

На правах рукописи



ЛИПИН Андрей Александрович

**ТЕПЛО- И МАССООБМЕН В ПРОЦЕССАХ
ДОПОЛИАМИДИРОВАНИЯ И СУШКИ ПОЛИАМИДА-6**

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Иваново 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет” на кафедре “Процессы и аппараты химической технологии”.

**Научный
руководитель:**

- кандидат технических наук, доцент
Кириллов Денис Владимирович

**Официальные
оппоненты:**

- **Натареев Сергей Валентинович**
доктор технических наук, профессор,
Ивановский государственный химико-
технологический университет, профессор
кафедры «Машины и аппараты химических
производств»
- **Леонтьев Валерий Константинович**
кандидат технических наук, доцент,
Ярославский государственный технический
университет, заведующий кафедрой «Про-
цессы и аппараты химической технологии»

**Ведущая
организация:**

- Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего про-
фессионального образования «Московский
государственный университет тонких хими-
ческих технологий имени М. В. Ломоносо-
ва», г. Москва

Защита состоится «22» октября 2012 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссер-
тационного совета Д 212.063.05 в Ивановском государственном химико-
технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса,
7, ауд. Г-205.

Тел. (4932) 32-54-33. Факс: (4932) 32-54-33. E-mail: dissovet@isuct.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государ-
ственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Ивано-
во, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «17» сентября 2012 г.

Ученый секретарь
совета Д 212.063.05

Зуева Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Полиамид-6 (ПА-6), благодаря ценному комплексу потребительских свойств – прочности, эластичности, устойчивости к истиранию – широко применяется в промышленности. Большая часть полиамида-6, получаемого промышленным способом, используется при производстве полиамидных волокон, находящих широкое применение в технике и быту.

Основным промышленным способом получения полиамида-6 является гидролитическая полимеризация капролактама в расплаве при температуре 250-270 °С с последующим гранулированием, экстрагированием остаточного мономера водой и сушкой гранулята.

Существенными технико-экономическими недостатками применяемых в настоящее время технологий являются: большой расход умягченной и деминерализованной воды на стадии удаления остаточного мономера (демономеризации) методом экстракции и воды для охлаждения, потребляемой при регенерации лактамных вод методом упаривания, а так же повышенный расход капролактама, связанный с уносом его при дегидратации расплава ПА-6.

На кафедре ТХВ и КМ ИГХТУ разработана перспективная технология получения ПА-6, предусматривающая стадию дополиамидирования в твердой фазе. Экстракция и энергетически невыгодная стадия регенерации лактамных вод (экстракта) заменяется совмещенным процессом сушки и удаления остаточного мономера в токе инертного газа.

Технико-экономические преимущества такого способа синтеза ПА-6 очевидны, но технологическое и аппаратурное оформление требуют доработки. Применение методов математического и физического моделирования сокращает сроки и снижает затраты на стадиях разработки, отладки технологического процесса и эксплуатации оборудования, поэтому надежное моделирование процессов, протекающих в аппаратах твердофазного дополиамидирования и сушки, весьма актуально.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с научным направлением кафедры ПАХТ «Разработка новых высокоинтенсивных гетерогенных процессов и их аппаратурное оформление» в рамках тематического плана НИР ИГХТУ на 2011-2015 гг.

Цель работы. Разработка методики расчета процессов твердофазной стадии синтеза полиамида-6 на базе моделирования явлений тепло- и массообмена в процессах дополиамидирования и сушки.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- экспериментальное исследование процесса твердофазного дополиамидирования;
- разработка математического описания и расчет режимно-технологических параметров аппарата твердофазного дополиамидирования;
- разработка математической модели совмещенных процессов сушки и удаления остаточного мономера;

- определение параметров математических моделей;
- выполнение вычислительного эксперимента, с целью установления характера влияния конструкционных параметров и технологических режимов оборудования на конечные параметры гранулята полиамида;
- создание методики расчета процессов твердофазной стадии синтеза полиамида-6.

Научная новизна:

1. Установлены закономерности, отражающие химические процессы твердофазного дополиамидирования и взаимодействия гранул полимера с окружающей средой. Разработана математическая модель процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6, описывающая эти закономерности и позволяющая прогнозировать степень полимеризации, содержание капролактама и воды в полимере.

2. Установлен характер влияния интенсивности тепломассообменных процессов на конечные параметры гранулята путем проведения вычислительного эксперимента.

3. Разработана математическая модель совмещенных процессов сушки и удаления остаточного мономера из гранулята ПА-6 в аппарате непрерывного действия, позволяющая исследовать влияние технологических параметров на содержание остаточного мономера и влаги в полимере.

4. На основе экспериментальных данных выполнена идентификация коэффициентов теплоотдачи и активности компонентов, коэффициентов уравнений химической кинетики и проверка адекватности разработанных моделей.

Практическая ценность:

1. Разработана методика расчета твердофазной стадии синтеза полиамида-6, с помощью которой определяются рациональные режимно-технологические параметры, а также конструкционные параметры оборудования.

2. Разработаны программные средства компьютерной поддержки моделирования и расчета основных аппаратов твердофазной стадии синтеза полиамида-6.

3. С использованием разработанной методики выявлены рациональные режимно-технологические параметры процессов твердофазной стадии синтеза полиамида-6 и даны рекомендации по ее аппаратурно-технологическому оформлению.

Разработанные методика расчета и программное обеспечение приняты к использованию в ОАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти.

Автор защищает:

1. Математическую модель процессов, протекающих в реакторе твердофазного дополиамидирования, учитывающую закономерности химической кинетики, переноса теплоты и массы, материального и энергетического балансов.

2. Математическую модель совмещенных процессов сушки и демономеризации гранулята ПА-6 в аппарате непрерывного действия, позволяющую прогнозировать рациональные технологические параметры.

