

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.183.12

В. А. Журавлёв, Г.В. Ушаков

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Набухание сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) является процессом, имеющим место в производстве ионообменных смол. В производстве сульфокатионита предварительному набуханию подвергается сополимер перед сульфированием анионита — набухание происходит в ходе хлорметилирования. Независимо от технологической ситуации, в которой протекает набухание, для расчёта соответствующих реакторов необходимо знание кинетических закономерностей процесса.

Набухание является гетерогенным процессом, протекающим в системе твёрдое тело — жидкость, включающим последовательно протекающие стадии, основными из которых являются: массоперенос на границе раздела фаз, диффузия в полимерной фазе и межмолекулярное взаимодействие полимер — растворитель. Поэтому исследование и описание набухания должно осуществляться с учётом влияния указанных факторов на кинетику этого процесса, что, в свою очередь, требует привлечения методов математического моделирования.

В своей работе мы исходим из допущения, что между процессами набухания сетчатых полимеров и сополимеров в жидкких средах и химическим превращением можно провести аналогию. Суть аналогии состоит в том, что набухание, как и химическая реакция, сопровождается разрывом одних связей и возникновением новых. Различие заключается в том, что набухание, как и химическая ре-

акция, сопровождается разрывом одних связей и возникновением новых. Различие заключается в том, что в случае набухания речь идёт о физических связях, то есть о силах межмолекулярного взаимодействия, а роль кинетических единиц играют не молекулы, а участки макромолекулярных цепей, заключённые между узлами поперечных химических сшивок.

Такая аналогия позволяет привлечь для описания кинетики набухания уравнения, использованные нами в [1–3], где экспериментально доказана применимость кинетических уравнений, полученных на основе модели процесса на частице с невзаимодействующим ядром [4] для описания кинетики химического превращения сетчатых полимеров в жидкких средах. Достоинством полученных уравнений является высокая степень сходимости экспериментальных и расчётных кинетических данных и применимости их для практических расчётов.

Использование этих уравнений требует определения лимитирующей стадии, которую в случае гетерогенного процесса, протекающего в твёрдом теле, определяют по зависимости константы скорости от температуры. В основе метода лежит соображение, что внутренняя структура твёрдого тела существенно не зависит от температуры. В таких системах зависимость скорости массопереноса, как и скорости химического взаимодействия от температуры, описывается уравнением Аррениуса. Поэтому указанный

метод определения лимитирующей стадии используют для изучения механизма химических реакций в твёрдых телах неорганической природы, имеющих «жёсткий» каркас.

Сетчатые полимеры не имеют «жёсткого» каркаса, поэтому, в отличие от неорганических твёрдых тел, состояние внутренней структуры полимеров зависит от температуры процесса их физико-химического превращения. Скорость массопереноса жидкого реагента в полимерной фазе определяется двумя факторами: температурным, подчиняющимся уравнению Аррениуса и пространственным, определяемым структурой, состоянием которой, в свою очередь, также зависит от температуры. Эти обстоятельства делают некорректным определение лимитирующей стадии процесса взаимодействия сетчатого полимера с жидким реагентом по зависимости суммарной скорости от температуры.

Для решения задачи нами использовано кинетическое уравнение [5]:

$$t = \frac{a \cdot C_{S_0}}{C_{A_0}} \times \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{K_{m_A}} - \frac{R}{De_A} \right) \left(1 - \frac{r_C^3}{R^3} \right) + \frac{1}{\alpha K_S C_{S_0}} \left(1 - \frac{r_C}{R} \right) + \frac{R}{2De_A} \left(1 - \frac{r_C^2}{R^2} \right) \right] \quad (1)$$

где r_c — радиус взаимодействующего ядра в твёрдой частице, м; R — радиус твёрдой частицы, м; c_A — исходная концен-

трация жидкого реагента; c_{S_0} – исходная концентрация твёрдого реагента; K_{mo} – коэффициент массопереноса жидкого реагента из основного потока к внешней поверхности твёрдой частицы; D_{eA} – эффективный коэффициент диффузии жидкого реагента в твёрдом теле; K_S – константа скорости химической реакции, отнесённой к единице поверхности невзаимодействующего ядра; α – стехиометрический коэффициент.

