

Д. М. Мухаметгалеев, С. Г. Смердова, Л. Р. Сафина

## РАСЧЕТ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

*Ключевые слова:* моделирование, диффузия, флегматизация, эмульсия, скорость процесса, регенерация, анализ, полимерные системы.

*Мировая химическая промышленность находится на этапе пересмотра компонентного состава композиционных материалов с целью улучшения эксплуатационных свойств, уменьшения стоимости, повышения их экологической чистоты, а также экологической безопасности самих производств. Качество и стоимость полимерной продукции в значительной степени зависит от содержания в них вредных примесей, скорости процесса производства. В связи с этим процесс регенерации полимерных систем, является актуальной проблемой.*

*Keywords:* modeling, diffusion, separation of components, emulsion, speed the process, regeneration, analysis, polymer systems.

*The global chemical industry is at the stage of revision of the composition of the polymer materials in accordance to improve operational properties, reduce cost, improve their environmental purity, and also ensure the ecological security of the industries themselves. The quality and price of polymer products largely depends on the content of the toxic impurities, the speed of the process of production. That is why, the process of regeneration of polymer systems, is of great importance.*

Для увеличения скорости химического процесса часто применяется пропитка гранул веществами (флегматизация), изменяющими эту скорость. Процесс пропитки идет от периферии к центру или вглубь элемента. Процесс флегматизации осуществляется эмульсией флегматизатора в водной среде при перемешивании в изобарно-изотермических условиях. Характерный диапазон варьирования температур составляет 80-90<sup>0</sup>С. Для флегматизации используются как однокомпонентные флегматизаторы, так и комбинированные. Механизм процесса эмульсионной флегматизации предполагает следующие стадии:

- разрушение эмульсии и образование на поверхности гранул слоя адсорбированного жидкого флегматизатора;
- диффузия флегматизатора в поверхностные слои гранул;
- перераспределение флегматизатора в объеме гранулы.

В данной работе рассматриваются последние две стадии, моделирование которых проводилось при следующих допущениях: гранулы имеют форму цилиндра и плотную структуру (пористость не более 5%), что позволяет пренебречь капиллярной диффузией; толщина адсорбированного слоя флегматизатора на поверхности гранул находится в пределах 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-4</sup> м. Анализ протекающих массообменных процессов при флегматизации и принятые некоторые допущения позволяют построить математическую модель в цилиндрической системе координат.

Математическая модель процесса флегматизации строилась на уровне всего аппарата (макрокинетика процесса) и на уровне отдельного зерна (микрокинетика процесса).

- Внутренний радиус трубки – 0,1 мм;
- Внешний радиус трубки – 0,18 мм;
- Длина трубки – 0,8 мм;
- Температура процесса – 80 °С
- Плотность нитроцеллюлозы – 1680 кг/м<sup>3</sup>;
- Конечная концентрация флегматизатора в порохе – 0,01%;

В рамках решения задачи макрокинетики концентрация флегматизатора для зерна определялась как:

$$C = \frac{m}{M} \quad (1)$$

где m – масса флегматизатора, которая адсорбируется на зерне; M – масса зерна с адсорбированным флегматизатором.

Масса зерна с адсорбированным флегматизатором определяется по следующей формуле:

$$M = \rho_f \bar{V} + \rho_p V_p, \quad (2)$$

где  $\rho_f$  и  $\rho_p$  – плотности флегматизатора и пороха соответственно;  $\bar{V}$  – объем флегматизатора,  $V_p$  – объем порохозерна.

Общий объем пороха  $V_n$  определяется следующим образом:

$$V_n = \pi(R + \Delta r)^2(l + \Delta l), \quad (3)$$

где  $\Delta l$  – толщина слоя осевшего флегматизатора по высоте зерна;

$\Delta r$  – толщина слоя осевшего флегматизатора по радиусу зерна;

R – радиус зерна, l – высота зерна.

