

ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЫ**А.Г. Липин, А.А. Липин**

Александр Геннадьевич Липин (ORCID 0000-0003-2011-9503), Андрей Александрович Липин (ORCID 0000-0002-7984-1691)*

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: 157lipin@mail.ru, lipin.a@mail.ru*

Статья посвящена процессам получения и применения различных полимерных материалов. Путем покрытия поверхности гранул минеральных удобрений гидрофобными полимерными пленками получены удобрения с регулируемым выделением питательных компонентов. Такие удобрения позволяют предотвратить вымывание питательных веществ, негативное воздействие на окружающую среду и сократить расход удобрений. Рассмотрены методы расчета функции распределения частиц по степени покрытия, характеризующей равномерность нанесения покрытия на частицы псевдооживленного слоя для стационарного и нестационарного режимов работы аппарата. Исследовался также процесс нанесения толстого композиционного покрытия на поверхность гранул карбамида в тарельчатом грануляторе. Предложен простой метод расчета распределения по размерам получаемых гранул с композиционной оболочкой. Решена актуальная задача разработки метода прогнозирования кинетики выделения питательных веществ из гранул удобрений с полимерным покрытием на базе достаточно простой математической модели процесса. Проведенные исследования совмещенного процесса полимеризации и сушки при синтезе полиакриламида и сополимера метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты показали, что его применение на заключительной стадии получения водорастворимых полимеров акрилового ряда весьма эффективно. Этот прием позволяет сократить общее время технологического цикла. Разработан процесс получения порошка полиэтилена методом упруго-деформационного измельчения полимерного геля и двухстадийный процесс удаления растворителя из полимерного порошка с возвращением растворителя в технологический цикл. Определены рациональные технологические параметры процесса электродиализа загрязненного конденсата сокового пара производств минеральных удобрений, позволяющего получить более концентрированный солевой раствор, который применяется как вторичное сырье, а также обессоленный раствор, используемый в качестве технической воды.

Ключевые слова: капсулированные удобрения, равномерность покрытия, псевдооживленный слой, кинетика высвобождения, моделирование, полимеризация, сушка, совмещенный процесс, полиэтилен, порошок, электродиализ

ENERGY- AND RESOURCE-SAVING PROCESSES INVOLVING THE POLYMER PHASE**A.G. Lipin, A.A. Lipin**

Aleksandr G. Lipin, Andrey A. Lipin*

Department of Processes and Apparatus of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: 157lipin@mail.ru, lipin.a@mail.ru*

The paper deals with the processes of application and production of various polymer materials. By coating the surface of mineral fertilizer granules with hydrophobic polymer films, fertilizers with controlled release of nutrient components were obtained. Such fertilizers can prevent the leaching of nutrients, prevent the negative impact on the environment and reduce fertilizer

consumption. Methods for calculating the particle distribution function by the degree of coating characterizing the uniformity of coating on fluidized bed particles for stationary and non-stationary modes of operation of the apparatus are considered. The process of applying a thick composite coating to the surface of urea granules in a pan granulator was also investigated. A simple method for calculating the size distribution of the obtained granules with a composite shell is proposed. The actual problem of developing a method for predicting the kinetics of nutrient release from polymer-coated fertilizer granules based on a fairly simple mathematical model of the process has been solved. Studies of the combined polymerization and drying process in the synthesis of polyacrylamide and sodium methacrylate copolymer with methacrylic acid amide have shown that its use at the final stage of obtaining water-soluble acrylic polymers is very effective. This technique allows to reduce the total time of the technological cycle. The process of obtaining polyethylene powder by the method of elastic-deformation grinding of polymer gel and a two-stage process of solvent removal from polymer powder with the return of the solvent to the technological cycle has been developed. The rational technological parameters of the electro dialysis process of contaminated steam condensate of mineral fertilizers plant have been identified, which allows to obtain a more concentrated salt solution, which is used as a secondary raw material, as well as a desalinated solution used as process water.

Key words: coated fertilizers, coating uniformity, fluidised bed, release kinetics, modelling, polymerisation, drying, combined process, polyethylene, powder, electro dialysis

Для цитирования:

Липин А.Г., Липин А.А. Энерго- и ресурсосберегающие процессы с участием полимерной фазы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 203–213. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6836j.

For citation:

Lipin A.G., Lipin A.A. Energy- and resource-saving processes involving the polymer phase. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 203–213. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6836j.

На кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» ИГХТУ проводятся исследования по следующим направлениям: капсулирование дисперсных материалов, сушка, совмещенные процессы синтеза полимеров, получение полимерных порошков, электродиализное разделение растворов.

Капсулирование – это процесс заключения мелких частиц вещества в оболочку из пленкообразующего материала. Капсулированные вещества используются при получении композиционных материалов, создании реагентов с регулируемым выпуском активного компонента, удобрений пролонгированного действия. В пищевой промышленности и фармацевтике капсулирование биоактивных компонентов используется для регулирования окислительно-восстановительных реакций, корректирования вкуса, цвета и запаха, увеличения срока годности [1-3].

Слой вещества, покрывающий капсулируемый материал, называется оболочкой. Материал оболочки подбирается таким образом, чтобы обеспечить определенные условия высвобождения заключенного в капсулу вещества. Чаще всего используются различные полимеры. Размер капсул может изменяться в пределах от микрометра до нескольких миллиметров.

Из-за сложности процесса нанесения покрытия могут возникать проблемы с конечным продуктом: это образование перемычек между частицами, шероховатость типа апельсиновой корки, неравномерность слоя покрытия, агломерация. Одной из основных причин таких дефектов является несоблюдение правильных значений технологических параметров в аппарате для нанесения покрытия, таких как массовый расход распыляемого материала, температура, скоростной режим и др.

В случае тонких оболочек однородность нанесенного пленочного покрытия на частицы является критическим показателем качества. Авторы статьи [4] моделировали движение частиц в аппарате с псевдооживленным слоем и осаждение капель на них с целью оценки равномерности покрытия. Использовалось сочетание методов вычислительной гидродинамики, дискретных элементов и Монте-Карло. Такой подход требует наличия специализированных программных пакетов и серьезных вычислительных ресурсов. Задача имитационного моделирования еще больше усложняется при переходе от лабораторных к крупномасштабным аппаратам. Поэтому создание метода оценки равномерности нанесения покрытия на частицы псевдооживленного слоя на базе

достаточно простых моделей остается актуальной задачей. В наших работах [5-10] в качестве количественной характеристики равномерности используется величина степени покрытия, под которой понимают долю общей поверхности частиц, покрытой защитной оболочкой. При разработке математической модели, позволяющей прогнозировать степень покрытия, рабочий объем аппарата псевдооживленного слоя рассматривали как систему, состоящую из двух взаимодействующих зон: сушки и орошения (рис. 1а). В зоне орошения форсункой происходит формирование покрытия, в зоне сушки отверждение пленки и смешение вновь поступающих частиц.

