

SCIENCA REVUO de
Internacia Scienca
Asocio Esperantista
BEOGRAD, Jugoslavio

El Vol.23
n-ro 5(97)
20.11.1972.

MATEMATIKA MODELO DE DEMONOMERIGADO PER SPRUCMETODO DUM KONTINUA PRODUKTA PROCEZO DE POLIKARROLAKTAMO

(WL.E.KLIMEK, GORZOW WLKP., POLLANDO)

1. Enkonduko. Polikaproamido, nomata ankaŭ polikaprolaktamo kaj nilono 6, ankoraŭ estas kaj certe dum longa tempo estos unu el ĉefaj krudmaterialoj por sintezaj fibroj. Produktata ĝi estas el laktamo de E-amina-kaprona acido, kiu nomata estas ankaŭ kaprolaktamo /1-8/. Procezo de polimerigo okazas kutime en temperaturo 500 - 570 K /6. 230 - 300°C/ sub premo iomete plialtigita. Diversajn metodojn de produktado oni povas dividi je du grupoj: perioda kaj kontinua. Nun tiu ĉi lasta metodo estas tre disvastigita ĉar ĝi estas pli oportuna kaj pli produktiva.

La fina produkto - polimero, havas 6 - 12% da basmolekulaj substancoj /BMS/, solveblaj en akvo, kiuj estas maldezirataj. Por forigi BMS el polimero, oni entreprenas ĝis nuna momento specialajn paŝojn, post la ricevo de polimero. Tamen en lastaj jaroj estas kondukataj multaj provoj kaj esploroj por enkonduki la procezon de forigado de BMS, nomatan ankaŭ en teknika lingvo la demonomerigado, jam dum la procezo de produktado de polimero. Per tiu ĉi vojo la produktistoj esperas malaltigi la produktelspezojn. Inter kelkaj metodoj, esplorata estas ankaŭ la ŝprucmetodo kun uzo de akva vaporo, nitrogenio aŭ alia neŭtrala

gaso. En tiu ĉi metodo en reaktoro, ĉe ĝia forirejo, konstruata estas enmetaĵo, per kiu en fanditan polimeron /FP/ eniras la vaporo aŭ gaso per vezikoj. La vezikoj supreniĝas kaj dum ilia migrado la vaporoj de BMS eniĝas en ilin. Tielmaniere la gaso forportas la BMS super la FP, de kie la vaporoj estos forpumpitaj kaj la koncentriteco c_f de BMS en polimero foriranta el reaktoro estos pli malalta. En praktiko ne estas eble kaj necese ricevi polimeron tute sen BMS, estas nur necese ricevi ĝin kun enhavo de BMS ne pli alta ol 2 - 4 %.

La ekzisto de BMS en polikaprolaktamo estas la rezulto de karaktero de kemia reakcio de polimerigo, en kiu dum la ekvilibro, la proporcio de koncentriteco de polimero kaj de BMS en produkto estas konstanta se la kondiĉoj de reakcio estas konstantaj. Do la forigado de BMS rompas ekvilibron kaj kaŭzas kemian reakcion, nomatan depolimerigado, en kiu estos produktataj BMS. La movo de gasaj vezikoj en tre viskoza polimero estas tre malrapida, ankaŭ la movo de FP en reaktoro kutime estas tre malrapida kaj tial la depolimerigado povas sufiĉe longe daŭri, produktante sufiĉe grandan kvanton da BMS. Estas do necese tiel elekti la kondiĉojn de procezo, por ke oni ricevu sufiĉe bonan rezulton.

En tiu ĉi artikolo estas prezentata la matematika modelo de procezo, kiu probable helpos elkalkuli parametrojn necesajn por atingi necesan efekton de demonomerigo per sprucmetodo.

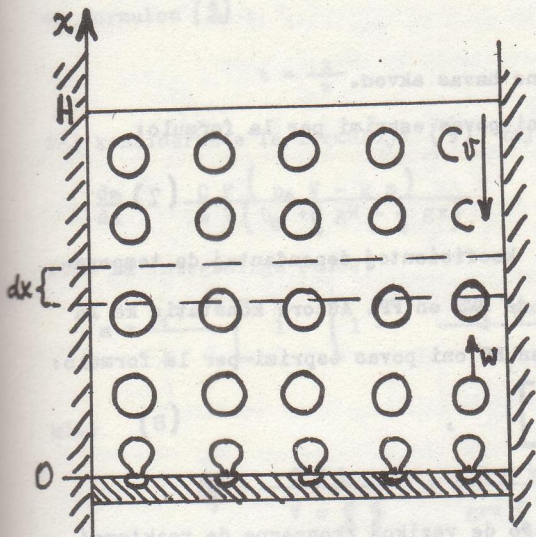
2. Premisoj.