3. Результаты численного эксперимента, позволившего установить характер влияния конструкционных параметров и технологических режимов оборудования на конечные параметры полимера.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XIII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2010» (Иваново-Суздаль, 2010); IX Международная научная конференция «Теоретические основы энерго- ресурсосберегающих процессов, оборудования и экологически безопасных производств» (Иваново, 2010); 6-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2010); XXIII, XXIV и XXV Международные научные конференции «Математические методы в технике и технологиях» ММТТ-23, 24, 25 (Саратов, 2010, Киев, 2011, Волгоград, 2012); IV Международная научно-практическая конференция «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) СЭТТ – 2011» (Москва, 2011); 7 Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011» (Москва, 2011); 65 региональная научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (Ярославль, 2012).

Публикации. Материалы, изложенные в диссертации, нашли отражение в 15 опубликованных печатных работах, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научно-технических журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков и 6 таблиц. Список литературы включает 101 наименование.

Благодарности. На всех этапах работы в качестве консультанта активное участие принимал д.т.н., доц. Базаров Ю.М.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, научная новизна, практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту.

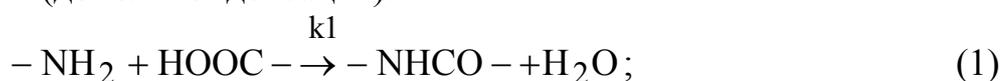
В первой главе рассмотрены различные способы получения полиамида-6. Основным промышленным способом производства полимера, предназначенного для переработки в волокна и нити, является гидролитическая полимеризация капролактама. Сделан обзор традиционных и современных, модернизированных технологических схем получения волокнообразующего полиамида-6. Приведены известные недостатки существующего оборудования предприятий химических волокон и эффективные направления его реконструкции. Проанализированы основные подходы к математическому моделированию процессов полимеризации и сушки дисперсных материалов.

В выводах по первой главе сформулированы основные задачи исследования диссертационной работы.

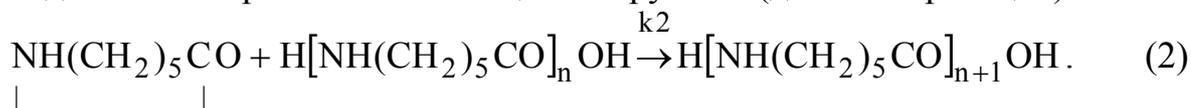
Вторая глава посвящена разработке математических моделей процесса твердофазного дополиамидирования и совмещенных процессов сушки-демономеризации гранулированного полиамида-6.

После синтеза в расплаве полиамид-6 содержит $6 \div 6,5\%$ остаточного мономера – капролактама. При нагревании гранулята с последующей выдержкой при температурах 160-200 °С (ниже температуры плавления) протекает процесс дополиамидирования, приводящий к увеличению степени полимеризации и снижению концентрации остаточного мономера. При построении математической модели этого процесса учитывались только две основные реакции:

– взаимодействие контактных пар, образованных концевыми амино- и карбоксильными группами (дополиконденсация):



– присоединение капролактама к концевым группам (дополимеризация):



Изменение концентрации активных концевых групп, капролактама и воды описывается уравнениями (3)-(5). Обобщение и обработка имеющихся данных о кинетике процесса позволили получить зависимости констант скоростей реакций и равновесных концентраций от температуры.

При нагревании гранул происходит частичное испарение воды и капролактама. Поэтому в правые части уравнений (4), (5) включены члены, учитывающие изменение концентрации компонента в грануле за счет массообмена с окружающей парогазовой средой.

$$dC/d\tau = -k_1(t) \cdot (C - C_p), \quad (3)$$

$$dC_{кл}/d\tau = -k_2(t) \cdot C(C_{кл} - C_{кл,p}) - 6000\beta_{p,кл} (P_{п}^{кл} - P_c^{кл}) / (M_{кл} \cdot d_{гр} \cdot \rho), \quad (4)$$

$$dC_{в}/d\tau = k_1(t) \cdot (C - C_p) - 6000\beta_{p,в} (P_{п}^в - P_c^в) / (M_{в} \cdot d_{гр} \cdot \rho). \quad (5)$$

Начальные условия для (3)-(5): $C(0) = C_0$, $C_{кл}(0) = C_{0,кл}$, $C_{в}(0) = C_{0,в}$.

При построении математической модели процесса твердофазного дополиамидирования в аппарате периодического действия принимались следующие допущения. Каждая гранула рассматривается как микрореактор с сосредоточенными параметрами. Вследствие работы перемешивающего устройства температура и концентрации компонентов для всех гранул одинаковы. Слой гранул ПА-6 равномерно распределен по длине реактора с коэффициентом заполнения объема ϕ . Реактор представляет собой аппарат цилиндрической формы.

Движущая сила массоотдачи выражена как разность парциальных давлений паров капролактама и воды над поверхностью гранул и в окружающей их парогазовой среде. Эти параметры рассчитываются по формулам (6)-(9):

$$P_{п}^{кл} = 0,113 \cdot \gamma_{кл} \cdot C_{кл} \cdot 10^{10,23 - 2958,22/(t+273)}, \quad (6)$$

$$P_{\Pi}^B = 11,106 \cdot \gamma_B \cdot C_B \cdot e^{17,25t/(t+238)} \quad (7)$$

$$P_c^{KL} = m_c^{KL} \cdot 22,4 \cdot P_0 \cdot T / (T_0 \cdot M_{KL} \cdot V_c), \quad (8)$$

$$P_c^B = m_c^B \cdot 22,4 \cdot P_0 \cdot T / (T_0 \cdot M_B \cdot V_c), \quad (9)$$

где $V_c = [1 - \varphi \cdot (1 - \varepsilon)] \cdot S \cdot L$ – объём парогазовой фазы.

