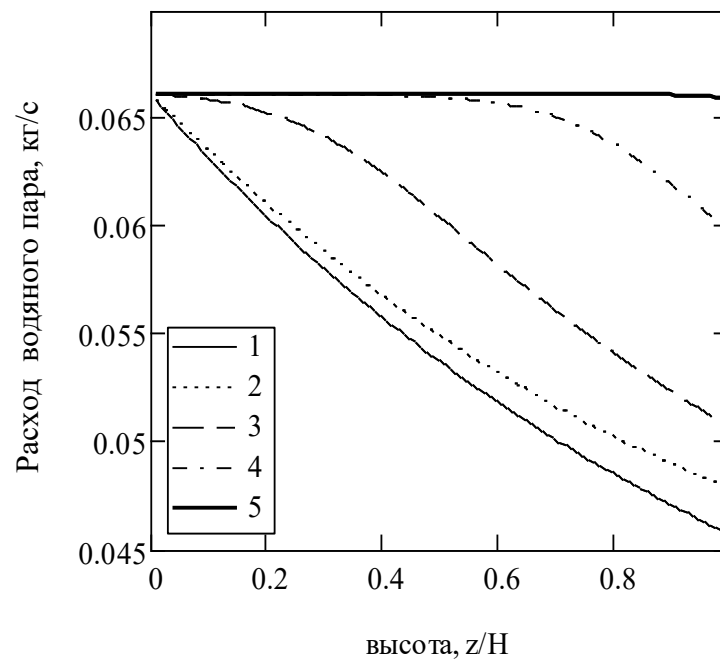


Рис. 4.38. Зависимости изменения расхода водяного пара по высоте аппарата с различной продолжительностью процесса.

Время, с: 1 - 160; 2 - 320; 3 - 480; 4 - 640; 5 - 800

Для проверки применимости и адекватности предложенной математической модели процесса удаления растворителя из полимерного порошка с помощью водяного пара были взяты результаты экспериментов, представленные в разделе 4.3. При расчетах в качестве исходных данных принимались следующие параметры: средний диаметр частиц порошка  $d_{\text{ч}} = 120$  мкм; расход водяного пара  $G_{\text{вп}} = 0,00001$  кг/сек; масса полимерного порошка  $m_{\text{п}} = 0,003$  кг; удельная теплоемкость полиэтилена:  $c_{\text{п}} = 1739$  Дж/(кг\*К); плотность полиэтилена  $\rho_{\text{п}} = 930$  кг/м<sup>3</sup>; удельная теплоемкость толуола  $c_{\text{т}} = 2500$  Дж/(кг\*К). На рис. 4.39 - 4.42 показаны зависимости изменения температуры и массы полимерного порошка от времени процесса при различном давлении водяных паров в аппарате. На этих рисунках сплошные линии отображают результаты расчетов по рассмотренной выше математической модели, а точки соответствуют экспериментальным данным. Сопоставление результатов численного моделирования с экспериментальными данными показало их хорошее соответствие. Средние относительные ошибки для зависимостей изменения температуры и массы во времени не превышают  $\sim 11\%$  и  $\sim 4\%$  соответственно.

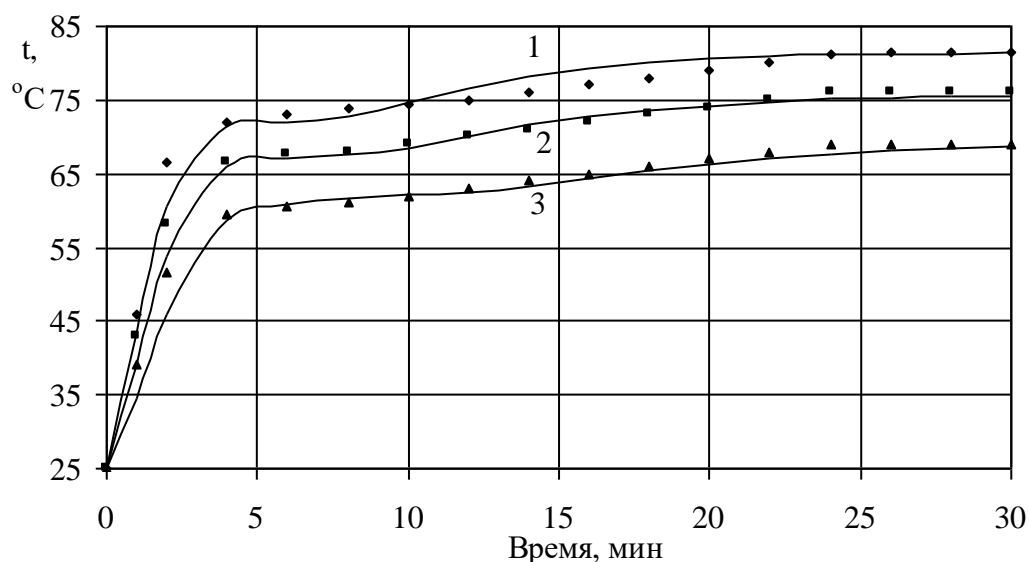


Рис. 4.39. Зависимости изменения температуры полимерного порошка от времени процесса: 1 -  $P = 0,5$  атм; 2 -  $P = 0,4$  атм; 3 -  $P = 0,3$  атм

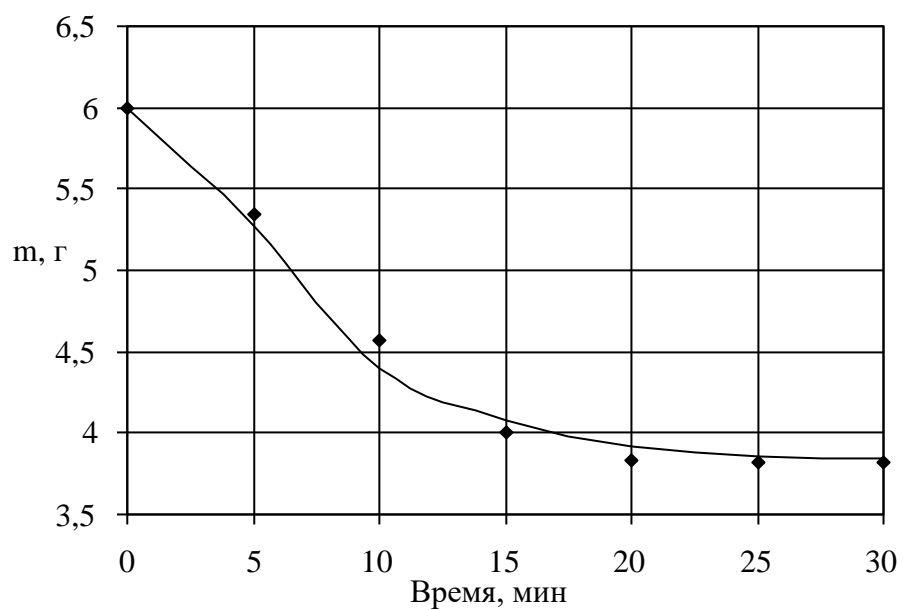


Рис. 4.40. Зависимость изменения массы полимерного порошка от времени процесса при  $P = 0,5$  атм

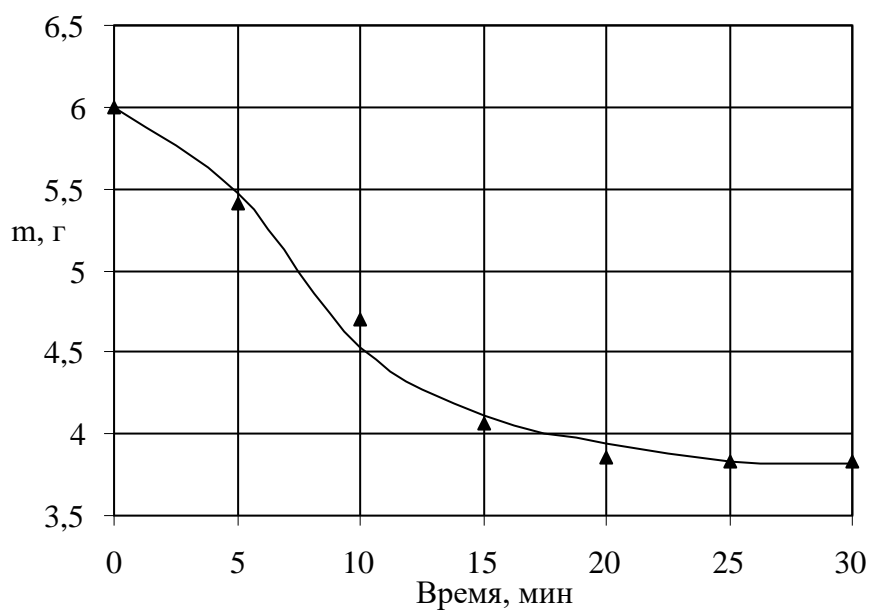


Рис. 4.41. Зависимость изменения массы полимерного порошка от времени процесса при  $P = 0,4$  атм

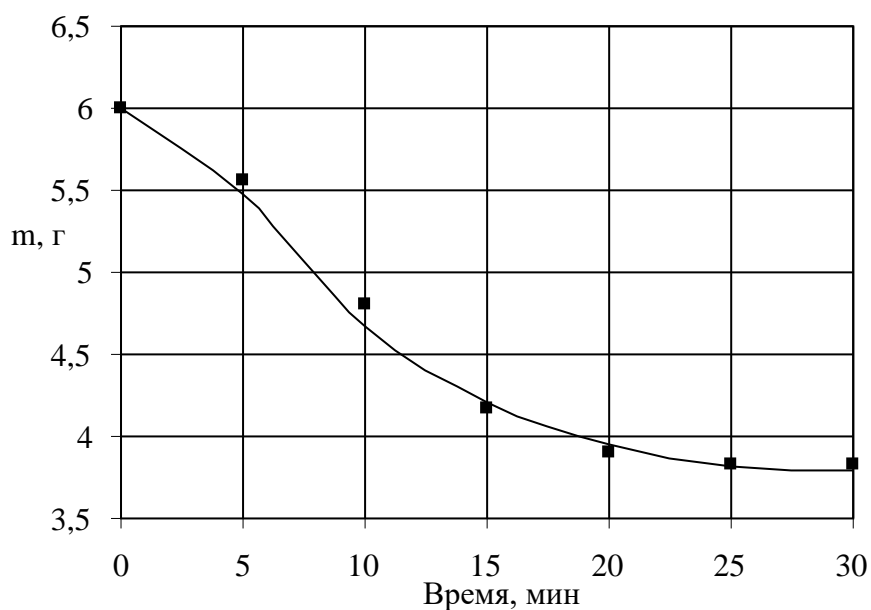


Рис. 4.42. Зависимость изменения массы полимерного порошка от времени процесса при  $P = 0,3$  атм

#### **4.5. Экспериментальное исследование кинетики сушки порошка полиэтилена**

##### **4.5.1. Экспериментальное исследование процесса сушки в условиях естественной конвекции**

Для установления гигротермических характеристик были проведены эксперименты по сушке порошка полиэтилена, в ходе которых фиксировались изменение веса и температуры образцов. Экспериментальное исследование процесса сушки в условиях естественной конвекции проводилось на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 4.43.

Методика эксперимента заключалась в следующем. В сушильном шкафу (1) устанавливали постоянную температуру, которая измерялась с помощью термопары (6). Предварительно увлажнённый порошок помещался в кюветы (7, 8) одинакового размера (вес влажного порошка в каждой кювете был одинаковым). Затем кюветы помещались в сушильный шкаф таким образом: одна кювета (8) ставилась на подвес (3), прикрепленный к весам (2), а вторая

кювета (7) ставилась на перфорированную полку (4) рядом с подвесом, на котором размещалась первая кювета. В кювету (7), которая ставилась на полку, помещалась термопара (5) для фиксирования температуры в исследуемом порошке. В течение процесса через определённое время фиксируются температура порошка с помощью термопары (5) и изменение веса порошка в кювете (8).

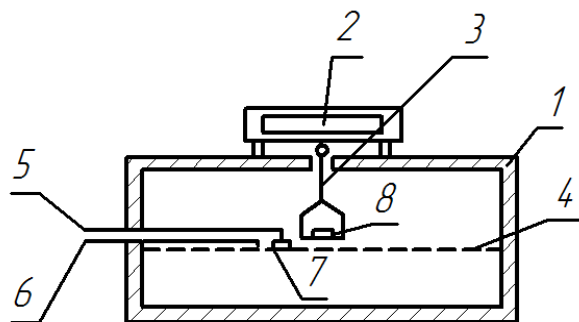


Рис. 4.43. Схема лабораторной установки:

1 - сушильный шкаф; 2 - весы; 3 - подвес; 4 - перфорированная полка; 5, 6 - датчики температуры; 7, 8 - кюветы с исследуемым материалом

Сушка порошка полиэтилена с крупностью частиц 40 - 100 мкм осуществлялась в тонком слое толщиной 5 мм в сушильном шкафу в условиях естественной конвекции. На рис. 4.44 приведены кривые сушки и термограммы проведённых экспериментов по исследованию процесса сушки в условиях естественной конвекции.

На кривых кинетики сушки можно выделить три характерных участка: прогрева, постоянной скорости, падающей скорости. Наиболее близка к классической форме кривая сушки при температуре воздуха 60 °С. В период прогрева влагосодержание материала уменьшается с 0,12 кг вл/кг а.с.м. до 0,11 кг вл/ кг а.с.м. Скорость сушки в этот период возрастает от нуля до значения скорости в первый период сушки.

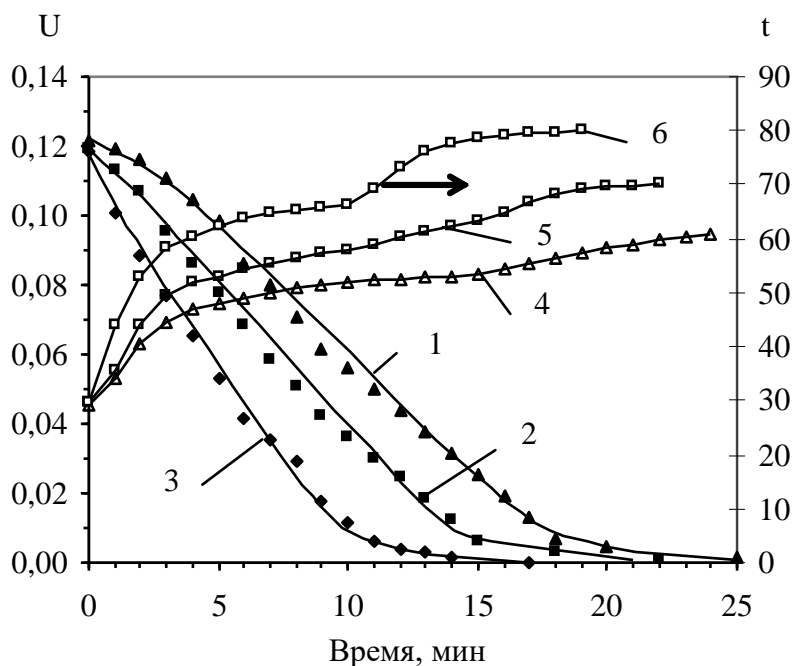


Рис. 4.44. Изменение влагосодержания  $U$  [кг вл/кг а.с.м.] и температуры  $t$  [°C] материала в процессе сушки порошка. Средний размер частиц 70 мкм. Температура воздуха в сушильной камере: 1, 4 - 60 °C; 2, 5 - 70 °C; 3, 6 - 80 °C

В период постоянной скорости сушки удаляется основное количество влаги. При этом температура материала не остается постоянной, а медленно повышается. При достижении влагосодержания материала  $\sim 0,01$  кг вл/кг а.с.м. скорость сушки начинает уменьшаться, а температура материала увеличивается.

Увеличение температуры сушильного агента с 60 °C до 80 °C приводит к уменьшению времени сушки в  $\sim 1,5$  раза. Повышение температуры воздуха свыше 90 °C нецелесообразно, так как наблюдается размягчение и слипание полимерных частиц. Анализ кривых сушки показывает, что до 85 % влаги удаляется в первый период сушки. Критическое значение влажности, соответствующее границе периодов постоянной и падающей скорости сушки, составляет  $U_{кр} \approx 0,01$  кг влаги на кг абсолютно сухого материала.

Для интенсификации процесса удаления влаги из порошка полиэтилена в сушильной камере понижалось давление с помощью вакуум-насоса.



Эксперимент проводился в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 0,6 атм. В ходе эксперимента через определенные промежутки времени фиксировалась масса кювет с порошком. Ниже на рис. 4.45, 4.46 приведены некоторые результаты экспериментов по удалению влаги из порошка полиэтилена под вакуумом.

В этой серии опытов использовались образцы большей массы, которые имели большее отношение массы к поверхности (0,163 г/см<sup>2</sup> против 0,072 г/см<sup>2</sup>). Соответственно при прочих равных условиях тепловой поток, приходящийся на единицу массы высушиваемого образца, был меньше, а время сушки больше (рис. 4.45), чем в экспериментах, приведенных на рис. 4.44.

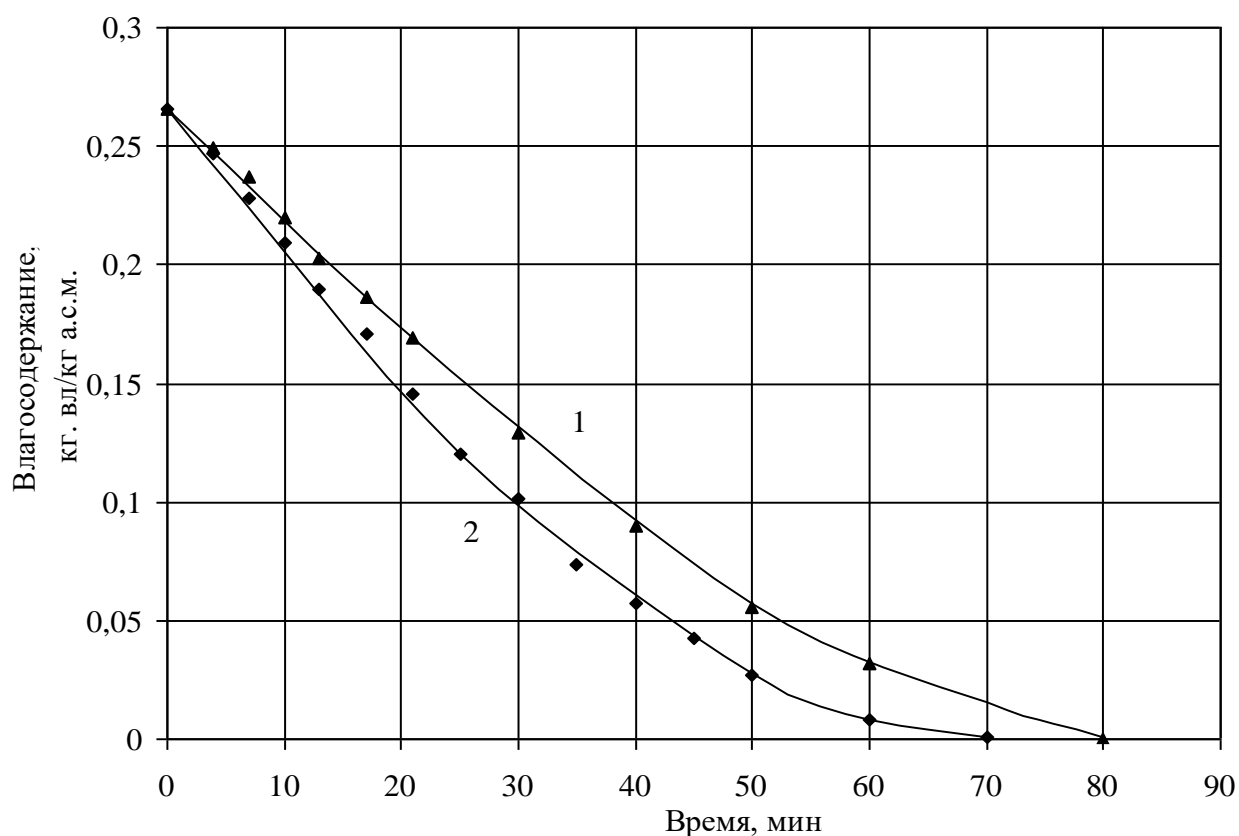


Рис. 4.45. Кривые сушки порошка полиэтилена при P = 1 атм:

1 - t = 60 °C; 2 - t = 80 °C

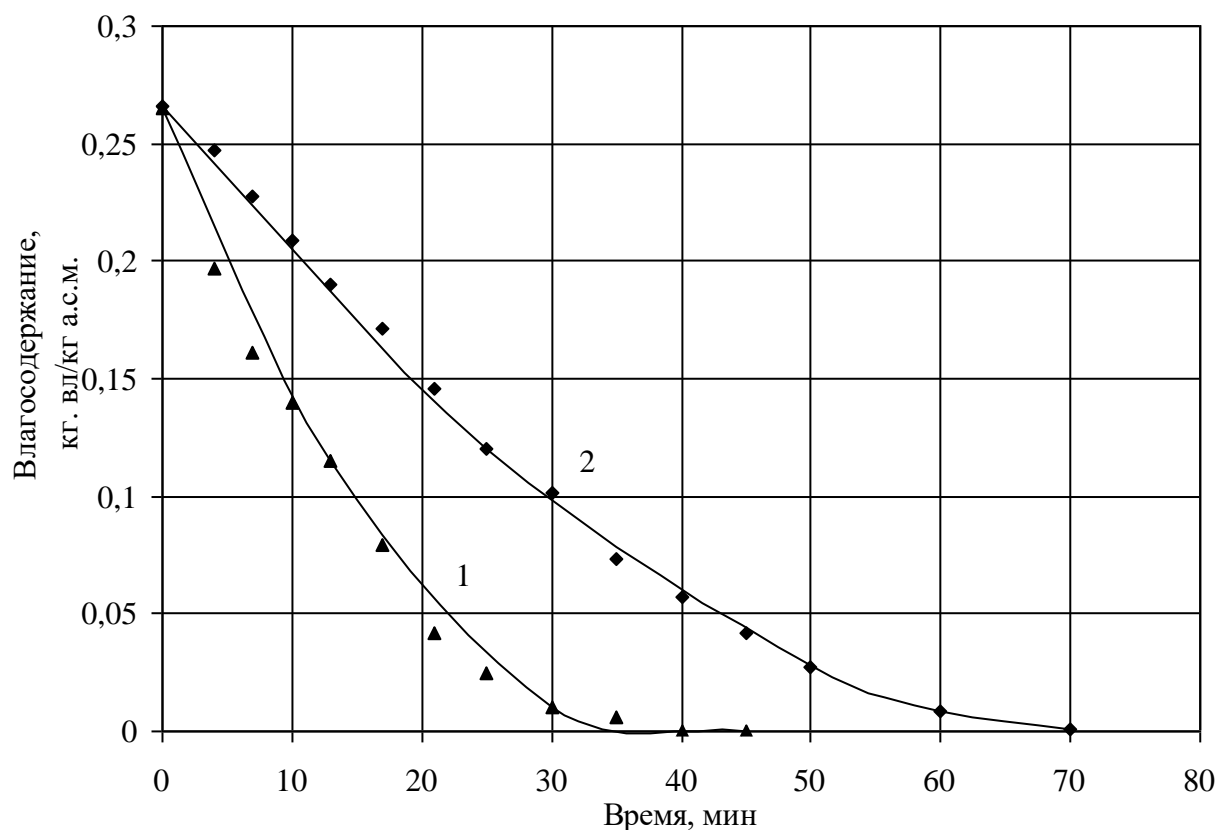


Рис. 4.46. Кривые сушки порошка полиэтилена при  $P = 0,6$  атм:

1 -  $t = 80$  °C; 2 -  $t = 60$  °C

Сравнительный анализ данных рисунков (4.45 и 4.46) показывает, что влияние температуры на длительность процесса сушки более существенно при пониженном давлении, чем при атмосферном. Понижение давления до 0,6 атм приводит к уменьшению времени сушки на  $\sim 12\%$  при температуре  $t = 60$  °C и на  $\sim 50\%$  при  $t = 80$  °C.

#### 4.5.2. Экспериментальное исследование кинетики сушки порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя

Сушку тонкодисперсного полимерного порошка горячим воздухом целесообразно осуществлять в режиме фильтрующего слоя, что позволяет снизить до минимума пылеунос. Тем самым сокращаются капитальные и эксплуатационные затраты на систему пылеулавливания [81].

Кинетика сушки изучалась на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 4.47. В качестве сушильного агента использовался нагретый воздух.

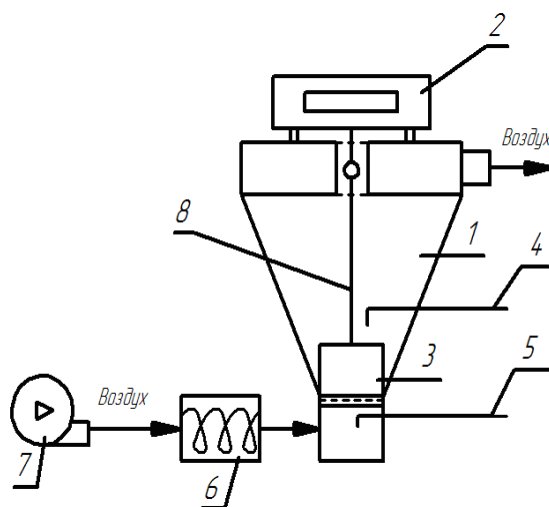


Рис. 4.47. Схема лабораторной установки:

1 - сушильный аппарат; 2 - весы; 3 - цилиндр с порошком; 4, 5 - датчики температуры; 6 - электрокалорифер; 7 - газодувка; 8 – подвес

До начала проведения опыта в аппарате (1) устанавливалась постоянная температура сушильного агента, которая контролировалась с помощью термопары (5). Навеска влажного порошка помещалась в цилиндр с дном в виде металлической сетки (3), на которую уложен слой плотной ткани. Диаметр цилиндра с порошком составлял 70 мм, высота 80 мм. Цилиндр устанавливался в аппарат конической формы с диаметром опорной решетки 70 мм. Поток нагретого воздуха проходил через слой материала. В ходе эксперимента через определенные промежутки времени цилиндр с порошком приподнимался и взвешивался на электронных весах (2) с нижним подвесом. Также во время проведения эксперимента фиксировалась температура воздуха до и после слоя материала с помощью термопар (4 и 5). Начальная влажность определялась путем высушивания контрольной навески до абсолютно сухого материала в вакуум-сушильном шкафу. Влагосодержание в текущий момент времени рассчитывалось по результатам взвешивания и начальной влажности. Масса

слоя порошка составляла от 9,6 г до 48 г в зависимости от высоты слоя материала. Эксперименты проводили с образцами порошка полиэтилена различных фракционных составов. Высота слоя материала составляла 0,01 и 0,07 м. Ниже приведены результаты экспериментов по исследованию кинетики сушки порошка полиэтилена для разного фракционного состава [81]. Фиктивная скорость воздуха для каждой фракции была разной и поддерживалась на уровне близком к началу псевдооживления.

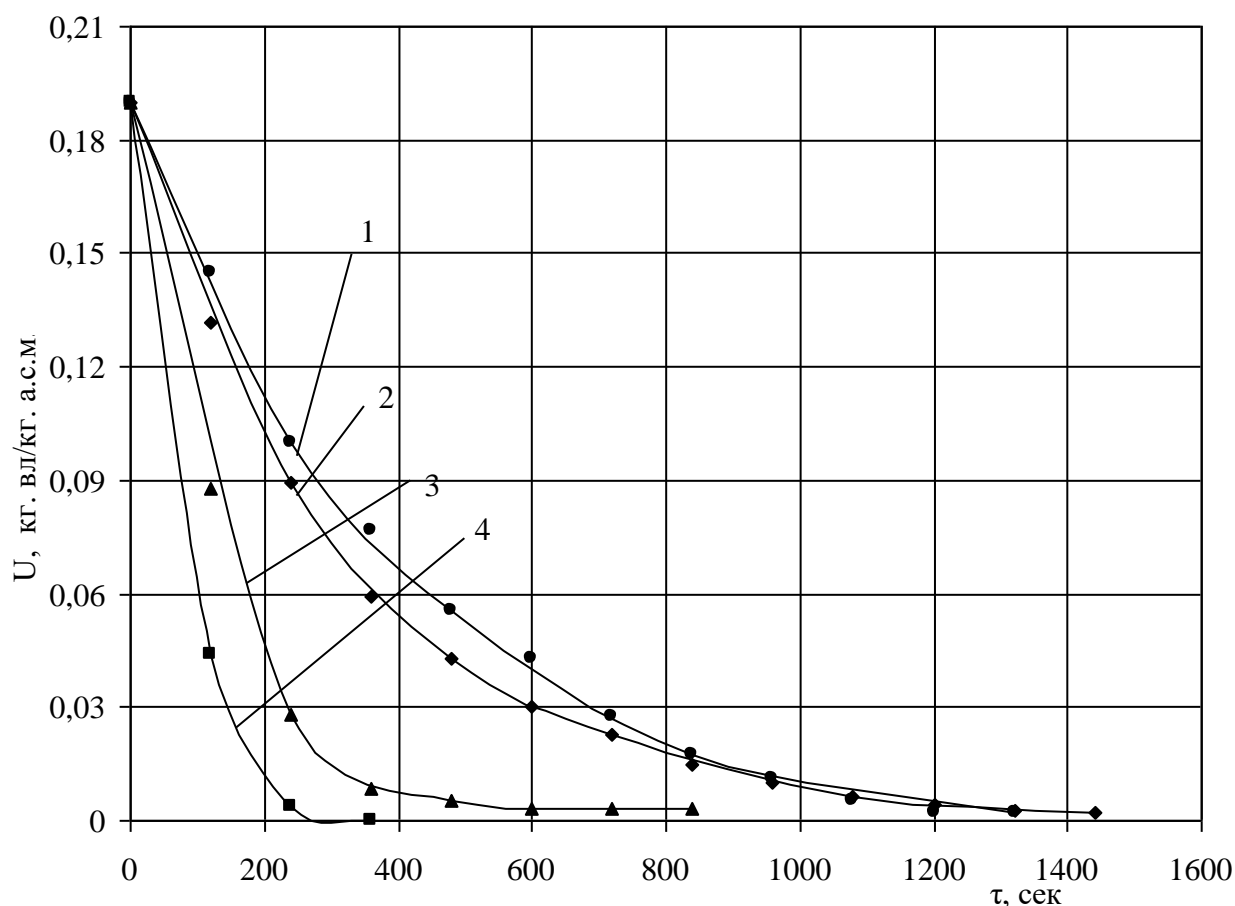


Рис. 4.48. Кривые сушки полимерного порошка.  $H_{\text{сл}} = 0,01$  м;  $t_{\text{г}} = 65$  °С:

1 -  $d_{\text{ч}} = 40 - 100$  мкм,  $W_{\text{г}} = 0,025$  м/с; 2 -  $d_{\text{ч}} = 100 - 160$  мкм,  $W_{\text{г}} = 0,08$  м/с; 3 -  $d_{\text{ч}} = 250$  мкм,  $W_{\text{г}} = 0,08$  м/с; 4 -  $d_{\text{ч}} = 1000$  мкм,  $W_{\text{г}} = 0,411$  м/с

Как видно из графиков рис. 4.48 с увеличением размера частиц порошка увеличивается скорость удаления влаги из него. Это объясняется увеличением скорости воздуха. Графики рис. 4.49 иллюстрируют, что при увеличении

температуры увеличивается скорость сушки порошка полиэтилена с размером частиц  $d_{\text{ч}} = 100 - 160$  мкм.

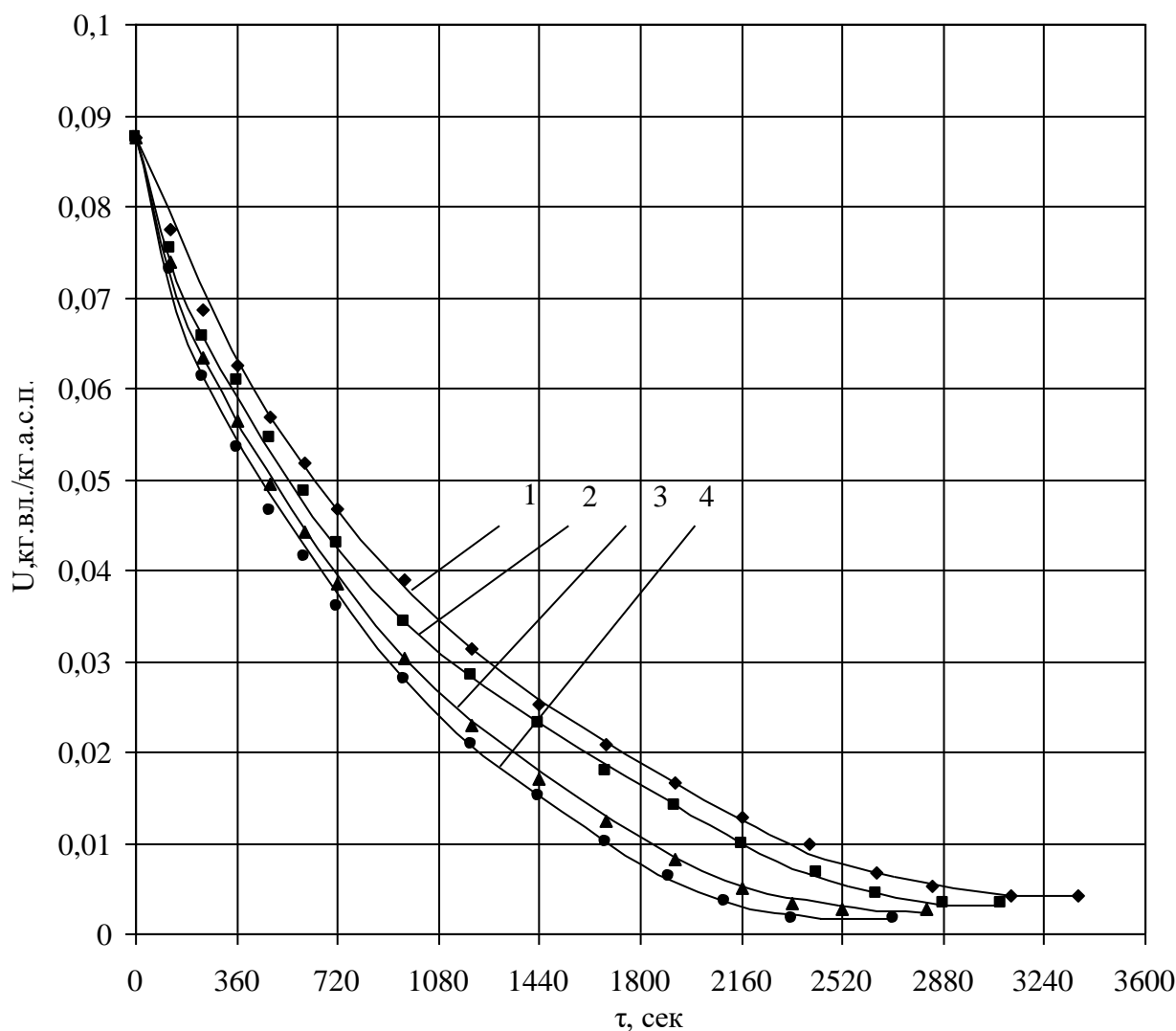


Рис. 4.49. Кривые сушки полимерного порошка.  $H_{\text{сл.}} = 0,07$  м;  
 $d_{\text{ч}} = 100 - 160$  мкм: 1 -  $t_{\text{г}} = 60$  °C; 2 -  $t_{\text{г}} = 70$  °C; 3 -  $t_{\text{г}} = 80$  °C; 4 -  $t_{\text{г}} = 90$  °C

Результаты экспериментов для слоев малой высоты использованы для количественной оценки коэффициентов тепло- и массоотдачи при сушке порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя. Расчет коэффициентов тепло- и массоотдачи требует знания потоков теплоты и вещества, движущих сил процессов теплопереноса и массопереноса. С достаточной степенью достоверности оценить значения этих величин можно для начального периода

процесса сушки, когда удаляется поверхностная влага. Можно принять температуру поверхности материала равной температуре мокрого термометра, а парциальное давление паров воды над поверхностью материала равным давлению насыщенного водяного пара при этой температуре. Поскольку высота слоя высушиваемого материала составляла 0,01 м, предполагалось, что распределение температуры и влагосодержания материала по высоте слоя равномерное.

Для расчета потока испаряемой влаги  $j$  по формуле (4.48) из графика 4.48 определяется скорость сушки  $\frac{dU}{d\tau}$  в начале процесса.

$$j = \frac{dm}{d\tau} = \frac{dU}{d\tau} \cdot m_{a.c.m.}, \quad (4.48)$$

где  $U$  – влагосодержание материала;  $m_{a.c.m.}$  – масса абсолютно сухого материала в образце;  $\tau$  – время.

Коэффициент массоотдачи определяется из уравнения массоотдачи:

$$\beta = \frac{22,4 \cdot P_o \cdot T \cdot j}{F_{\text{и}} \cdot (P_{\text{н.п.}} - P_{\text{г}}) \cdot M_{\text{вп}} \cdot T_o}, \quad (4.49)$$

где  $P_{\text{н.п.}}$  – парциальное давление водяных паров над поверхностью материала;  $P_{\text{г}}$  – парциальное давление водяных паров в газовой фазе;  $F_{\text{и}}$  – площадь поверхности испарения;  $T = 273 + t$  – температура в сушильной камере;  $M_{\text{вп}}$  – молекулярная масса водяного пара;  $P_o$  и  $T_o$  – давление и температура при нормальных физических условиях соответственно ( $P_o = 1,013 \cdot 10^5$  Па;  $T_o = 273$  К).

Давление насыщенных водяных паров рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{н.п.}} = 617 \cdot \exp \left( \frac{17,25 \cdot t_{\text{м.т.}}}{t_{\text{м.т.}} + 238} \right). \quad (4.50)$$

Коэффициент теплоотдачи определяется из уравнения теплоотдачи, при предположении, что вся подводимая теплота расходуется на испарение влаги:

$$\alpha = \frac{j \cdot r^*}{F_{\text{и}} \cdot (t_{\text{н.г}} - t_{\text{м.т.}})}, \quad (4.51)$$

где  $r^*$  – удельная теплота парообразования воды;  $t_{н.г.}$  – начальная температура газа;  $t_{м.т.}$  – температура мокрого термометра;  $F_{и}$  – площадь поверхности испарения.

Результаты обработки данных эксперимента, представленных в графической форме на рис. 4.48, приведены на рис. 4.50 и 4.51.

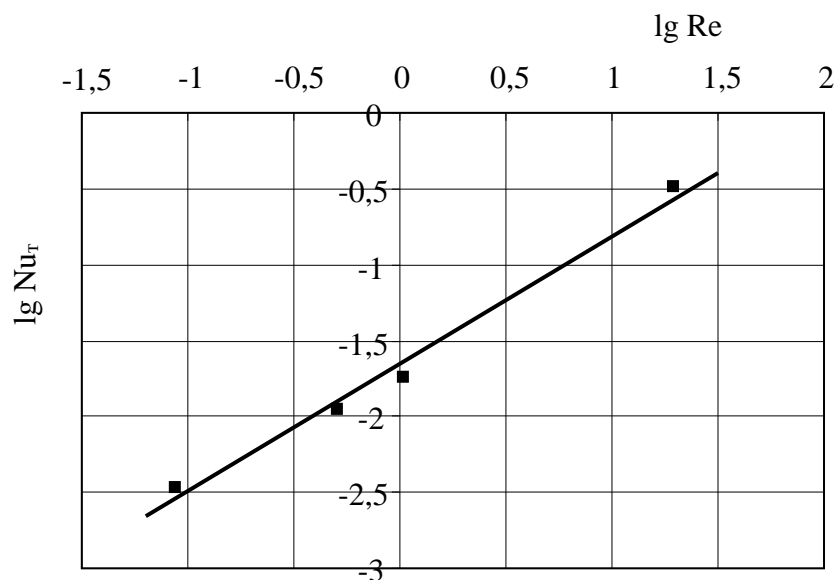


Рис. 4.50. График зависимости теплового критерия Нуссельта от числа Рейнольдса в логарифмических координатах

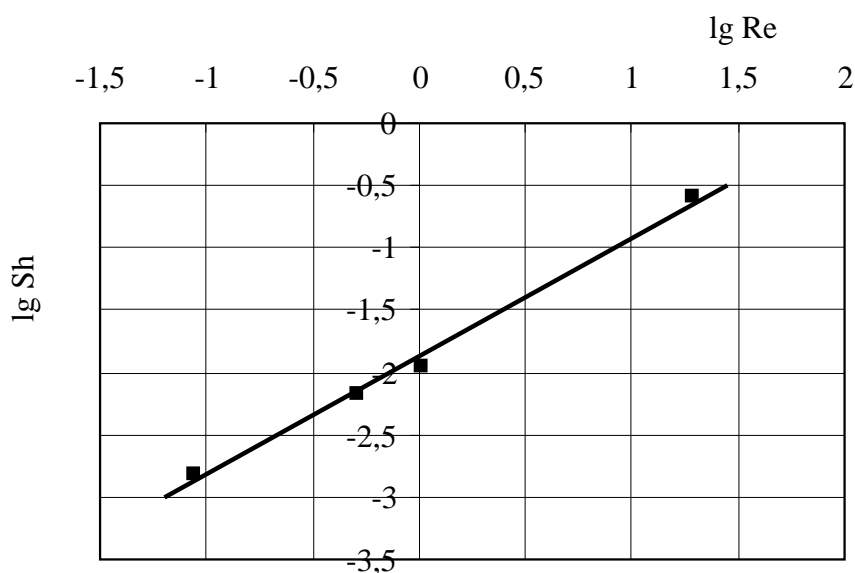


Рис. 4.51. График зависимости критерия Шервуда от числа Рейнольдса в логарифмических координатах

Обработка результатов экспериментов для слоев малой высоты позволила получить критериальные уравнения для расчета коэффициентов тепло- и массоотдачи:

$$Nu = 0,019 \cdot Re^{0,757}, \text{ при } 0,088 \leq Re \leq 19,5; \quad (4.52)$$

$$Sh = 0,014 \cdot Re^{0,905}, \text{ при } 0,088 \leq Re \leq 19,5. \quad (4.53)$$

В качестве определяющего размера в критериях подобия использовался средний эквивалентный диаметр частиц. В число Рейнольдса подставлялась фиктивная скорость воздуха, рассчитанная на полное сечение камеры:

$$Nu_T = \frac{\alpha \cdot d_{\text{э}}}{\lambda_{\text{г}}}, \quad (4.54)$$

$$Nu_D = \frac{\beta \cdot d_{\text{э}}}{D}, \quad (4.55)$$

$$Re = \frac{W_{\text{г}} \cdot d_{\text{э}}}{\nu_{\text{г}}}, \quad (4.56)$$

где  $Nu_T$  – тепловой критерий Нуссельта;  $Nu_D$  – диффузионный критерий Нуссельта;  $d_{\text{э}}$  – эквивалентный диаметр частиц;  $\lambda_{\text{г}}$  – коэффициент теплопроводности газа;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи;  $D$  – коэффициент диффузии водяных паров в газе;  $\nu_{\text{г}} = \mu_{\text{г}}/\rho_{\text{г}}$  – кинематический коэффициент вязкости газа;  $\mu_{\text{г}}$  – динамический коэффициент вязкости газа;  $\rho_{\text{г}}$  – плотность газа;  $W_{\text{г}}$  – скорость газа.