Принимались следующие допущения: частицы в слое идеально перемешаны (это предположение оправдывается интенсивной циркуляцией в аппарате); частицы монодисперсные и имеют форму шара; все капли пленкообразующего вещества попадают на частицы материала, находящиеся в зоне орошения; вероятность попадания частиц в зону орошения не зависит от степени покрытия; активная циркуляция частиц в слое предотвращает слипание частиц.

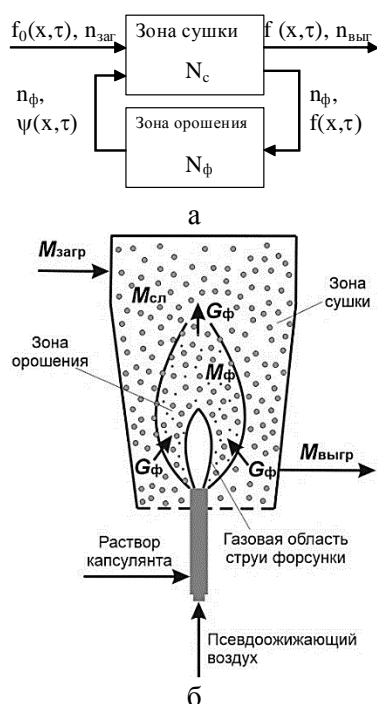


Рис. 1. Структурная (а) и физическая (б) схемы потоков
Fig. 1. Balance scheme of continuous fluidized bed spray coating (a) and scheme of continuous fluidized bed coater (б)

Основными уравнениями математической модели являются уравнения баланса для изменения числа частиц в системе.

$$\frac{\partial f(x, \tau)}{\partial \tau} = k_{\text{заг}} f_0(x, \tau) + k_c \psi(x, \tau) - k_c f(x, \tau) - k_{\text{выг}} f(x, \tau), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \psi(x, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial [\lambda(x) \psi(x, \tau)]}{\partial x} = k_\phi f(x, \tau) - k_\phi \psi(x, \tau), \quad (2)$$

где $k_{\text{заг}}$, k_c , k_ϕ , $k_{\text{выг}}$ – относительные расходы частиц при загрузке, через зону сушки, через зону орошения форсункой, при выгрузке.

$$k_{\text{заг}} = \frac{n_{\text{заг}}}{N_c}, k_c = \frac{n_\phi}{N_c}, k_\phi = \frac{n_\phi}{N_\phi}, k_{\text{выг}} = \frac{n_{\text{выг}}}{N_c}. \quad (3)$$

Уравнение (1) представляет собой баланс частиц со степенью покрытия x в произвольный момент времени τ в зоне сушки, уравнение (2) – то же самое для зоны орошения. В этих уравнениях $f(x, \tau)$ и $\psi(x, \tau)$ – функции плотности распределения частиц по степени покрытия в зонах сушки и орошения; $n_{\text{заг}}$, $n_{\text{выг}}$ – количество, соответственно, загружаемых и выгружаемых из аппарата частиц в единицу времени; n_ϕ – количество частиц, циркулирующее через зону орошения в единицу времени; N_c , N_ϕ – соответственно, число частиц в зонах сушки и орошения; $\lambda(x)$ – скорость изменения степени покрытия, $f_0(x)$ – функция плотности распределения по степени покрытия загружаемых частиц.

Принимая допущение о монодисперсности частиц слоя, можно записать:

$$k_{\text{заг}} = G_{\text{заг}}/M_{\text{сл}}, k_c = G_\phi/M_{\text{сл}}, k_\phi = G_\phi/M_\phi, k_{\text{выг}} = G_{\text{в}}/M_{\text{сл}}, \quad (4)$$

где: G_ϕ , $G_{\text{заг}}$, $G_{\text{в}}$ – расходы частиц через зону орошения, при загрузке и выгрузке; $M_{\text{сл}}$, M_ϕ – масса частиц в зоне сушки и в зоне орошения. Формулы для расчета величин M_ϕ и G_ϕ приведены в работах [8, 11].

Скорость роста степени покрытия пропорциональна доле поверхности гранул, свободной от покрытия $(1-x)$:

$$\lambda(x) = k_\lambda (1-x), \quad (5)$$

где k_λ – константа скорости роста степени покрытия, зависящая от режима работы форсунки и свойств пленкообразующего вещества.

В стационарном режиме $\partial f(x, \tau)/\partial \tau = 0$ и $\partial \psi(x, \tau)/\partial \tau = 0$, $k_{\text{выг}} = k_{\text{заг}}$. Уравнения (1), (2) приобретают вид:

$$f(x) = [k_{\text{заг}} \cdot f_0(x) + k_c \cdot \psi(x)] / (k_c + k_{\text{заг}}), \quad (6)$$

$$k_\lambda d[(1-x) \cdot \psi(x)]/dx = k_\phi f(x) - k_\phi \psi(x). \quad (7)$$

Решение этой системы позволило получить дифференциальную $f(x)$ и интегральную $F(x)$ функции распределения частиц по степени покрытия в псевдооживленном слое:

$$f(x) = \frac{k_{зар} \cdot \delta(x,0) + k_c(1-a)(1-x)^{-a}}{k_c + k_{зар}}, \quad (8)$$

$$F(x) = \int_0^x f(x) dx = k_{зар} / (k_c + k_{зар}) + k_c [1 - (1-x)^{1-a}] / (k_c + k_{зар}), \quad (9)$$

где $a = [k_\lambda - k_\phi + k_\phi \cdot k_c / (k_c + k_{зар})] / k_\lambda$.

На рис. 2 приведены графики функции $F(x)$, рассчитанной по формуле (9). Анализ данных кривых показывает, что с увеличением отношения B количества пленкообразующего вещества к массе обрабатываемых гранул, равномерность покрытия улучшается, но все же остается определенная доля частиц с малой степенью покрытия. Это объясняется тем, что для односекционного аппарата псевдооживленного слоя характерен широкий спектр распределения частиц по времени пребывания. Лучшую равномерность нанесения покрытия может обеспечить многосекционный аппарат.

