

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИИ КАПСУЛИРОВАНИЯ ГРАНУЛ ВОДОЗАЩИТНЫМИ ТОНКИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

Таран Ю.А., Пынькова Т.И., Таран А.Л.

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.
Ломоносова, г. Москва, Россия*

Производство в капсулированном виде ряда крупнотоннажных гранулированных продуктов, таких, как минеральные азотсодержащие удобрения, средства защиты растений, промышленные ВВ, представляет большой практический интерес. Предпочтительным является капсулирование тонкими, доступными и относительно дешевыми водозащитными полимерными оболочками. По данному направлению в рамках совместных работ ГИАПа и МИТХТ им. М.В. Ломоносова были проведены успешные НИР, НИОКР, а для некоторых продуктов и опытно-промышленные испытания. Исследования проводили для получения ряда гранулированных азотсодержащих удобрений, а также для производства водоустойчивых гранулитов (игданитов) и граммонитов. В итоге были получены обнадеживающие результаты агрохимических испытаний при использовании азотсодержащих минеральных удобрений, капсулированных тонкими (до 2% об.), разрушающимися в почве полимерными оболочками, а также промышленные гранулиты и граммониты (79:21), не снижающие своих показателей после 30 суток пребывания в обводненной скважине [1-4].

Как показали практические исследования, рациональным является совмещенный процесс гранулирования кристаллизацией капель расплава в растворе капсулянта в колонном аппарате с выводом из него гранул со степенью кристалличности $\eta < 1$ и отделением от гранул растворителя капсулянта за счет остаточного тепла фазового превращения в следующем по ходу потока гранулируемого продукта аппарате. Далее проводили отдувку паров растворителя, адсорбированных все еще горячими (~50°C) гранулами, в аппаратах с движущимся слоем гранулированного продукта [5].

В дальнейшем в данную технологическую схему был введен узел использования теплоты гранулирования за счет «снятия» ее кипящей водой (конденсатом) в теплообменнике рекуперативного типа с паров кипящего раствора капсулянта, в котором гранулировался диспергированный на капли расплав азотсодержащего удобрения (в частности, нитрата калия). Пары воды (конденсата) сжимали компрессором до давления, требуемого потребителям тепловой энергии, и выдавали в виде насыщенного водяного пара. Техничко-экономические расчеты изложенных технологий, например, [6], показали эффективность и целесообразность этих инженерных решений [1,5].

В настоящем сообщении изложены результаты дальнейшего совершенствования нами данной технологии с целью повышения ее экологической безопасности. Используемые в вышеизложенных способах растворы капсулянтов ВМС содержат 99-99,5% органических растворителей. Это сдерживающий фактор промышленного внедрения технологии. Мы предлагаем капсулировать горячие гранулы водорастворимых веществ не растворами полимеров в органических растворителях, а водными эмульсиями растворов полимеров в органических растворителях. После проведения успешных поисковых экспериментов мы приводим некоторые систематизированные результаты НИР по данному процессу.

В первую очередь была исследована динамика образования и разрушения эмульсий и получение зависимостей для расчета изменения степени превращения от времени $\eta(\tau)$. В частности, рассмотрен процесс образования эмульсий из «гомогенного» растворителя за счет его пересыщения относительно равновесных концентраций, лежащих на бинадальной кривой трехкомпонентного раствора при попадании точки исходного раствора в гетерогенную область. Поскольку строгое описание динамики образования капель микроэмульсий достаточно сложно и различается в случае создания пересыщения разными способами (понижением температуры, высаливанием, «высаживанием»), для упрощения получения результатов с допустимой для инженерных расчетов погрешностью мы воспользовались соображениями формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы, предложенными на кафедре ПАХТ МИТХТ [2,7]. Суть ее в том, что под действием термодинамического стимула процесс перестройки структуры исследуемой системы может идти не иначе, как путем зарождения и роста центров новообразований термодинамически выгодной в данных условиях структуры до достижения предельной степени превращения $\eta(\tau) \leq 1$.