С другой стороны  $V_n = V_f + V_p$  и  $m = \rho_f V_f$ . Следовательно выражение 1 примет следующий вид:

$$C = \frac{\rho_f V_f}{\rho_f V_f + \rho_p V_p} \quad (4)$$

После некоторых преобразований и допущения равномерности осаждения флегматизатора на основаниях цилиндра и его боковой поверхности  $\Delta r = \Delta l$  и  $l = k r$  получим:

$$\frac{V_f}{V_p} = \frac{(R + \Delta r)^2 \left( R + \frac{\Delta r}{k} \right) - R^3}{R^3} \quad (5)$$

С другой стороны:

$$\frac{V_f}{V_p} = \frac{\rho_p \cdot c}{\rho_f(1-c)} \quad (6)$$

Таким образом, модель макрокинетики описывается следующим уравнением:

$$\Delta r^3 \frac{1}{kR^3} + \Delta r^2 \frac{\left(1 + \frac{2}{k}\right)}{R^2} + \Delta r \frac{\left(2 + \frac{1}{k}\right)}{R} = \frac{\rho_p \cdot c}{\rho_f(1-c)} \quad (7)$$

Решая данное алгебраическое уравнение, определяем  $\Delta r$  – толщину слоя флегматизатора адсорбированного на зернах пороха.

Уравнение (7) применимо для оценки толщины адсорбционного слоя соединений различных классов на гранулах твёрдых веществ в процессе их осаждения из водных эмульсий в гидродинамическом поле аппаратов с мешалками.

Для описания микрокинетики процесса выберем цилиндрическую систему координат с началом в середине высоты и на оси цилиндра. В этом случае уравнение для определения концентрационного профиля флегматизатора в зерне имеет вид:

$$\frac{\partial u(r, z, t)}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \cdot D_{\text{эф}} \frac{\partial u(r, z, t)}{\partial r} + D_{\text{эф}} \frac{\partial^2 u(r, z, t)}{\partial r^2} + D_{\text{эф}} \frac{\partial^2 u(r, z, t)}{\partial z^2}, \quad (8)$$

где  $D_{\text{эф}}$  – коэффициент молекулярной диффузии. В данном случае предполагается, что  $D_{\text{эф}} = \text{Const}$ .

Так как  $D_{\text{эф}}$  – является функцией температуры  $T$  и текущей концентрации  $U$ , то уравнение (8) запишется в виде:

$$\frac{\partial u(r, z, t)}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot D_{\text{эф}} \frac{\partial u(r, z, t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{\text{эф}} \frac{\partial u(r, z, t)}{\partial z} \right) \quad (9)$$

$$D_{\text{эф}} = D_0 \cdot U^\alpha \left( e^{-\frac{E}{RT}} \right)^\beta, \quad (10)$$

где  $D_0$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  – константы;  $U$  – концентрация;  $E$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура процесса (K).

Получено уравнение микрокинетики. Сформулируем для него начальные и граничные условия. Поскольку в начальный момент времени флегматизатор внутри цилиндрического элемента отсутствует, то в качестве начального условия примем:

$$U(r, z, \tau) = 0, \text{ при } \tau = 0 \quad (11)$$

на внешней границе должны быть выполнены условия:

$$U(R^1, z, \tau) = U_{\text{зп}}, U\left(r, \pm \frac{l}{2}, \tau\right) = U_{\text{зп}}, \quad (12)$$

Дополнительными граничными условиями к уравнению (8) являются условия:

$$\frac{\partial u\left(\frac{R+r}{2}, z, t\right)}{\partial r} = 0, \frac{\partial u(r, 0, t)}{\partial z} = 0, \quad (13)$$

что предполагает симметрию процесса диффузии относительно границ с равными значениями концентрации флегматизатора.

Начальное (11) и граничные условия (12) и (13) выполняются для уравнения (9), пока слой флегматизатора, адсорбированного на поверхности цилиндрической гранулы  $\Delta r > 0$ . Зная массу флегма-

тизатора, диффундировавшего в зерно, определим момент, когда  $\Delta r = 0$ :

$$M_j = \int (U_i \overline{m_j}) dr, \quad i = \overline{1, R} \quad (14)$$

где  $M_j$  – масса проникшего флегматизатора;  $U_i$  – концентрация флегматизатора на  $i$ -ом слое.

