

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ СУШКИ И ДЕМОНОМЕРИЗАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПОЛИКАПРОАМИДА

А.А. Липин

*Кафедра «Процессы и аппараты химических технологий»,
ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический
университет», г. Иваново; piaxt@isuct.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: демономеризация; математическое моделирование; поликапроамид; сушка.

Аннотация: Приведено математическое описание совмещенных процессов сушки и демономеризации гранулированного поликапроамида при обработке в токе инертного газа (азота), позволяющее прогнозировать конечное влагосодержание гранул полимера, остаточное содержание капролактама, температурный режим и продолжительность процесса.

Обозначения	
C_i – концентрация i -го компонента, кг/кг полимера;	R – радиус гранулы, м;
$C_i(R, \tau)$ – значения концентрации компонентов на поверхности гранулы ПКА, кг/кг полимера;	t – температура гранул ПКА, °С;
$C_{0,i}$ – начальная концентрация компонента i в грануле, кг/кг полимера;	t_A – температура азота, °С;
c – удельная теплоемкость ПКА, Дж/(кг·К);	$t_{ст}$ – температура стенки аппарата, °С;
c_A – удельная теплоемкость азота, Дж/(кг·К);	r – текущий радиус гранулы, м;
D_i – эффективные коэффициенты массопроводности, м ² /с;	r_i^* – удельная теплота парообразования, Дж/кг;
D_a – диаметр аппарата, м;	x_i – содержание компонентов в газе, кг/кг азота;
$F_{уд}$ – поверхность гранул в объеме аппарата единичной длины, м ² ;	$x_{к,i}$ – конечное содержание компонентов в газе, кг/кг азота;
G – расход гранулята ПКА, кг/с;	z – продольная координата, м;
G_A – расход азота, кг/с;	α – коэффициент теплоотдачи от стенок к грануляту, Вт/(м ² ·К);
j_i – удельный поток компонента i с поверхности гранул, кг/(м ² ·с);	α_A – коэффициент теплоотдачи от азота к гранулам, Вт/(м ² ·К);
M_i – молярные массы компонентов, кг/кмоль;	β – коэффициент массоотдачи, м/с;
P – давление в аппарате, Па;	ε – порозность слоя;
$P_{нас,i}$ – давление насыщенных паров компонентов, Па;	φ – степень заполнения аппарата;
$P_{п,i}$ – парциальное давление паров компонента i над поверхностью гранул, Па;	γ_i – коэффициенты активности компонентов;
P_i – парциальное давление паров компонента i в газовой фазе, Па;	ρ – плотность гранул ПКА, кг/м ³ ;
	τ – время, с.
	Индексы
	1 – вода;
	2 – капролактама.

Поликапроамид (ПКА), полученный по гидролитическому способу, содержит до 15 % низкомолекулярных соединений (НМС). Для обеспечения высокого качества формирования изделий из ПКА необходимо уменьшить содержание НМС в полимере. В настоящее время в промышленности наиболее распространен способ удаления НМС экстрагированием водой. Большая продолжительность (24–28 ч), ресурсоемкость, необходимость регенерации капролактама (КЛ) из промывных вод и дальнейшей сушки гранулята делают экстракцию дорогостоящей стадией, что в условиях рыночной экономики стимулирует поиск альтернативных способов снижения содержания НМС [1].

Включение в технологический процесс синтеза ПКА стадии твердофазной дополиконденсации позволяет достичь двух важных результатов:

- увеличение степени превращения капролактама в полимер до 96,5–97,0 %, что позволяет заменить демономеризацию ПКА методом экстракции на демономеризацию методом сублимации капролактама в вакууме или токе инертного газа;
- синтез высокомолекулярного полимера с минимумом «дефектных» макромолекул, мешающих получению нитей высокой прочности [2].

Такой подход позволяет совместить стадии удаления НМС и сушки в одном аппарате. Сложность совмещенного процесса затрудняет подбор технологических и конструктивных параметров оборудования и обуславливает актуальность разработки математической модели, адекватно описывающей процесс.