Коэффициент диффузии водяных паров в газе рассчитывался по формуле:

$$D = D_0 \frac{P_0}{P_{\text{кам}}} \left( \frac{T_{\text{кам}}}{T_0} \right)^{1,5}, \quad (4.57)$$

где  $D_0 = 21,9 \cdot 10^{-6}$  – коэффициент диффузии водяных паров в газе при нормальных условиях;  $P_0$  и  $T_0$  – давление и температура при нормальных физических условиях;  $P_{\text{кам}}$  – давление в сушильной камере;  $T_{\text{кам}}$  – абсолютная температура в сушильной камере.



Динамический коэффициент вязкости воздуха при температуре эксперимента рассчитывался по формуле Сатерленда:

$$\mu_{\Gamma} = \mu_o \frac{273 + C_T}{T_{\Gamma} + C_T} \left( \frac{T_{\Gamma}}{273} \right)^{1.5}, \quad (4.58)$$

где  $\mu_o$  – динамический коэффициент вязкости газа при 0 °С;  $C_T$  – постоянная Сатерленда (для воздуха  $C_T = 124$ );  $T_{\Gamma}$  – температура воздуха в эксперименте.

Фиктивная скорость  $W_{\Gamma}$  воздуха в сушильной камере определялась по формуле:

$$W_{\Gamma} = \frac{G_{\Gamma}}{0,785 d_{\text{кам}}^2 \cdot \rho_{\Gamma}}, \quad (4.59)$$

где  $G_{\Gamma}$  – массовый расход газа;  $d_{\text{кам}}$  – диаметр сушильной камеры;  $\rho_{\Gamma}$  – плотность газа.

Подставляя выражение (4.48) в формулу (4.49) и проводя алгебраические преобразования, получим уравнение для расчета влагосодержания материала в период удаления свободной влаги:

$$\frac{dU}{d\tau} = \frac{\beta}{m_{\text{а.с.м.}}} F_{\text{и}} (P_{\text{н.п}} - P_{\Gamma}) \frac{M_{\text{вп}} \cdot P \cdot T_o}{22,4 P_o \cdot T}. \quad (4.60)$$

Для описания кривых сушки, представленных на рис 4.48, во втором периоде, когда удаляется связанная влага, использовалось следующее уравнение:

$$\frac{dU}{d\tau} = -K_{\text{суш}} (U - U_p)^n; \quad U \leq U_{\text{кр}}, \quad (4.61)$$

где  $K_{\text{суш}}$  – коэффициент сушки;  $n$  – числовой коэффициент;  $U_p$  – равновесное влагосодержание;  $U_{\text{кр}}$  – критическое влагосодержание, соответствующее началу второго периода сушки (для порошка полиэтилена  $U_{\text{кр}} = 0,01$  кг вл/кг а.с.м.).

Математическая обработка результатов эксперимента для периода падающей скорости сушки позволила получить количественные значения коэффициентов уравнения 4.61 (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Параметры уравнения (4.61)

№ п/п	t, °C	K <sub>суш</sub>	U <sub>p</sub>	n
1	60	0,0038	0,004	0,97
2	70	0,0038	0,0032	0,97
3	80	0,0038	0,0025	0,97
4	90	0,0038	0,0012	0,97

Сравнение экспериментальных данных и кривых сушки, рассчитанных по уравнению (4.61) и представленных на рис. 4.52 - 4.54, показало их хорошее соответствие. Время на графиках рис. 4.52 - 4.54 отсчитывается от момента начала второго периода сушки  $\tau^* = \tau - \tau_1$ . Начальное влагосодержание соответствует критическому влагосодержанию  $U_{кр}$ . Средняя относительная ошибка не превышает  $\sim 17\%$ .

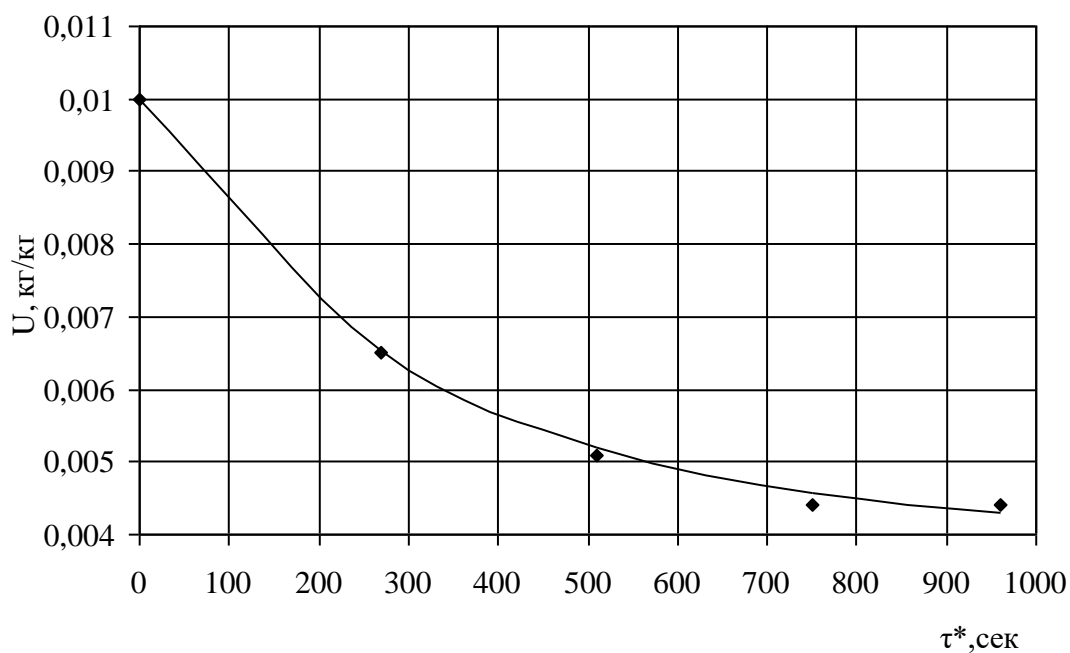


Рис. 4.52. Кривая сушки второго периода для порошка полиэтилена.

Температура эксперимента  $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

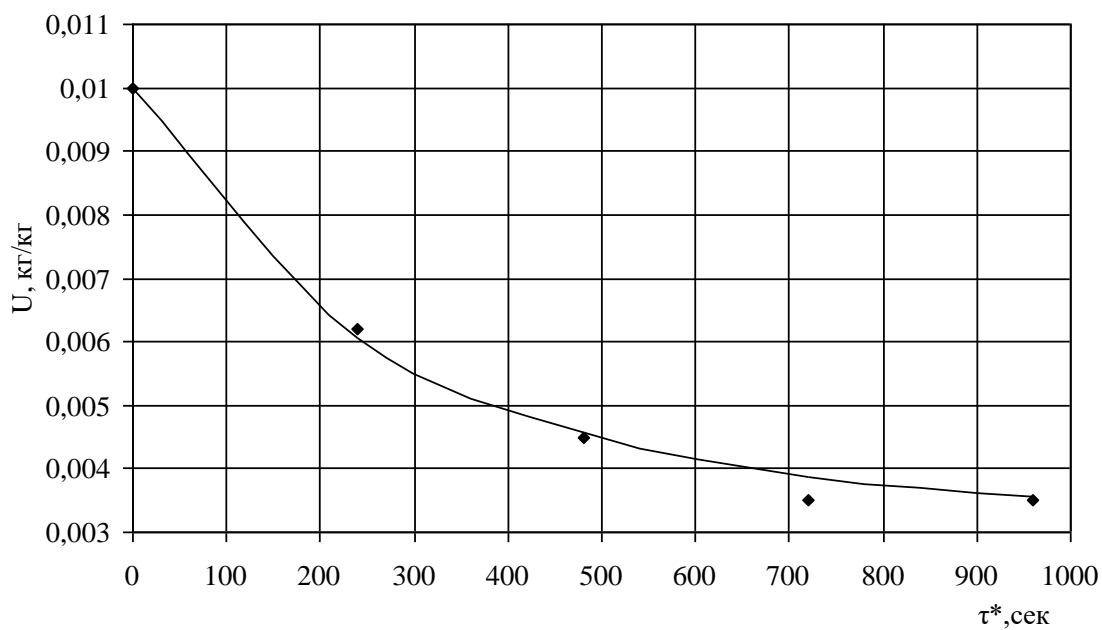


Рис. 4.53. Кривая сушки второго периода для порошка полиэтилена.  
Температура эксперимента  $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

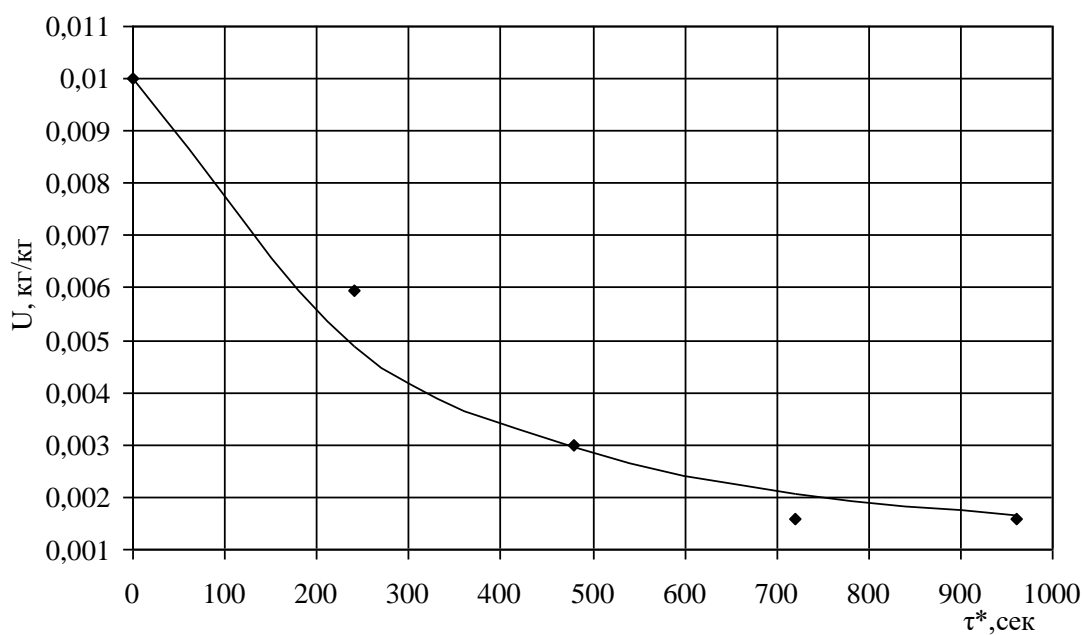


Рис. 4.54. Кривая сушки второго периода для порошка полиэтилена.  
Температура эксперимента  $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.6. Математическая модель процесса сушки порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя

После стадии отгонки растворителя в токе водяного пара материал содержит до 20% влаги. Влагосодержание полимерного порошка не должно превышать 0,2 - 0,3 %. Сушка тонкодисперсного материала в режиме фильтрующего слоя позволяет снизить до минимума пылеунос. Тем самым сокращаются капитальные и эксплуатационные затраты на систему пылеулавливания.

С целью прогнозирования рациональных режимно-технологических параметров процесса и его продолжительности, разработана математическая модель процесса сушки порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя. Разработанная математическая модель включает в себя уравнения материального баланса по влаге для материала и сушильного агента, уравнения теплового баланса по газовой и твердой фазам в дифференциальной форме, позволяющие рассчитать влажность и температуру порошка, влагосодержание и температуру сушильного агента [81].

При составлении математического описания процесса принимались следующие допущения: газовая фаза движется в режиме идеального вытеснения; параметры материала и газа по поперечному сечению аппарата постоянны; форму частиц материала принимаем шарообразной.

При пропускании потока сушильного агента через слой неподвижного зернистого материала процесс сушки протекает в нестационарном режиме. Для составления математического описания внутри слоя на высоте  $z$  выделяем элементарный объем  $dV = S \cdot dz$  и записываем уравнения материального и теплового баланса.

Баланс по влаге для твердой фазы:

$$(1 - \varepsilon) \cdot dV \cdot \rho_m \cdot \frac{\partial U(z, \tau)}{\partial \tau} = -F_{уд} \cdot dV \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \beta \cdot (P_{н.п.} - P_r), \quad (4.62)$$

где  $\varepsilon$  – порозность слоя;  $\rho_m$  – плотность материала;  $U$  – влагосодержание порошка;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи;  $P_{н.п.}$ ,  $P_\Gamma$  – парциальные давления паров воды над поверхностью материала и в газовой фазе;  $F_{уд}$  – удельная поверхность материала;  $\tau$  – время.

Тепловой баланс для твердой фазы:

$$c_m(1-\varepsilon)dV \cdot \rho_m \frac{\partial t(z,\tau)}{\partial \tau} = \alpha F_{уд} dV(1-\varepsilon) [t_\Gamma(z,\tau) - t(z,\tau)] - F_{уд} dV(1-\varepsilon) \beta (P_{н.п.} - P_\Gamma) r_{вп}^*, \quad (4.63)$$

где  $c_m$  – теплоемкость материала;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $t$  – температура;  $t_\Gamma$  – температура газа.

Баланс по влаге для газовой фазы:

$$G_\Gamma \cdot x_\Gamma(z,\tau) - G_\Gamma \cdot \left( x_\Gamma(z,\tau) + \frac{\partial x_\Gamma(z,\tau)}{\partial z} dz \right) + \beta \cdot F_{уд} \cdot dV \cdot (1-\varepsilon) \cdot (P_{н.п.} - P_\Gamma) = \frac{\partial x_\Gamma(z,\tau)}{\partial \tau} dV \cdot \varepsilon \cdot \rho_m, \quad (4.64)$$

где  $G_\Gamma$  – расход абсолютно сухого воздуха;  $x_\Gamma$  – влагосодержание воздуха;  $\rho_\Gamma$  – плотность воздуха.

Тепловой баланс по газовой фазе:

$$G_\Gamma \cdot i_\Gamma(z,\tau) - G_\Gamma \cdot \left( i_\Gamma(z,\tau) + \frac{\partial i_\Gamma(z,\tau)}{\partial z} dz \right) + \alpha \cdot F_{уд} \cdot dV \cdot (1-\varepsilon) \cdot (t - t_\Gamma) = \frac{\partial i_\Gamma(z,\tau)}{\partial \tau} dV \cdot \varepsilon \cdot \rho_\Gamma, \quad (4.65)$$

где  $i_\Gamma$  – энтальпия влажного воздуха.

$$i_\Gamma = (c_\Gamma + c_{вп} \cdot x) \cdot t_\Gamma + x \cdot r_{вп}^*, \quad (4.66)$$

где  $c_\Gamma$  – теплоемкость сухого воздуха;  $c_{вп}$  – теплоемкость водяного пара;  $r_{вп}^*$  – теплота парообразования.

Частные производные от энтальпии газа по времени и координате  $z$ :

$$\frac{\partial i_\Gamma(z,\tau)}{\partial \tau} = (c_\Gamma + c_{вп} \cdot x) \frac{\partial t_\Gamma(z,\tau)}{\partial \tau} + (c_{вп} \cdot t_\Gamma + r_{вп}^*) \frac{\partial x(z,\tau)}{\partial \tau}, \quad (4.67)$$

$$\frac{\partial i_\Gamma(z,\tau)}{\partial z} = (c_\Gamma + c_{вп} \cdot x) \frac{\partial t_\Gamma(z,\tau)}{\partial z} + (c_{вп} \cdot t_\Gamma + r_{вп}^*) \frac{\partial x(z,\tau)}{\partial z}. \quad (4.68)$$

С учетом (4.67), (4.68) уравнение (4.65) примет вид:

$$\begin{aligned} & -G_\Gamma (c_\Gamma + c_{вп} \cdot x) \frac{\partial t_\Gamma(z,\tau)}{\partial z} dz - G_\Gamma (c_{вп} \cdot t_\Gamma + r_{вп}^*) \frac{\partial x(z,\tau)}{\partial z} dz + \alpha \cdot F_{уд} \cdot S_{ап} \cdot dz (1-\varepsilon) (t - t_\Gamma) = \\ & = \left[ (c_\Gamma + c_{вп} \cdot x) \frac{\partial t_\Gamma(z,\tau)}{\partial \tau} + (c_{вп} \cdot t_\Gamma + r_{вп}^*) \frac{\partial x(z,\tau)}{\partial \tau} \right] \varepsilon \cdot \rho_m \cdot S_{ап} \cdot dz. \end{aligned} \quad (4.69)$$

Преобразуя уравнения (4.62) - (4.65), (4.69), получим:

$$\rho_M \frac{\partial U(z, \tau)}{\partial \tau} = -\beta \cdot F_{уд} (P_{н.п.} - P_{\Gamma}), \quad (4.70)$$

$$c_M \cdot \rho_M \cdot dt(z, \tau)/d\tau = \alpha \cdot F_{уд} [t_{\Gamma}(z, \tau) - t(z, \tau)] - \beta \cdot F_{уд} (P_{н.п.} - P_{\Gamma}) r_{вп}^*, \quad (4.71)$$

$$\varepsilon \cdot \rho_{\Gamma} \cdot S_{ап} \frac{\partial x_{\Gamma}(z, \tau)}{\partial \tau} + G_{\Gamma} \frac{\partial x_{\Gamma}(z, \tau)}{\partial z} = \beta \cdot F_{уд} \cdot S_{ап} (1 - \varepsilon) (P_{н.п.} - P_{\Gamma}), \quad (4.72)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon \cdot \rho_{\Gamma} \cdot S_{ап} \cdot (c_{\Gamma} + c_{вп} \cdot x) \cdot \frac{\partial t_{\Gamma}(z, \tau)}{\partial \tau} + G_{\Gamma} \cdot (c_{\Gamma} + c_{вп} \cdot x) \cdot \frac{\partial t_{\Gamma}(z, \tau)}{\partial z} = \\ = \alpha \cdot F_{уд} \cdot S_{ап} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot (t - t_{\Gamma}) - (c_{вп} \cdot t_{\Gamma} + r_{вп}^*) \cdot \left[ \varepsilon \cdot \rho_{\Gamma} \cdot S_{ап} \cdot \frac{\partial x_{\Gamma}(z, \tau)}{\partial \tau} + G_{\Gamma} \cdot \frac{\partial x_{\Gamma}(z, \tau)}{\partial z} \right]. \end{aligned} \quad (4.73)$$

С учетом формулы (3.34) уравнение (3.35) примет вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon \cdot \rho_{\Gamma} \cdot S_{ап} (c_{\Gamma} + c_{вп} \cdot x) \frac{\partial t_{\Gamma}(z, \tau)}{\partial \tau} + G_{\Gamma} (c_{\Gamma} + c_{вп} \cdot x) \frac{\partial t_{\Gamma}(z, \tau)}{\partial z} = \\ = \alpha \cdot F_{уд} \cdot S_{ап} (1 - \varepsilon) (t - t_{\Gamma}) - (c_{вп} \cdot t_{\Gamma} + r_{вп}^*) \beta \cdot F_{уд} \cdot S_{ап} (1 - \varepsilon) (P_{н.п.} - P_{\Gamma}), \end{aligned} \quad (4.74)$$

где  $S_{ап}$  – площадь поперечного сечения аппарата.