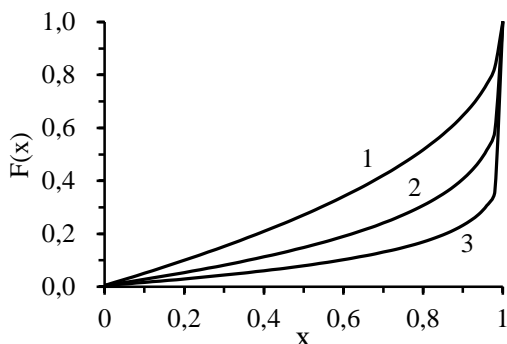


Рис. 2. Интегральная функция распределения частиц по степени покрытия в односекционном аппарате: 1 – $k_{зар}=0,16$, $B=0,05$; 2 – $k_{зар}=0,32$, $B=0,1$; 3 – $k_{зар}=0,64$, $B=0,2$

Fig. 2. Integral function of particle distribution on coverage degree in a single-stage unit. 1 – $k_{зар}=0,16$, $B=0,05$; 2 – $k_{зар}=0,32$, $B=0,1$; 3 – $k_{зар}=0,64$, $B=0,2$

Для многосекционного аппарата кипящего слоя функцию распределения частиц по степени покрытия целесообразно находить, решая уравнения (6), (7) численным методом, последовательно для каждой секции. В работе [12] был разработан алгоритм расчета.

Интервал $[0, 1]$ изменения x разбивается на n равных частей точками $x_i = \Delta x \cdot n$, $i = 0, 1, \dots, n$. Применение метода конечных разностей приводит к следующим расчетным формулам для функции распределения частиц по степени покрытия в зоне орошения ψ_i :

$$\psi_{j,i} = \frac{(1 - x_{i-1})\psi_{j,i-1} + b \cdot \Delta x \cdot f_{j-1,i}}{1 - x_i + b \cdot \Delta x}, \quad (10)$$

$i = 1, 2, \dots, n; \psi_{j,0} = 0$

где j – номер секции, $b = k_\phi k_{выг} / [k_\lambda (k_c + k_{выг})]$.

В первую секцию поступают непокрытые частицы, функция распределения загружаемых частиц будет определена следующим образом:

$$f_{0,i} = 1/\Delta x, \quad f_{0,i} = 0 \quad \text{для } i = 2, 3, \dots, n. \quad (11)$$

Далее определяем функцию распределения частиц по степени покрытия в зоне сушки:

$$f_{j,i} = (k_{зар} f_{j-1,i} + k_c \psi_{j,i}) / (k_c + k_{зар}), \quad i = 1, \dots, n. \quad (12)$$

Значения интегральной функции распределения находим по формуле:

$$F_{j,i} = \sum_{k=1}^i f_{j,k} \cdot \Delta x, \quad i = 1, \dots, n. \quad (13)$$

На рис. 3 представлены графики функций $F(x)$, рассчитанные по изложенной методике, при различном количестве секций в аппарате.

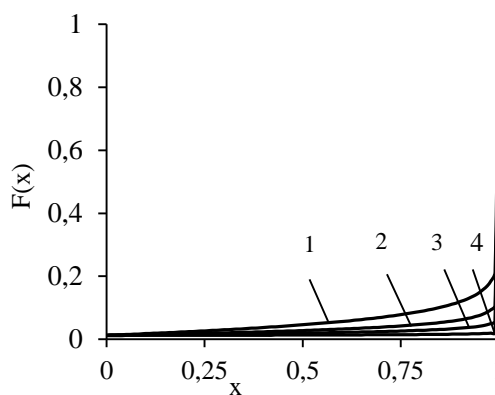


Рис. 3. Интегральная функция распределения частиц по степени покрытия на выходе из многосекционного аппарата кипящего слоя. Номер кривой соответствует количеству секций в аппарате. $k_{зар}=0,00083$, $k_c=0,066$, $k_\phi=15,9$

Fig. 3. Integral function of particle distribution on degree of coverage in the outlet of fluidized bed multistage apparatus. Curves correspond to the number of stages in the unit. $k_{зар}=0,00083$, $k_c=0,066$, $k_\phi=15,9$

Графики этого рисунка иллюстрируют существенное улучшение равномерности покрытия при увеличении числа секций в аппарате. При заданных параметрах процесса капсулирования практически все частицы на выходе из четвертой секции имеют степень покрытия 100%. Выполнен анализ влияния параметров процесса капсулирования на равномерность покрытия. Показано, что увеличение коэффициента k_λ приводит к улучшению равномерности покрытия частиц. Это достигается увеличением расхода раствора покрывающего вещества, снижением диаметра капель, производимых форсункой. Уменьшение расхода частиц G_ϕ через зону орошения (уменьшение коэффициента k_c) приводит к ухудшению равномерности покрытия частиц при фиксированном времени обработки.

При моделировании периодического процесса капсулирования решение системы уравнений (1), (2) с учетом (5) численным методом напрямую весьма затруднительно, поскольку она представляет собой жесткую систему дифференциальных уравнений. Значение константы k_ϕ на 2-3 порядка больше k_c . Упростить задачу можно, приняв физические допущения о квазистационарности процесса формирования покрытия в зоне орошения форсункой. Принимая $\partial\psi(x, \tau)/\partial\tau \approx 0$, получаем следующую систему уравнений относительно функции распределения частиц по степени покрытия в псевдооживленном слое при нестационарном режиме работы:

$$\partial f(x, \tau)/\partial\tau = k_c \psi(x, \tau) - k_c f(x, \tau), \quad (14)$$

$$k_\lambda \partial[(1-x)\psi(x, \tau)]/\partial x = k_\phi f(x, \tau) - k_\phi \psi(x, \tau). \quad (15)$$

Решение системы уравнений (14), (15) осуществлялось конечно-разностным методом [9]. Результаты вычислительного эксперимента представлены ниже. Вводится обозначение y – доля частиц, имеющих степень покрытия x в заданном интервале. На гистограмме рис. 4 диапазон изменения степени покрытия от 0 до 1 разбит на 10 равных интервалов с шагом 0,1. В начальный момент времени ($\tau = 0$) в аппарате находятся исходные гранулы ($x = 0$), то есть доля частиц y , имеющих степень покрытия в интервале от 0 до 0,1 равна 1 ($y = 1$). Через 100 с 2,8% частиц имеют степень покрытия в интервале [0-0,1], 5,7 % в интервале [0,1-0,2], 9,1% в интервале [0,2-0,3] и т.д. Вычислительный эксперимент показал, что время, необходимое для полного покрытия всех частиц, при заданных параметрах процесса, составляет 1000 с, что иллюстрирует рис. 4.