Масса капролактама и воды, перешедших в паровую фазу, определяется из уравнений:

$$dm_c^{KL} / d\tau = 6 \cdot \beta \cdot \varphi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot S \cdot L \cdot (P_{\Pi}^{KL} - P_c^{KL}) / d_{гр}, \quad m_c^{KL}(0) = 0, \quad (10)$$

$$dm_c^B / d\tau = 6 \cdot \beta \cdot \varphi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot S \cdot L \cdot (P_{\Pi}^B - P_c^B) / d_{гр}, \quad m_c^B(0) = 0. \quad (11)$$

Температура гранул в аппарате находится из уравнения теплового баланса в дифференциальной форме, учитывающего приход теплоты от стенок аппарата и затраты теплоты на испарение летучих компонентов:

$$c_{ТВ} \cdot m_{ТВ} \cdot dt / d\tau = \alpha \cdot F_{СТ} \cdot (t_{СТ} - t) - r_{\Pi}^{KL} \cdot dm_c^{KL} / d\tau - r_{\Pi}^B \cdot dm_c^B / d\tau, \quad t(0) = t_0. \quad (12)$$

Средняя степень полимеризации P_n вычисляется по формуле:

$$P_n = (1000 - 18 \cdot C_B - 113 \cdot C_{KL}) / (113 \cdot C). \quad (13)$$

При синтезе математического описания процесса твердофазного дополимеризации в аппарате непрерывного действия рассматривался стационарный режим работы аппарата. Принималась следующая физическая картина процесса. Слой гранул внутри аппарата перемещается вдоль горизонтальной оси практически без эффекта продольного перемешивания. Гранулы в рабочем режиме окружает парогазовая среда, содержащая азот, пары воды и капролактама. Принимались допущения, что в радиальном направлении отсутствуют поля температуры и концентрации; парциальное давление паров компонентов в парогазовой фазе и ее температура постоянны по всей длине аппарата; движение парогазовой фазы отсутствует. Реально небольшое перемещение газовой фазы есть, так как при загрузке с новой порцией гранул поступает азот, а при выгрузке уходит порция парогазовой смеси. Каждая гранула рассматривается как микрореактор с сосредоточенными параметрами. Основные уравнения выводятся путем составления материального баланса для выделенного контрольного объёма $dV = S \cdot dz$ (рис. 1).

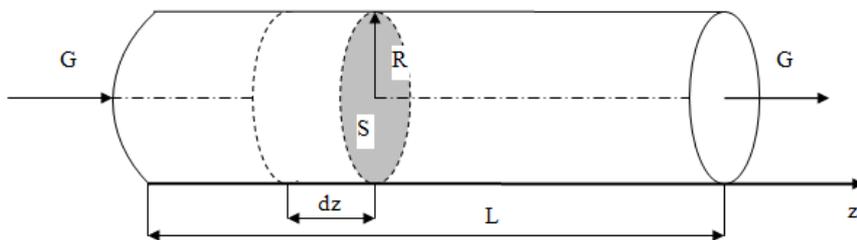


Рис. 1. Расчетная схема реактора-дополимеризатора непрерывного действия

Переход от временной координаты к пространственной осуществляется по формуле:

$$z = w_z \cdot \tau, \quad (14)$$

Скорость движения материала вдоль продольной оси:

$$w_z = G / [S \cdot \varphi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho]. \quad (15)$$

Система уравнений, описывающая изменение концентраций активных групп C , капролактама C_{KL} и воды C_B , а так же температуры гранул t , имеет вид:

$$dC/dz = (1/w_z) \cdot (-k_1(t) \cdot (C - C_p)), \quad (16)$$

$$\frac{dC_{\text{кл}}}{dz} = \frac{1}{w_z} \cdot \left[-k_2(t) \cdot C \cdot (C_{\text{кл}} - C_{\text{кл},p}) \right] + \frac{6000 \cdot \beta_{p,\text{кл}} \cdot \varphi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot S}{M_{\text{кл}} \cdot G \cdot d_{\text{гр}}} \cdot (P_{\text{п}}^{\text{кл}} - P_{\text{с}}^{\text{кл}}), \quad (17)$$

$$\frac{dC_{\text{в}}}{dz} = \frac{1}{w_z} \cdot k_1(t) \cdot (C - C_p) + \frac{6000 \cdot \beta_{p,\text{в}} \cdot \varphi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot S}{M_{\text{в}} \cdot G \cdot d_{\text{гр}}} \cdot (P_{\text{п}}^{\text{в}} - P_{\text{с}}^{\text{в}}), \quad (18)$$

$$c_{\text{ТВ}} \cdot G \cdot dt/dz = \alpha \cdot \pi \cdot D_a \cdot (t_{\text{ст}} - t) - \sum_{i=1}^2 r_{\text{п},i} \cdot J_i, \quad (19)$$

с начальными условиями: $C(0) = C_0$, $C_{\text{кл}}(0) = C_{0,\text{кл}}$, $C_{\text{в}}(0) = C_{0,\text{в}}$, $t(0) = t_0$,
где i – номер компонента: 1 – вода, 2 – капролактама.

$$J_i = 6 \cdot \beta_{p,i} \cdot \varphi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot S \cdot (P_{\text{п},i} - P_{\text{с},i}) / d_{\text{гр}}. \quad (20)$$

Парциальные давления паров компонентов над поверхностью гранул рассчитываются по соотношениям (6), (7), средняя степень полимеризации – по формуле (13).

Парциальные давления паров компонентов в парогазовой среде находятся из интегральных уравнений:

$$\frac{P_{\text{с},i} \cdot T_0 \cdot M_i \cdot V_{\text{с}}}{22,4 \cdot P_0 \cdot T} = \int_0^L \frac{6 \cdot \beta_{p,i} \cdot \varphi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot S \cdot (P_{\text{п},i} - P_{\text{с},i}) L}{w_z d_{\text{гр}}} dz, \quad i=1, 2. \quad (21)$$

Физический смысл этих уравнений следующий. В левой части записано выражение массы паров капролактама или воды через их парциальные давления в газовой фазе. В правой части эта величина находится путём интегрирования уравнения массоотдачи для потока паров компонента с поверхности гранул. Решение этих интегральных уравнений сведено к задаче минимизации функционалов вида:

$$f_i(P_{\text{с},i}) = P_{\text{с},i} - \frac{22,4 \cdot P_0 \cdot T}{T_0 \cdot M_i \cdot V_{\text{с}}} \int_0^L \frac{6 \cdot \beta_{p,i} \cdot \varphi \cdot (1 - \varepsilon) \cdot S \cdot (P_{\text{п},i} - P_{\text{с},i}) L}{w_z d_{\text{гр}}} dz, \quad (22)$$

$$f_i(P_{\text{с},i}) \xrightarrow{P_{\text{с},i}} \min. \quad (23)$$

После стадии твердофазного дополиамидирования параметры гранулята ПА-6 не удовлетворяют тем жестким технологическим требованиям, которые предъявляются к полимеру, предназначенному для переработки в нити: остаточное содержание мономера – не более $0,5 \div 1$ %, воды – не более $0,05 \div 0,1$ %. Снижение содержания остаточного капролактама и воды в грануляте ПА-6 осуществляется в аппарате совмещенной сушки-демономеризации. Сушилка-демономеризатор представляет собой вертикально расположенный цилиндрический аппарат, снабженный рубашкой обогрева. Слой гранул внутри аппарата перемещается вдоль вертикальной оси сверху вниз практически в режиме идеального вытеснения (рис. 2). Азот движется противотоком и выполняет две функции: 1) служит для создания в аппарате инертной среды; 2) уносит из ап-

парата пары воды и капролактама.