Краевые условия для полученной системы уравнений (4.70 - 4.72, 4.74) принимались следующие:

$$U(z, 0) = U_n; \quad t(z, 0) = t_n; \quad x_{\Gamma}(0, \tau) = x_{гн}; \quad t_{\Gamma}(0, \tau) = t_{гн}. \quad (4.75)$$

Для перехода от системы исходных дифференциальных уравнений к расчетным конечно-разностным соотношениям применим метод баланса. Этот метод позволяет получить консервативные разностные схемы, которые удовлетворяют законам сохранения вещества и энергии. Для этого запишем балансовые уравнения для слоя материала толщиной  $\Delta z$  (рис. 4.55).

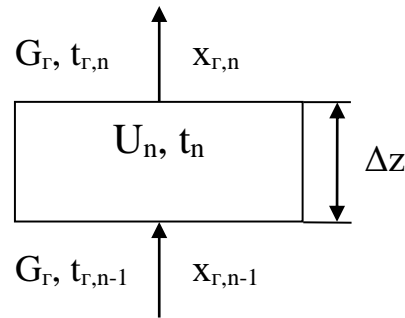


Рис. 4.55. Расчетная схема

Составляем уравнения баланса по влаге для газовой фазы в n слое:

$$G_{\Gamma} x_{n-1}^* + \beta \cdot F_{уд} \cdot S_{ап} \cdot \Delta z (1 - \varepsilon) (P_{н.п.} - P_{\Gamma}) - G_{\Gamma} x_n^* = \frac{x_n^* - x_n}{\Delta \tau} S_{ап} \cdot \Delta z \cdot \varepsilon \cdot \rho_{\Gamma}. \quad (4.76)$$

Первое слагаемое левой части характеризует поступление влаги с газовым потоком из нижележащего n-1 слоя. Второе слагаемое соответствует потоку влаги, испаряющейся с поверхности частиц материала. Третье слагаемое - это вынос влаги газовым потоком из n-го слоя. Правая часть уравнения по физическому смыслу - это скорость накопления (убыли) влаги в n слое. В этом уравнении  $X_n$  - влагосодержание в текущий момент времени;  $X_n^*$  - через время  $\Delta\tau$ . Перепишем уравнение (3.38) в виде:

$$\frac{\Delta\tau}{S_{\text{ап}} \Delta z \cdot \varepsilon \cdot \rho_r} (G_r X_{n-1}^* + \beta \cdot F_{\text{уд}} \cdot S_{\text{ап}} \cdot \Delta z (1 - \varepsilon) (P_{\text{н.п.}} - P_r)) = X_n^* - X_n + \frac{G_r \cdot \Delta\tau \cdot X_n^*}{S_{\text{ап}} \Delta z \cdot \varepsilon \cdot \rho_r}. \quad (4.77)$$

Введем обозначение:

$$K_1 = \frac{\Delta\tau \cdot G_r}{S_{\text{ап}} \cdot \Delta z \cdot \varepsilon \cdot \rho_r}. \quad (4.78)$$

С учетом (4.78) выражение (4.77) запишется следующим образом:

$$K_1 \cdot X_{n-1}^* + \frac{\beta \cdot F_{\text{уд}} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \Delta\tau}{\varepsilon \rho_r} (P_{\text{н.п.}} - P_r) = X_n^* (1 - K_1) - X_n. \quad (4.79)$$

Выражаем в явном виде значение влагосодержания газа в n ячейке в момент времени  $\tau + \Delta\tau$ :

$$X_n = \frac{K_1 X_{n-1}^* + X_n^* + \beta \cdot F_{\text{уд}} (1 - \varepsilon) \Delta\tau (P_{\text{н.п.}} - P_{r,n}) / (\varepsilon \cdot \rho_r)}{1 - K_1}. \quad (4.80)$$

Далее составляем тепловой баланс для n слоя по газовой фазе:

$$\begin{aligned} \varepsilon \rho_r S_{\text{ап}} (c_r + c_{\text{вп}} X_n) \frac{t_n^r - t_n^{r*}}{\Delta\tau} + \frac{G_r (c_r + c_{\text{вп}} X_n) t_n^r - G_r (c_r + c_{\text{вп}} X_{n-1}) t_{n-1}^r}{\Delta z} = \\ = \alpha F_{\text{уд}} S (1 - \varepsilon) (t_n - t_n^r) - (c_{\text{вп}} t_n^r + r_{\text{вп}}) \beta F_{\text{уд}} S_{\text{ап}} (1 - \varepsilon) (P_{\text{н.п.}} - P_r) \end{aligned} \quad (4.81)$$

Выражаем в явном виде значение температуры газа в n-й ячейке в момент времени  $\tau + \Delta\tau$ :

$$\begin{aligned} t_n^{r*} = t_n^r + \frac{\Delta\tau}{\varepsilon \rho_r S_{\text{ап}} (c_r + c_{\text{вп}} X_n)} \cdot \\ \cdot \left( \frac{G_r}{\Delta z} (c_r + c_{\text{вп}} X_{n-1}) t_{n-1}^r - \frac{G_r}{\Delta z} (c_r + c_{\text{вп}} X_n) t_n^r + \alpha F_{\text{уд}} S_{\text{ап}} (1 - \varepsilon) (t_n - t_n^r) - (c_{\text{вп}} t_n^r + r_{\text{вп}}) \beta F_{\text{уд}} S_{\text{ап}} (1 - \varepsilon) (P_{\text{н.п.}} - P_r) \right) \end{aligned} \quad (4.82)$$

Введем следующие обозначения:

$$a_1 = \frac{\varepsilon \rho_r S_{\text{ап}} (c_r + c_{\text{вп}} X_n)}{\Delta\tau}, \quad (4.83)$$

$$a_2 = \frac{G_r}{\Delta z} (c_r + c_{\text{вп}} x_n), \quad (4.84)$$

$$a_3 = \frac{G_r}{\Delta z} (c_r + c_{\text{вп}} x_{n-1}), \quad (4.85)$$

$$a_4 = \alpha \cdot F_{\text{уд}} \cdot S_{\text{ап}} \cdot (1 - \varepsilon), \quad (4.86)$$

$$a_5 = \beta \cdot F_{\text{уд}} \cdot S_{\text{ап}} (1 - \varepsilon) (P_{\text{н.п.}} - P_r). \quad (4.87)$$

С учетом введенных обозначений (4.83) - (4.87), уравнение (4.82) можно записать в виде:

$$a_1 t_n^r - a_1 t_n^{r*} + a_2 t_n^r - a_3 t_{n-1}^r = a_4 t_n - a_4 t_n^r - a_5 c_{\text{вп}} t_n^r - a_5 r_{\text{вп}}. \quad (4.88)$$

Сгруппируем слагаемые, содержащие общий множитель:

$$t_n^r (a_1 + a_2 + a_4 + a_5 c_{\text{вп}}) = a_1 t_n^{r*} + a_3 t_{n-1}^r + a_4 t_n - a_5 r_{\text{вп}}. \quad (4.89)$$

Выражаем в явном виде значение температуры газа в n-й ячейке в момент времени  $\tau + \Delta\tau$ :

$$t_n^r = \frac{a_1 t_n^{r*} + a_3 t_{n-1}^r + a_4 t_n - a_5 r_{\text{вп}}}{a_1 + a_2 + a_4 + a_5 c_{\text{вп}}}. \quad (4.90)$$

Записывая уравнение материального баланса по влаге, содержащейся в материале, и уравнение теплового баланса, получаем следующие расчетные формулы относительно влагосодержания и температуры материала в n-м слое:

$$U_n = U_n^* - F_{\text{уд}} \beta (P_{\text{н.п.,n}} - P_{r,n}) \Delta\tau / \rho_m, \quad (4.91)$$

$$t_n = t_n^* + \alpha \cdot F_{\text{уд}} (t_{r,n}^* - t_n^*) \Delta\tau / (c_m \rho_m). \quad (4.92)$$

Расчетные уравнения (4.80), (4.90), (4.91), (4.92) применяются последовательно для каждого слоя материала и для каждого временного слоя. Алгоритм расчета реализован средствами пакета Mathcad.

Для проверки применимости и адекватности предложенной математической модели процесса сушки порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя были взяты результаты экспериментов, представленные в разделе [4.5.2], для высоты слоя  $H_{\text{сл}} = 0,7$  м. При расчетах в качестве исходных данных принимались следующие параметры: диаметр аппарата  $d_{\text{ап}} = 0,064$  м; масса сухого порошка  $m_{\text{п}} = 0,048$  кг; давление в аппарате  $P_{\text{ап}} = 1$  атм; влагосодержание воздуха  $x_{\text{в}} = 0,01$  кг вл/кг; удельная теплоемкость



полиэтилена:  $c_{\text{п}} = 1739 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ ; плотность полиэтилена  $\rho_{\text{п}} = 930 \text{ кг}/\text{м}^3$ ; теплоемкость воздуха  $c_{\text{в}} = 1000 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ . На рис. 4.56 показаны зависимости изменения влагосодержания полимерного порошка от времени процесса при различной температуре сушильного агента (воздуха). На этом рисунке сплошные линии отображают результаты расчетов по предложенной математической модели, а точки соответствуют экспериментальным данным. Сопоставление результатов численного моделирования с экспериментальными данными показало их хорошее соответствие. Средняя относительная ошибка не превышает  $\sim 8,5 \%$ .

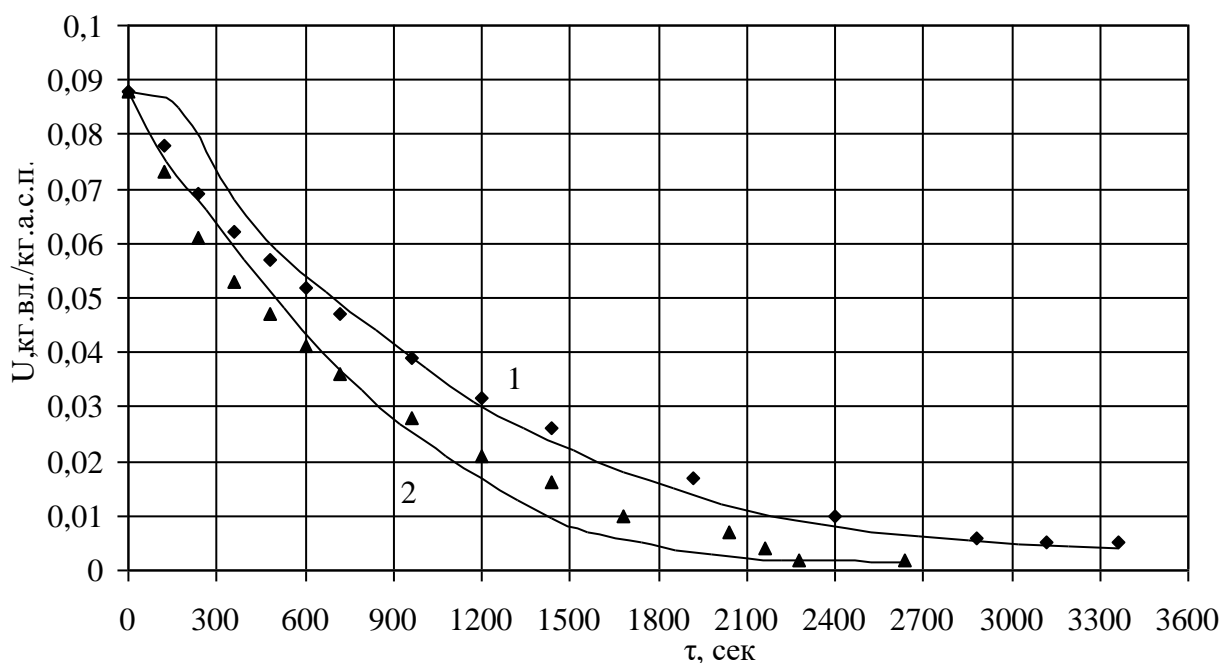


Рис. 4.56. Зависимости изменения влагосодержания полимерного порошка от времени процесса: 1 –  $t_r = 60^\circ\text{C}$ ; 2 –  $t_r = 90^\circ\text{C}$

На рис. 4.57 приведена зависимость длительности сушки для порошка полиэтилена с начальной влажностью 20% от температуры сушильного агента. Как и следовало ожидать, с увеличением температуры воздуха продолжительность процесса уменьшается и при температуре  $100^\circ\text{C}$  составляет 2100 с. Применение сушильного агента с температурой выше  $100^\circ\text{C}$  нежелательно вследствие возможного слипания частиц порошка.

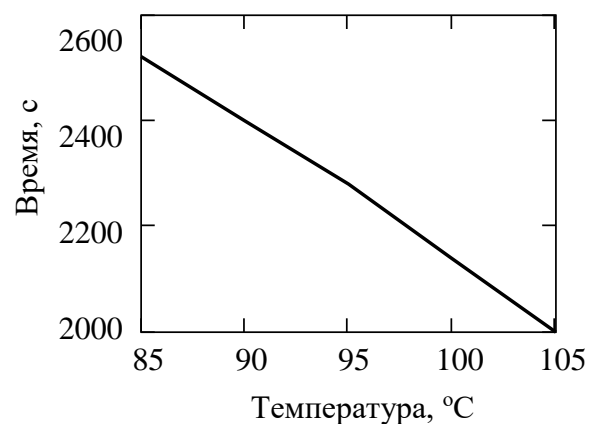


Рис. 4.57. Зависимость длительности процесса сушки от температуры сушильного агента

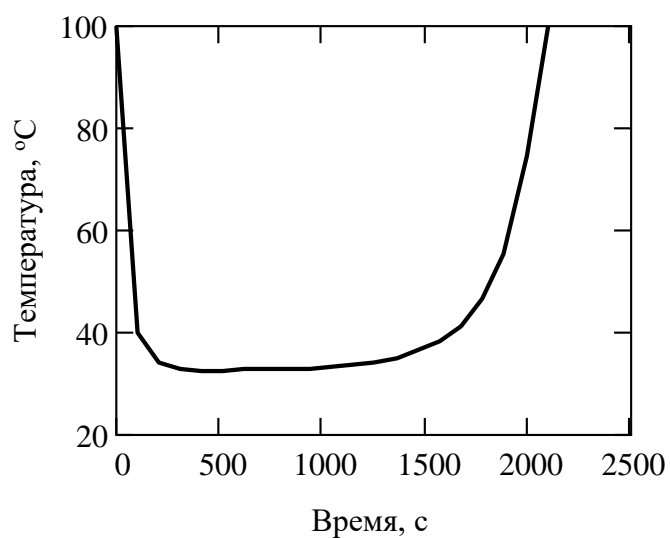


Рис. 4.58. Изменение температуры отработанного воздуха в ходе процесса

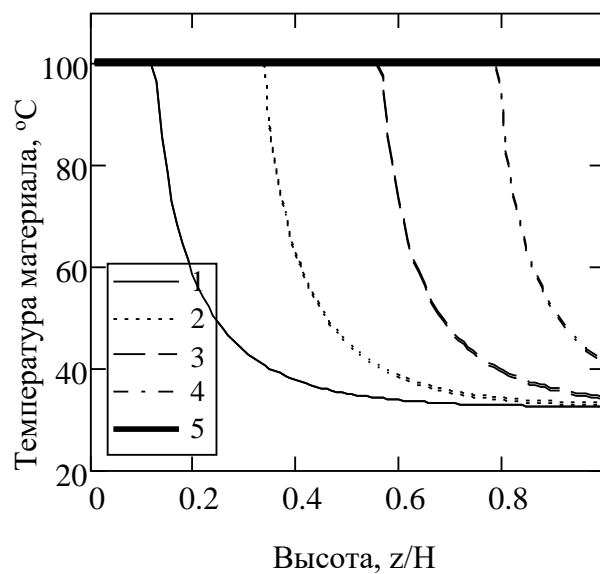


Рис. 4.59. Изменение температуры материала по высоте слоя.  
Время, с: 1 - 420; 2 - 840; 3 - 1260; 4 - 1680; 5 - 2100

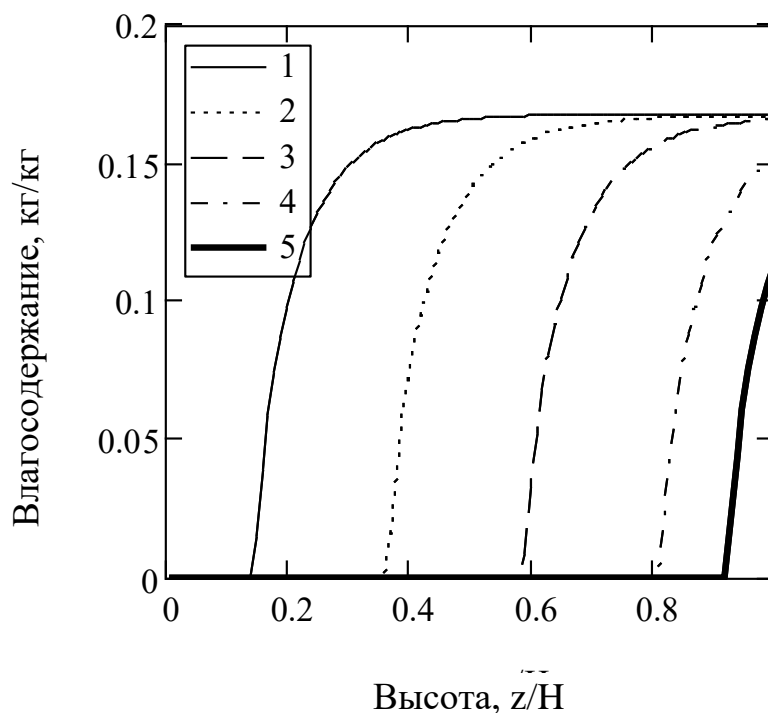


Рис. 4.60. Изменение влагосодержания материала по высоте слоя.

Время, с: 1 - 420; 2 - 840; 3 - 1260; 4 - 1680; 5 - 1890

На рис. 4.57 - 4.60 приведены некоторые результаты расчетов при начальной температуре воздуха 100 °С и среднем диаметре частиц 0,3 мм. График рис. 4.58 иллюстрирует характер изменения температуры воздуха на выходе из слоя во времени процесса. На рис. 4.59 и 4.60 приведены профили температуры и влагосодержания материала по высоте слоя в различные моменты времени, иллюстрирующие продвижение фронта испарения. Протяженность зоны интенсивного тепломассообмена соответствует приблизительно 0,2 общей высоты слоя материала. Ниже этой зоны расположен слой сухого материала, прогретого почти до температуры сушильного агента, выше – слой влажного материала.

После окончания процесса сушки следует стадия охлаждения материала атмосферным воздухом. Расчет этой стадии также выполнен на базе приведенной выше математической модели. Рис. 4.61 и 4.62 иллюстрируют изменение температуры воздуха на выходе из аппарата и профили температуры материала по высоте слоя в различные моменты времени.

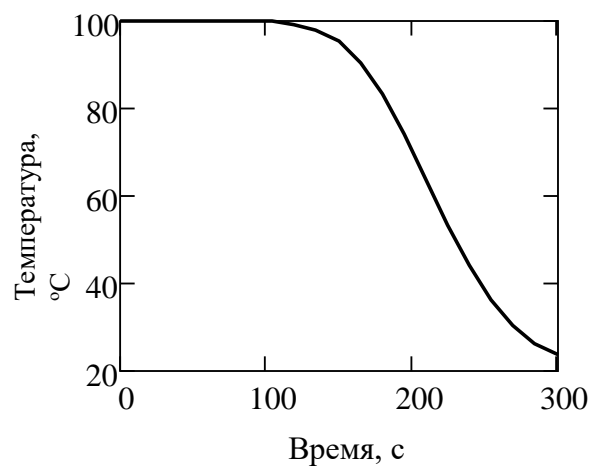


Рис. 4.61. Изменение температуры воздуха на выходе из слоя в ходе процесса

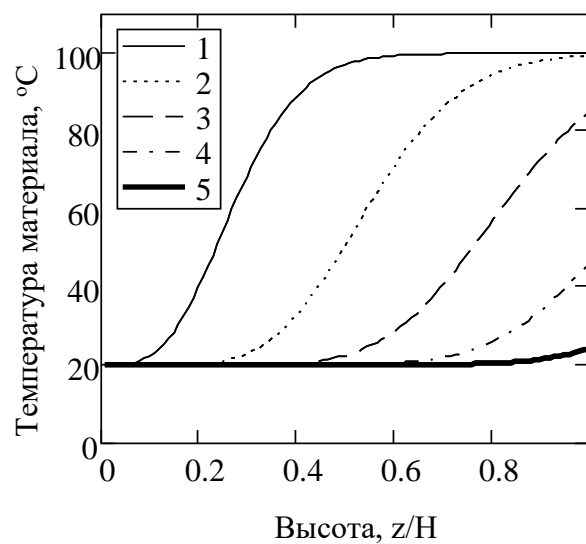


Рис. 4.62. Изменение температуры материала по высоте слоя.