По такой схеме, как известно, протекают как «классические» фазовые превращения (конденсация - испарение, кристаллизация - плавление (растворение), десублимация - сублимация и т.д.), так и формально аналогичные им процессы гранулирования порошков - истирания (дробления) гранул, диспергирования жидкостей – коалесценция капель, закупорки каналов фильтров образованием и ростом бляшек отложений на их внутренних стенках – регенерации растворителем (срывом) «бляшек» отложений и др. При этом формальная аналогия не затрагивает физико-химических механизмов построения фаз, явлений переноса и оканчивается на уровне определения коэффициентов (скоростей зарождения и роста новообразований в зависимости от величины термодинамического стимула превращения) для кинетических моделей (объемного, последовательного и объемно-последовательного превращений), которые могут быть определены в настоящее время в основном экспериментально. Тем не менее, такой подход позволяет легко, с необходимой для инженерных расчетов точностью, рассчитать динамику превращений (изменения во времени степени превращения $\eta(\tau)$ и структуру «двухфазной» системы), воспользовавшись хорошо разработанными математическими описаниями «классических» фазовых превращений, использовать наработки по аппаратурному оформлению этих процессов и подходы к расчету (экспериментальному определению) кинетических параметров для менее изученных, названных выше, формально аналогичных им процессов. Косвенным подтверждением существования формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы является успешное и давнее использование уравнения Колмогорова-Авраами для описания изопотенциальных процессов как «классических» фазовых превращений (кристаллизации, конденсации, десублимации, обратных полиморфных превращений, так и для описания реакционных процессов, гранулирования порошков и др. Колмогоров же получил это уравнение, описывающее динамику превращения, используя понятия о скоростях зарождения и роста точек на числовой оси и аппарата математической статистики.

Нами использован описанный подход для определения степени превращения $\eta(\tau)$ (изменения во времени доли дисперсной фазы в водной эмульсии раствора капсулянта в органическом растворителе) и функции распределения капель эмульсии по размерам во времени τ . Для таких расчетов необходимо иметь данные о скоростях зарождения и роста капель эмульсии в зависимости от пересыщения относительно равновесной концентрации. В сообщении это в качестве примера продемонстрировано на системе 0,5% масс. раствор полиэтилена ПНД в ксилоле + ацетон + вода.

Скорость зарождения определяли экспериментально двумя независимыми методами. Первый из них – опосредованно по массиву индукционных периодов, предшествующих началу превращения, с последующим пересчетом по методике, изложенной в [2,5]. Скорость зарождения центров дисперсной фазы ω_3 трактовали, как и для других формально аналогичных процессов, в виде наиболее вероятного числа зародышей $M(\tau)$, образующихся в единице объема «старой» фазы V в единицу времени τ :

$$\omega_3 = \frac{1}{V} \frac{dM(\tau)}{d\tau} \quad (1)$$

Поскольку, исходя из физической картины явления, число положительных событий в этом случае много меньше числа элементарных актов, вероятность $P(\kappa, \tau)$ образования κ центров превращения за время τ хорошо описывается распределением Пуассона:

$$P(\kappa, \tau) = \frac{M(\tau)^\kappa}{\kappa!} \exp[-M(\tau)]. \quad (2)$$

Вероятность образования одного и более центров превращения определяется выражением:

$$P(\kappa, \tau) = 1 - \exp[-M(\tau)], \quad \kappa \geq 1. \quad (3)$$

Последнюю определяли экспериментально через эмпирическую функцию ожидания начала превращения $F(\tau)$:

$$P(\kappa, \tau) \cong F(\tau) = \frac{n(\tau)}{n_\Sigma + 1} = 1 - \exp[-M(\tau)], \quad \kappa \geq 1, \quad (4)$$

где $n(\tau)$ – число опытов, в которых превращение началось ко времени τ , n_Σ – общее число опытов.

Скорость зарождения центров превращения вычисляли по экспериментальным данным, фиксирующим момент начала превращения, с использованием зависимостей в бесконечно малых и конечных приращениях соответственно:

$$\omega_3 = -\frac{1}{V} \frac{d\{\ln[1 - F(\tau)]\}}{d\tau} \cong -\frac{1}{V} \frac{\Delta \ln[1 - F(\tau)]}{\Delta \tau}. \quad (5)$$

Второй метод - непосредственный подсчет количества капель, возникающих в гомогенном растворе во времени, с использованием установки и методики, предложенной и подробно описанной в [5] (рис.1).

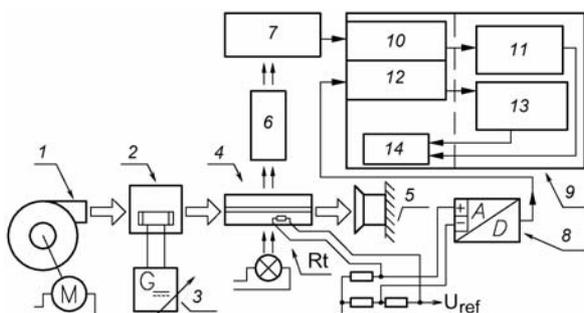


Рис.1 Блок-схема измерительной установки исследования процесса зародышеобразования; 1 - центробежный вентилятор, 2 - воздухопровод с нагревателем, 3 - регулируемый источник питания, 4 - измерительная ячейка, 5 - вытяжка, 6 - объектив микроскопа, 7 - матрица видеокамеры, 8 - АЦП (аналого-цифровой преобразователь), 9 - ПК (персональный компьютер), 10 - карта видеозахвата, 11 - программное обеспечение видеозаписи, 12 - порт для подключения АЦП, 13 - программное обеспечение записи температуры, 14 - диск для записи данных, Rt - термистор (датчик температуры).