- a/. En cilindforma reaktoro /des. 1./ kontinue fluas malsupren la FP kun konstanta rapideco V . La alteco de tavolo de FP en reaktoro estas H .
- b/. Sur la fundo de reaktoro estas lokigita la enmetaĵo kun aperturoj, per kiuj eniras en FP la neŭtrala gaso per vezikoj. Vezikoj estas sferformaj kaj iliaj radiusoj estas egalaj r .

c/. Vezikoj estas tielmaniere ellasatej el aperturoj, ke en la tuta apoco, en kiu estas FP, ili estas egalmaniere dislokitaj. La distanco inter centroj de najbaraj vezikoj estas d . Kaj:

$$d = \beta r, \quad \beta \geq 2. \quad (1)$$

d/. La koeficiento β estas tiel elektita, ke vaporoj de BMS difuzas al vezikoj tute libere el tuta volumeno de kubo kur. eĝlongeco d .



Des. 1.

Estas ankaŭ:

$$F = 4\pi r^2. \quad (3)$$

f/. La temperaturo estas egala en la tuta reaktoro kaj en vezikoj.

g/. La premo super FP estas tiel alta, ke oni povas neglekti la premon kaŭzitan per surfaca tensio en vezikoj. Do:

$$b = b_0 + \rho g H - \rho g x = B + \rho g x; \quad B = b_0 + \rho g H, \quad (4)$$

kie: b_0 = premo super FP, ρ = denseco de FP, x = alteco, en kiu estas la veziko en fiksita momento, kaj x estas mezurata supre de fundo de reaktoro.

e/. Vaporado de BMS al veziko

iras laŭ la formulo:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{CF(p_s - p)}{b}, \quad (2)$$

kie: $\frac{dm}{dt}$ = rapideco de vaporado de BMS,

F = areo de vezika surfaco,

C = konstanto de vaporado por BMS,

b = premo de neŭtrala gaso en veziko,

p_s = premo de vaporo BMS saturiganta volumenon de veziko en donata temperaturo,

p = premo de vaporo de BMS.

h/. La rapideco $\frac{dm}{dt}$ de vaporado ne dependas de koncentriteco de BMS en FP en intervalo de 2% ĝis 10%.

i/. Premo de BMS-vaporo estas proporcia al maso m de BMS-vaporo:

$$p = k \frac{m}{V}, \quad (6)$$

kie k = koeficiento de proporcio, V = volumeno, en kiu estas la maso m de vaporo.

j/. Fandita polimero en reaktoro ne havas akvon.

k/. Rapidecon de depolimerigado oni povas esprimi per la formulo:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{A B^\alpha}{\alpha} \left(1 - \frac{c}{A}\right)^{\alpha+1}, \quad (7)$$

en kiu A , B kaj α estas koeficientoj dependantaj de temperaturo, kaj c = koncentriteco de BMS en FP. Aŭtoro konstatis ke la koncentritecon c de BMS en FP oni povas esprimi per la formulo:

$$c = A \left[1 - \left(B^\alpha t + 1 \right)^{-\frac{1}{\alpha}} \right], \quad (8)$$

el kiu sekvas formulo (7).

l/. La rapideco w de suprenigo de vezikoj /koncerne de reaktoro/ dependas nur de radiuso r de veziko laŭ jena formulo /9-10/:

$$w = \frac{2(\rho - \rho_1) g r^2}{9 \eta} - v \approx \frac{2 g r^2 \rho}{9 \eta} - v, \quad (9)$$

se la nombro Re de Reynolds /Rejnolds/ estas ≤ 10 , kaj:

$$w = \sqrt{\frac{(\rho - \rho_1) g r}{\rho}} - v \approx \sqrt{g r} - v; \quad (10)$$

se $Re > 10$, kie:

$$Re = \frac{2 r w \rho}{\eta}, \quad (11)$$

ρ_1 = denseco de gaso en veziko, η = viskozeco de FP.

La formuloj (9) kaj (10) validas nur per vezikoj netuŝantaj pariojn de reaktoro.

m/. La celo de Sprucmetoda demonomerigado estas la forigo de BMS el FP el komenca koncentriteco c_0 al determinita koncentriteco fina c_f , sed $c_0 > c_f$ kaj $c_f \gg 0,02$ /2%.