После введения новых обозначений и с учётом соотношения, связывающего радиус невзаимодействующего ядра со степенью превращения твёрдой частицы [4], уравнение (1) было записано в виде:

$$t = \frac{\alpha \cdot R \cdot C_{S_0}}{3 \cdot C_{A_0}} \times \left\{ B_1 x + B_2 \left[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \right] - B_3 \cdot \left[1 - (1-x)^{1/3} \right] \right\} \quad (2)$$

где x – степень превращения твёрдой частицы.

Константы B_1 , B_2 , B_3 в этом уравнении имеют размерность сек/м, обратную размерности скорости продвижения невзаимодействующего ядра к центру твёрдой частицы. Следовательно, по физическому смыслу их можно считать коэффициентами, характеризующими сопротивление суммарному процессу со стороны границы раздела невзаимодействующих фаз (B_1), слоя твёрдого продукта реакции (B_2) и химического взаимодействия (B_3). Если значение одного из этих сопротивлений будет значительно больше значений двух других, например, $B_1 > B_2$, $B_1 > B_3$, то значение функции

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (t_{\vartheta_i} - t_{I_i})^2} \quad (3)$$

будет также значительно больше значений соответствующих функций

Таблица 1
Относительное сопротивление процессу набухания сополимера стирола и ДВБ со стороны границы раздела фаз сополимер–растворитель (ε_1), слоя набухшего сополимера (ε_2) и межмолекулярного взаимодействия сополимер–растворитель (ε_3)

Температура, °C	ε_1	ε_2	ε_3
Растворитель — дихлорэтан			
20	0,092	0,103	0,805
30	0,091	0,254	0,655
40	0,086	0,400	0,514
50	0,176	0,203	0,622
Растворитель —monoхлордиметиловый эфир			
20	0,085	0,327	0,589
30	0,087	0,280	0,634
40	0,090	0,407	0,503
50	0,019	0,174	0,806

жидкого реагента из основного потока к поверхности полимерной частицы, диффузии жидкого

и

$$\Phi_3 = \left[\sum_{i=1}^n (t_{\vartheta_i} - t_{I_i})^2 \right]^{-1}, \quad (5)$$

где t_{ϑ} – экспериментальные значения времени процесса; t_1 , t_2 , t_3 – значения времени, рассчитанные по уравнению (2) соответственно при константах $B_2=0$ и $B_3=0$, $B_1=0$ и $B_3=0$, $B_1=0$ и $B_2=0$.

Таким образом, уравнения (3–5) могут быть использованы для оценки лимитирующей стадии процессов физико-химического взаимодействия сетчатых полимеров и сополимеров с жидкими средами. Вместо абсолютных величин функций Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 удобнее использовать их относительные значения, которые можно считать относительными сопротивлениями суммарному процессу со стороны соответствующих макроскопических стадий: переноса

Таблица 2
Значения константы скорости набухания сополимера стирола и ДВБ в зависимости от природы растворителя и температуры

Температура, °C	Константа скорости (K·10 ⁷), м ⁴ /кмоль·с
Растворитель — дихлорэтан	
20	0,108
30	0,224
40	0,307
50	0,467
Растворитель — monoхлордиметиловый эфир	
20	0,233
30	0,243
40	0,364
50	0,517

го реагента через слой твёрдого продукта реакции и, собственно, химической реакции.

Таблица 3
Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении (7)

Растворитель	Средний радиус гранул, мм	E, кДж/кмоль	$K_{S_0} \cdot 10^2$, м/кмоль·с
Дихлорэтан	0,32	39600	0,110
Монохлордиметиловый эфир	0,32	34900	0,021

Практическое использование этих уравнений требует исследования кинетики процессов взаимодействия сетчатых полимеров с жидкими средами в условиях, близких к стационарным, что имеет место в рассматриваемом случае. В качестве изучаемого процесса выбрано набухание сополимера стирола с ДВБ в органических жидкостях.