При нанесении тонких оболочек параметр «степень покрытия» x полностью характеризует равномерность распределения пленкообразующего вещества по частицам. В случае нанесения толстых оболочек с момента достижения $x = 1$ этот параметр перестает быть информативным, хотя процесс капсулирования продолжается и растет толщина оболочки. В этот период для характеристики равномерности распределения покрытия по частицам можно применить функцию распределения частиц по массам покрытия. Причем удобно использовать не абсолютную, а относительную массу покрытия, т.е. отношение массы оболочки к массе ядра.

Согласно [7] система уравнений относительно функции распределения частиц по относительной массе покрытия в псевдооживленном слое имеет вид:

$$\partial f(y, \tau)/\partial\tau = k_c \psi(y, \tau) - k_c f(y, \tau), \quad (8)$$

$$\lambda \partial\psi(y, \tau)/\partial y = k_\phi f(y, \tau) - k_\phi \psi(y, \tau). \quad (9)$$

Скорость роста относительной массы покрытия пропорциональна расходу покрывающего вещества и обратно пропорциональна массе гранул в зоне орошения:

$$\lambda = G / M_\phi, \quad (5)$$

где G – массовый расход пленкообразующего вещества. Таким образом принимается, что скорость роста не зависит от относительной массы покрытия.

Предложен алгоритм численного расчета эволюции функции распределения во времени, выполнен вычислительный эксперимент [7]. Изменение во времени дифференциальной функции $f(y)$ распределения частиц по относительной массе покрытия y показано на рис. 5.

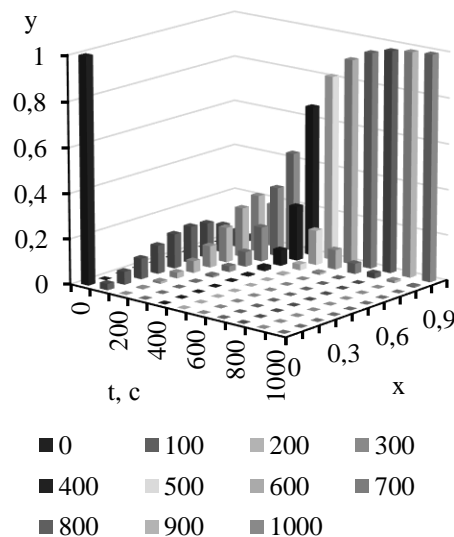


Рис. 4. Эволюция во времени распределения частиц по степени покрытия. $k_c=0,066$; $k_\lambda=2$; $k_\phi=15,9$

Fig. 4. Evolution with process time of particle distribution according to degree of coverage. $k_c=0.066$; $k_\lambda=2$; $k_\phi=15.9$

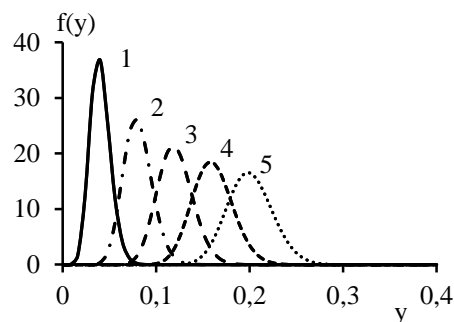


Рис. 5. Изменение во времени дифференциальной функции распределения частиц по относительной массе покрытия при $k_c=0,05$, $\lambda=0,016$, $k_\phi=11,9$. Время процесса, с: 1 – 600; 2 – 1200; 3 – 1800; 4 – 2400; 5 – 3000

Fig. 5. Evolution of differential function of particle distribution according to the relative mass of coverage with process time. $k_c=0.05$, $\lambda=0.016$, $k_\phi=11.9$. Time, s: 1 – 600; 2 – 1200; 3 – 1800; 4 – 2400; 5 – 3000

Из вида дифференциальных функций распределения частиц в различные моменты времени вида можно заключить, что неравномерность покрытия во времени процесса капсулирования увеличивается. Однако визуально большая ширина кривой распределения в данном случае не означает большой разброс величины массы покрытия относительно ее среднего значения, так как оно увеличивается во времени. Количественно неравномерность распределения покрывающего вещества по капсулируемым частицам может быть охарактеризована величиной среднего относительного отклонения CV (coating variability), рассчитываемой по формуле [7]:

$$CV = \sigma / M, \quad (17)$$

где σ – стандартное отклонение; M – математическое ожидание (среднее значение относительной массы покрытия).

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n y_i^2 f_i \Delta y - \left(\sum_{i=1}^n y_i f_i \Delta y \right)^2}, \quad (18)$$

$$M = \sum_{i=1}^n y_i f_i \Delta y. \quad (19)$$

Зависимость величины среднего относительного отклонения CV от времени процесса приведенная на рис. 6, иллюстрирует уменьшение неравномерности распределения массы пленкообразующего вещества между частицами в процессе капсулирования.

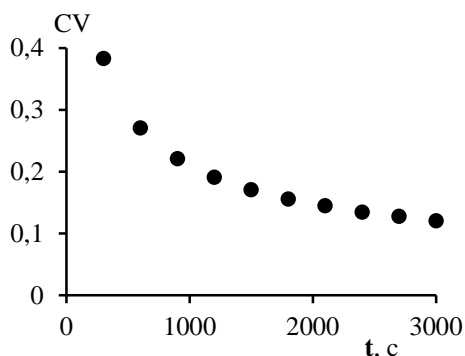


Рис. 6. Изменение неравномерности покрытия во времени процесса капсулирования

Fig. 6. Coating variability vs. time of coating process

Проанализировано влияние параметров процесса капсулирования на равномерность покрытия. Показано, что снижение коэффициента λ приводит к улучшению равномерности покрытия частиц. Это достигается уменьшением расхода раствора покрывающего вещества, распыляемого форсункой. Уменьшение расхода частиц G_{ϕ} через зону орошения (уменьшение коэффициента k_c)

приводит к снижению равномерности распределения покрывающего вещества между частицами при фиксированном времени обработки.

