

АЛЕКСАНДР ЛИПИН, ДЕНИС КИРИЛЛОВ*

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ПРОЦЕССА ТЕРМОРАДИАЦИОННОЙ СУШКИ
ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ

THE SIMULATOR OF POLYMER GEL
RADIANT HEAT DRYING PROCESS

А н н о т а ц и я

Представлены результаты экспериментальных исследований процесса сушки геля полиакриламида, содержащего примесь сульфата аммония. Установлено, что в процессе сушки сульфат аммония выносится на поверхность полимера и кристаллизуется. Разработано математическое описание переноса влаги и неорганической соли в полимерной матрице в процессе сушки. Представлены результаты расчета процесса терморadiационной сушки полиакриламидного геля.

Ключевые слова: математическая модель, полиакриламид, гель, терморadiационная сушка

A b s t r a c t

The experimental research results of drying of polyacrylamide gel, containing admixture of ammonia sulfate, are presented. The ammonia sulfate transfer to surface of polymer in drying process was observed. The mathematical formulation of moisture and inorganic salt transfer in polymer matrix in drying process is developed. The simulation results of polyacrylamide gel radiant heat drying process are presented.

Keywords: simulator, polyacrylamide, gel, radiant heat drying

* Д.т.н. профессор Александр Липин, к.т.н. доцент Денис Кириллов,
Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет.

1. Введение

Полиакриламид применяется как высокоэффективный флокулянт в процессах очистки питьевой и сточных вод. Обычно его получают в виде 6-8%-го геля, в котором помимо целевого компонента содержится вода и сульфат аммония или сульфат кальция [1]. Такой продукт имеет ряд существенных недостатков: низкое содержание полиакриламида, высокая степень адгезии, большое количество примеси неорганической соли. Поэтому более привлекателен для потребителей полиакриламид в сухой форме, который можно получить путем сушки геля.

2. Экспериментальные исследования

В данной статье приведены результаты исследований процесса сушки полиакриламидного геля, полученного радикальной полимеризацией в водном растворе, содержащем 22% сульфата аммония. Процесс полимеризации осуществлялся в изотермических условиях и инициировался окислительно-восстановительной системой. Далее формировались образцы в виде цилиндров различного сечения, которые высушивались в условиях радиационно-конвективного подвода теплоты.

На рис.1 показано изменение влагосодержания и температуры образцов цилиндрической формы с диаметрами 3, 6, 10 мм в процессе сушки при температуре воздуха в сушилке 90 °С.

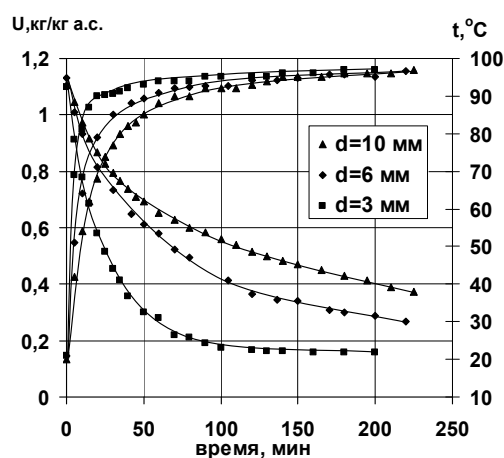


Рис. 1. Изменение влагосодержания и температуры в процессе сушки образцов разного диаметра

Fig. 1. The change of moisture content and temperature of samples of different diameter in drying process

Из графиков видно, что для данного материала свойственно протекание процесса сушки в периоде убывающей скорости. Уменьшение поперечного сечения образца, а, следовательно, увеличение удельной поверхности, приводит к существенной интенсификации процесса сушки. Так, время сушки образца с поперечным размером

6 мм до влажности 0,3 кг/кг, составляет 190 минут, а при поперечном размере 3 мм – 60 минут.