Как только  $M_j$  становится равным массе флегматизатора, который осаждается на зерно, расчёт останавливается, и переходим ко второй подзадаче.

Начальное условие запишется следующим образом:

$$U(r, z, \tau) = U_i, \quad i = \overline{1, R} \quad (15)$$

где  $U_i$  – концентрация флегматизатора на  $i$ -ом слое.

На внешней границе должно быть выполнено условие:

$$\frac{\partial U(r, z, \tau)}{\partial \tau} = (U_n^* - U_i), \quad (16)$$

Начальное (13) и граничное (14) условия выполняются для уравнения (7), пока  $U_i$  не будет постоянна (примерно 0,001 масс. %).

Итак, микрокинетика процесса описывается следующим образом:

а) Пока  $\Delta r > 0$  решение уравнения

$$\frac{\partial u(r, z, t)}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot D_{\text{эф}} \frac{\partial u(r, z, t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{\text{эф}} \frac{\partial u(r, z, t)}{\partial z} \right)$$

с начальным условием

$$U(r, z, \tau) = 0, \text{ при } \tau = 0$$

и граничными условиями

$$U(R^1, z, \tau) = U_{\text{зп}}, U\left(r, \pm \frac{l}{2}, \tau\right) = U_{\text{зп}}$$

б) Если  $\Delta r = 0$ , то решение уравнения

$$\frac{\partial u(r, z, t)}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot D_{\text{эф}} \frac{\partial u(r, z, t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{\text{эф}} \frac{\partial u(r, z, t)}{\partial z} \right)$$

с начальным

$$U(r, z, \tau) = U_i, \quad i = \overline{1, R} \quad \text{и граничным условиями}$$

$$\text{ми } \frac{\partial U(r, z, \tau)}{\partial \tau} = (U_n^* - U_i)$$

В силу нелинейности аналитически уравнение (9) не решается, поэтому решения были найдены численно (методом конечных разностей и методом прогонки). Для сведения дифференциального уравнения в частных производных к уравнению с обыкновенными производными применяется метод переменных направлений и дополнительный вводится временной  $\frac{1}{2}$  слой. Использование неявной схемы позволяет избавиться от ограничения по временному шагу, хотя при решении многомерных задач преимущества неявной схемы снижаются.

При идентификации математической модели для конкретной марки пороха с указанным фракционным составом методом наименьших квадратов были получены следующие значения:

$$\alpha = 5,645; \quad \beta = 5,45; \quad D_0 = 7,077 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2\text{с)}.$$

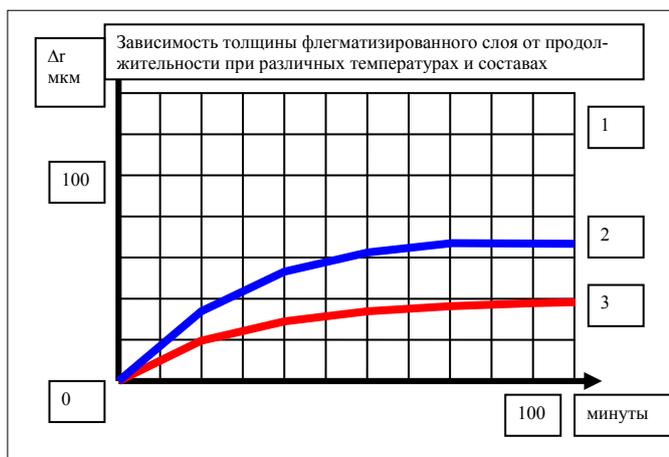
Предварительно на основе экспериментальных данных, изображенных на рис.1, и уравнения массопередачи:

$$M = D_{эф} \frac{\Delta C}{\Delta r} S \tau \quad (17)$$

выразим коэффициент диффузии при некоторых допущениях через известные величины:

$$D_{эф} = \frac{\left[ 1 - \left( 1 - \frac{\Delta r}{R} \right)^3 \right] R \rho_n \Delta r}{6 \tau} \quad (18)$$

По формуле (18) получены приблизительные значения коэффициента диффузии для кривых 1-3 рис.1, которые изменяются от  $2 \cdot 10^{-9}$  до  $1 \cdot 10^{-11}$  кг/(м<sup>2</sup>с).