Получение качественного покрытия, отсутствие явления агломерации частиц зависит также от рационального выбора значений технологических параметров в аппарате для нанесения покрытия, таких как массовый расход распыляемого материала, температура, скоростной режим. Этим вопросам посвящены работы [5, 11, 13]. Существующие методы расчета процесса капсулирования в аппаратах с псевдоожиженным слоем частиц не учитывают влияние закономерностей формирования капсулы на протекание тепло-массообменного процесса удаления растворителя из пленки капсулообразующего вещества. В периодическом процессе капсулирования частиц площадь поверхности испарения непрерывно меняется во времени. Учет этого фактора позволяет более достоверно прогнозировать требуемое время пребывания капсулируемого материала в аппарате. Составлена математическая модель тепло-массообмена при капсулировании гранул в псевдоожиженном слое, позволяющая прогнозировать изменение степени покрытия, влагосодержания капсулируемых частиц и их температуру во времени процесса и требуемое время пребывания в аппарате. Выполнено сопоставление расчетных и экспериментальных данных, показавшее их хорошее соответствие.

Разработана методика расчета [5] аппарата с псевдоожиженным слоем периодического действия для капсулирования дисперсных материалов, позволяющая определить его основные габаритные размеры и режимно-технологические параметры процесса капсулирования, обеспечивающие полное покрытие поверхности частиц защитной оболочкой и удаление влаги из пленки капсулянта. Исходными данными для расчета являются масса обрабатываемых гранул, относительная масса оболочки, концентрация эмульсии полимера, температура псевдоожижающего воздуха под газораспределительной решеткой и его влагосодержание, размер гранул и их теплофизические свойства. Создано программное обеспечение методики расчета.

Кроме получения частиц с тонкими полимерными оболочками в аппарате с псевдоожиженным слоем исследовался также процесс нанесения толстого композиционного покрытия на поверхность гранул карбамида в тарельчатом грануляторе [14]. В качестве связующих веществ использовались водные растворы жидкого стекла, метилцеллюлозы, полиакриламида. Порошкооб-

разным компонентом оболочек являлся карбонат кальция. Установлено, что оптимальная скорость вращения тарелки находится в интервале от 35 до 55 мин⁻¹, угол наклона 60° - 70°. Наблюдается существенное увеличение прочности гранул. При массе оболочки, равной массе ядра, прочность возросла в 2,3 раза. Влажность полученных образцов гранул с композиционной оболочкой составила 0,2-1% в зависимости от относительной массы оболочки, доли в ней связующего вещества и его вида.

Предложен простой метод расчета распределения по размерам получаемых гранул с композиционной оболочкой, основанный на численном решении уравнения популяционного баланса. Константа скорости роста k_L определялась по результатам эксперимента с исходным материалом монофракционного состава путем решения обратной задачи. Найденны ее значения при различных технологических параметрах процесса. Сравнение расчетных и опытных интегральных кривых распределения гранул по размерам при полидисперсном составе исходного материала показало их хорошее соответствие.

Капсулирование гранул минеральных удобрений в гидрофобные оболочки является основным способом получения удобрений с регулируемым выделением питательных веществ (controlled release fertilizer (CRF)). Варьируя материал и толщину слоя покрытия, можно регулировать профиль высвобождения целевых компонентов в почве и тем самым согласовывать выделение питательных веществ с потребностями растений в разные вегетационные периоды [3]. Продолжительность высвобождения питательных веществ может варьироваться в течение нескольких месяцев в зависимости от характеристик покрытия. В работах [15-17] решалась актуальная задача разработки метода прогнозирования кинетики выделения питательных веществ на базе достаточно простой математической модели процесса, отражающей его основные особенности и требующей экспериментального определения минимального числа параметров модели.

Процесс переноса питательного компонента через слой полимерного покрытия ядра гранулы в раствор описывается дифференциальным уравнением диффузии (20) с граничным условием первого рода на внутренней поверхности покрытия и граничным условием третьего рода на наружной поверхности. Из-за малой толщины слоя покрытия по сравнению с размерами ядра ($\delta_n \ll R_j$) он рассматривается как плоская пластина.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}, R_j < r < R_k. \quad (20)$$

Граничное условие для уравнения (20) на внутренней поверхности покрытия записывается в предположении, что здесь устанавливается равновесное значение концентрации питательного компонента:

$$C(R_j, \tau) = \varepsilon \cdot C_{\text{нас}} \text{ при } C_{\text{гр}} \geq C_{\text{нас}}, \quad (21)$$

$$C(R_j, \tau) = \varepsilon \cdot C_{\text{гр}} \text{ при } C_{\text{гр}} < C_{\text{нас}}. \quad (22)$$

Предположение основано на том, что перенос компонентов в растворе осуществляется значительно быстрее, чем в слое покрытия. Суммарный процесс переноса лимитирован переносом в слое покрытия. Соотношение (21) имеет место при наличии твердого ядра в период растворения, а соотношение (22) – после растворения твердого ядра. Коэффициент распределения ε характеризует долю пустот в слое покрытия, заполненных жидкостью.

На наружной поверхности покрытия предполагается массообмен по закону массоотдачи:

$$-D_m \frac{\partial C(R_k, \tau)}{\partial r} = \beta \left[\frac{C(R_k, \tau)}{\varepsilon} - C_{\text{ж}} \right] = j_m, \quad (23)$$

где j_m – плотность массового потока через поверхность раздела твердой и жидкой фаз, т.е. потока питательного компонента в окружающую гранулу жидкость, кг/(м²·с); β – коэффициент массоотдачи, м/с; $C_{\text{ж}}$ – концентрация питательного компонента в окружающей гранулу жидкости, кг/м³; D_m – эффективный коэффициент диффузии питательного компонента через слой покрытия, м²/с.

Концентрация питательного компонента в окружающей жидкости находится из уравнения:

$$V_{\text{ж}} \frac{dC_{\text{ж}}}{dt} = 4\pi R_k^2 N_{\text{гр}} j_k, \quad (24)$$

где $V_{\text{ж}}$ – объем окружающей жидкости, $N_{\text{гр}}$ – число гранул. При $\tau = 0$ $C_{\text{ж}} = 0$.