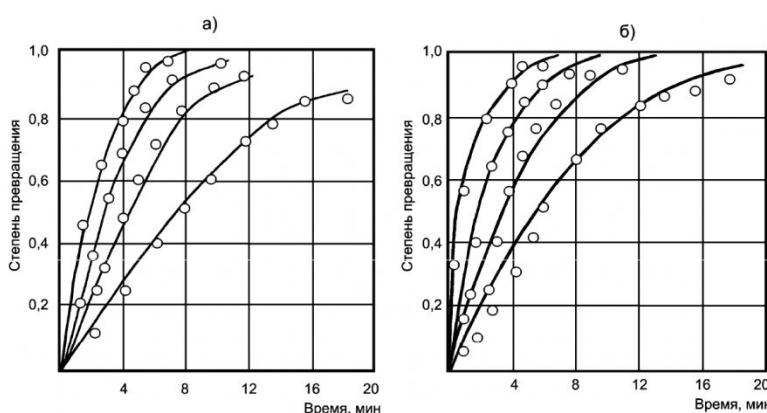
Кинетику набухания исследовали по методике, описанной нами ранее [6-7]. Набуханию подвергали сополимер 8%-ной сшивки, полученный супензионной сополимеризацией мономерной смеси в среде крахмального клейстера со средним радиусом частиц 0,32 мм. В качестве растворителей использовали свежеперегнанный моноклордиметиловый эфир (МХДМЭ) с температурой выкипания 57–59° С, имеющий плотность 1,08–1,12 г/см³ и 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) с содержанием основного вещества 99,975% и плотностью 1,25 г/см³. Исследования вели при температурах 20, 30, 40 и 50° С. Результаты, отражающие зависимость степени набухания сополимера от времени его контакта с растворителем, приведены на рис. 1а, б. Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{\Delta V_i}{\Delta V_{\max}},$$

где ΔV_i – удельное изменение объема сополимера, мл/г; ΔV_{\max} – максимальное изменение объема сополимера, наблюдаемое в опытах в одном и том же растворителе.

С использованием полученных экспериментальных данных по уравнениям (3–5) определены относительные сопротивления суммарному процессу со стороны границы раздела фаз полимер–растворитель, слоя набухшего полимера и межмолекулярного взаимодействия полимер–растворитель (табл. 1).

Из таблицы видно, что во всех случаях набухания сополимера в ДХЭ и МХДМЭ ста-



Зависимость степени превращения сополимера стирола и ДВБ при набухании в ДХЭ (а) и МХДМЭ (б) от времени: - температура процесса набухания соответственно равна 20, 30, 40, 50 °С.

Точки на графиках соответствуют экспериментальным данным; кривые рассчитаны по кинетическому уравнению

дий, лимитирующей скорость суммарного процесса, является межмолекулярное взаимодействие сополимер–растворитель. Этот вывод позволил выбрать для описания кинетики набухания уравнение (6), отражающее случай, когда лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности невзаимодействующего ядра [4,5]. По этому уравнению рассчитаны кинетические кривые процесса набухания, представленные на рис. 1:

$$t = \frac{R}{K_S C_{S_0}} \left[1 - (1-x)^{1/3} \right], \quad (6)$$

где K_S – константа скорости межмолекулярного взаимодействия полимер–растворитель, отнесенного к единице поверхности невзаимодействующего ядра, м⁴/кмоль·с.

Константу скорости в уравнении определяли методом последовательных приближений. Сущность метода заключается в нахождении значения константы скорости, которой соответствует минимум функции

$$\Phi = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (t_i^{\vartheta} - t_i^P)^2},$$

где t_i^{ϑ} – экспериментальное значение времени процесса; t_i^P – время процесса, найденное по кинетическому уравнению (6).

Результаты расчётов, отра-

жающие значения константы скорости межмолекулярного взаимодействия в зависимости от температуры набухания, представлены в табл. 2. С использованием этих значений определены энергии активации исследуемых процессов и предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса:

$$K_S = K_{S_0} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}. \quad (7)$$

Определение проводили графическим методом, для чего (7) было прологарифмировано:

$$\ln K_S = \ln K_{S_0} - \frac{E}{R \cdot T}. \quad (8)$$

Полученные значения E и K_S приведены в табл. 3.

Адекватность кинетического уравнения оценивали по критерию Фишера:

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_0^2}, \quad (9)$$

где S_0^2 – дисперсия воспроизводимости опытов; S_{ad}^2 – дисперсия адекватности кинетического уравнения, равная

$$S_{ad}^2 = \frac{1}{n-B} \cdot \sum_{i=1}^n (t_i^{\vartheta} - t_i^P)^2,$$

где $B=1$ – число коэффициентов в кинетическом уравнении; t_i^{ϑ} , t_i^P – соответственно экспериментальные и расчётные значения времени процесса; n –

число экспериментальных точек в опыте.