Рассмотрим непрерывный процесс сушки и демономеризации гранул ПКА в токе азота при противоточной схеме движения. Примем допущения о режиме идеального вытеснения для твердой и газовой фаз и равномерном распределении температуры по объему гранулы. Гранулы ПКА имеют форму коротких цилиндров со скругленными краями. В качестве геометрической модели принята сфера с эквивалентным диаметром, вычисляемым из условия равенства отношений поверхности к объему у модели и реальной гранулы.

Согласно имеющимся данным большая часть влаги удерживается в поликапроамиде физико-химическими связями, и процесс сушки лимитирован внутренним массопереносом [1]. Тем не менее, математическая модель должна описывать как первый, так и второй периоды сушки.

Математическая модель процесса включает уравнения для расчета концентраций воды и КЛ в полимере (1), содержания паров воды и КЛ в газе (8), температуры полимера (9) и газа (10), давления паров воды и КЛ в газовой фазе (7), а также дополняющие соотношения.

Массоперенос компонентов в грануле описывается дифференциальными уравнениями массопроводности

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R, \quad i = 1, 2. \quad (1)$$

Условия однозначности включают:

начальное условие $C_i(r, 0) = C_{0,i}; \quad (2)$

условие симметрии поля концентрации $\frac{\partial C_i(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad (3)$

граничное условие $j_i = -D_i \rho \frac{\partial C_i(R, \tau)}{\partial r} = \beta(P_{\pi,i} - P_i). \quad (4)$

Парциальные давления паров капролактама и воды над поверхностью гранул находились по формуле [3]

$$P_{\pi,i} = \gamma_i C_i(R, \tau) P_{\text{нас},i}. \quad (5)$$

Расчет парциального давления паров воды по формуле (5) проводится во второй период сушки при $\gamma_i C_i(R, \tau) < 1$. В первом периоде сушки удаляется поверхностная влага, и парциальное давление паров воды принимается равным давлению насыщенного водяного пара $P_{п,i} = P_{нас,i}$.

Среднеобъемные концентрации компонентов в грануле

$$C_{i,сп} = \frac{3}{R^3} \int_0^R C(r, \tau) r^2 dr. \quad (6)$$

Парциальные давления паров компонентов в газовой фазе

$$P_i = (28x_i P / M_i) / (1 + 28x_i / M_i). \quad (7)$$

Концентрации компонентов в газовой фазе рассчитываются по формуле

$$x_i = x_{к,i} - G(C_{н,i} - C_{сп,i}) / G_A. \quad (8)$$

Температуру гранул определяем из уравнения теплового баланса в дифференциальной форме

$$cG dt / dz = \alpha \pi D_a (t_{ст} - t) - \sum_i^* j_i F_{уд} + \alpha_A F_{уд} (t_A - t). \quad (9)$$

Температуру азота находим из уравнения теплового баланса для потока газа

$$c_A G_A dt_A / dz = \alpha_A \pi D_a (t_{ст} - t_A) + \alpha_A F_{уд} (t_A - t). \quad (10)$$

Переход от временной координаты к пространственной осуществляется по формуле

$$z = W \tau. \quad (11)$$

Скорость движения материала вдоль продольной оси

$$W = G / [0,785 D_a^2 \varphi (1 - \varepsilon) \rho]. \quad (12)$$

Система уравнений математического описания решалась численным методом. На рисунках 1–4 приведены некоторые результаты численного эксперимента для аппарата лабораторного масштаба.

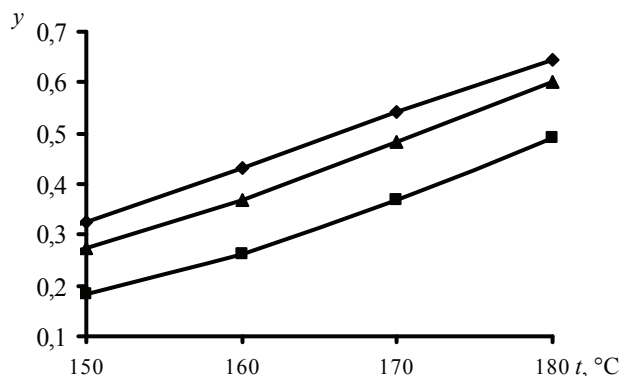


Рис. 1. Зависимость доли удаленного капролактама y от температуры в аппарате при различных расходах азота:
 ◆ – $G_A/G = 4$; ▲ – $G_A/G = 3$; ■ – $G_A/G = 2$; $y = (C_{2,н} - C_{2,к}) / C_{2,н}$