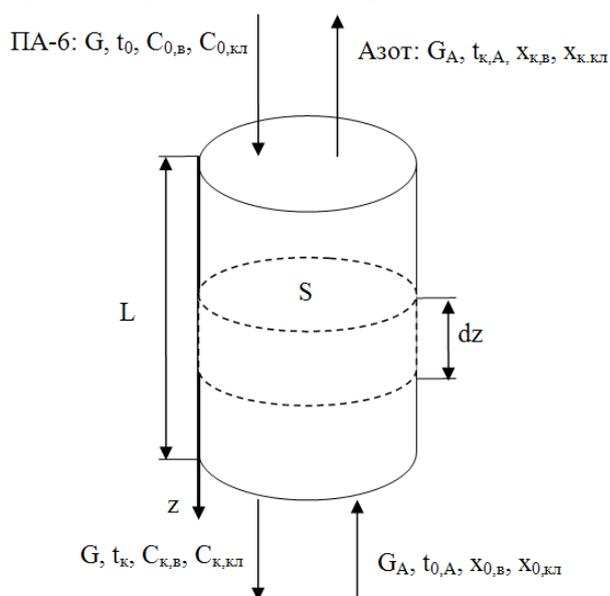


Рис. 2. Расчетная схема сушилки непрерывного действия

Принимались допущения о режиме идеального вытеснения для твердой и газовой фаз, равномерном распределении температуры по объему гранулы. Гранулы ПА-6 имеют форму коротких цилиндров со скругленными краями, поэтому в качестве их геометрической модели принята сфера с эквивалентным диаметром, вычисляемым из условия равенства отношений поверхности к объёму у модели и реальной гранулы. Математическое описание строилось по блочному принципу и включает два уровня иерархии: одиночная частица и аппарат в целом.

На первом уровне иерархии рассматривается массоперенос внутри гранулы полиамида-6. Он описывается дифференциальными уравнениями массопроводности:

$$W_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \quad i=1, 2, \quad 0 < r < R, \quad 0 < z < L. \quad (24)$$

Условия однозначности: $C_i(r, 0) = C_{0,i}, \quad (25)$

$$\frac{\partial C_i(0, z)}{\partial r} = 0, \quad (26) \quad j_i = -D_i \cdot \rho \cdot \frac{\partial C_i(R, z)}{\partial r} = \beta_{p,i} \cdot (P_{п,i} - P_{c,i}). \quad (27)$$

Парциальные давления паров воды и капролактама над поверхностью гранул находятся по формулам (6), (7). Среднеинтегральные значения концентраций воды и капролактама в грануле полимера находятся по формуле:

$$C_{cp,i} = \frac{3}{R^3} \int_0^R C_i(r, \tau) r^2 dr. \quad (28)$$

Вид математического описания на втором уровне иерархии определяется типом аппарата и используемыми модельными представлениями о структуре потоков. В данном случае оно представлено следующими уравнениями. Уравнение для расчета парциальных давлений паров воды и капролактама в газовой фазе:

$$P_{c,i} = (28x_i \cdot P / M_i) / (1 + 28x_i / M_i). \quad (29)$$

Концентрации воды и капролактама в газовой фазе в рассматриваемом сечении аппарата находятся из уравнения материального баланса:

$$x_i = x_{к,i} - G \cdot (C_{0,i} - C_{cp,i}) / G_A. \quad (30)$$

Температура гранул определяется из уравнения теплового баланса в дифференциальной форме:

$$c_{\text{ТВ}} G dt / dz = \alpha \pi D_a (t_{\text{СТ}} - t) - \sum_i r_{\text{П},i} j_i F_{\text{УД}} S + \alpha_A F_{\text{УД}} S (t_A - t). \quad (31)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (31) характеризует подвод теплоты к гранулам полимера от стенок аппарата; второе слагаемое – расход тепла на испарение летучих компонентов; третье слагаемое – приход тепла от азота.

Температура азота находится из уравнения теплового баланса для потока газа:

$$c_A G_A dt_A / dz = \alpha_A \pi D_a (t_{\text{СТ}} - t_A) + \alpha_A F_{\text{УД}} S (t_A - t). \quad (32)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (32) отражает теплообмен азота со стенками аппарата; второе слагаемое – теплообмен с гранулами.

В случае противоточного движения фаз начальные условия для уравнений (24), (30)-(32) заданы на разных концах аппарата. При $z=0$ заданы условия: $C_B(r,0) = C_{0,B}$; $C_{\text{КЛ}}(r,0) = C_{0,\text{КЛ}}$; $t = t_0$; при $z=L$: $x_B = x_{0,B}$, $x_{\text{КЛ}} = x_{0,\text{КЛ}}$, $t_A = t_{0,A}$. Имеет место краевая задача, которая решалась путем минимизации невязки уравнения материального баланса по испаренному капролактаму:

$$f(x_{\text{К,КЛ}}) = G(C_{0,\text{КЛ}} - C_{\text{СР,КЛ}}) - G_A(x_{\text{К,КЛ}} - x_{0,\text{КЛ}}), \quad (33)$$

$$f(x_{\text{К,КЛ}}) \xrightarrow{x_{\text{К,КЛ}}} \min. \quad (34)$$

Разработанные математические модели были использованы для создания инженерной методики расчета аппаратов твердофазной стадии синтеза. Программная реализация решения уравнений математических моделей выполнена в пакете MathCAD.