Для определения границ разных периодов процесса выделения питательного компонента используется условная величина его концентрации внутри капсулы $C_{\text{гр}}$:

$$\frac{dC_{\text{гр}}}{dt} = -\frac{4\pi R_k^2 j_k}{V_j}, \quad (25)$$

где $V_j = \frac{4}{3}\pi R_j^3$ – объем ядра. При $\tau = 0$ $C_{\text{гр}} = \rho_{\text{тв}}$.

По физическому смыслу $C_{\text{гр}}$ – отношение массы питательного компонента внутри капсулы к начальному объему ядра.

Система уравнений (20)-(25) представляет собой математическую модель процесса выделе-

ния питательного компонента из капсулированной гранулы в водной среде. На первом этапе моделирования проводилась параметрическая идентификация математической модели. Путем решения обратной задачи определялось значение эффективного коэффициента диффузии целевого компонента через капсулу, обеспечивающее хорошее соответствие результатов расчета и экспериментальных данных, характеризующих выделение питательных веществ в течение короткого периода времени (по сравнению с ожидаемым сроком действия). Например, для гранул мочевины с покрытием из акрилового полимера $D_m = 2,7 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. На втором этапе прогнозировалось выделение мочевины на более длительном интервале времени (рис. 7).

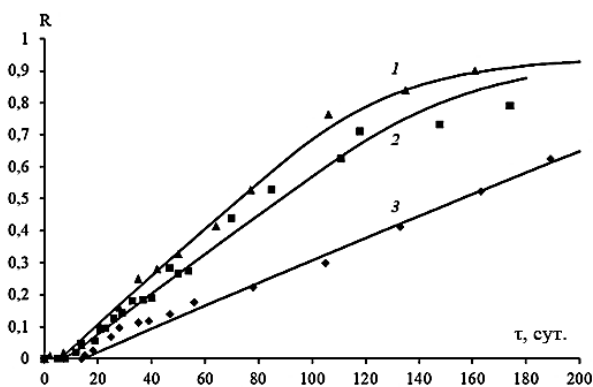


Рис. 7. Изменение степени выделения мочевины из капсулированных гранул во времени. Массовая доля оболочки, %: 1 – 20; 2 – 23; 3 – 26

Fig. 7. Comparison of experimentally measured (symbols) and calculated (lines) release from coated urea granules. Mass fraction of the coating, %: 1 – 20; 2 – 23; 3 – 26

Непрерывные линии – прогноз по математической модели, точки – экспериментальные данные. Среднеквадратичная ошибка составила 0,019; 0,031; 0,022 для гранул с массовой долей оболочки 20; 23; 26%, соответственно. Создано программное обеспечение методики расчета.

Другим направлением исследований на кафедре ПАХТ ИГХТУ является изучение совмещенного полимеризационно-десорбционного процесса. Этот процесс может применяться при капсулировании для формирования оболочки путем проведения реакции полимеризации непосредственно на поверхности частиц и для получения водорастворимых полимеров акрилового ряда [18-19]. Определение рациональных технологических параметров такого процесса связано с изучением кинетики полимеризации в концентрированных водных растворах мономеров [20-23] и при совмещении процессов полимеризации и сушки [24-26].

Проведение полимеризации в концентрированных водных растворах позволяет уменьшить энергозатраты на последующей стадии сушки. Установлена целесообразность двухстадийной организации процесса. Например, для полиакриламида [24, 27] на первой стадии осуществляется полимеризация акриламида в концентрированном водном растворе в изотермическом режиме при температуре 30 °С. Дальнейшая полимеризация, с одновременным удалением растворителя из реакционной массы, осуществлялась в сушильной камере. Начальный участок кинетических кривых (4, 5, 6) (рис. 8) показывает, что в изотермических условиях ($t = 30 \text{ °С}$) по достижении степени превращения около 80% реакция практически останавливается, что обусловлено диффузионными ограничениями, вследствие высокой вязкости реакционной массы. Повышение температуры на втором этапе процесса приводит к возрастанию скоростей трансляционной и сегментальной диффузии. В этих условиях полимеризация протекает до полного исчерпания мономера и существенно опережает процесс сушки. Температурные зависимости (1, 2, 3) и кривые сушки (7, 8, 9) имеют вид, характерный для процесса, лимитированного внутридиффузионным сопротивлением. Повышение температуры со 115 °С до 130 °С сокращает время сушки до влажности 10% приблизительно в 1,5 раза.

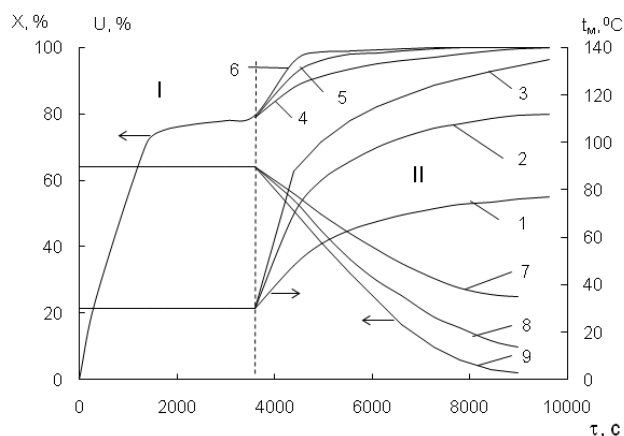


Рис. 8. Изменение температуры (1,2,3), степени превращения мономера (4,5,6) и влажности реакционной массы (7,8,9) в процессе синтеза полиакриламида. Температура сушки: 1,4,7 – 90 °С; 2,5,8 – 115 °С; 3,6,9 – 130 °С

Fig. 8. The temperature (1, 2, 3), the monomer conversion (4, 5, 6) and the reaction mass humidity (7, 8, 9) evolution during polyacrylamide synthesis. The drying temperature is: 1, 4, 7 – 90 °С; 2, 5, 8 – 115 °С; 3, 6, 9 – 130 °С

Проведенные исследования показали, что применение совмещенных процессов полимеризации и сушки на заключительной стадии получе-

ния водорастворимых полимеров акрилового ряда весьма эффективно. Этот прием позволяет сократить общее время технологического цикла и получить (со)полимер с требуемыми качественными показателями.

Производство полимерных материалов и соответственно накопление полимерных отходов год от года растет. Переработка отходов полимерных материалов с целью получения полимерных порошков имеет большое значение не только с позиции охраны окружающей среды, но и с точки зрения сокращения расхода первичных полимеров. На кафедре ПАХТ разработан технологический процесс получения порошка полиэтилена методом упруго-деформационного измельчения полимерного геля [28] с рециклом растворителя (рис. 9).