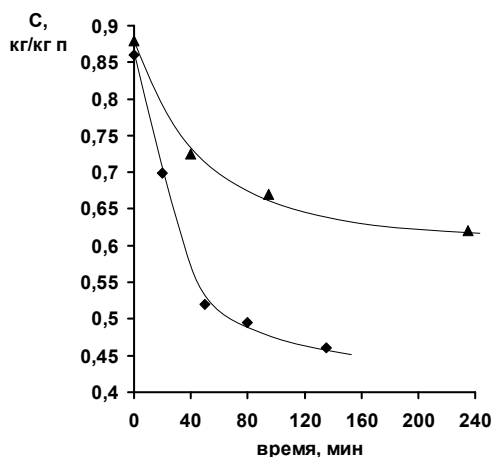


Рис. 2. Изменение содержания сульфата аммония в полимере в процессе сушки при разных температурах: ▲ – 80 °С; ◆ – 105 °С

Fig. 2. The change of ammonia sulphate content in polymer under different temperatures of drying process: ▲ – 80 °С; ◆ – 105 °С

Характер полученных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что процесс сушки с самого начала лимитируется внутренней диффузией, то есть переносом влаги из внутренних слоев материала к поверхности.

При сушке образцов геля полиакриламида, содержащего водный раствор сульфата аммония, наблюдалось накопление кристаллов неорганической соли на поверхности материала, что свидетельствовало о выносе вещества из объема геля.

Содержание сульфата аммония внутри образцов определялось турбидиметрическим методом [2]. Анализ полученных данных, представленных на рис. 2, позволяет сделать вывод, что с увеличением температуры сушки процесс выноса соли из материала протекает более интенсивно. Так, при времени сушки 135 мин. содержание сульфата аммония в образце, высушиваемом при 80 °С, составляет 0,63 кг/кг полимера, а в образце, высушиваемом при 105 °С, – 0,46 кг/кг полимера.

На основании анализа результатов экспериментальных исследований принята следующая физическая картина массопереноса в процессе сушки. Полиакриламидный гель представляет собой полимерную матрицу, заполненную раствором сульфата аммония. Вследствие испарения влаги с поверхности, возникает градиент влагосодержания в полимерной матрице и ее движение к поверхности материала. Вместе с влагой к поверхности переносятся ионы сульфата аммония, где происходит их концентрирование и выделение кристаллической фазы при наличии пересыщенного раствора. Поскольку содержание сульфата аммония в поверхностном слое становится выше, чем внутри образца, возникает диффузионный поток этой соли, направление которого противоположно потоку влаги.

3. Математическая модель процесса сушки в терморadiационной сушилке

На рис. 3 приведена схема терморadiационной сушилки. Жгут влажного полимера непрерывно подается в сушилку из экструдера. Цепь внешнего транспортера служит для перемещения высушиваемого полимера вдоль сушильной камеры. Цепь внутреннего транспортера необходима для предотвращения контакта провисающего полимера с электронагревателями. Трубчатые электронагреватели установлены по всей длине сушильной камеры и обеспечивают подвод тепловой энергии к высушиваемому материалу за счет ИК-излучения. Воздух в терморadiационной сушилке движется противотоком относительно материала вследствие естественной конвекции. Высушенный материал поступает в измельчитель, где дробится до размера частиц 2-3 мм, после чего мелкокристаллический сульфат аммония отделяется от продукта на сите.

Система координат, используемая в математической модели, представлена на рис. 4. Стренг материала, имеющий форму жгута с круглым поперечным сечением радиусом R , движется вдоль оси y со скоростью W_y . Воздух в режиме идеального вытеснения движется в противоположном направлении.

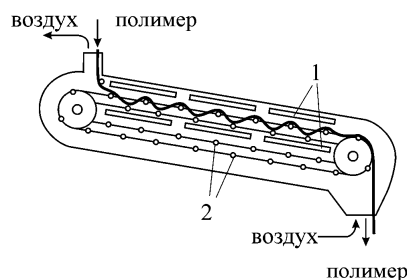


Рис. 3. Терморadiационная сушилка. 1 – трубчатые электронагреватели; 2 – цепи внешнего и внутреннего транспортеров