В третьей главе проведена параметрическая идентификация математических моделей, определены коэффициенты активности в уравнениях для расчета парциального давления паров летучих компонентов, коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата к гранулам. Представлена схема лабораторной установки твердофазного дополиамидирования гранулята ПА-6 периодического действия. Описана методика проведения эксперимента. На рис. 3, 4 приведено сопоставление результатов математического моделирования (линии) и экспериментальных данных (точки) для процесса твердофазного дополиамидирования в лабораторном аппарате. Средняя относительная погрешность по концентрации КЛ составила 0,9 %, по степени полимеризации – 1,5 %.

Проверка математической модели процесса демономеризации и сушки гранулированного ПА-6 осуществлялась с привлечением экспериментальных данных ряда исследователей. Сопоставление модельных прогнозов с опытными данными для различных типов сушилок показало их хорошее соответствие, что позволяет рекомендовать предложенную математическую модель процесса сушки гранулированного полиамида-6 для расчета промышленных сушилок.

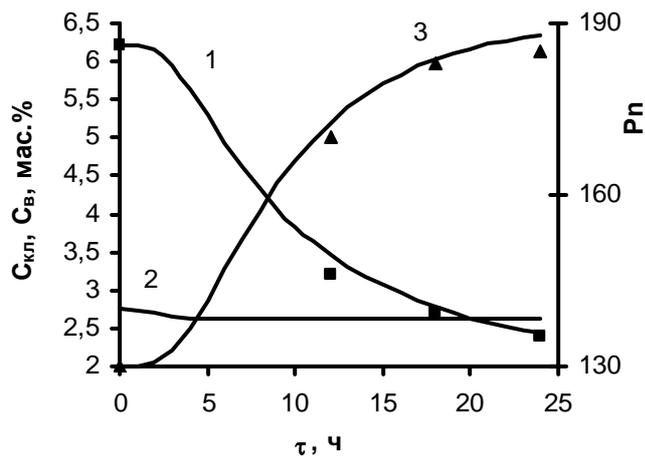


Рис. 3. Изменение параметров гранулята ПА-6 во времени процесса: 1 – концентрация капролактама $C_{кл}$, 2 – концентрация воды $C_{в}$, 3 – средняя степень полимеризации P_n , $C_{кл,0}=6,22$ мас.%, $C_{в,0}=2,75$ мас.%, $P_{n,0}=130$, $t=180^\circ\text{C}$

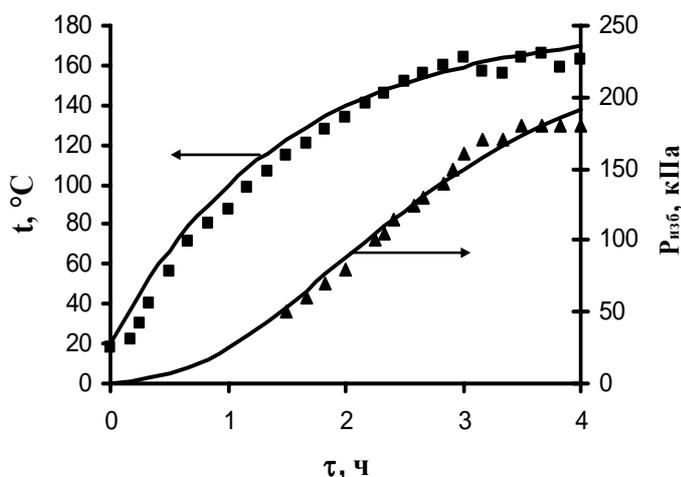


Рис. 4. Изменение температуры t и избыточного давления в аппарате $P_{изб}$ во времени процесса

Далее был проведен вычислительный эксперимент, целью которого являлось изучение влияния различных технологических параметров на ход процессов твердофазного дополиамидирования и сушки-демономеризации. Зависимость концентраций капролактама и воды, а так же средней степени полимеризации в грануляте на выходе из аппарата от температуры процесса твердофазного дополиамидирования показана на рис. 5. Рассматривался непрерывный процесс в аппарате лабораторного

масштаба диаметром 0,1 м. Начальная температура гранул ПА-6 $t_0=20^\circ\text{C}$, время пребывания 24 ч. С повышением температуры в диапазоне $160\div 200^\circ\text{C}$ уменьшается остаточное содержание капролактама и воды в гранулах и увеличивается средняя степень полимеризации P_n . Быстрый рост P_n наблюдается при повышении температуры от 160 до 180°C , свыше 180°C рост степени полимеризации существенно замедляется. При непрерывном процессе прогнозируется некоторое увеличение остаточного содержания капролактама в гранулах (на 0,4 мас.%) по сравнению с периодическим процессом при таких же условиях. Остаточное влагосодержание и средняя степень полимеризации при этом одинаковы.

Вычислительный эксперимент для совмещенных процессов сушки и демомеризации был выполнен для аппарата лабораторного масштаба длиной 1 м и диаметром 0,1 м. Влияние диаметра гранул на конечные значения концентрации капролактама в гранулах, газовой фазе и на конечное влагосодержание газовой фазы показано на рис.6. Диаметр гранул варьировался от 1,5 до 3,5 мм. Увеличение размера гранул ведет к увеличению остаточного содержания КЛ в гранулах (линия 1) и, следовательно, к уменьшению количества КЛ, уносимого газом (кривая 3).