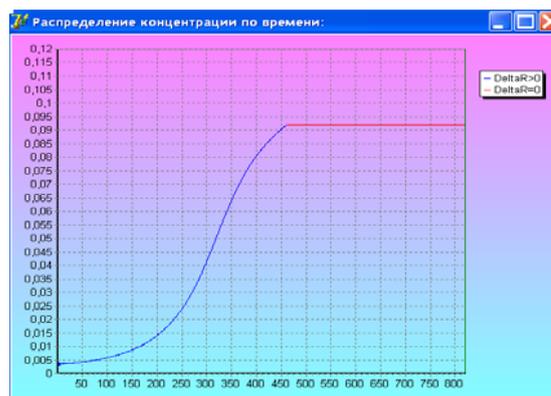


**Рис. 1 - Зависимость толщины флегматизированного слоя от продолжительности при различных температурах и составах: 1 – ВТМ(90<sup>0</sup>С, ДНТ – 5.3%, централит №1 -5.0%); 2 - ВТМ(90<sup>0</sup>С, ДНТ – 2.0%, централит №1 -3.0%); 3 - ВТМ(80<sup>0</sup>С, ДНТ – 5.3%, централит №1 -5.0%)**

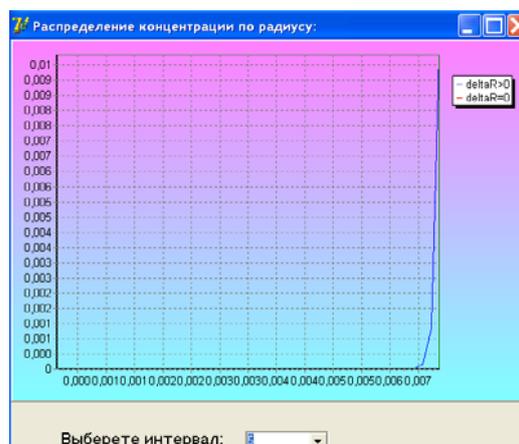
Таким образом, эффективный коэффициент диффузии имеет вид:

$$D_{эф} = 7,077 \cdot 10^{-4} \cdot U^{5,645} \left( e^{\frac{30}{8,31 \cdot T}} \right)^{5,45} \quad (19)$$

На основе описанной модели была создана программа в среде Делфи и осуществлен расчет, некоторые результаты которого изображены на рисунках 2 и 3:



**Рис. 2 - Распределение концентрации по времени процесса**



**Рис. 3 - Распределение концентрации по радиусу**

## Литература

1. Сафина Л.Р., Мухаметгалеев Д.М. Модели процесса регенерации полимерных систем// Труды 3 Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы анализа и моделирования региональных социально-экономических процессов», Казань, 2012, с.139-143
2. Латфуллин Н.С., Мухаметгалеев Д.М., Сафина Л.Р. И др. Модели макро- и микрокинетики процесса эмульсионной флегматизации зерненных пироксилитовых порохов// Бутлеровские сообщения, Казань, 2007, т.12, №4, с.59-63.
3. Умарова Н.Н., Смердова С.Г., Петухова Л.В., Сибгатуллина Г.И. Применение статистических методов в испытаниях полимермодифицированных битумов// Вестник КГТУ. – 2010 – №5 – С.259-266.

© Д. М. Мухаметгалеев – канд. техн. наук, доцент кафедры статистики, эконометрики и естествознания ИЭиФ КФУ, muha1950@mail.ru. С. Г. Смердова – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, sgsm2003@rambler.ru; Л. Р. Сафина – канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, safinalr@yandex.ru.