Время, с: 1 - 60; 2 - 120; 3 - 180; 4 - 240; 5 - 300

Предложенная математическая модель отражает наиболее важные особенности моделируемого процесса и позволяет расчетным путем прогнозировать его рациональные параметры.

## 5. Реализация процесса получения порошка полиэтилена

### 5.1. Аппаратурно-технологическое оформление процесса получения порошка полиэтилена

Технологический процесс получения тонкодисперсного порошка полиэтилена низкой плотности методом упруго-деформационного измельчения включает следующие стадии (рис.5.1):

- приготовление раствора полимера в органическом растворителе;
- охлаждение раствора и измельчение образующейся парафиноподобной массы за счет сдвиговых деформаций в роторном диспергаторе;
- отгонка растворителя в токе водяного пара;
- сушка порошка;
- конденсация смеси паров растворителя и воды;
- разделение декантацией эмульсии растворителя и воды.

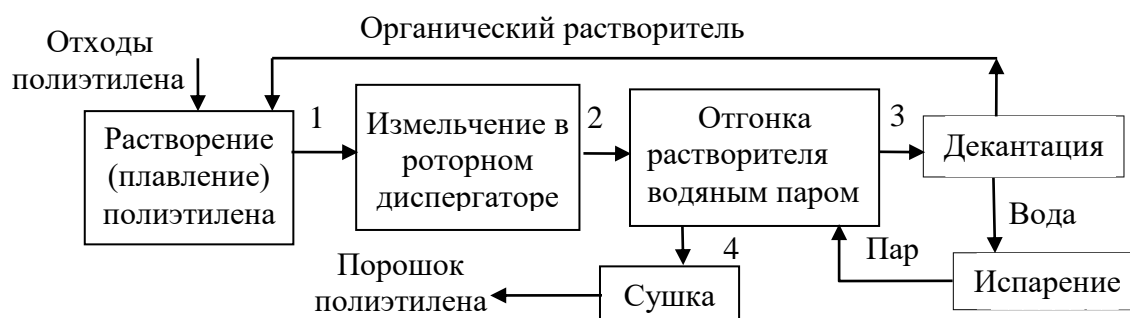


Рис. 5.1. Функциональная схема технологического процесса получения тонкодисперсного порошка полиэтилена: 1 – гель (расплав) полиэтилена, 2 – порошок, насыщенный растворителем, 3 – эмульсия толуол-вода, 4 – влажный порошок

Для реализации технологического процесса разработана производственная линия для получения полимерных порошков из отходов полимеров, схема которой изображена на рис. 5.2.

Данная линия работает по следующему принципу. Отходы полимеров собирают в загрузочном бункере 1, откуда они поступают в дробилку 2 для измельчения. Затем полимерную крошку направляют в емкостной реактор 4,

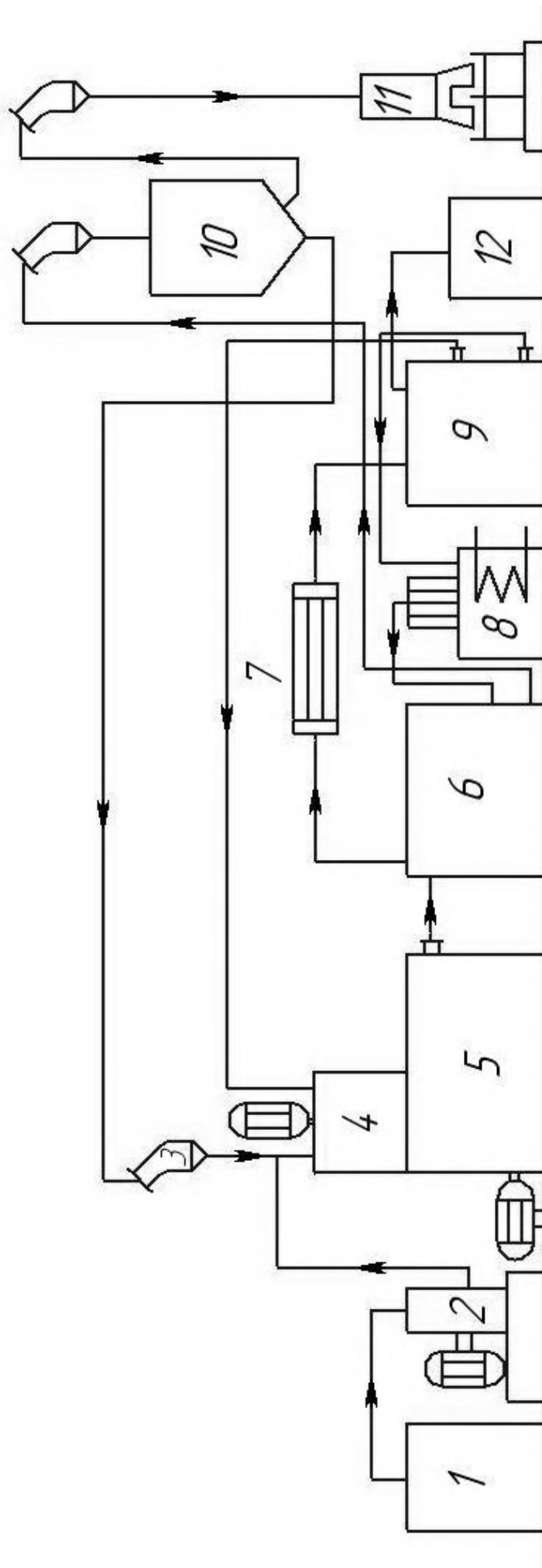


Рис. 5.2. Схема технологической линии получения полимерных порошков:

1 – загрузочный бункер; 2 – дробилка; 3 – циклон; 4 – емкостной реактор; 5 – роторный диспергатор; 6 – сушильная камера; 7 – теплообменник-конденсатор; 8 – испаритель; 9 – сборник-декантатор; 10 – пылевой центробежный классификатор; 11 – фасовочный автомат; 12 – вакуум насос

где ее растворяют. Процесс растворения ведут при включенной мешалке и подводе теплоты.

Полученный гель поступает в роторный диспергатор 5, где в зоне измельчения происходит его охлаждение при одновременном воздействии сдвиговых деформаций. В результате этого образуется полимерный порошок, насыщенный растворителем, который направляют в сушильную камеру 6 для удаления растворителя с помощью водяного пара. Пары растворителя и воды конденсируют в теплообменнике-конденсаторе 7 и собирают в сборник-декантаторе 9, где разделяют отстаиванием для повторного использования. Высушенный порошок поступает в центробежный пылевой классификатор 10, откуда крупные частицы направляются для повторного измельчения, а частицы нужного размера в фасовочный автомат 11.

## **5.2. Методика расчета установки для получения порошка полиэтилена**

Результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса получения полимерного порошка на лабораторной установке, изложенные в предыдущих разделах, использованы при расчете промышленной установки. Целью расчета является определение конструкционных параметров роторного диспергатора, его производительности, температурного режима и мощности электродвигателя необходимого для осуществления процесса, а так же конструкционных и технологических параметров аппарата для удаления растворителя из полимерного порошка с помощью водяного пара и параметров конденсатора.

Исходными данными для расчета являются:

- 1) конструкционные параметры роторного диспергатора;
- 2) скорость вращения рабочего органа диспергатора ( $n$ , мин<sup>-1</sup>);
- 3) концентрация раствора полимера ( $C_p$ , %);
- 4) начальная температура раствора ( $t_p$ , °C);
- 5) температура стенки в зоне дозирования ( $t_{CT(a)}$ , °C);

- 6) температура стенки в зоне измельчения ( $t_{CT(6)}$ , °C);
- 7) давление на входе в аппарат ( $P_{вх}$ , Па)
- 8) давление на выходе из аппарата ( $P_{вых}$ , Па).

Расчет проводится в следующей последовательности.

#### 1. Определяем производительность роторного диспергатора.

При определении производительности  $Q$  аппарата воспользуемся уравнениями (4.1) и (4.2). Уравнение (4.1) представляет собой напорную характеристику зоны дозирования, а уравнение (4.2) расходную характеристику зоны измельчения. Полагая, что в стационарном режиме  $Q_A = Q_B$  приравняем правые части этих уравнений друг к другу, найдем давление на входе в зону измельчения  $P$ . Затем, подставив его в любое из двух этих уравнений, получим производительность аппарата.

#### 2. Рассчитываем тепловой режим роторного диспергатора.

Расчет профилей температур рабочего органа и полимерной фазы проводится с помощью решения системы уравнений (4.10 – 4.21). Блок-схема алгоритма решения этой системы уравнений приведена на рис. 4.14.

#### 3. Расчет мощности, потребляемой диспергатором.

Мощность, необходимая для привода рабочего органа роторного диспергатора, складывается из мощности, рассеиваемой в пределах зоны дозирования, и мощности, рассеиваемой в зоне охлаждения раствора.

Полная мощность, расходуемая в зоне дозирования, равна

$$W_A = W_1 + W_2. \quad (5.1)$$

Мощность  $W_1$ , расходуемую на смещение стенки цилиндра относительно канала червяка определим из соотношения [76]:

$$W_1 = B_a / H_a \cdot (4 \cdot V_x^2 + V_z^2) \cdot \eta_a \cdot L_K + V_z / 2 \cdot B_a \cdot H_a \cdot \Delta P, \quad (5.2)$$

где  $V_z$ ,  $V_x$  – скорость движения раствора полимера вдоль оси  $z$  и  $x$  (рис. 4.13).

Мощность  $W_2$ , расходуемая на сдвиг в зазоре между гребнем нарезки и стенкой цилиндра, определяется следующим выражением:

$$W_2 = V_a \cdot \eta_a \cdot L_{K(a)} \cdot e_a \cdot \cos \varphi. \quad (5.3)$$



Мощность, расходуемая в зоне охлаждения раствора, находится по формуле:

$$W_B = Q \cdot P_{\text{ВЫХ}} + V_6 \cdot \eta_6 \cdot \Pi_P \cdot L_P. \quad (5.4)$$

Таким образом, суммарная мощность, необходимая для привода рабочего органа роторного диспергатора, определяется выражением:

$$W_{\Sigma} = W_A + W_B. \quad (5.5)$$

4. Расчет стадии удаления растворителя из порошка в токе водяного пара.

Целью расчета является определение основных технологических параметров процесса. Расчет осуществляется путем решения системы уравнений (4.25, 4.31, 4.39 – 4.41) и позволяет прогнозировать расход водяного пара, продолжительность процесса, конечное влагосодержание порошка и эволюцию концентрационных и температурных профилей фаз по высоте слоя порошка во времени процесса.

#### 5. Расчет теплообменника-конденсатора смеси паров

Целью расчета является определение требуемой поверхности теплообмена конденсатора, от которой зависят его габаритные размеры.

Тепловая нагрузка аппарата:

$$Q = (G_A^{\Gamma} \cdot r_A^* + G_B^{\Gamma} \cdot r_B^*) K_1, \quad (5.6)$$

здесь  $K_1$  – коэффициент, учитывающий потери холода;  $r^*$  – удельная теплота парообразования, Дж/кг.

Расход хладагента:

$$G_X = \frac{Q}{c_X (t_{XK} - t_{XH})}, \quad (5.7)$$

$t_{XH}$ ,  $t_{XK}$  – температура хладагента на входе и на выходе конденсатора, °C;  $c_X$  – удельная теплоемкость хладагента, Дж/кг·K.

Температура конденсации  $t_K$  определяется из решения уравнения:

$$P_K = P_A(t_K) + P_B(t_K), \quad (5.8)$$

где  $P(t)$  – парциальные давления паров компонентов.

Решение осуществляется численным методом.

Средняя разность температур:

$$\Delta t_{\text{CP}} = \frac{(t_K - t_{\text{XH}}) - (t_K - t_{\text{XK}})}{\ln[(t_K - t_{\text{XH}})/(t_K - t_{\text{XK}})]}. \quad (5.9)$$

Расчет коэффициента теплоотдачи  $\alpha_1$  к охлаждающей воде осуществляется по формулам, традиционно применяемым для теплоотдачи без изменения агрегатного состояния теплоносителя [83].

Расчет коэффициента теплоотдачи при конденсации смесей паров  $\alpha_2$ , образующих несмешивающиеся жидкости, имеет свою особенность:

$$\alpha_2 = V_A \alpha_A + (1 - V_A) \alpha_B, \quad (5.10)$$

где  $V_A$  – объемная доля растворителя в конденсате;  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  – средние по пленке коэффициенты теплоотдачи для растворителя и воды соответственно, которые рассчитываются на основе теории Нуссельта [84].

Коэффициент теплопередачи:

$$K = \left( \frac{1}{\alpha_1} + \sum r_{\text{ст}} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1}, \quad (5.11)$$

$\sum r_{\text{ст}}$  – сумма термических сопротивлений всех слоев, из которых состоит стенка, включая слои загрязнений.

Требуемая поверхность теплообмена:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{CP}}}. \quad (5.12)$$

В качестве примера приведем результаты расчета роторного диспергатора для аппарата со следующими конструкционными параметрами:  $L_{\text{ч(А)}}=1,0$  м;  $L_P=0,25$  м;  $D_{\text{ч(А)}}=0,09$  м;  $D_P=0,18$  м;  $w_a=0,09$  м;  $e_a=0,009$  м;  $H_a=0,009$  м;  $h=0,0018$  м. Концентрация геля полимера составляет 50%.

Результаты расчета в графическом виде представлены на рис. 5.3 – 5.5.

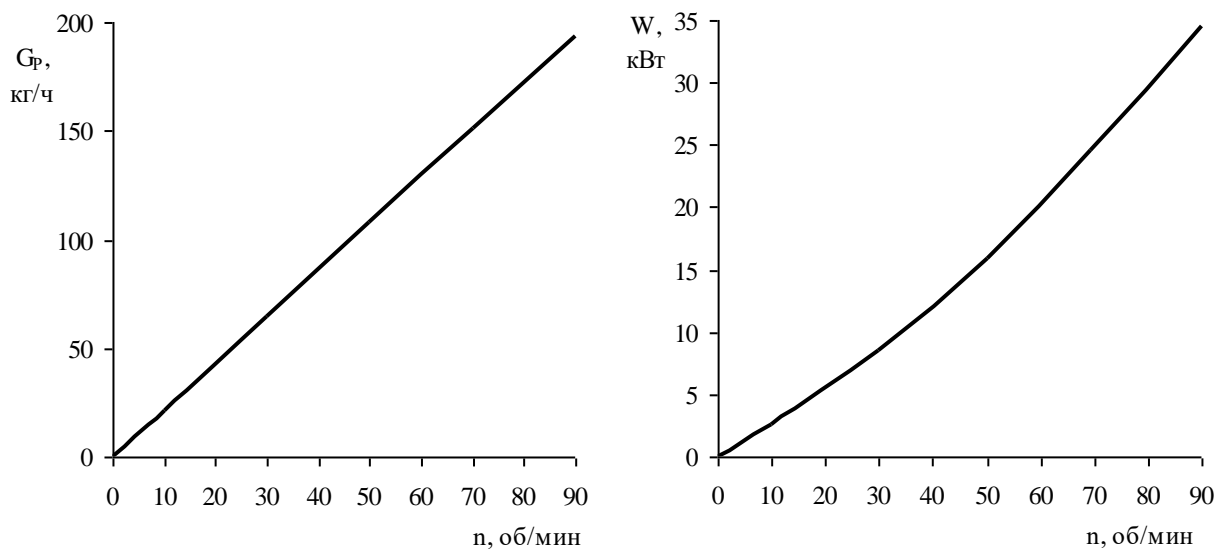


Рис. 5.3. Зависимость изменения производительности роторного диспергатора от числа оборотов рабочего органа

Рис. 5.4 Зависимость изменения потребляемой мощности роторным диспергатором от различного числа оборотов рабочего органа

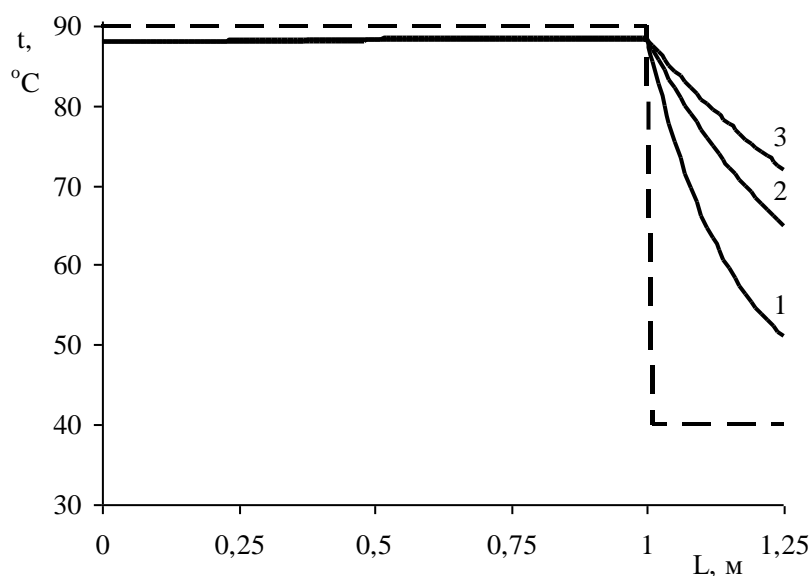


Рис. 5.5. Распределение температуры раствора полимера по длине аппарата при различных оборотах рабочего органа:  
1 –  $n=20 \text{ мин}^{-1}$ ; 2 –  $n=45 \text{ мин}^{-1}$ ; 3 –  $n=70 \text{ мин}^{-1}$

Из полученных расчетных данных, представленных на рис. 5.3 – 5.5, видно, что данный диспергатор имеет производительность по гелю полимера 100 кг/ч

при числе оборотов рабочего органа 45 об/мин. Температура стенки аппарата в зоне (Б) должна составлять 40°C, для охлаждения раствора полимера ниже температуры аморфизации (для системы ПЭНП – толуол составляет 63°C). Потребляемая мощность при данном числе оборотов рабочего органа равна 14 кВт, что составляет 280 Вт на 1 кг полученного полимерного порошка (при механическом измельчении расход электроэнергии составляет 1000 – 5000 Вт на 1 кг получаемого продукта [22]).

### 5.3. Методика расчета процесса сушки порошка в режиме фильтрующего слоя

Результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса сушки порошка в режиме фильтрующего слоя, изложенные в предыдущих разделах, использованы при расчете промышленной установки. Технологическая схема для сушки порошка полиэтилена от органического растворителя представлена на рис. 5.6.