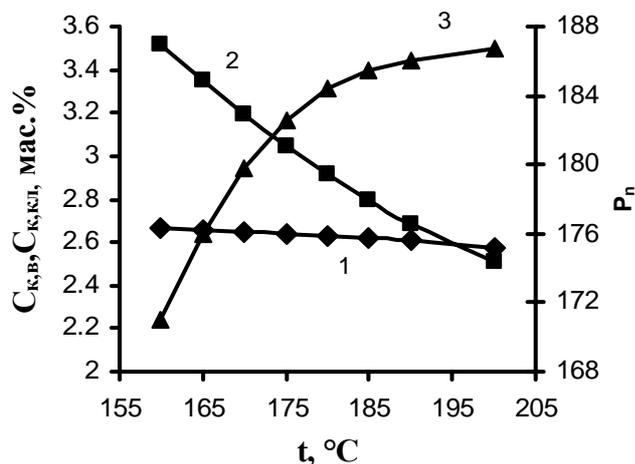


Рис. 5. Влияние температуры на конечные значения параметров полиамида: 1 – $C_{K,B}$, 2 – $C_{K,КЛ}$, 3 – P_n , $C_{0,B}=3\%$, $C_{0,КЛ}=6\%$, $d_{ГР}=2,5$ мм, $P_{n0}=130$

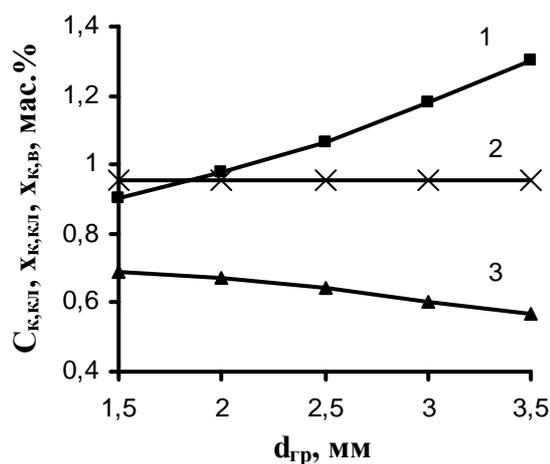


Рис.6. Влияние диаметра гранул на конечные значения параметров: 1 – $C_{K,КЛ}$, 2 – $x_{K,B}$, 3 – $x_{K,КЛ}$, $C_{0,B}=2,87\%$, $C_{0,КЛ}=3\%$, $x_{0,B}=0$, $G_A=3G$, $t_{СТ}=180$ °C

При диаметре гранул свыше 2,5 мм не достигается рекомендованное значение остаточного содержания капролактама. На концентрацию воды в гранулах и газовой фазе при расходе азота 3G диаметр гранул влияния не оказывает, о чем свидетельствует линия 2. Влияние расхода азота на конечные значения концентрации капролактама в гранулах, газовой фазе и на конечное влагосодержание газовой фазы показано на рис. 7.

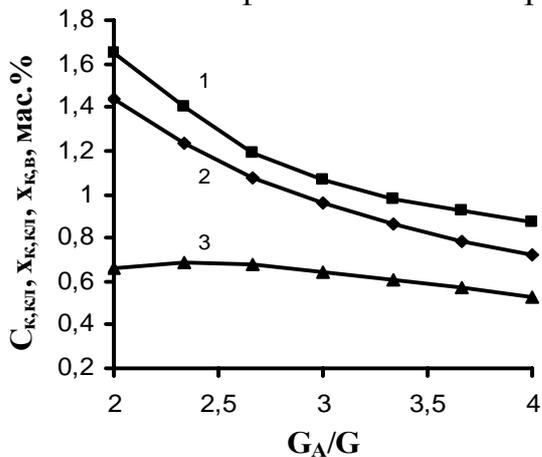


Рис.7. Влияние расхода азота на конечные значения параметров: 1 – $C_{K,КЛ}$, 2 – $x_{K,B}$, 3 – $x_{K,КЛ}$, $C_{0,B}=2,87\%$, $C_{0,КЛ}=3\%$, $x_{0,B}=0$, $d_{ГР}=2,5$ мм, $t=180$ °C

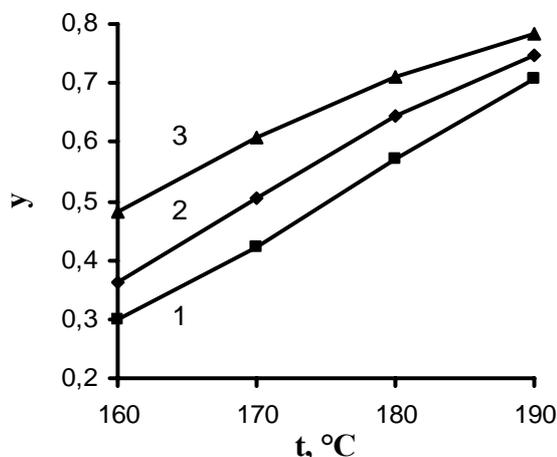


Рис.8. Зависимость доли удаленного капролактама y от температуры в аппарате при различных расходах азота: 1 – $G_A/G=2,5$; 2 – $G_A/G=3$; 3 – $G_A/G=4$. $C_{0,B}=2,87\%$, $C_{0,КЛ}=3\%$, $x_{0,B}=0$, $d_{ГР}=2,5$ мм

Значение расхода азота G_A варьировалось в диапазоне от 2G до 4G. Представленные параметры уменьшаются с увеличением расхода азота. Для снижения остаточного содержания капролактама в гранулах азот необходимо подавать с расходом $G_A/G \geq 3$. Совместное влияние расхода азота и температуры в аппарате на долю удаленного капролактама из гранулята ПА-6

$y = (C_{0,к\lambda} - C_{к,к\lambda}) / C_{0,к\lambda}$ показано на рис.8. Из графика 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 78 % остаточного мономера на стадии сушки. Это соответствует остаточному содержанию капролактама $C_{0,к\lambda} = 0,65$ мас.%, что входит в рекомендованный диапазон $0,5 \div 1,5$ мас.%

В четвертой главе представлено описание предлагаемого аппаратно-технологического решения твердофазной стадии синтеза полиамида-6, предложена методика расчета процессов твердофазного дополиамидирования и сушки-демономеризации, с помощью которой определяются рациональные режимно-технологические параметры, а также конструкционные параметры основного оборудования. Приведены блок-схемы разработанных алгоритмов расчета аппаратов. Выполнен расчет аппарата твердофазного дополиамидирования и сушилки-демономеризатора полупромышленного масштаба. Результаты расчета процесса твердофазного дополиамидирования, представленные на рис. 9, 10, показывают, что концентрация КЛ в гранулах на выходе из аппарата составляет 2,78 мас.%, концентрация воды – 2,86 мас.%, средняя степень полимеризации – 183,4.