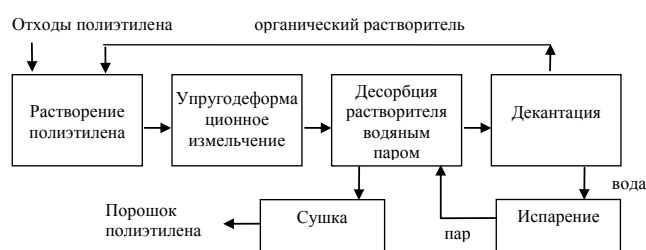


Рис. 9. Функциональная схема технологического процесса получения тонкодисперсного порошка полиэтилена
Fig. 9. Functional block diagram of the fine polyethylene powder production

Получаемый порошок насыщен органическим растворителем. Непосредственная сушка порошка нагретым воздухом влечет за собой дополнительные затраты на систему улавливания паров органического растворителя из отработанного сушильного агента и экологические риски. Поэтому разработан двухстадийный процесс удаления растворителя из полимерного порошка. Десорбция растворителя осуществляется путем пропускания потока водяного пара через слой порошка. В результате конденсации водяного пара на частицах полимера выделяется достаточное количество теплоты для испарения из порошка растворителя. При этом порошок увлажняется, а растворитель полностью удаляется. Смесь паров растворителя и воды конденсируется. Конденсат, представляющий собой эмульсию органического растворителя (толуола) в воде, направляется в декантатор. Отделенный толуол используется повторно для растворения полиэтилена. Влажный порошок высушивается нагретым воздухом в режиме фильтрующего слоя [29, 30].

Составлены математические модели процессов удаления остаточного растворителя и суш-

ки полимерного порошка при конвективном способе подвода теплоты. Предложена инженерная методика расчета процесса сушки порошка полиэтилена от органического растворителя и разработано ее программное обеспечение. Получаемые по этой технологии порошки могут быть использованы не только как связующие в композиционных материалах, но и как сорбенты нефтепродуктов. Сорбционная емкость составляет от 4 до 7 мл/г в зависимости от вида нефтепродукта.

Еще одно направление исследований на кафедре ПАХТ – процессы разделения растворов и очистки воды методом электродиализа. В производствах минеральных удобрений образуются растворы солей малой концентрации. Например, в производстве аммиачной селитры образуется конденсат сокового пара, содержащий примеси нитрата аммония, аммиака или азотной кислоты. Так же в производстве аммофоса образуется конденсат, содержащий аммонийные и фосфатные ионы. Большое количество получаемого конденсата сокового пара не может быть использовано в производстве без предварительной очистки. Использование электродиализа для обработки загрязненного конденсата позволяет получить более концентрированный солевой раствор, который применяется как вторичное сырье, а также обессоленный раствор, который можно вновь использовать в качестве технической воды. Для внедрения данного метода в производство требуются данные о влиянии режимных параметров на процесс электродиализа конденсата сокового пара. Исследования выполнены на электродиализаторе лабораторного масштаба с использованием отечественных полимерных гетерогенных ионообменных мембран. Движение потоков растворов организовано по циркуляционной схеме. Получены данные о влиянии напряжения на электродах, скорости движения раствора в камерах электродиализатора, соотношения объемов растворов, циркулирующих через камеры обессоливания и концентрирования на концентрации дилуата и концентрата, величину выхода по току, затраты электроэнергии на обработку 1 м³ раствора. С целью прогнозирования рациональных режимных параметров процесса, в условиях, отличающихся от исследованных, составлена математическая модель процесса разделения раствора в электродиализной установке [31, 32].

Одним из важных применений электродиализа является очистка растворов мономеров от примесей электролитов. Наличие примесей сверх определенной величины не позволяет синтезировать высокомолекулярные полимеры, поскольку

молекулы примеси могут играть роль переносчика цепи или ингибитора полимеризации. В обоих случаях это приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Выполнены исследования по определению рациональных режимно-технологических параметров процесса извлечения неорганических солей из водного раствора акриламида путем электродиализа. Даны рекомендации по его аппаратурно-технологическому оформлению [33].