Fig. 3. Radiant heat dryer. 1 – tube heater; 2 – inner and outer feed chain

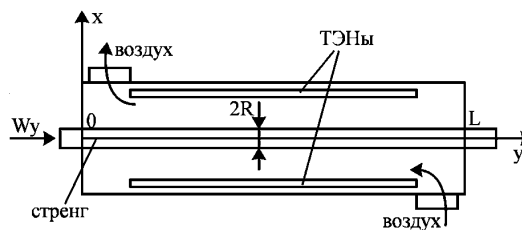


Рис. 4. Расчетная схема терморadiационной сушилки

Fig. 4. Analytical model

При синтезе математической модели принимались следующие условия и допущения: аппарат работает в установившемся режиме; переносом теплоты и влаги вдоль стренга за счет теплопроводности и массопроводности, соответственно, можно пренебречь; распределение температуры по толщине материала принимается равномерным, ввиду протекания процесса в условиях внешней задачи теплопереноса.

Переход от временной координаты к пространственной осуществлялся по формуле

$$y = W_y \cdot \tau \quad (1)$$

Математическая модель включает в себя уравнения переноса влаги (2), неорганической соли (3) внутри полимерной матрицы, теплового баланса для материала (4) и воздуха (5), обмена влагой между материалом и воздухом (6), условия однозначности (7) – (11).

$$W_y \cdot \frac{\partial U}{\partial y} = D_U \cdot \left[\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} \right], \quad 0 < x < R, \quad 0 < y < L \quad (2)$$

$$W_y \cdot \frac{\partial C}{\partial y} = D_C \cdot \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{C}{U} \cdot \frac{\partial U}{\partial \tau}, \quad 0 < x < R, \quad 0 < y < L \quad (3)$$

$$G_m \cdot c_m \cdot \frac{dt}{dy} = \alpha_1 \cdot (t_z - t) \cdot \Pi_m + c_{12} \cdot \Pi_{uz} \cdot \left[\left(\frac{T_{uz}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T}{100} \right)^4 \right] + r^* \cdot G_n \cdot \frac{dU_{cp}}{dy} \quad (4)$$

$$G_z \cdot (c_z + c_{en} \cdot x_z) \cdot \frac{dt_z}{dy} = \alpha_2 \cdot (t_{uz} - t_z) \cdot \Pi_{uz} + \alpha_1 \cdot (t - t_z) \cdot \Pi_m - K_n \cdot (t_z - t_{oc}) \cdot \Pi_k \quad (5)$$

$$G_z \cdot \frac{dx_z}{dy} = G_n \cdot \frac{dU_{cp}}{dy} \quad (6)$$

Начальные условия

$$U(x,0) = U_n; \quad C(x,0) = C_n \quad (7)$$

Условия симметрии

$$\frac{\partial U(0,y)}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial C(0,y)}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

Граничные условия

$$j_{en} = -D_U \cdot \rho_0 \cdot \frac{\partial U(R,y)}{\partial x} = \beta_p \cdot (P_m - P_z) \quad (9)$$

$$-D_C \cdot \rho_0 \cdot \frac{\partial C(R,y)}{\partial x} + j_{en} \cdot \frac{C(R,y)}{U(R,y)} = k_{sp} \cdot (Y(R,y) - Y_{nac}(t)) \cdot \Phi(Y(R,y) - Y_{nac}(t)) \quad (10)$$

$$t(0) = t_n; \quad t_z(L) = t_{z,H}; \quad x_z(L) = x_{z,H} \quad (11)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (3) характеризует изменение концентрации неорганической соли вследствие молекулярной диффузии, а второе слагаемое выражает изменение концентрации, обусловленное перемещением раствора в полимерной матрице. В граничном условии (10) для уравнения (3) первое слагаемое левой части характеризует диффузионный поток соли с поверхности в объем материала, обусловленный градиентом ее концентрации в материале. Второе слагаемое левой части выражает поток соли, обусловленный движением раствора к поверхности. Правая часть уравнения (10) характеризует поток соли переходящей в кристаллическую фазу.