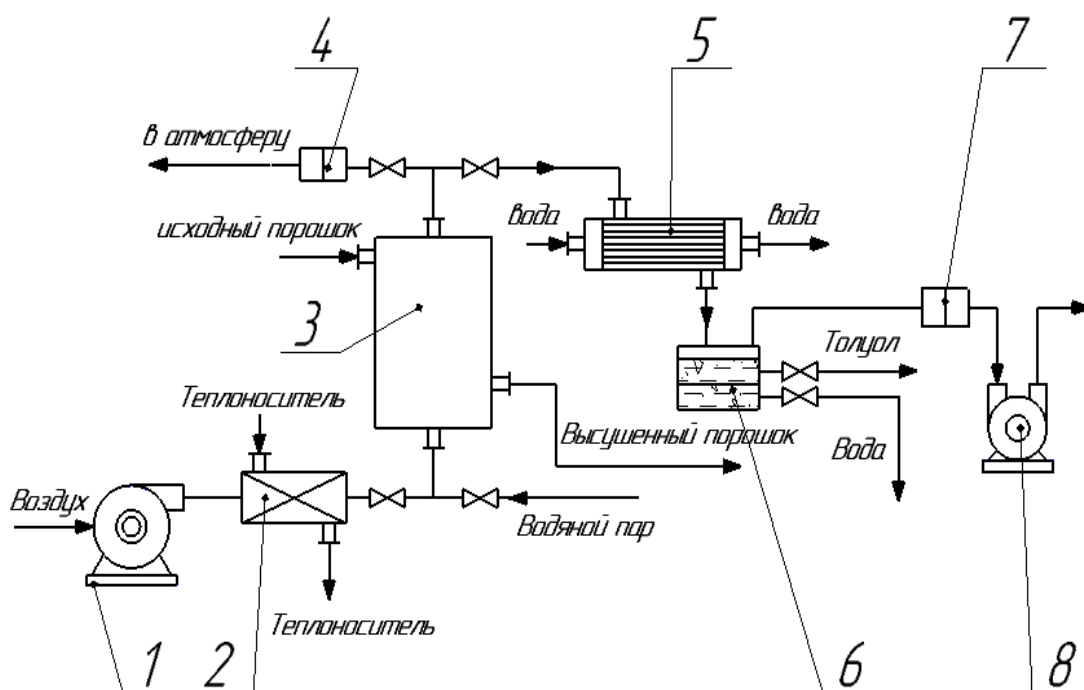


Рис. 5.6. Технологическая схема сушки полимерного порошка:  
1 - газодувка; 2 - калорифер; 3 - аппарат фильтрующего слоя; 4 - воздушный  
фильтр; 5 - теплообменник-конденсатор; 6 - декантатор; 7 - ловушка капель;  
8 - вакуум-насос

Исходный порошок загружается в аппарат 3. Первой стадией является отгонка органического растворителя в токе водяного пара. Для сушки порошка полиэтилена от органического растворителя открываются вентили подачи водяного пара и отвода паров в теплообменник-конденсатор 5. После теплообменника-конденсатора полученная эмульсия толуола и воды направляется в декантатор 6 для разделения. После окончания первой стадии вентили подачи водяного пара и отвода паров закрываются, и происходит вторая стадия - сушка порошка полиэтилена от сконденсировавшихся водяных паров. Для этого необходимо открыть вентили для подачи горячего воздуха и отвода отработанного воздуха в атмосферу. После завершения второй стадии вентили закрываются, а высушенный порошок выгружается.

Целью расчета сушилки является определение расхода воздуха и времени обработки.

При расчете сушилки в качестве исходных данных задаются следующие параметры:

- 1) начальная и конечная влажность материала  $U_n$  и  $U_{кон}$ , кг вл/кг а.с.м.;
- 2) масса порошка полимера в слое  $m_p$ , кг;
- 3) средний диаметр частиц  $d_{ч}$ , м;
- 4) давление в аппарате  $P_{ап}$ , Па;
- 5) температура сушильного агента  $t_r$ , °C;
- 6) насыпная плотность порошка  $\rho_{насып}$ , кг/м<sup>3</sup>;
- 7) плотность частиц порошка  $\rho_{ч}$ , кг/м<sup>3</sup>.

1. В начале расчёта задаемся высотой слоя  $H_{сл}$  и начальной температурой газа  $t_{н.г.}$ .

2. Затем находим объем слоя порошка:

$$V_{сл} = \frac{m_p}{\rho_{насып}}, \quad (5.13)$$

где  $m_p$  — масса порошка в слое;  $\rho_{насып}$  — насыпная плотность порошка.

3. Определяем диаметр аппарата:

$$d_{\text{ап}} = \sqrt{\frac{4V_{\text{сл}}}{\pi \cdot H_{\text{сл}}}}, \quad (5.14)$$

где  $V_{\text{сл}}$  – объем слоя;  $H_{\text{сл}}$  – высота слоя порошка.

4. Далее округляем найденный диаметр  $d_{\text{ап}}$  до значения ряда стандартных размеров  $d_{\text{стан}}$ .

5. Уточняем высоту слоя порошка:

$$H_{\text{сл}} = \frac{4V_{\text{сл}}}{\pi \cdot d_{\text{стан}}^2}. \quad (5.15)$$

6. Рассчитываем критерий Архимеда:

$$Ar = \frac{g \cdot d_{\text{ч}}^3}{\nu_{\Gamma}^2} \cdot \frac{\rho_{\text{п}} - \rho_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma}}, \quad (5.16)$$

где  $d_{\text{ч}}$  – средний диаметр частиц порошка;  $\rho_{\text{п}}$  – плотность порошка;  $\rho_o$  – плотность газа при нормальных физических условиях ( $T_o = 273,15$  К;  $P_o = 1,01 \cdot 10^5$  Па);  $T, P$  – температура и давление пара в рассматриваемой системе;  $\rho_{\Gamma}$  – плотность газа;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\nu_{\Gamma}$  – кинематический коэффициент вязкости газа.

Плотность газа рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\Gamma} = \frac{\rho_o \cdot T_o \cdot P}{T \cdot P_o}. \quad (5.17)$$

7. Находим  $Re_{\text{п.с.}}$ , соответствующий первой критической скорости (начало псевдооживления):

$$Re_{\text{п.с.}} = \frac{Ar}{150 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} + \sqrt{\frac{1.75}{\varepsilon^3} \cdot Ar}}, \quad (5.18)$$

где  $\varepsilon$  – порозность слоя порошка.

Порозность слоя порошка находим по формуле:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{насып}}}{\rho_{\text{п}}}, \quad (5.19)$$

где  $\rho_{\text{насып}}$  – насыпная плотность порошка;  $\rho_{\text{п}}$  – плотность порошка.

8. Определяем скорость газа, м/с, соответствующую началу псевдооживления:

$$W_{\text{п.с.}} = \frac{\text{Re}_{\text{п.с.}} \cdot \mu_{\Gamma}}{d_{\text{ч}} \cdot \rho_{\Gamma}}, \quad (5.20)$$

где  $\mu_{\Gamma}$  – динамический коэффициент вязкости газа;  $d_{\text{ч}}$  – средний диаметр частиц.

Рабочую скорость газа определяем из формулы ( $K_w < 1$ ):

$$W_{\Gamma} = K_w \cdot W_{\text{п.с.}}, \quad (5.21)$$

где  $K_w$  – относительная скорость газа.

9. Определяем расход газа:

$$G_{\Gamma} = S_{\text{ап}} \cdot W_{\Gamma} \cdot \rho_{\Gamma}, \quad (5.22)$$

где  $S_{\text{ап}}$  – площадь сечения аппарата.

10. Определяем время процесса сушки путем решения системы уравнений математического описания процесса удаления влаги (4.80, 4.91 - 4.92).

11. Находим время охлаждения материала из реализации математической модели.

12. Рассчитываем гидравлическое сопротивление слоя:

$$\Delta P_{\text{сл}} = \frac{\zeta \cdot H_{\text{сл}} \cdot W_{\Gamma}^2 \cdot \rho_{\Gamma}}{d_{\text{э}} \cdot 2}, \quad (5.23)$$

где  $\zeta = \frac{133}{\text{Re}} + 2.34$  – коэффициент гидравлического сопротивления.

Критерий Рейнольдса находим из формулы:

$$\text{Re} = \frac{W_{\Gamma} \cdot d_{\text{э}} \cdot \rho_{\Gamma}}{\mu_{\Gamma} \cdot \varepsilon}, \quad (5.24)$$

где  $W_{\Gamma}$  – рабочая скорость газа;  $\varepsilon$  – порозность слоя материала;  $d_{\text{э}}$  – эквивалентный диаметр частиц порошка;  $\mu_{\Gamma}$  и  $\rho_{\Gamma}$  – динамический коэффициент вязкости и плотность газа, соответственно.

13. Проводится анализ полученных результатов. При увеличении температуры сушильного агента уменьшается время сушки. Повышение

температуры воздуха свыше 90 °С нецелесообразно, так как наблюдается размягчение и слипание полимерных частиц. Если полученные результаты не удовлетворяют проектировщика, то проводится корректировка проектных параметров и расчет повторяется с пункта 1.

14. Рассчитываем затраты теплоты в калорифере:

$$Q = G_{\Gamma} \cdot c_{\Gamma} (t_{\text{кон.г.}} - t_{\text{н.г.}}), \quad (5.25)$$

где  $G_{\Gamma}$  – расход газа;  $c_{\Gamma}$  – средняя теплоемкость газа в сушилке;  $t_{\text{кон.г.}}$  и  $t_{\text{н.г.}}$  – конечная и начальная температуры газа соответственно.

Блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 5.7.

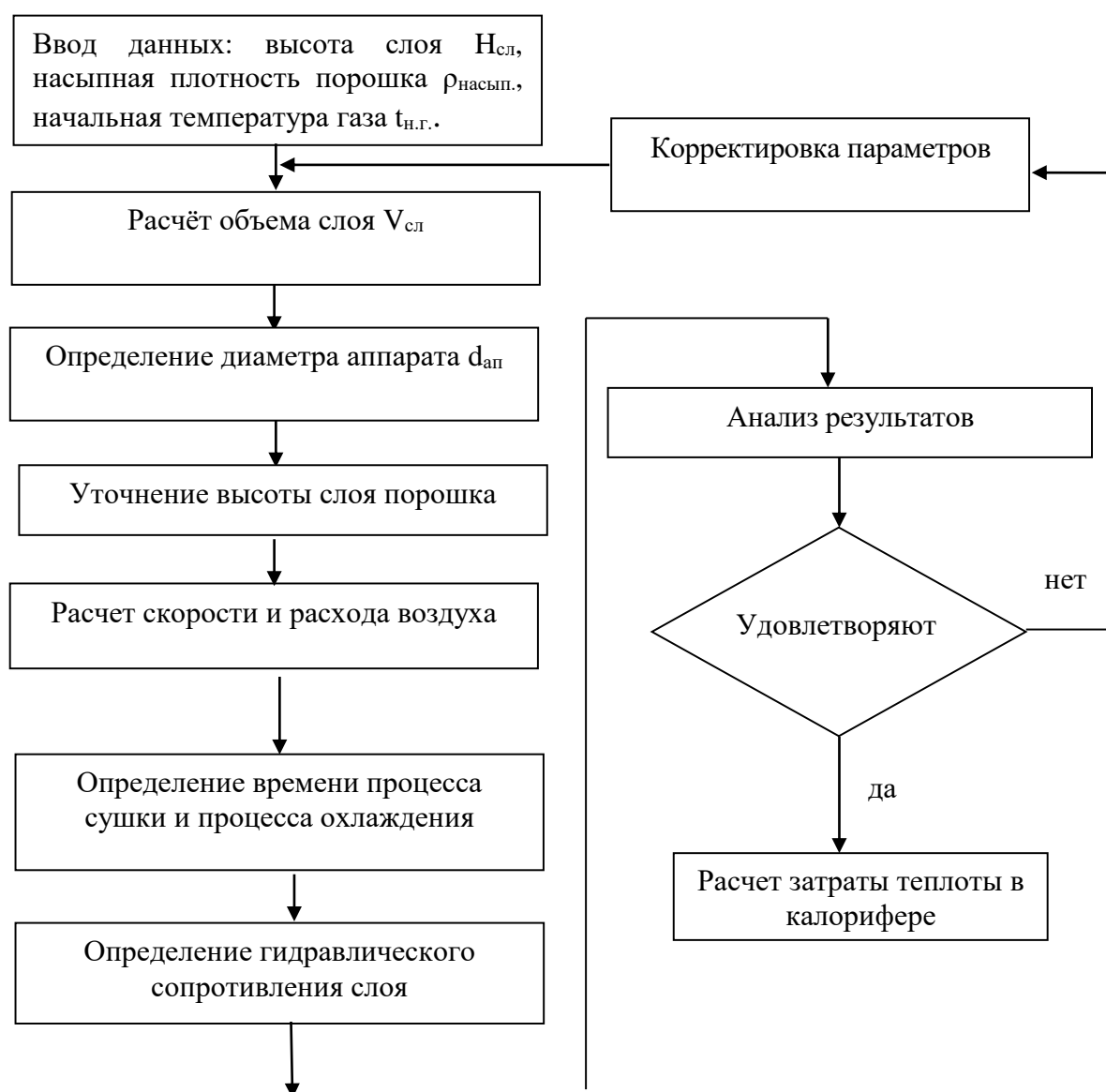


Рис. 5.7. Блок-схема алгоритма расчета сушилки в режиме фильтрующего слоя



Алгоритм расчета реализован средствами пакета Mathcad. Влияние параметров процесса: диаметра аппарата, размера частиц порошка, относительной скорости воздуха на расход воздуха и время процесса сушки приведены на рис. 5.8 - 5.10. На основании методики, предложенной выше, выполнен численный эксперимент для производительности 50 кг по сухому материалу с 20% содержанием влаги.

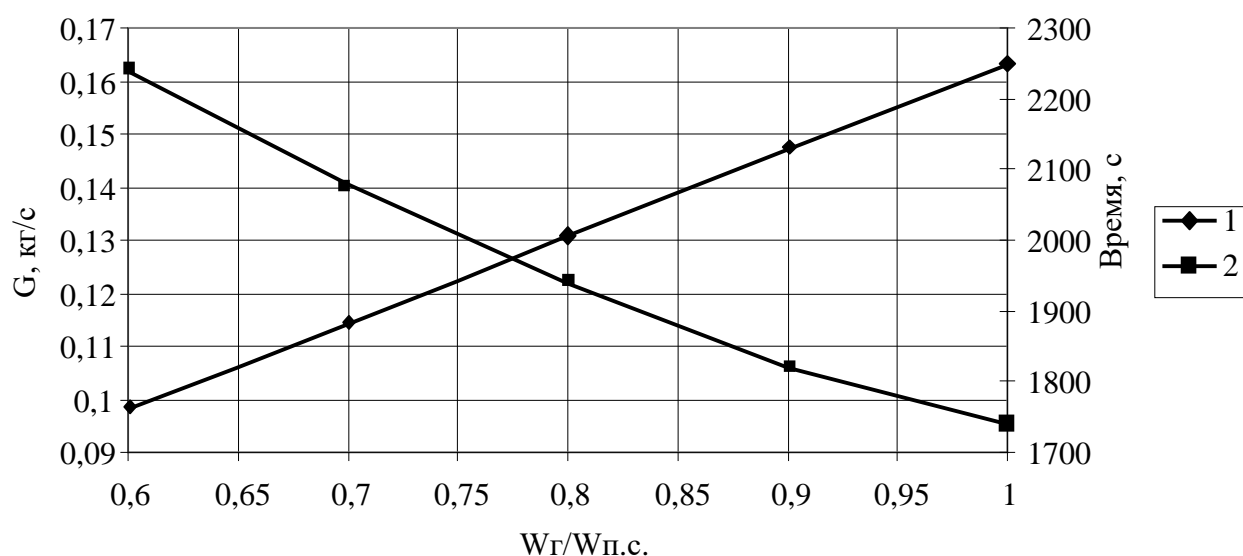


Рис. 5.8. Зависимости расхода воздуха (1) и времени процесса сушки (2) от относительной скорости воздуха:  $W_{\Gamma}$  - скорость газа;  $W_{п.с.}$  - скорость начала псевдоожижения;  $d_{ап} = 0,8$  м;  $d_{ч} = 0,00003$  м

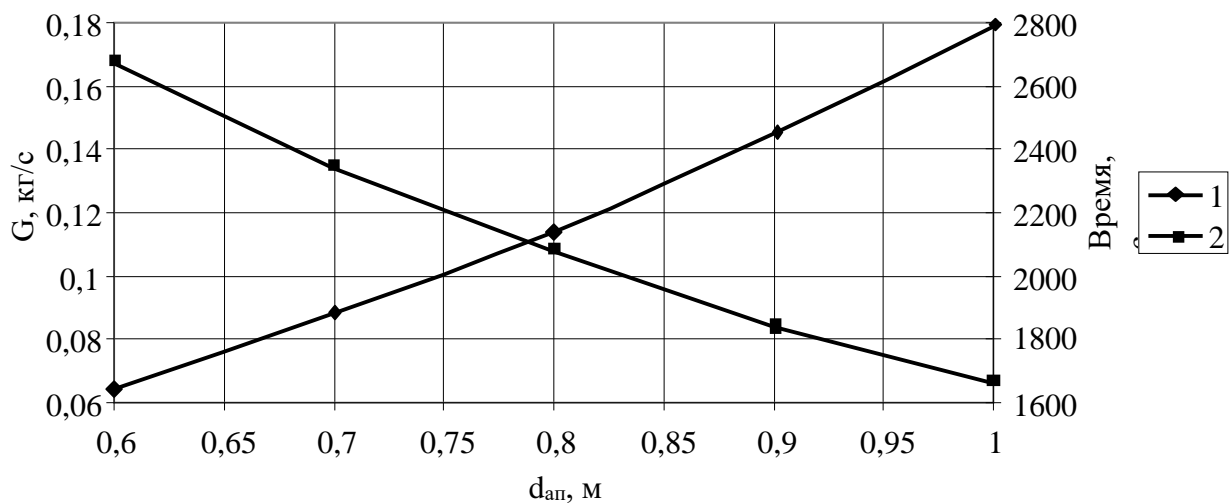


Рис. 5.9. Зависимости расхода воздуха (1) и времени процесса сушки (2) от диаметра аппарата:  $K_w = 0,7$ ;  $d_{\text{ч}} = 0,00003$  м

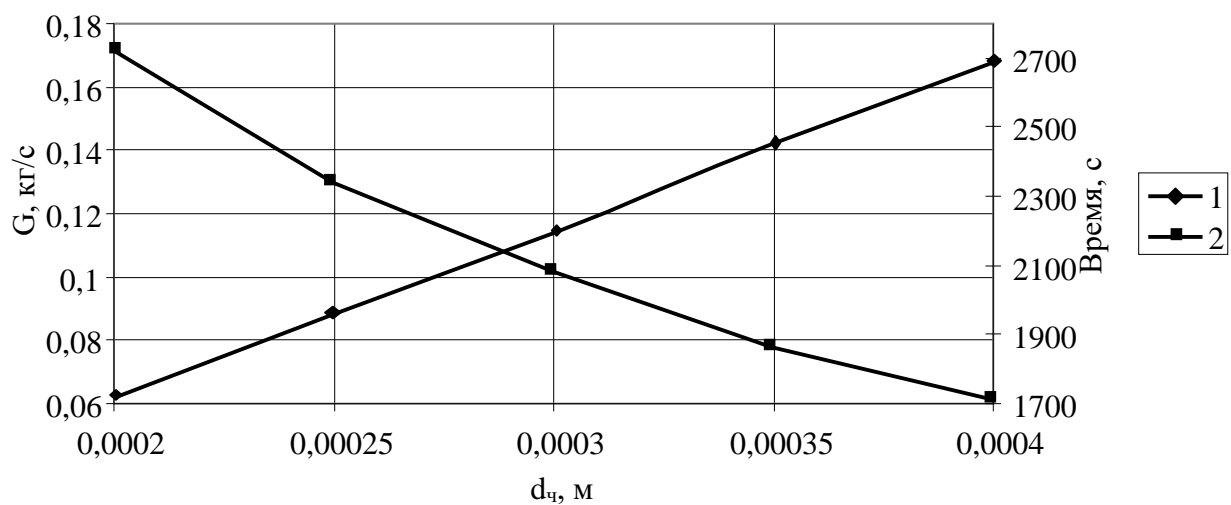


Рис. 5.10. Зависимости расхода воздуха (1) и времени процесса сушки (2) от размера частиц порошка:  $d_{\text{апп}} = 0,8$  м;  $K_w = 0,7$

Анализ графиков показывает, что с увеличением рабочей скорости воздуха, диаметра аппарата и размера частиц порошка продолжительность процесса уменьшается, массовый расход воздуха возрастает.

## 5.4. Исследование сорбционно-структурных характеристик порошка полиэтилена

Под сорбционно-структурными характеристиками материала понимают суммарный объем его пор и кривые распределения объема пор по радиусам. Данные характеристики входят в выражения для коэффициентов внутреннего массопереноса и определяют диффузионное сопротивление, оказываемое пористой структурой материала в процессе сушки [85].

В структуре материала встречаются следующие виды пор: микропоры, переходные поры и макропоры [56]. Данная классификация основывается на различных видах диффузии воздуха в капиллярах разного размера, а также на разных способах заполнения их влагой.

Зависимость радиуса пор, заполненных по механизму капиллярной конденсации, от  $\phi$  выражается формулой Томсона - Кельвина [85].

$$r_{\text{пор}} = \frac{2\sigma \cdot m_{\text{ж}} \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{1}{\phi} \right) \cdot \rho_{\text{ж}}}, \quad (5.26)$$

где  $r_{\text{пор}}$  - радиус мениска жидкости в капиллярах (принимается равным эффективному радиусу переходных пор);  $\theta$  - угол смачивания.