Полученные экспериментально двумя независимыми методами данные, обработанные на основе описанных теоретических представлений, позволили получить зависимость скорости зарождения центров эмульгирования от пересыщения по целевому компоненту в гетерофазной области (рис. 2). Скорости зарождения центров эмульгирования ω_3 , определенные двумя независимыми методами (по массиву индукционных периодов $\tau_{инд}$,

предшествующих началу превращения, с последующим расчетом по уравнениям (4, 5) и непосредственным подсчетом количества капель, возникающих в гомогенном растворе во времени, с использованием установки (рис. 1) и описанной в [5] методики обработки этих данных), различаются в пределах погрешности экспериментального определения ω_3 , полученной в сериях из 20 опытов при каждом пересыщении – 15% с вероятностью 95%.

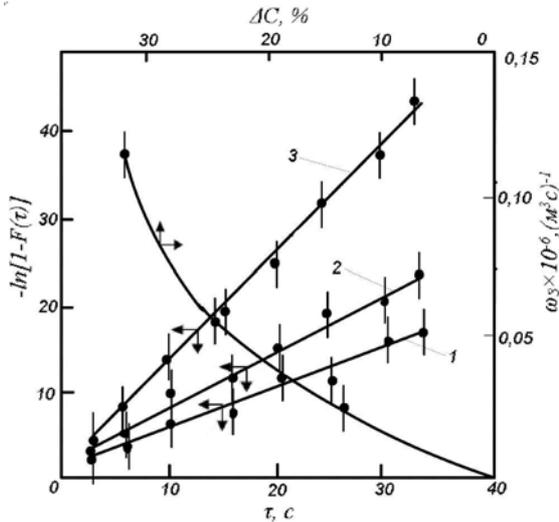


Рис. 2 Зависимость эмпирической функции ожидания начала превращения $F(t)$ от времени t и скорости зарождения центров превращения ω_3 от пересыщения ΔC по целевому компоненту В (ацетон): 1 – пересыщение 14%; 2 – пересыщение 24%; 3 – пересыщение 32%. Отсечки на кривых – доверительный интервал изменения ω_3 с вероятностью 95%.

Для определения линейной скорости роста радиуса капель v_Λ использовали метод непосредственного наблюдения за ростом капель на установке (рис. 1) и сопоставляли ее с v_Λ , определенной по зависимости, полученной в [2] для гомогенного изопотенциального объемного превращения, записанной в дифференциальной и разностной формах (6, 7) соответственно. Это справедливо, ибо $\tau_{инд}$, наблюдавшийся в опытах, отсутствует при гетерогенном превращении [2]:

$$\eta(\tau_\kappa) = \int_{\tau_{инд}}^{\tau_\kappa} \beta \left[\int_{\tau}^{\tau_\kappa} v_\Lambda(\tau') d\tau' \right]^n \omega_3(\tau) [\eta_{max} - \eta(\tau)] d\tau + \frac{\beta}{V} \left[\int_{\tau_{инд}}^{\tau_\kappa} v_\Lambda(\tau') d\tau' \right]^n, \quad (6)$$

где β – фактор формы; $\beta=4/3\pi$ для сферических частиц; n – размерность роста; $n=3$ для объемного роста; η_{max} – максимально возможная степень превращения, в данном случае соответствующая «плотной упаковке» $\eta_{max}=0,6$; V – объем исходной фазы; $инд$ – индукционный период, κ – конечное.

$$\eta(\tau_\kappa) = \frac{4}{3} \pi \left[\sum_{i=1}^{N_1} \left[\sum_{j=1}^{N_2} v_{\Lambda j} \Delta \tau_j \right]^3 \right] \omega_3 \left[\eta_{max} - \eta \left(\sum_{i=1}^{N_1} \Delta \tau_i \right) \right] \Delta \tau_i + \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^{N_1} v_{\Lambda i} \Delta \tau_i \right]^3, \quad (7)$$

$$\text{где } N_1 = (\tau_\kappa - \tau_{инд}) / \Delta \tau_i; N_2 = (\tau_\kappa - i\tau_i - \tau_{инд}) / \Delta \tau_i; \Delta \tau_j = \begin{cases} 0,5\Delta \tau_i, n\text{pu} - j = 1 \\ \Delta \tau_i, n\text{pu} - j > 1 \end{cases}$$