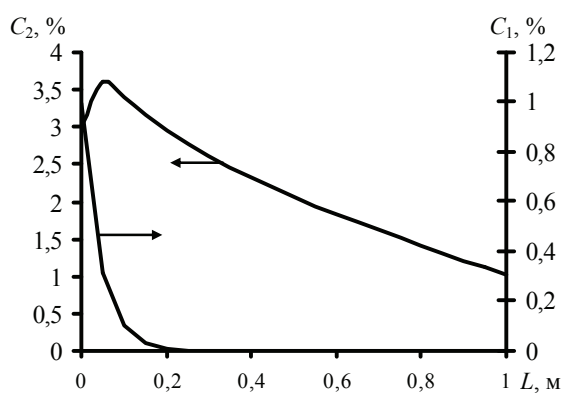


Рис. 2. Изменение концентраций капролактама C_2 и воды C_1 в гранулах ПКА по длине аппарата:
 $t = 180\text{ }^\circ\text{C}$; $G_A/G = 3$

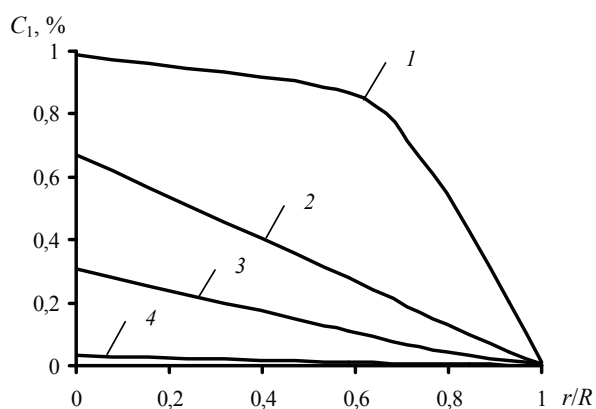


Рис. 3. Профили влагосодержания в грануле в различных сечениях по длине аппарата при $G_A/G = 3$ при L , м:
 $1 - 0,02$; $2 - 0,06$; $3 - 0,1$; $4 - 0,2$

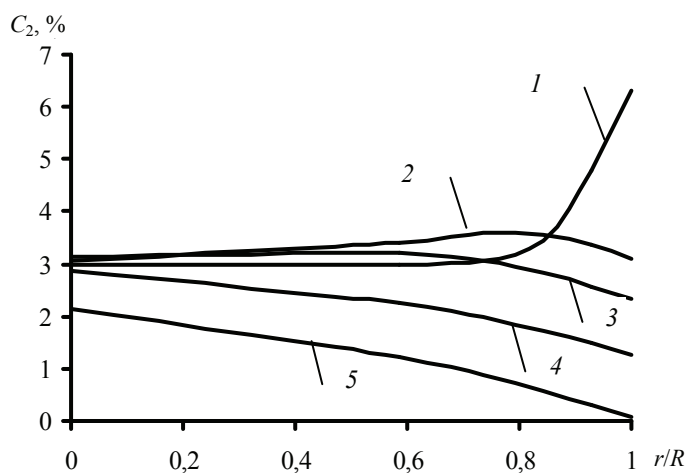


Рис. 4. Профили концентраций капролактама в грануле в различных сечениях по длине аппарата при $t = 180\text{ }^\circ\text{C}$, $G_A/G = 3$ при L , м:
 $1 - 0,02$; $2 - 0,1$; $3 - 0,2$; $4 - 0,5$; $5 - 1$

На рисунке 1 представлена зависимость доли удаленного капролактама из гранулята ПКА от температуры сушки и расхода азота. Из графиков видно, что доля удаленного капролактама тем выше, чем больше температура в аппарате и расход азота. Это хорошо согласуется с физическими представлениями о сущности процесса: повышение температуры увеличивает скорость диффузии капролактама к поверхности гранулы, а увеличение скорости инертного газа интенсифицирует массоотдачу с поверхности. Одновременное повышение значений этих параметров позволяет удалить до 60 % остаточного мономера на стадии сушки.