В настоящее время известен ряд методов определения пористой структуры материалов: пикнометрический, адсорбционный, метод статистической обработки микрофотографий, метод ртутной порометрии, фильтрационный метод Б.В. Дерягина, метод электронной микроскопии, рентгеновский метод, метод капиллярной пропитки, метод радиоактивных индикаторов [85]. Наиболее рациональным для исследования внутрипористой структуры материалов как объектов сушки следует считать адсорбционный метод, основанный на обработке экспериментально полученных изотерм сорбции - десорбции. Этот метод даёт возможность оценить не геометрические размеры реальных пор в материале, а особенности строения материала как

объекта сушки с учётом видов связи влаги с материалом, влияние изменения пористой структуры материала на механизм массопереноса.

По изотермам сорбции и десорбции можно рассчитать эффективный радиус пор и общий объем пор в материале, получить кривую распределения объема пор по радиусу, а по изотермам, представленным в координатах уравнения М.М. Дубинина - объем микропор. Изотермы сорбции и десорбции позволяют определить формы связи влаги с материалом.

Изотермы сорбции - десорбции водяного пара представляют собой зависимости равновесного влагосодержания материала  $U_p$  от равновесной относительной влажности воздуха  $\phi$  в процессе сорбции (или десорбции) при постоянной равновесной температуре [85].

Исследования по определению равновесной влажности были проведены тензиметрическим (статическим) методом для фракции порошка полиэтилена низкой плотности с размером частиц 40 - 100 мкм. Навеска материала помещалась в эксикатор, где создавалась среда с различной относительной влажностью воздуха. Для создания заданного парциального давления водяных паров использовались растворы серной кислоты различной концентрации. Материал выдерживался в эксикаторе до установления равновесия, которое контролировалось периодическим взвешиванием исследуемых навесок. Влагосодержание материала определяется по разности его масс до и после выдерживания в эксикаторе.

Суммарный удельный объем микропор найден с помощью преобразованного уравнения Дубинина [85]:

$$U_p = V_{\text{микро}} \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot \exp \left[ -B \frac{T^2}{\beta^{*2}} \left( \lg \frac{1}{\phi} \right)^n \right], \quad (5.27)$$

где  $U_p$  - равновесное влагосодержание материала;  $V_{\text{микро}}$  - объем микропор;  $\rho_{\text{ж}}$  - плотность жидкости;  $B$  - константа, характеризующая абсорбент;  $\beta^*$  - коэффициент аффинности;  $T$  - температура;  $\phi$  - относительная влажность воздуха.

Полученные в опытах данные [92] представлены на рис. 5.11. В области малых значений  $\phi$  изотермы выпуклостью обращены к оси равновесного влагосодержания материала, что характерно для мономолекулярной адсорбции. При значениях  $\phi > 0,9$  имеет место крутой подъём вверх участка изотерм, обращенного выпуклостью к оси относительной влажности воздуха, что характерно для области капиллярной конденсации в переходных порах.

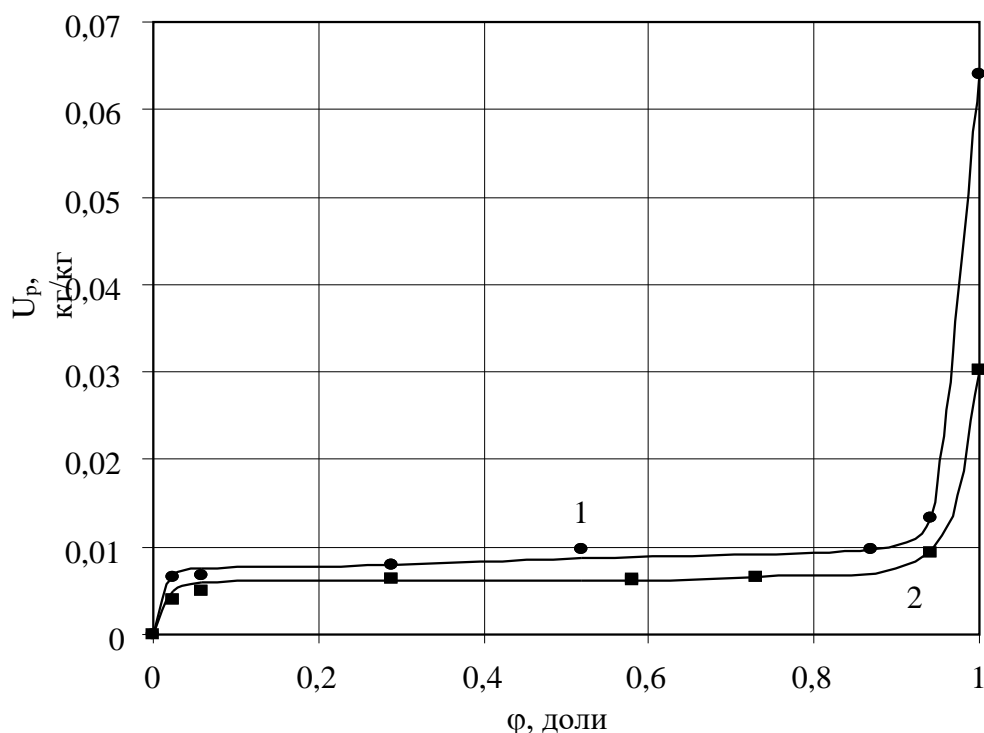


Рис. 5.11. Изотермы сорбции и десорбции для порошка полиэтилена  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

1 - кривая десорбции; 2 - кривая сорбции

Изотерма, построенная в координатах  $\ln U_p$  и  $\lg(1/\phi)$ , имеет вид прямой линии (рис. 5.12), отсекающей на оси отрезок, по которому можно определить влагосодержание материала, соответствующее заполнению микропор.

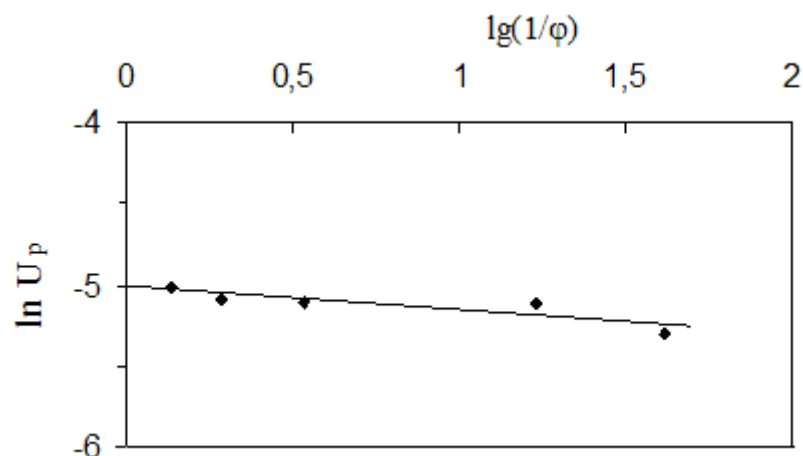


Рис. 5.12. Начальный участок изотермы сорбции порошка полиэтилена в логарифмических координатах уравнения Дубинина при  $n = 1$

Суммарный удельный объем микропор рассчитан по формуле:

$$V_{\text{микро}} = U_{\text{микро}} / \rho_{\text{ж}}. \quad (5.28)$$

Значение  $U_{\text{микро}}$  определено по графику:  $\ln U_{\text{микро}} = -5$ . Суммарный удельный объем микропор для исследованного образца порошка полиэтилена, полученного методом упруго-деформационного измельчения полимерного геля, составил:  $V_{\text{микро}} = e^{-5}/1000 = 6,74 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

По экспериментальной изотерме десорбции получены интегральная и дифференциальная кривые распределения объема переходных пор по радиусам (рис. 2.15 и 2.16). Максимальный радиус капилляров, содержащих при данной относительной влажности воздуха  $\phi$  конденсированную влагу, рассчитан по формуле Томсона - Кельвина [85]. Суммарный удельный объем пор, заполненных жидкостью при соответствующем равновесном влагосодержании  $U_p$ , определен по выражению:

$$V_{\text{пор}} = U_p / \rho_{\text{ж}}. \quad (5.29)$$

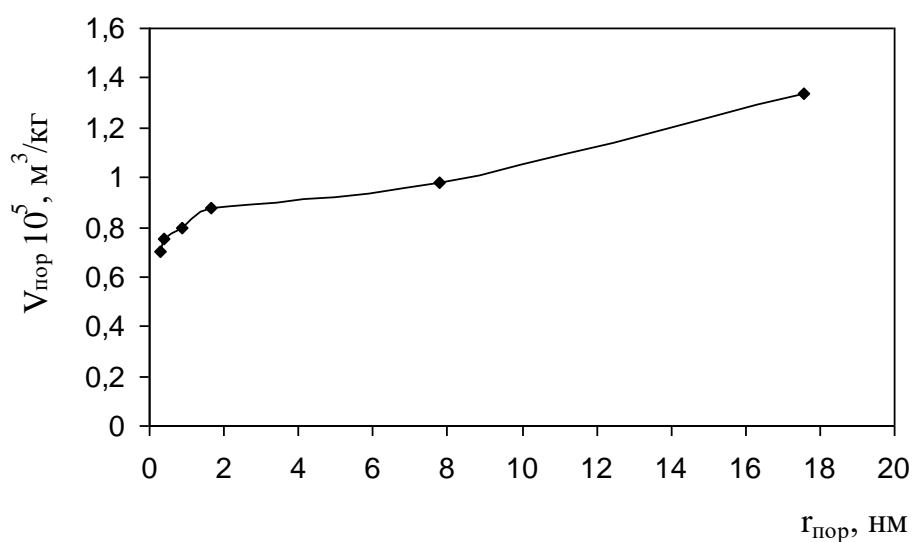


Рис. 5.13. Интегральная десорбционно-структурная характеристика порошка полиэтилена

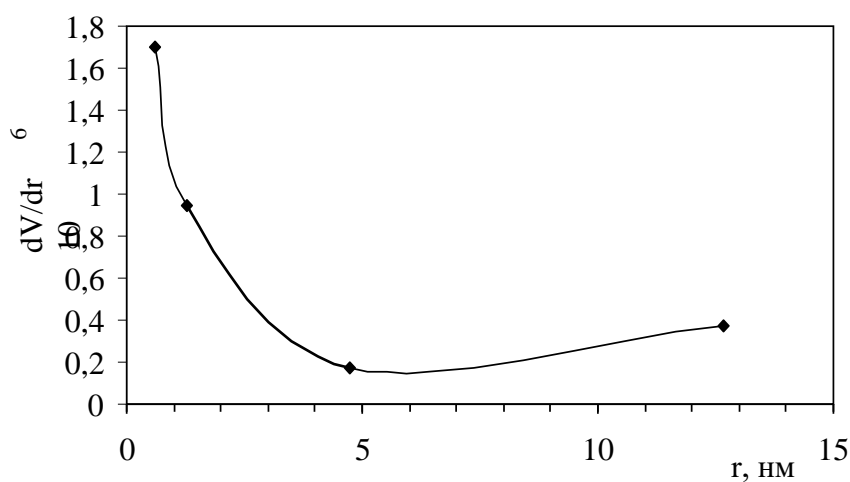


Рис. 5.14. Дифференциальная десорбционно-структурная характеристика порошка полиэтилена

По влагосодержанию материала  $U_p$  при относительной влажности  $\varphi = 1$  при десорбции (рис. 5.11) определен суммарный удельный объем микропор и переходных пор:  $V_{\text{сум}} = 0,064/1000 = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ , удельный объем переходных пор:  $V_{\text{пер}} = 6,4 \cdot 10^{-5} - 6,74 \cdot 10^{-6} = 5,726 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Объемная доля микропор составляет 10,5 % и переходных пор 89,5 %.

Анализ полученных результатов позволяет охарактеризовать порошок полиэтилена как переходнопористый материал с присутствием существенного количества микропор.

Определение равновесных влагосодержаний образцов полимерных материалов при повышенных температурах связано со значительными трудностями. Для расчетного определения этих зависимостей использован метод Пасса [86], который заключается в следующем.

На экспериментальной изотерме десорбции отмечают ряд точек и соответствующие им равновесные влагосодержания  $U_{p1}, U_{p2}, U_{p3}, \dots, U_{pn}$  и  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$ . По температуре, при которой построена опытная изотерма, и значениям  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$  находят температуру точки росы для всех значений  $U_p$ , т.е.  $t_{rp1}, t_{rp2}, \dots, t_{rpn}$ . Затем определяют  $\Delta i$  между температурой воздуха и температурой точки росы для всех значений  $U_p$ :

$$\Delta i = t_o - t_{rpi}, \quad (5.30)$$

где  $t_o$  – температура построения изотермы;  $t_{rpi}$  – температура точки росы при  $i$ -м значении  $U_p$ .

Каждому значению  $U_p$  соответствует значение  $\Delta i$ , не зависящее от температуры. Для построения изотермы при новой температуре воздуха  $t$  находят температуру точки росы:

$$t_{rp} = t_o - \Delta i. \quad (5.31)$$

По температуре  $t_o$  и  $t_{rp}$  находим относительную влажность воздуха:

$$\varphi = \frac{P_{rp}}{P_{\text{нас. в. п.}}} \quad (5.32)$$

Для построения изотермы, например, при новой температуре  $t = 60^\circ\text{C}$ , при расчете по методу Пасса сначала определяем температуру точки росы для всех значений  $U_p$  по  $i$ -d диаграмме, затем по формуле (2.8) находим  $\Delta i$ , температуру точки росы по формуле (2.9) и относительную влажность воздуха  $\varphi$  по формуле (2.10). При опытном построении изотермы десорбции порошка полиэтилена при  $t_o = 20^\circ\text{C}$  и  $\varphi = 0,024$  равновесное влагосодержание  $U_p = 0,0066$  кг вл/кг а.с.м., а  $t_{rp} = -25^\circ\text{C}$ . При  $t = 60^\circ\text{C}$  и  $U_p = 0,0066$  кг вл/кг а.с.м.



уже будет соответствовать другая относительная влажность воздуха, которая определяется из  $\Delta i$ :  $\Delta i = t_o - t_{тр} = 45 \text{ }^{\circ}\text{C} = 60 - t_{тр}$ , откуда  $t_{тр} = 60 - 45 = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

По температуре  $t = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t_{тр} = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  находим относительную влажность воздуха, соответствующую  $U_p = 0,0066 \text{ кг вл/кг а.с.м.}$ : при  $t_{тр} = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  соответствует  $P_{т.р.} = 12,79 \text{ мм рт.ст.}$ ; при  $t = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  соответствует  $P_{нас.в.п} = 149,4 \text{ мм рт.ст.}$ , откуда:

$$\varphi = 12,79 / 149,4 = 0,085.$$

Таблица 5.1

Таблица расчетных данных изотермы десорбции по методу Пасса

$\varphi$	$U_p$ , кг вл/ кг а.с.м.	$t_{тр}$ , $^{\circ}\text{C}$	$\Delta i = t_o - t_{тр}$	$t = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$t = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$t = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$	
				$t_{тр}$ , $^{\circ}\text{C}$	$\varphi$	$t_{тр}$ , $^{\circ}\text{C}$	$\varphi$	$t_{тр}$ , $^{\circ}\text{C}$	$\varphi$
0,024	0,0066	-25	45	15	0,085	25	0,1	35	0,119
0,059	0,007	-20	40	20	0,117	30	0,136	40	0,156
0,29	0,0079	2	18	42	0,41	52	0,437	62	0,46
0,52	0,0087	10	10	50	0,62	60	0,639	70	0,658

Методом Пасса можно пользоваться при относительно невысоких  $\varphi$ . При  $\varphi > 0,7$  этот метод не применим, так как даёт большие расхождения с экспериментальными данными. Результаты расчётов по изложенной методике сведены в таблицу 2.2. На рис. 5.15 приведены изотермы десорбции при различных температурах воздуха: кривая при  $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  построена по экспериментальным данным; изотермы десорбции при  $t = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  рассчитаны по методу Пасса.

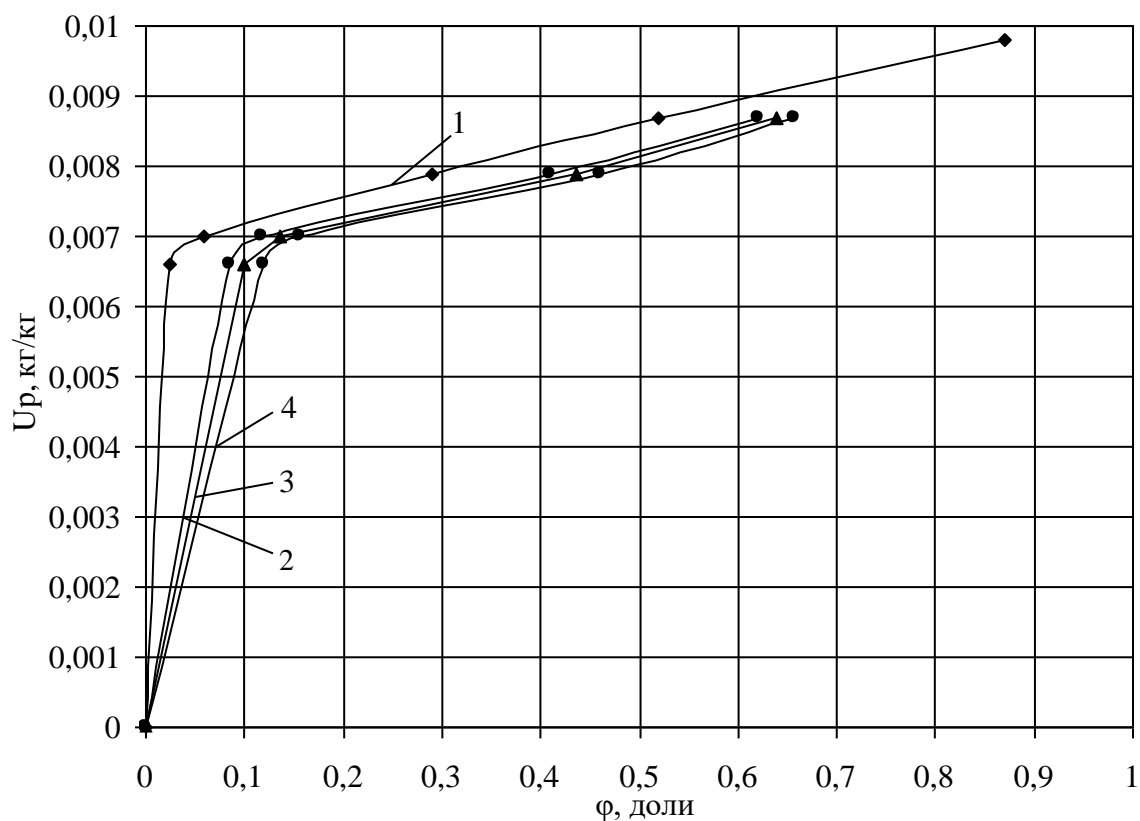


Рис. 5.15. Изотермы десорбции для порошка полиэтилена:

1 -  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 -  $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 3 -  $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 4 -  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Наиболее важным свойством порошков ПЭНП с точки зрения использования их в качестве сорбентов нефти и нефтепродуктов является сорбционная емкость.

Под максимальной сорбционной емкостью понимают количество жидкости,  $\text{см}^3$ , связываемой и удерживаемой в течение длительного времени 1 г полимерного порошка.

Оценку максимальной сорбционной емкости порошков по отношению к различным жидкостям проводили следующим образом.

К  $2\text{ см}^3$  жидкости (нефти или любому нефтепродукту), налитой в круглодонную керамическую чашечку последовательно добавляли навески по  $0,05\text{ г}$  порошка ПЭНП и фиксировали путем визуального наблюдения переход жидкость (суспензия порошка в нефтепродукте) – твердая система (рассыпчатая масса, пропитанная нефтепродуктом). При этом во всех случаях

исходная жидкость, увеличивая свою вязкость с увеличением содержания порошка, претерпевала следующие изменения: жидкость; жидкость с вязкостью киселя; сметанообразная система; система с консистенцией жидкого меда; система в виде засахаренного меда; масляный рассыпчатый порошок; «сухой» рассыпчатый порошок, окрашенный в цвет используемой в эксперименте жидкости.

Максимальную сорбционную емкость рассчитывали, используя отношение смешиваемых компонентов в момент перехода жидкость - твердая система, по формуле:

$$\beta_{\max} = \frac{V_{\text{ж}}}{m_{\text{п}}}, \quad (5.33)$$

где  $V_{\text{ж}}$  – объем сорбируемой жидкости,  $\text{см}^3$ ,  $m_{\text{п}}$  – масса порошка, г.

Результаты экспериментов с порошками полиэтилена и различными жидкостями иллюстрирует табл. 5.2.