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, N. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Tolve R., Galgano F., Caruso M.C., Tchuenbou-Magaia F.L., Condelli N., Favati F., Zhang Z. // *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2016. V. 67. P. 888-918. DOI: 10.1080/09637486.2016.1205552.
2. Timilsena Y.P., Haque Md.A., Adhikari B. // *Food Nutrition Sci.* 2020. V. 11. P. 481-508. DOI: 10.4236/fns.2020.116035.
3. Липин А.Г., Небукин В.О., Липин А.А. // *Современ. наукоемк. технологии. Регионал. прилож.* 2017. № 3 (51). С. 86-91. Lipin A.G., Nebukin V.O., Lipin A.A. // *Sovrem. Naukoemkie Tekhnol. Region. Prilozhenie.* 2017. N 3 (51). P. 86-91 (in Russian).
4. Jiang Zh., Rieck Ch., Bück A., Tsotsas E. // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 211. Art. 115289. DOI: 10.1016/j.ces.2019.115289.
5. Небукин В.О., Липин А.Г., Липин А.А. // *Современ. наукоемк. технологии. Регионал. прилож.* 2018. № 4. С. 52-57. Nebukin V.O., Lipin A.G., Lipin A.A. // *Sovrem. Naukoemkie Tekhnol. Region. Prilozhenie.* 2018. N 4. P. 52-57 (in Russian).
6. Липин А.Г., Небукин В.О., Липин А.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 84-90. Lipin A.G., Nebukin V.O., Lipin A.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62. N 5. P. 84-90 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5793.
7. Липин А.Г., Липин А.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 84-90. Lipin A.G., Lipin A.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 12. P. 84-90 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.6448.
8. Lipin A.G., Lipin A.A., Wójtowicz R. // *Drying Technol.* 2022. V. 40. N 1. P. 30-41. DOI: 10.1080/07373937.2020.1777153.
9. Lipin A.A., Lipin A.G. // *Particuology.* 2022. V. 61. P. 41-46. DOI: 10.1016/j.partic.2021.03.010.
10. Липин А.Г., Липин А.А. // *Хим. волокна.* 2021. № 6. С. 53-55. Lipin A.G., Lipin A.A. // *Fibre Chem.* 2022. V. 53. N 6. P. 421-424. DOI: 10.1007/s10692-022-10319-0.
11. Липин А.А., Небукин В.О., Липин А.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 98-104. Lipin A.A., Nebukin V.O., Lipin A.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 4-5. P. 98-104 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5624.
12. Липин А.Г., Липин А.А. // *Промышл. проц. и технологии.* 2022. Т. 2. № 1. С. 39-49. Lipin A.G., Lipin A.A. // *Promysh. Prots. Tekhnol.* 2022. V. 2. N 1. P. 39-49 (in Russian). DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-39-49.
13. Lipin A.G., Lipin A.A., Wójtowicz R. // *Techn. Trans. Mechanics.* 2017. V. 4. N 114. P. 189-196.
14. Lipin A.A., Lipin A.G. // *Part. Sci. Technol.* 2022. V. 40. N 1. P. 123-130. DOI: 10.1080/02726351.2021.1927272.
15. Липин А.Г., Липин А.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 100-106. Lipin A.G., Lipin A.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 7. P. 100-106 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6635.
16. Липин А.А., Липин А.Г. // *Вестн. ТГТУ.* 2022. Т. 28. № 3. С. 466-475. Lipin A.A., Lipin A.G. // *Vestn. TGTU.* 2022. V. 28. N 3. P. 466-475 (in Russian). DOI: 10.17277/vestnik.2022.03.pp.466-475.
17. Липин А.А., Липин А.Г. // *Математ. методы в технологиях и технике.* 2022. № 3. С. 64-67. Lipin A.A., Lipin A.G. // *Matem. Metody Tekhnol. Tekh.* 2022. N 3. P. 64-67 (in Russian). DOI 10.52348/2712-8873_MMTT_2022_3_64.
18. Липин А.Г., Липин А.А. // Сб. тр. Междунар. науч.-техн. симп., посв. 110-л. А.Н. Плановского (ISTS «EESTE-2021») «Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности». Т. 1. М.: РГУ им. А. Н. Косыгина. 2021. С. 174-177. Lipin A.G., Lipin A.A. // *Proc. of Internat. Sci. and Techn. Symp. devoted to 110th ann. of A.N. Planovsky (ISTS "EESTE-2021") "Increase of power-resource efficiency and ecological safety of processes and devices of chemical and allied industries".* V. 1. M.: MSUDT. 2021. P. 174-177 (in Russian).
19. Липин А.А., Липин А.Г. // Сб. тр. МНТК, посв. 105-л. А.Н. Плановского «Повышение эффективности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности». Т. 2. М.: МГУДТ. 2016. С. 124-127. Lipin A.A., Lipin A.G. // *Proc. of ISTC, dedicated to 105th ann. of A.N. Planovsky "Improving the Efficiency of Processes and Devices in Chemical and Allied Industries".* V. 2. M.: MSUDT. 2016. P. 124-127 (in Russian).
20. Липин А.А., Шибашов А.В., Липин А.Г. // *Журн. приклад. химии.* 2015. Т. 88. № 1. С. 103-108. Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // *Zhurn. Prikl. Khim.* 2015. V. 88. N 1. P. 103-108 (in Russian).
21. Липин А.А., Шибашов А.В., Липин А.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 85-87. Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2014. V. 57. N 12. P. 85-87 (in Russian).
22. Lipin A.A., Lipin A.G., Shibashov A.V. // *Proc. Chem.* 2015. V. 15. P. 193-200. DOI: 10.1016/j.proche.2015.10.031.
23. Липин А.А., Липин А.Г., Шибашов А.В. // *Тонкие хим. технологии.* 2016. Т. 11. № 1. С. 53-58. Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2016. V. 11. N 1. P. 53-58 (in Russian). DOI: 10.32362/2410-6593-2016-11-53-58.

24. **Липин А.А., Липин А.Г., Шибашов А.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 51-53.
Lipin A.A., Lipin A.G., Shibashov A.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 1. P. 51-53 (in Russian).
25. **Липин А.А., Липин А.Г., Шибашов А.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 8. С. 75-79.
Lipin A.A., Lipin A.G., Shibashov A.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 8. P. 75-79 (in Russian).
26. **Липин А.А., Липин А.Г., Шибашов А.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 55-57.
Lipin A.A., Lipin A.G., Shibashov A.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 9. P. 55-57 (in Russian).
27. **Lipin A.A., Lipin A.G., Wójtowicz R.** // *Chem. Eng. Comm.* 2019. V. 206. N 6. P. 754-760. DOI: 10.1080/00986445.2018.1523151.
28. **Евсеев О.В., Липин А.Г.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 128-129. **Evseev O.V., Lipin A.G.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V. 53. N 9. P. 128-129 (in Russian).
29. **Шкурин Ю.М., Липин А.Г., Липин А.А.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 101 - 103.
Shkurin Yu.M., Lipin A.G., Lipin A.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 4. P. 101 – 103 (in Russian).
30. **Шкурин Ю.М., Липин А.А., Липин А.Г.** // *Современ. наукоемк. технологии. Регионал. прилож.* 2017. Вып. 2. С. 91 - 97. **Shkurin Yu.M., Lipin A.A., Lipin A.G.** // *Sovrem. Naukoemkie Tekhnol. Region. Prilozhenie*. 2017. N 2. P. 91 – 97 (in Russian).
31. **Липин А.Г., Липин А.А., Архипов Н.А.** // *Росс. хим. журн.* 2019. Т. LXIII. № 3-4. С. 45-49. DOI: 10.6060/rsci.2019633.6. **Lipin A.G., Lipin A.A., Arkhipov N.A.** // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. N 6. P. 1209-1212. DOI: 10.1134/S1070363221060347.
32. **Липин А.Г., Липин А.А.** // *Хим. волокна.* 2019. Вып. 4. С. 58-60. **Lipin A.G., Lipin A.A.** // *Khim. Volokna*. 2019. N 4. P. 58-60 (in Russian). DOI 10.1007/s10692-020-10094-w.
33. **Липин А.Г., Бурчу М.П., Липин А.А.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 112-115.
Lipin A.G., Burchu M.P., Lipin A.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 1. P. 112-115 (in Russian).

Поступила в редакцию 10.03.2023

Принята к опубликованию 22.03.2023

Received 10.03.2023

Accepted 22.03.2023