На рисунке 2 представлены кривые сушки гранул ПКА. Начальная температура азота 180 °С, гранулята – 120 °С. Время пребывания в аппарате 8 ч. Концентрация КЛ снижается с 3 до 1 %, влагосодержание с 1 до 0,01 %. Повышение содержания КЛ в грануляте на начальной стадии процесса (см. рис. 2) объясняется более высоким парциальным давлением паров КЛ в газовой фазе, чем давление паров КЛ над поверхностью гранул, что создает условия для сорбции КЛ. Далее повышение температуры материала приводит к росту давления паров КЛ над поверхностью гранул и сдвигу равновесия в сторону процесса демономеризации.

Графики на рис. 3, 4 иллюстрируют изменение концентраций воды и капролактама в гранулах ПКА в различных сечениях по длине аппарата. При исследуемом режиме работы аппарата: температура сушки 180 °С, $G_A/G = 3$, влага удаляется из гранул полностью, о чем свидетельствуют кривые на рис. 3. Нулевая концентрация капролактама при тех же условиях достигается лишь на поверхности гранул, а в центре гранулы снижается менее чем на процент, уменьшаясь с 3 до 2,15 %.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что снижение содержания НМС в полимере до величин, рекомендуемых для получения высококачественного ПКА, возможно лишь при повышении температуры сушки до 170–180 °С. Таким образом, предложенная модель правильно отражает влияние основных параметров на протекание рассматриваемого процесса и позволяет прогнозировать конечное влагосодержание гранул полимера, остаточное содержание капролактама, температурный режим и продолжительность процесса.

Список литературы

1. Вольф, Л.А. Производство поликапроамида / Л.А. Вольф, Б.Ш. Хайтин. – М. : Химия, 1977. – 208 с.
2. Мизеровский, Л.Н. Твердофазный синтез полиамида-6 / Л.Н. Мизеровский, Ю.М. Базаров // Хим. волокна. – 2006. – № 4. – С. 40–48.
3. Моделирование процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6 в аппарате периодического действия / А.А. Липин [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54, Вып. 3. – С. 86–88.

Simulation of Combined Processes of Drying and Monomers Removal from Granular Polycaproamide

A.A. Lipin

*Department “Processes and Apparatuses of Chemical Technology”,
Ivanovo State Chemical Technology University, Ivanovo; piact@isuct.ru*

Key words and phrases: drying; monomers removal; polycaproamide; simulation.

Abstract: The paper presents the mathematical description of combined processes of drying and monomers removal from polycaproamide in the countercurrent flow of nitrogen, which allows predicting a final moisture and low-molecular-weight compounds content in polymer granules, the temperature regime and process duration.

Modellierung der Verbundprozesse des Trocknens und der Demonomerisation des granulierten Polykaproamides

Zusammenfassung: Es ist die matematische Beschreibung der Verbundprozesse des Trocknens und der Demonomerisation des granulierten Polykaproamides bei der Bearbeitung im Strom des Inertengases (Stickstoff) angeführt. Es erlaubt, das endliche Feuchtegehalt der Polymergranülen, das Restgehalt des Kaprolaktames, das Temperaturregime und die Prozessdauer zu prognostizieren.

Modélage des processus réunis du séchage et de la démonomérisation du polycaproamide granulé

Résumé: Est donnée une description mathématique des processus réunis du séchage et de la démonomérisation du polycaproamide granulé lors du traitement dans un courant du gaz inerte (azote) permettant de prévoir le contenu de l'humidité final des granules du polymère, le contenu restant du caprolactame, le régime de température et la dureté du processus.

Автор: *Липин Андрей Александрович* – аспирант кафедры «Процессы и аппараты химической технологии», ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново.

Рецензент: *Блиничев Валерьян Николаевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Машины и аппараты химических производств», ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново.