Таблица 5.2

Сорбционная емкость порошков ПЭНП по отношению к различным жидкостям на твердой поверхности

Сорбируемая жидкость	Дизельное топливо	Керосин	Машинное масло	Толуол	Бензин Аи-92	Нефть
$\beta_{\max}, \text{см}^3/\text{г}$	3,08	3,33	3,64	3,64	4,00	4,00

Видно, что значения  $\beta_{\max}$  в зависимости от природы используемой жидкости находятся в интервале  $3,08 \div 4,0 \text{ см}^3/\text{г}$ . Причем, именно при этих соотношениях компонентов образующиеся твердые системы, как было установлено специальными опытами, прочно удерживаются на металлической сетке с размером ячейки  $1,5 \times 1,5 \text{ мм}$ , тогда как при меньшем количестве порошка в системе под сеткой образуется капля сорбируемой жидкости, которая впоследствии отрывается от нее под действием собственного веса.

Также была выполнена серия экспериментов, включающая исследование сорбционной емкости порошков при их рассыпании по пятну нефти, находящемуся на поверхности воды (табл. 5.3).

Во всех случаях нефтепродукт разливали по поверхности воды, находящейся в плоской чаше, имеющей диаметр 10 см, и по образующемуся пятну равномерно рассыпали порошок (порциями по 0,1 г) до полного «связывания» им собираемой жидкости (фиксировали визуально). Наблюдалось образование на поверхности воды агломератов (насыщенный нефтепродуктом сорбент), занимающих меньшую площадь по сравнению с начальным пятном нефтепродукта, которые не тонут в течение сколь угодно длительного времени и легко собираются сетками с указанными выше размерами ячейки.

Таблица 5.3

Сорбционная емкость порошков ПЭНП по отношению к различным жидкостям  
на водной поверхности

Сорбируемая жидкость	Дизельное топливо	Керосин	Машинное масло	Толуол	Бензин Аи-92	Нефть
$\beta_{\max}$ см <sup>3</sup> /г	4,17	3,33	3,92	5,00	5,40	6,67

## Список литературы

1. Власов, С. О саморазлагающейся полимерной упаковке / С. Власов, А. Ольхов, А. Иорданский // Тара и упаковка. – 2008. – №2. – С. 42-47.
2. Лукашевич, А.С. Вторичные полимерные ресурсы и эффективность их использования / А.С. Лукашевич // Пласт. массы. – 1991. – №2. – с. 15-16.
3. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учеб. пособие. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
4. Гоготов, И.Н. Биоразлагаемые полимеры: свойства, практическое использование, утилизация / И.Н. Гоготов // Экология и промышленность России. – 2007. – №10. – С. 16-19.
5. Технологии переработки отходов растительной биомассы, технической резины и пластмассы / [Д.В. Аристархов и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2001. – № 6. – С. 152 – 156.
6. Получение и использование сорбентов нефти и нефтепродуктов из отходов полиолефинов / [К.В. Почивалов и др.] // Экол. и пром. – 2005. – № 10. – С. 10-12.
7. Довгяло, В.А. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров. Технологические процессы / В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич. – Мн.: Навука і тэхніка, 1992. – 256 с.
8. Орлова, О.В. Технология лаков и красок / О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева. – М.: Химия, 1990. – 384 с.
9. Сухие строительные смеси: справочное пособие / [Е.К. Карапузов и др.] – К.: Техніка, 2000. – 226 с.
10. Дворко, И.М. Пенопласты на основе порошковых эпоксидно-новолачных композиций/ И.М. Дворко, И.В. Коцелайнен // Пласт. массы. – 1998. – № 2. – С. 40-42.
11. Анцупов, Ю.А. Изготовление отделочных плиток на основе полимерных отходов / Ю.А. Анцупов, А.В. Ильин, В.А. Лукасик // Строительные материалы. – 2004. – №1. – С. 44-45.

12. Антикоррозийные покрытия на основе наполненных порошковых полиолефинов / [А.В. Меркурова и др.] // Пласт. массы. – 2005. – №11. – С. 32-33.
13. Миронов, А.А. Эффективность использования полимерного адсорбента для извлечения различных химических соединений из газовоздушных смесей / А.А. Миронов, С.А. Гуткович // Экол. и пром. – 2007. – № 3. – С. 28-29.
14. Яковлев, А.Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе / А.Д. Яковлев, В.Ф. Здор, В.И. Каплан. – Л.: Химия, 1979. – 256 с.
15. Вольфсон, С.А. Твердофазное деформационное разрушение и измельчение полимерных материалов. Порошковые технологии / С.А. Вольфсон, В.Г. Никольский // Высокомолекулярные соединения. Б. – 1994. – Т.36, №6. – С. 1040.
16. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / [А.Ф. Николаев и др.]; под общ. ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
17. Ениколопян, Н.С. К вопросу о механизме упруго-деформационного измельчения полимерных материалов / Н.С. Ениколопян, М.Л. Фридман // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 290, № 2. – С 379.
18. Установка для получения порошкообразных термопластов / [С.Я. Клейман и др.] // Пласт. массы. – 1985. – №5. – с. 52-53.
19. Пат. 2044126 Великобритания, МПК В02С19/18, В02С13/00, В02С13/282, В02С13/288, В02С19/18. Способ и устройство для криогенного измельчения, GB19790009168; заявл. 15.03.1975; опубл. 15.10.80. № 4783// ВНИИПИ, Изобр. в СССР и за рубежом. 1981. IV.8.
20. Пат. 2463642 Франция, МПК В02С7/17, В29В11/00, В29В17/00, В29В17/04. Дробилка для резины, FR19790021032; заявл. 21.08.1979; опубл. 03.04.81 // ВНИИПИ, Изобр. в СССР и за рубежом. 1981. № 8.
21. Пат. 2474893 Франция. МПК В02С19/16, С19/18; В09В5/00; В29В11/00; В29В13/10; В29В17/02, В17/04; F25D3/11; H01B15/00; Способ и установка для измельчения пластмассы и резины, FR19810002104, заявл. 04.02.1981; опубл. 07.08.81 // ВНИИПИ, Изобр. в СССР и за рубежом. 1981. № 8.

22. Получение высокодисперсных порошковых материалов на основе термопластов и их смесей методом упругодеформационного измельчения / [Н.С. Ениколопян и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – Т.30. – №11. – С.2403.
23. Ениколопян, Н.С. К вопросу о механизме упруго-деформационного измельчения полимерных материалов / Н.С. Ениколопян, М.Л. Фридман // Докл. АН СССР.- 1986. - Т. 290, № 2. - С. 379.
24. Упругодеформационное измельчение термопластов / [Е.Л. Акопян и др.] // Докл. АН СССР. - 1986.- Т. 291, № 1. – С. 133.
25. Прут, Э.В. Неустойчивость пластического течения и множественное разрушение (измельчение) полимерных материалов / Э.В. Прут // Высокомолекулярные соединения. - 1994. - Т. 36, №4. - С.601.
26. Ахметханов, Р.М. Вторичная переработка отходов поливинилхлорида с использованием метода упруго-деформационного диспергирования / Р.М. Ахметханов, Р.Г. Кадыров, К.С. Минскер // Пласт. массы. - 2002. - №4. - С. 45.
27. Вольфсон, С.А. Вторичная переработка полимеров / С.А. Вольфсон // Высокомолек. соед. - 2000. - Т. 42, №11. - С. 2000-2014.
28. Ахметханов, Р.М. О механизме тонкого диспергирования полимерных продуктов при упруго-деформационном воздействии / Р.М. Ахметханов, К.С. Минскер, Г.Е. Заиков // Пласт. массы. - 2006. - №8. - С. 6-9.
29. Криогенная мельница модели CertiPrep 6770. CertiPrep 6770 Freezer/Mill // Int. Labmate: Chemists, Biologists and Biochemists in Universities, Industry, and Hospitals through Europe and Middle East. - 2006. - 31, №6. - С. 54. - Англ.
30. Пат. 2044126 Великобритания. МПК В02С19/18; В02С13/00, 282, 288; В02С19/18. Способ и устройство для криогенного измельчения, GB19790009168; заявл. 15.03.1979; опубл. 15.10.80. № 4783// ВНИИПИ, Изобр. в СССР и за рубежом. 1981. № 8.
31. Вильниц, С.А. Оптимизация процесса низкотемпературного измельчения полимерных материалов / С.А. Вильниц, Ю.М. Вапна // Пласт. массы. - 1974. - № 12. - С. 19-22.

32. Сверхтонкое измельчение термопластов в турбулентной мельнице при нормальной температуре / Gong Jun, Li Chuan-min, Hou Yun-fend // Zhongguo fenti jishu = China Powder Sci. And Technol. - 2004. - 10, №5. - С. 26-28. - Кит.; рез. англ.
33. Пат. 2194719 Российская Федерация, МПК C08F 6/12. Способ выделения компонентов из растворов полиолефинов в органических растворителях / Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н., Афанасьева В.А., Козлов С.Н. - 2001121973/04; заявл. 07.08.2001; опубл. 20.12.02, Бюл. № 35.
34. Способы выделения порошкообразных полимеров из растворов / [Н.Н. Бурмистрова и др.] // Пласт. массы. - 1985. - № 10. - С. 7-9.
35. Голосов, А.П. Технология производства полиэтилена и полипропилена / А.П. Голосов, А.И. Днищес. - М.: Химия, 1978. - 216 с.
36. Яковлев, А.Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе / А.Д. Яковлев, В.Ф. Здор, В.И. Каплан. - Л.: Химия. 1979. - 256 с.
37. Пат. 2173634 Российская Федерация, МПК7 B29B13/00, B29B17/00, B02C18/44, B02C19/22. Способ получения порошка из полимерного материала и устройство для его осуществления (варианты) / Балыбердин В.Н., Никольский В.Г. - 2000122139/12; заявл. 23.08.2000; опубл. 20.09.2001, Бюл. №26.
38. Пат. 2173635 Российская Федерация, МПК7 B29B13/10, B29B17/00, B29B7/42, B02C19/20, B02C19/22. Способ переработки полимерного материала и устройство для его осуществления (варианты) / Балыбердин В.Н., Никольский В.Г. - 2000122140/12; заявл. 23.08.2000; опубл. 20.09.2001, Бюл. №26.
39. Пат. 2198788 Российская Федерация, МПК7 B29B17/00, B29B13/10. Устройство для получения порошка из полимерного материала (варианты) / Балыбердин В.Н., Никольский В.Г. - 2000122141/12; заявл. 23.08.2000; опубл. 20.02.2003, Бюл. №5.
40. Пат. 2254992 Российская Федерация, МПК7 B29B17/00, B29B13/10. Тонкодисперсный измельчитель полимерного материала / Шардин В.П., Штейнберг Ю.М., Смирнов А.Д. - 2004111337/12; заявл. 13.04.2004; опубл. 27.06.2005, Бюл. №18. – 11 с.



41. Пат. 2028820 Российская Федерация, МПК6 B02C19/00, B02C19/12, B02C7/12. Устройство для измельчения материалов / Багаев С. И. - 5047322/33; заявл. 29.04.1992; опубл. 20.02.1995.
42. Пат. 2038979 Российская Федерация, МПК6 B29B17/00. Устройство для получения порошка из полимерного материала / Никольский В.Г., Горьков Д.А., ЗАО "Родан". - 93020814/05; заявл. 21.04.1993; опубл. 09.07.1995.
43. Пат. 2057013 Российская Федерация, МПК 6 B29B17/00. Способ получения порошка из полимерного материала и устройство для его осуществления / Никольский В.Г., Горьков Д.А., Балыбердин В.Н., Рубинштейн М.Р., Халявин И.И., Александрова Л.Б., Машинская Г.П., Рудой В.А. - 94004110/26; заявл. 07.02.1994; опубл. 27.03.1996.
44. Пат. 2329892 Российская Федерация, МПК B29B13/00. Устройство для получения порошка из полимерного материала / Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Дебердеев Р.Я., Кадыров Р.Г., Берлин А.А. - 2006144966/12; заявл. 19.12.2006; опубл. 27.07.2008, Бюл. №21. – 7 с.
45. Пат. 2329893 Российская Федерация, МПК B29B13/10. Устройство для получения порошка из полимерного материала / Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Дебердеев Р.Я., Кадыров Р.Г., Берлин А.А. - 2006144967/12; заявл. 19.12.2006; опубл. 27.07.2008, Бюл. №21. – 7 с.
46. Пат. 2344037 Российская Федерация, МПК B29B 17/00. Способ получения высокодисперсного порошка из полимерного материала и устройство для его осуществления / Никольский В. Г. - 2006144749/12; заявл. 12.09.2006; опубл. 20.01.2009, Бюл. №2. – 22 с.
47. Пат. 2005606 Российская Федерация, МПК 5 B29B17/00. Способ измельчения полимерных материалов и устройство для его осуществления / Павлов С.А. - 5041640/05; заявл. 06.04.1992; опубл. 15.01.1994.
48. Пат. 5415354 США, МПК 6 B02C 23/00 / Illinois Institute of Technology; Shutov F., Ivanov G., Arastoopour H. – N 101468; Заявл. 02.08.1993; опубл. 16.05.1995; НПК 241/16

49. Пат. 6818173 США, МПК 7 В29С 49/04 / Northwestern Univ., Khait Klementina. – N 09/635655; Заявл. 10.08.2000; опубл. 16.11.2004; НПК 264/540
50. Аксельруд, Г.А. Растворение твердых веществ / Г.А. Аксельруд, А.Д. Молчанов. - М.: Химия, 1977. – 272 с.
51. Александровский, А.А. Кинетика растворения полидисперсной системы частиц / А.А. Александровский, Г.В. Мануйко // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1988. - Т. 31. №7. - С. 94.
52. Вигдорчик, Е.М. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / Е.М. Вигдорчик, А.Б. Шейнин. - Л.: Химия, 1971.- 248 с.
53. Мошинский, А.И. О растворении полидисперсной системы кристаллов при учете флуктуации скорости растворения / А.И. Мошинский // Инж.-физ. журн. - 1988. - Т. 55 - С. 980.
54. Растворение твердых частиц при перемешивании в аппаратах без отражательных перегородок / Е.К. Николаишвили [и др.] // Теор. основы хим. технол. - 1980. - Т. 14. № 4. - С. 604.
55. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой) / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов.- Л.: Химия, 1990.
56. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой/ С.П. Рудобашта. - М.: Химия, 1980. – 248 с.
57. Фролов, В.Ф. Растворение дисперсных материалов / В.Ф. Фролов //Теор. основы хим. технол. - 1998. - Т. 32. № 4. - С. 398.
58. Папков, С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С.П. Папков. - М.: Химия, 1971. - 372 с.
59. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебное пособие для студентов вузов / Ю.Д. Семчиков. - М.: Академия, 2003. – 366 с.
60. Воробьев, А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетике: учеб. пособие / А.Х. Воробьев. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 98 с.
61. Папков, С.П. Проблемы транспорта растворителей в полимеры при получении и эксплуатации химических волокон / С.П. Папков // Химические волокна. - 1993. - №6. - С.9-13.

62. Математическая модель диффузии низкомолекулярного вещества в полимерном материале / [Г.А. Аминова и др.] // Высокомолекулярные соединения. А. - 1998. - Т. 40. - №10. - С. 1652-1658.
63. Ueberreiter, K. Velocity of dissolution of polymer. Part I / K. Ueberreiter, F. Asmussen // J. Polymer Sci. - 1962. - V. 57. - P. 187—198.
64. Ueberreiter, K. Velocity of dissolution of polymer. Part II / K. Ueberreiter, F. Asmussen // J. Polymer Sci. - 1962. - V. 57. - P. 199—203.
65. Протодяконов, И.О. Явления переноса в процессах химической технологии / И.О. Протодяконов, Н.А. Марцулевич, А.В. Марков. - Л.: Химия, 1981.- 400 с.
66. Ouano, A.C. Dynamics of polymer dissolution /A.C. Ouano, Y.O. Tu, J.D. Carothers // Academic Press, New York. – 1977. –P.11-20.
67. Tu, Y.O. Model for the kinematics of polymer dissolution / Y.O. Tu, A.C. Ouano // IBM J. Res. Dev. - 1977. - P.131-142.
68. Brochard, F. Kinetics of polymer dissolution / F. Brochard , P.G. de Gennes, // Physicochem. Hydrodynam.-1983. – Vol. 4 – P. 313-322.
69. Herman, M. F. A reptation model for polymer dissolution / M.F. Herman, S.F. Edwards // Macromolecules. – 1990. – Vol.23 – P.3662-3671.
70. Narasimshan, B. On the Importance of Chain Reptation in Models of Dissolution of Glassy Polymers / B. Narasimshan, N. A. Peppas // Macromolecules.-1996. - Vol. 29, No. 9.- P.2383-2391.
71. Narasimshan, B. Disentanglement and Reptation During Dissolution of Rubbery Polymers / B. Narasimshan, N. A. Peppas // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 1996. - Vol. 34. P. 947-961.
72. Papanu, J. S. Transport models for swelling and dissolution of thin films / J. S. Papanu [et al] // J. Appl. Polym. Sci.- 1989. – Vol.38 – P.859-885.
73. Peppas, N.A. Mathematical Modeling and Experimental Characterization of Polymer Dissolution / N.A. Peppas, J. C. Wu // Macromolecules. – 1994. - Vol. 27, No. 20. – P.5626-5638.

74. Мизеровский, Л.Н. Гидростатическое взвешивание как метод исследования процесса набухания аморфно-кристаллических полимеров в жидкостях / Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, В.В. Афанасьева // Журнал прикл. хим. - 1999. - Т. 72. №6. - С. 1007-1011.
75. Флетчер, К. Численные методы на основе метода Галеркина / К. Флетчер. - М.: Мир, 1988. - 352 с.
76. Басов, Н.И. Расчет и конструирование оборудования для производства и переработки полимерных материалов: учеб. для вузов / Н.И. Басов, Ю.В. Казанков, В.А. Любартович. - М.: Химия, 1986. - 488 с.
77. Торнер, Р.В. Основные процессы переработки полимеров (теория и методы расчета) / Р.В. Торнер. - М.: Химия, 1972. - 456 с.
78. Дульнев, Г.Н. Применение ЭВМ для решения задач теплообмена / Г.Н. Дульнев, В.Г. Парфенов, А.В. Сигалов. - М.: Высш. шк., 1990. - 207 с.
79. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Р. Басслер, Т. Морил. - М.: Мир, 1977. - 590 с.
80. National Institute of Standards and Technology (NIST) [Электронный ресурс]. - Электрон. текстовые и граф. дан. Электронный адрес сайта: <http://webbook.nist.gov>.
81. Шкурин, Ю.М. Сушка порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя / Ю.М. Шкурин, А.Г. Липин, А.А. Липин // Изв. вузов. «Химия и химич. технология». - Т. 57, № 4. - 2014. - С. 101 - 103.
82. Лыков, А.В. Теория сушки / А.В. Лыков. - М.: Энергия, 1968. - 471 с.
83. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учеб. для ВУЗов / отв. ред. В.Г. Айнштейн. - М.: Химия, 1999.
84. Справочник по теплообменникам: Т. 1 / под ред. Л.В. Белова. - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 560 с.
85. Сажин, Б.С. Научные основы техники сушки / Б.С. Сажин, В.Б. Сажин. - М.: Наука, 1997. - 448 с.

86. Пасс, А.Е. Способ определения гигротермического равновесия некоторых гигроскопических веществ / А.Е. Пасс // Инженерно - физическ. журнал. - 1963. - Т. 4. - № 10. - С. 53 - 56.
87. Закономерности процесса отгонки растворителя в производстве полиолефиновых порошков / [О.С. Каленова и др.] // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, Вып. 3. – С. 94-98.
88. Математическая модель процесса отгонки растворителя в производстве полиолефиновых порошков / [О.С. Каленова и др.] // Совершенствование процессов и оборудования для химической промышленности и производства пищевых продуктов: межвузовский сборник научных трудов. - Тверь: ТГТУ, 2007. - С. 36-42.
89. Евсеев, О.В. Прогнозирование температурного режима роторного диспергатора / О.В. Евсеев, А.Г. Липин, М.Ю. Шкурин // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. - 2009, № 4. С. 64-67.
90. Евсеев, О.В. К расчету основных параметров роторного диспергатора / О.В. Евсеев, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. - 2010, № 1. - С. 51-56.
91. Евсеев, О.В. Переработка отходов полиэтилена в порошок в роторном диспергаторе / О.В. Евсеев, А.Г. Липин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, №9. – С. 128-129.
92. Шкурин, Ю.М. Исследование свойств порошка полиэтилена как объекта сушки / Ю.М. Шкурин, А.Г. Липин, А.А. Липин // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2014. – № 2 (38) – С.114-117.
93. Шкурин, Ю.М. Удаление органического растворителя из полимерного порошка / Ю.М. Шкурин, А.Г. Липин, А.А. Липин // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2017. – № 2 (50). – С. 91 - 97.

Научное издание

Липин Александр Геннадьевич

Липин Андрей Александрович

Моделирование и расчет тепломассообменных процессов в  
технологических системах производства полимерных порошков

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 21.08.2018. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 10,00. Тираж 100 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический  
университет»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7.