3. Vaporado. Premiso h/ permesas trakti vaporadon de BMS sendepende de depolimerigado. Se rapideco w estas konstanta oni povas substitui en formulon (2) :

$$t = \frac{x}{w}, \quad (12)$$

kaj konsiderante la formulojn (4) kaj (6) ni ricevos:

$$\frac{dm}{dx} = \frac{C F (p_0 V - k \cdot m)}{w V (b_0 + \varrho g H - \varrho g x)} \quad (13)$$

Post la integraligo estos:

$$m = \frac{p_0 V}{k} \left[1 - \left(1 - \frac{\varrho g x}{b_0 + \varrho g H} \right)^{\varrho} \right], \quad (14)$$

kie:

$$\varrho = \frac{C F k}{V w \varrho g} = \frac{\beta C k}{g r w \varrho} \quad (15)$$

La formulo (14) permesas elkalkuli maso m de BMS-vaporo kiu estos en veziko en tiu ĉi momento, en kiu veziko atingos altecon x . El formulo (14) oni povas ankaŭ elkalkuli rapidecon de vaporado en alteco x :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{C F p_0}{(b_0 + \varrho g H)^{\varrho}} (b_0 + \varrho g H - \varrho g x)^{\varrho-1} \quad (16)$$

Dispartigu FP-on en reaktoro je egalaj nivelaj tavoloj kun dikeco dx kaj la fluadon de polimero traktu kiel la saltsajna: ĉiu tavolo estas en iu alteco x senmova dum tempo dt kaj poste ĝi transiras subite al sekvonta loko kun alteco $x - dx$, k.t.p. Dum tempo dt la vaporadon ni povas trakti kiel kun konstanta rapideco, kiu dependas de x laŭ formulo (16). La koncentriteco c de BMS en polimero en tiu ĉi tavolo plimalgrandiĝos dum tempo dt je dc , kaj:

$$dc = \frac{dm}{m_1} = \frac{C F P_2}{m_1 (b_0 + \rho g H)^q} (b_0 + \rho g H - \rho g x)^{q-1} dt, \quad (17)$$

kie :

$$m_1 = \rho \left(\beta^3 - \frac{4}{3} \pi \right) r^3. \quad (18)$$

La FP fluas malsupren kaj komence /en tempo $t=0/$ $x = H$, kaj la koncentriteco de BMS estas c_0 . Do kiam la analizata tavolo alvenis al ia alteco $x < H$, ĝi perdis koncentritecon de BMS je valoro:

$$\Delta c(x) = \frac{4 \pi P_2 r^3 w}{3 k m_1 (b_0 + \rho g H)^q v} \left[(b_0 + \rho g H - \rho g x)^q - b_0^q \right] =$$

$$= \frac{4 \pi P_2 w}{3 k \rho \left(\beta^3 - \frac{4}{3} \pi \right) v} \left[\left(1 - \frac{\rho g x}{b_0 + \rho g H} \right)^q - \left(\frac{b_0}{b_0 + \rho g H} \right)^q \right]. \quad (19)$$

La tuta malaltiĝo Δc de koncentriteco post la traŭro tutan vojon / de $x=H$ al $x=0/$ estos:

$$\Delta c = \frac{4 \pi P_2 w}{3 k \rho \left(\beta^3 - \frac{4}{3} \pi \right) v} \left[1 - \left(\frac{b_0}{b_0 + \rho g H} \right)^q \right]. \quad (20)$$

El formulo (20) oni povas elkalkuli finan koncentritecon c_f de BMS en polimero eliranta el reaktoro se ne ekzistus la proceso de depolimerigado.

4. Efekte de demonerigado en sprucmetodo. La rapidecon de malaltiĝo de koncentriteco de BMS en FP en kazo kiam estas konsiderata ankaŭ la depolimerigado oni povas esprimi per formulo:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{A B}{\alpha} \left(1 - \frac{c}{A} \right)^{\alpha+1} - \frac{C F P_2}{m_1 (b_0 + \rho g H)} \left[1 - \frac{\rho g (H - v t)}{b_0 + \rho g H} \right]^{q-1}. \quad (21)$$

Integraligi tiun ĉi ekvacion ne estas facile, eĉ eble, per kutima metodo kaj tial apliku ni jenan rimedon.