Так как расчетные значения критерия Фишера меньше табличного, рассеяние экспериментальных кинетических данных относительно данных, рассчитанных по кинетическому уравнению, одного порядка с рассеянием, вызванным случай-

ными отклонениями в опытах. Вывод об адекватности кинетического уравнения (6) подтверждается графическим сопоставлением расчётных и экспериментальных данных (рисунок).

Таким образом, предложенный метод определения лимитирующей стадии может быть использован для изучения

механизма процессов набухания сетчатых полимеров и выбора кинетических уравнений для их описания. В качестве таких уравнений могут быть использованы кинетические уравнения, полученные на основе модели процесса на частице с невзаимодействующим ядром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушаков Г.В., Есипов Г.З. Описание кинетики взаимодействия сферических частиц сетчатых полимеров в квазистационарных условиях с жидкими средами на основе представлений о невзаимодействующем ядре // Высокомолекулярные соединения. 1980. № 6. с. 147–152.
2. Ушаков Г.В., Есипов Г.З., Макридин В.П., Журавлëв В.А. Некоторые аспекты макрокинетики взаимодействия пространственно-сшитых полимеров с жидкими средами. В кн. Получение, свойства и применение полимерных материалов. – М.: НИИТЭХИМ, 1978. с. 73–83.
3. Есипов Г.З., Журавлëв В.А., Ушаков Г.В. Исследование влияния условий синтеза на формирование структуры сополимеров стирола и дивинилбензола. В кн. Диффузионные явления в полимерах, ч. 2. Труды Всесоюзной конференции. – Рига, 1972. с. 261–263.
4. Левеништиль О. Инженерное оформление химических процессов // М.: Химия, 1969. – 621 с.
5. Wen C.Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. // Ind. Eng. Chem. 1968, V. 60, № 9. P. 34–51.
6. Журавлëв В.А., Есипов Г.З., Ушаков Г.В. Устройство для исследования процессов набухания твёрдых частиц. А.С. СССР № 1012098.
7. Журавлëв В.А. Прибор и методика для изучения процессов взаимодействия твёрдых частиц с жидкостями и газами. // Вестн. КузГТУ. 2003. № 1. С. 78–79.

□ Авторы статьи:

Журавлев
Владимир Александрович
- канд. техн. наук, доц. каф. технологии основного органического синтеза

Ушаков
Геннадий Викторович
- канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии

УДК 662.933.1; 662.612.321/322

Ю.О. Афанасьев, П.Т. Петрик, В.В. Устьянцев, Г.С. Пермякова

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ГРАВИТАЦИОННО-РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ВИХРЕВОЙ ТОПКИ

Данная работа проводилась в рамках проблемы энергосберегающих технологий сжигания твердого топлива из низкокачественных и высокозольных углей, а также внедрения технологий сжигания комбинированных видов топлива.

Основным конструктивным критерием топки, предназначенной для сжигания низкокачественных и высокозольных углей, является обеспечение длительного времени пребывания частиц топлива в камере горения. Этому требованию полностью удовлетворяют топки циклонного типа.

Циклонные топки характеризуются следующими параметрами [1]:

1) длительное время пребывания, которое зависит от параметра закрутки S и длины камеры L ;

2) наличие тонкой кольцевой зоны рециркуляции, образующейся в потоке вблизи стенок, которая может быть использована для улучшения ста-

билизации пламени;

3) при высоких параметрах закрутки S топливно-воздушная смесь подвергается действию высокого центробежного ускорения, что сопровождается значительным повышением скорости распространения пламени;

4) в циклонной камере можно получить достаточно высокую эффективность сепарации частиц;

5) циклонные камеры могут быть объединены в многоступенчатую топку, в которой поток, подобный потоку из вихревой горелки, используется в процессе дожигания, обеспечивающем полное сгорание топлива.

Кроме того, циклонные топки обладают следующими преимуществами [1]:

1) отличное перемешивание топлива и окислителя;

2) тепловыделение концентрируется в умень-