Коэффициенты теплоотдачи и массоотдачи, входящие в уравнения математической модели рассчитывались по формулам, приведенным в [3]. Парциальное давление водяных паров над поверхностью полимера определялось по формуле:

$$P_n = f \cdot 617 \cdot \exp\left(\frac{17,25 \cdot t}{238 + t}\right) \quad (12)$$

Коэффициент f в уравнении (12), показывает во сколько раз давление водяных паров над поверхностью полимера меньше давления насыщенных паров при той же

температуре. Численные значения коэффициента f и коэффициента влагопроводности D_U определялись по эмпирическим зависимостям:

$$f = \exp \left[\left(-3,6699 + 4,061 \cdot \frac{U(R, \tau)}{1 + C_n} \right) / \left(1 - 0,9075 \cdot \frac{U(R, \tau)}{1 + C_n} \right) \right] \quad (13)$$

$$D_U = 9,342 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \left(3,3877 \cdot \frac{U}{1 + C_n} - \frac{459247}{t + 273} \right) \quad (14)$$

Решение уравнений математической модели осуществлялось численным методом и программно реализовано средствами пакета MathCAD. На рис. 5 приведены результаты численного эксперимента для условий: форма материала – цилиндр, температура сушки – 80 °С.

Как видно из графиков, в начале процесса происходит резкое повышение содержания соли в поверхностном слое полимерной матрицы и уменьшение содержания соли во внутренних слоях (рис. 5, кривая 2). Когда образуется пересыщенный водный раствор соли на поверхности материала, начинается ее переход в кристаллическое состояние. За счет протекания кристаллизации содержание соли уменьшается по всей толщине материала (рис. 5, кривые 3, 4, 5, 6).

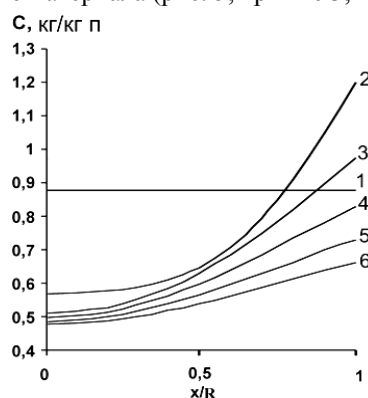


Рис. 5. Эволюция полей концентрации соли в полимерной матрице:

1 – $\tau/\tau_{np} = 0$; 2 – $\tau/\tau_{np} = 0,2$; 3 – $\tau/\tau_{np} = 0,4$; 4 – $\tau/\tau_{np} = 0,6$; 5 – $\tau/\tau_{np} = 0,8$; 6 – $\tau/\tau_{np} = 1$
 τ/τ_{np} – отношение текущего времени к продолжительности процесса сушки

Fig. 5. The evolution of salt concentration fields in a polymer matrix:

1 – $\tau/\tau_{np} = 0$; 2 – $\tau/\tau_{np} = 0,2$; 3 – $\tau/\tau_{np} = 0,4$; 4 – $\tau/\tau_{np} = 0,6$; 5 – $\tau/\tau_{np} = 0,8$; 6 – $\tau/\tau_{np} = 1$
 τ/τ_{np} – ratio of current time and whole time of process

Представленное на рис. 6 сопоставление опытных и расчетных данных по сушке образцов в форме цилиндров диаметром 6 мм при температурах 80 °С и 105 °С показывает их удовлетворительное соответствие.

Из рис. 7 видно, что температура материала внутри аппарата имеет максимум, обусловленный тем, что при поступлении стренгов в сушилку происходит их прогрев, а затем охлаждение холодным воздухом. С уменьшением диаметра стренгов их максимальная температура в сушилке снижается.