Tutan fanditan polimeron ni dispartigu je n tavoloj, ne necese egalaj, sed tiel maldikaj, por ke en ĉiu tavolo la rapideco de depolimerigado estu konstanta, specifa por iu alteco x_i interne en tavolo i . Tiam la rapideco de ŝanĝo de koncentriteco de BMS

en i -a tavolo de polimero estos:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_i \approx \delta_i - \frac{CFp_2}{m_1(b_0 + \rho g H)} \left(1 - \frac{\rho g x}{b_0 + \rho g H}\right)^{q-1}, \quad (22)$$

kaj $x_{i-1} \leq x < x_i$

Se:

$$t_0 = 0, \quad t_1 = \frac{H - x_1}{v}, \quad t_n = \frac{H}{v}, \quad (23)$$

post integraligo de la formulo (22) ni ricevos:

$$\Delta c_i \approx \delta_i (t_i - t_{i-1}) - \frac{4\pi p_2}{3k\rho(\rho^2 - \frac{1}{3}\pi)} \cdot \frac{W}{V} \left[\left(1 - \frac{\rho g x_i}{b_0 + \rho g H}\right)^q - \left(1 - \frac{\rho g x_{i-1}}{b_0 + \rho g H}\right)^q \right], \quad (24)$$

kaj la fina koncentriteco c_f estos:

$$c_f \approx c_0 + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \delta_i (x_{i-1} - x_i) - \frac{4\pi p_2}{3k\rho(\rho^2 - \frac{1}{3}\pi)} \cdot \frac{W}{V} \left[1 - \left(1 - \frac{\rho g H}{b_0 + \rho g H}\right)^q \right], \quad (25)$$

kie $x_0 = H$, $x_n = 0$.

La maniero de dispartigo de FP je tavoloj determinas ekzaktecon de rezulto por c_f : ju pli multaj estas tavoloj, des pli ekzaktan rezulton oni povos ricevi. Tamen necesa estas ĝusta maniero de dispartigo. Rapideco δ_i de depolimerado sangas des pli rapide, ju pli granda estas la diferenco inter reala koncentriteco c de BMS kaj koncentriteco c_0 , kiu ja estas dum ekvilibro de kemia reakcio. La koncentriteco c_0 estas en la plej alta tavolo de reaktoro. Do estas necese dispartigi FP tiel, ke supraj tavoloj estu pli dikaj, kaj la malsupraj — malpli dikaj.

La formulo (25) permesas ankaŭ pritaksi eraron de elkalkulita valoro c . Se oni substituos anstataŭ δ_i la plej altajn valorojn por ĉiu tavolo, kaj poste la plej malaltajn — la duono de diferenco tiel elkalkulitaj valoroj c_f povas esti prenita kiel la maksimuma eraro, kaj la mezumo — kiel la prezentadiva valoro de fina koncentriteco de BMS en polimera eliranta el reaktoro.

Resumo.

Estis elkalkulita la matematika formulo, laŭ kiu oni povas elkalkuli la finan efekton de demonomerigado de polikaprolaktamo per sprucmetodo.

Referencoi.

1. W. Albrecht, S. Chrzczonowicz, W. Czternastek, M. Włodarczyk, A. Ziabicki: Poliamidy. Wyd. Naukowo-Techn., Varsovio, 1964, pp. 237, 250-260.
2. W. Boryniec, T. Skwarski: Technologia włókien sztucznych. Varsovio, 1969, pp. 281-361.
3. A. F. Nikolajev: Sintjetičeskije polimjery i plastičeskije massy na iñ osnovje. Izd. Himija, 1966, pp. 581-601.
4. Z. A. Zazulina, A. A. Konkin: Osnovi tjeñnologii himičeskiñ volokon. Moskvo, 1969, pp. 231-244.
5. H. Klare, E. Fritsche, F. Groebe: Synthetische Fasern aus Polyamiden. Akad. Verlag, Berlin, 1963, pp. 13-17, 31-32, 69-94.
6. H. Hopf, A. Mueller, F. Wenger: Die Polyamide. Springer Verl., 1954, pp. 5-26.
7. F. Fournè: Synthetische Fasern. Wissenschaft Verlagsges., Stuttgart, 1964, pp. 1-66.
8. R. W. Moncrieff: Man-Made Fibers. Heywood Books, 1966, pp. 335-341.
9. J. Ciborowski: Podstawy inżynierii chemicznejj. Wyd. Naukowo-Techn., Varsovio, 1965.
10. Z. Ziółkowski: Inżynieria chemiczna. wyd. Nauk.-Techn., Varsovio, 1966.

Kurze Zusammenfassung.

Es ist eine mathematische Formel ausgezogen, die ermoeeglicht einen endlichen Effekt der Demonomerisation des Polykaprolaktams durch Barbotage auszurechnen.