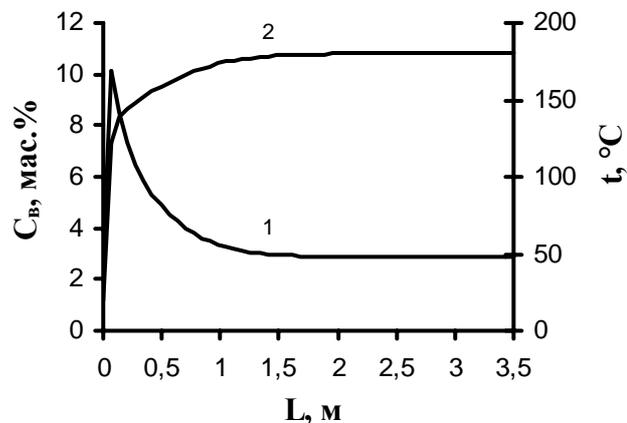
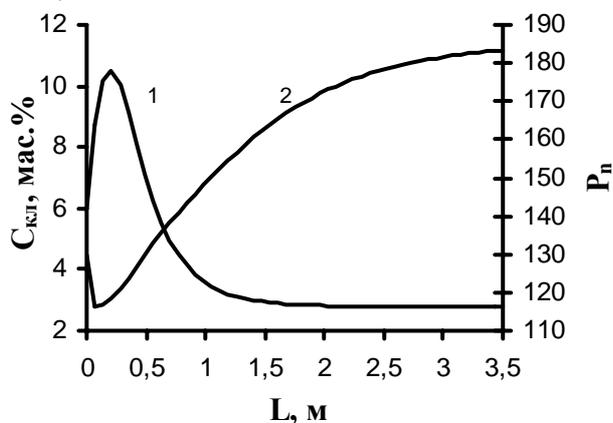


Рис.9. Изменение по длине аппарата: 1 – концентрации КЛ в гранулах, 2 – средней степени полимеризации
 Рис.10. Изменение по длине аппарата: 1 – концентрации воды в гранулах, 2 – температуры гранул

Таким образом, при проведении процесса в аппарате непрерывного действия твердофазное дополиамидирование позволяет снизить влагосодержание полимера на 10 %, содержание мономера на 58 %, и увеличить среднюю степень полимеризации на 30 %.

На рис. 11, 12 представлены результаты расчета совмещенных процессов сушки и демономеризации. Остаточное влагосодержание гранул составляет 0,01 мас.%, остаточное содержание КЛ в гранулах – 0,74 мас.%. Регенерированный азот входит в аппарат с начальным влагосодержанием 0,80 мас.%. В процессе сушки его влагосодержание увеличивается и составляет на выходе

1,61 мас. %.

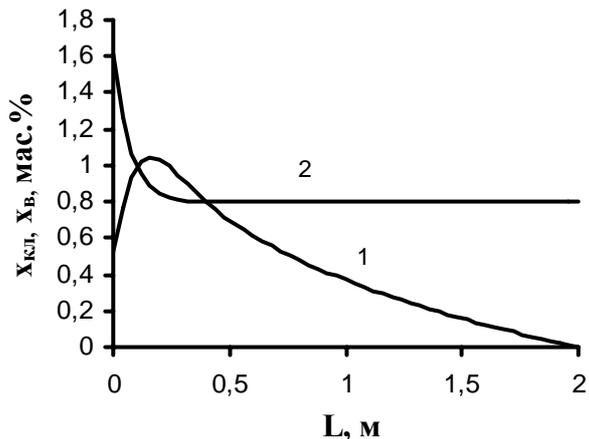
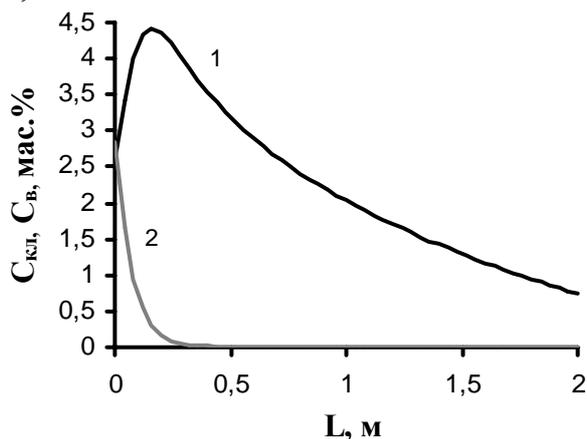


Рис.11. Изменение по длине аппарата: 1 – концентрации КЛ в гранулах, 2 – концентрации КЛ в газе, 2 – влагосодержания азота

Характерные пики на графиках рис.9, 11 изменения концентрации капролактама в полимере связаны с конденсацией паров капролактама на гранулах, поступающих с температурой ниже температуры парогазовой фазы в аппарате. Результаты вычислительного эксперимента показали целесообразность совмещения в одном аппарате процессов сушки и удаления остаточного мономера. Поддержание рациональных параметров позволяет снизить влагосодержание полимера на 99,5 %, содержание мономера в полимере на 84 % по сравнению с их значениями после процесса твердофазного дополиамидирования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана математическая модель процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6, позволяющая прогнозировать изменение концентрации воды, капролактама и концевых групп в гранулах полимера, среднюю степень полимеризации и температурный режим.
2. Показано, что режим проведения процесса (периодический или непрерывный) не оказывает влияния на конечные значения концентрации воды в гранулах и средней степени полимеризации. В то же время при непрерывном осуществлении процесса прогнозируется некоторое увеличение остаточного содержания капролактама в гранулах (на 0,4 мас.%) по сравнению с периодическим процессом при таких же условиях. Это связано с конденсацией капролактама из паров на холодных гранулах, поступающих в аппарат с новой загрузкой.
3. Разработана математическая модель совмещенных процессов сушки и дополиамидирования полиамида-6, позволяющая прогнозировать изменение содержания воды и капролактама в гранулах и газовой фазе, температурный режим и требуемое время пребывания в аппарате.
4. Показана целесообразность совмещения в одном аппарате процессов сушки и удаления остаточного мономера из гранулята полиамида-6.
5. Разработаны методики расчета процессов твердофазного дополиамидирования и сушки-демономеризации, а также их программно-алгоритмическое обес-

печение. Проведен расчет опытно-промышленной установки твердофазной стадии синтеза полиамида-6.