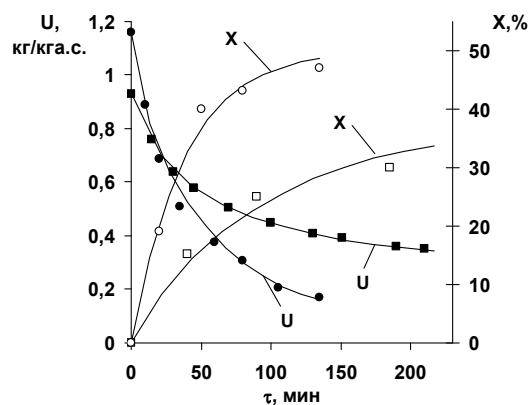


Рис. 6. Изменение влагосодержания U и доли вынесенной на поверхность соли X в процессе сушки при температурах: \bullet , \circ – $t = 105$ °C; \blacksquare , \square – $t = 80$ °C

Fig. 6. The changes of moisture content U and portion of carried to surface salt X in drying process under temperatures: \bullet , \circ – $t = 105$ °C; \blacksquare , \square – $t = 80$ °C

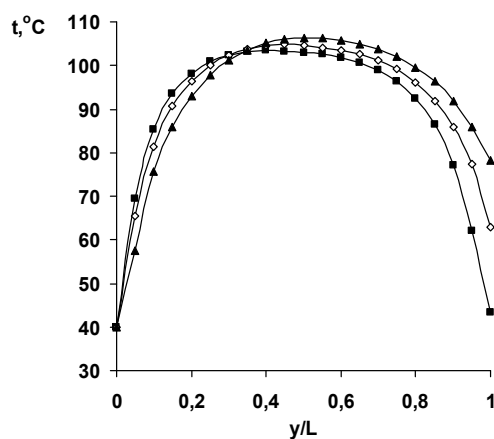


Рис. 7. Изменение температуры стренгов по длине сушилки диаметры стренгов: \blacksquare – 3 мм; \diamond – 5 мм; \blacktriangle – 10 мм

Fig. 7. The changes of strand temperature along the dryer diameter of strand: \blacksquare – 3 mm; \diamond – 5 mm; \blacktriangle – 10 mm

4. Выводы

Разработана математическая модель, описывающая процесс сушки, сопровождающийся переносом влаги и неорганической соли в полимерной матрице, позволяющая прогнозировать изменения параметров высушиваемого материала в терморрадиационной сушилке. Экспериментально подтверждено, что 46% ненужной примеси сульфата аммония выносится на поверхность полимерного геля в процессе сушки.

Символы

U	– влагосодержание	[кг влаги/кг полимера]
C	– содержание неорганической соли	[кг соли/кг полимера]
Y	– концентрация раствора соли	[кг соли/кг воды]
X	– доля удаляемой соли	[%]
t	– температура	[°C]
T	– абсолютная температура	[K]
y	– продольная координата	[м]
x	– поперечная координата	[м]
L	– длина сушильной камеры	[м]
W_y	– скорость стренга	[м/с]
τ	– время	[с]
R	– радиус стренга	[м]
P	– парциальное давление водяных паров	[Па]
D_U	– коэффициент влагопроводности	[м ² /с]
D_C	– коэффициент диффузии	[м ² /с]
K	– коэффициент теплопередачи	[Вт/(м ² К)]
$k_{кр}$	– константа скорости кристаллизации	[кг/(с·м ²)]
c	– теплоемкость	[Дж/(кг·К)]
r^*	– удельная теплота парообразования	[Дж/кг]
x_2	– влагосодержание воздуха	[кг влаги/ кг сух. воздуха]
G	– массовый расход	[кг/с]
ρ_0	– плотность полимера	[кг/м ³]
α	– коэффициент теплоотдачи	[Вт/(м ² К)]
β_p	– коэффициент массоотдачи	[с/м]
Π	– периметр	[м]
Φ	– функция Хэвисайда	

Индексы

m	– материал	n	– начальный
p	– полимер	vl	– влага
g	– газ (воздух)	$кр$	– кристаллизация
$из$	– излучатель	$к$	– корпус сушилки
$ср$	– средний	$нас$	– насыщенный
vp	– водяной пар	$a.c.$	– абсолютно сухой
oc	– окружающая среда		

Литература

- [1] Абрамова Л. И. и др: *Полиакриламид*, М. Химия 1992.
- [2] Васильев В. П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А.: *Практикум по аналитической химии*, М. Химия 2000.
- [3] Сажин Б.С.: *Основы техники сушки*, М. Химия 1983.