Основные обозначения, принятые в работе: C – концентрация контактных пар $-NH_2$ и $HOOC-$; $C_{кл}$ – концентрация капролактама; C_v – концентрация воды; $c_{ТВ}$, c_A – удельные теплоемкости ПА-6 и азота; D – эффективный коэффициент массопроводности; D_a – диаметр аппарата; $F_{уд}$ – удельная поверхность слоя гранул; G – расход гранулята ПА-6; G_A – расход азота; H – высота слоя; j – удельный поток компонента с поверхности гранул; $k(t)$ – константа скорости реакции; L – длина; M – молярная масса компонента; m – масса; P – давление; P_n – степень полимеризации; R – радиус гранулы; r – текущий радиус гранулы; r_n – удельная теплота парообразования; S – площадь сечения; t – температура гранул ПА-6; t_A – температура азота; $t_{ст}$ – температура стенки аппарата; w_z – скорость движения материала; x – содержание компонента в газе; z – продольная координата; α – коэффициент теплоотдачи от стенок к грануляту; β – коэффициент массоотдачи; β_p – коэффициент массоотдачи при выраженной движущей силе как разности давлений; ε – порозность слоя; φ – степень заполнения аппарата; γ – коэффициент активности компонента; $\eta_{отн}$ – относительная вязкость; ρ – плотность гранул; τ – время.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в ведущих рецензируемых научно-технических журналах:

1. Липин, А.А. Моделирование процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6 в аппарате периодического действия / А.А. Липин, Ю.М. Базаров, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов, Л.Н. Мизеровский // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – Вып. 3. – С. 86-88.
2. Липин, А.А. Моделирование совмещенных процессов сушки и демономеризации гранулированного поликапроамида // Вестник ТГТУ. – 2011. – Т. 17. – №2. – С. 397 – 402.
3. Липин, А.А. Моделирование процесса сушки и демономеризации полиамида в аппарате с кипящим слоем / А.А. Липин, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2012. – Т. 55. – Вып. 2. – С. 85-88.
4. Липин, А.А. Прогнозирование рациональных режимно-технологических параметров процесса сушки гранулированного поликапроамида/А.А. Липин, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов / Вестник СГТУ. – 2011. – №4 (62).– Вып. 4.– С. 106-109.

Другие публикации:

5. Липин, А.А. Моделирование процесса получения поликапроамида в трубчатом реакторе // Сб. науч. трудов «Успехи в химии и химической технологии». – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – Т. XXIII. – №1. – С. 93-97.
6. Липин, А.А. Моделирование процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6 в аппарате непрерывного действия / А.А. Липин, Ю.М. Базаров, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов // Сборник трудов IX Междунар. науч. конф. «Теоретические основы энерго-ресурсосберегающих процессов, оборудования и экологически безопасных производств». – Иваново: ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2010. – С. 138-141.

7. Липин, А.А. Математическое моделирование совмещенных процессов сушки и демономеризации полиамида-6 в противоточном аппарате / А.А. Липин, А.Г. Липин // Сб. науч. трудов «Успехи в химии и химической технологии». – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – Т. XXV. – №10. – С. 99-103.
8. Липин, А.А. Макрокинетика твердофазного дополиамидирования полиамида-6 // Материалы Междунар. молодежного науч. форума «ЛОМОНОСОВ-2010» – М.: МАКС Пресс, 2010. – 1 электрон. опт. диск. Секция № 28 «Химия».
9. Липин, А.А. Моделирование процесса сушки и демономеризации поликапроамида / А.А. Липин, Д.В. Кириллов, А.Г. Липин // Материалы междунар. научно-технич. семинара «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов», ГОУ ВПО «ВЛГТА». – Воронеж, 2010. – С. 150 - 152.
10. Липин, А.А. Моделирование твердофазной стадии синтеза полиамида-6 в аппарате периодического действия / А.А. Липин, Ю.М. Базаров, А.Г. Липин // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-23: сб. трудов XXIII Междунар. науч. конф.: в 12 т. Т.8. Секция 9 / под общ. ред. В.С. Балакирева. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. – С. 48-50.
11. Липин, А.А. Моделирование дополимеризации и дополиконденсации полиамида-6 в твердой фазе / А.А. Липин, Ю.М. Базаров, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов // Материалы XIII Междунар. научно-технич. конф. «Научно-технологические технологии-2010». – Иваново: ГОУВПО ИГХТУ, 2010. – С. 355.
12. Липин, А.А. Моделирование процесса сушки полиамида-6 в вакуумных и конвективных сушилках / А.А. Липин, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов // Сборник трудов IV Междунар. научно-практической конф. «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) СЭТТ-2011». – Москва: ФГОУ ВПО «МГАУ им. Горькая», 2011. – Том 1. – С. 205-210.
13. Липин, А.А. Моделирование процесса сушки гранулированного поликапроамида в противоточном аппарате / А.А. Липин, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-24: сб. трудов XXIV Междунар. науч. конф.: в 10 т. Т.3. Секция 3 / под общ. ред. В.С. Балакирева. – Киев: Национ. техн. ун-т Украины «КПИ», 2011. – С. 40-42.
14. Липин, А.А. Прогнозирование параметров процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6 // Тезисы докладов 6-ой Санкт-Петербургской конф. молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург: ИВС РАН, 2010. – С. 99.
15. Липин, А.А. Математическая модель процессов, протекающих при твердофазном дополиамидировании гранулята ПА-6 / А.А. Липин, А.Г. Липин, Д.В. Кириллов // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-25: сб. трудов XXV Междун. науч. конф. : в 10 т. Т.7. Секция 11 / под общ. ред. А.А. Большакова. – Волгоград: Волгогр. гос. техн. ун-т, 2012. – С. 114-116.

Подписано в печать 03.09.2012. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1,03. Тираж 100 экз. Заказ 2948

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7