Экспериментально получив зависимость изменения степени превращения во времени $\eta(t)$, зная ω_3 и η_{max} , методом однопараметрической оптимизации, изложенным в [2], определяли v_Λ . Причем, как и в ранее проведенных опытах, где даны необходимые оценки [2], для расчета v_Λ брали начальный участок кривой $\eta(t)$ для $\eta \leq 0,1$, когда «стесненность» роста капель эмульсии лежит в области погрешности экспериментов 15% с вероятностью 95% (вышеуказанные массивы из 20 опытов для каждого пересыщения (температуры)). Как и в случае с определением ω_3 , параллельно проводили непосредственное определение v_Λ с использованием установки (рис. 1) и разработанного для нее программного обеспечения, которые позволяли выделять межфазные границы произвольной формы и рассчитывать скорости движения их или их выделенных фрагментов [5].

Расхождение значений v_{Δ} , полученных двумя различными способами в массивах из 20 опытов для каждого пересыщения (переохлаждения), находились в пределах погрешности экспериментов с учетом погрешности их обработки, которая была 15% с вероятностью 95% (рис. 3).

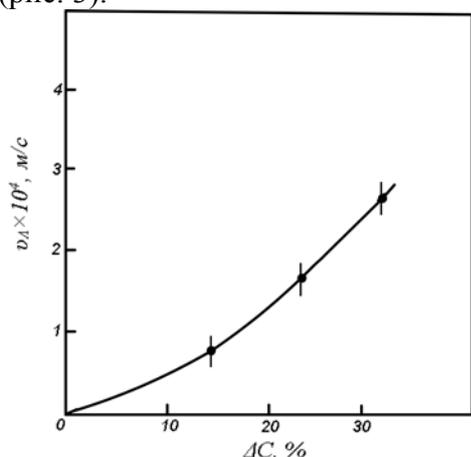


Рис. 3 Зависимость линейной скорости роста микрокапель эмульсии вода – ацетон – ксилол в зависимости от пересыщения ΔC по целевому компоненту В (ацетон). Отсечки на кривых – доверительный интервал изменения ω_3 с вероятностью 95%.

Наличие экспериментально полученных ω_3 и v_{Δ} в зависимости от пересыщения ΔC позволило рассчитать зависимости изменения во времени степени превращения гомогенного раствора в эмульсию $\eta(\tau)$ и функцию распределения капель по размерам в любой момент времени, при $\Delta C = \text{const}$ по алгоритму, разработанному и применявшемуся для расчета объемной кристаллизации и гранулирования порошков [2,5.7]. Удовлетворительное согласование расчета и независимого эксперимента (рис. 4) убедило нас в возможности использования формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы при инженерных расчетах динамики в том числе и такого процесса, как эмульгирование созданием пересыщения в изначально гомогенном растворе.

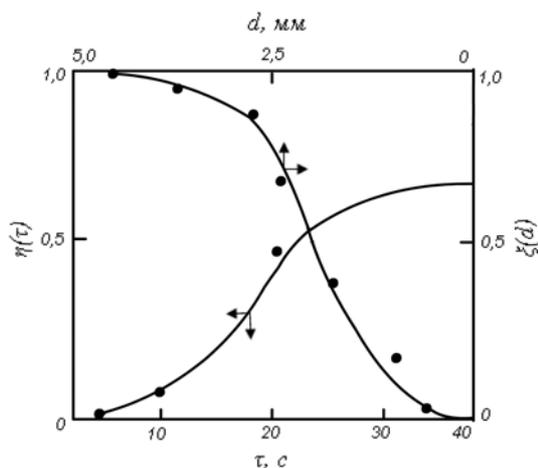


Рис. 7 Зависимость степени превращения гомогенного раствора в нестабилизированную эмульсию от времени $\eta(\tau)$ и интегральной функции распределения капель эмульсии по размерам (диаметром – d) $\xi(d)$ ко времени $\tau=10$ с. Сплошные линии – расчет по уравнению (7); точки – эксперимент; $\Delta C=24\%$.

Для вышеуказанных продуктов (азотсодержащие минеральные гранулированные удобрения пролонгированного действия, водоустойчивые гранулиты на основе пористой аммиачной селитры ПАС) получены капсулированные гранулы высокого качества.

Литература:

1. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. В.М. Олевского – М.:Химия, 1990. 285с.
2. Таран А.Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков: дис. ... докт. техн. наук. – М., 2001. 524 с.
3. Олевский В.М., Гельперин Н.И., Иванов М.Е., Цеханская Ю.В., Таран А.Л. Пути повышения качества гранулированной аммиачной селитры // Химическая промышленность, 1987. №11. С. 676-682.
4. Кабанов Ю.М., Блюм Б.Г., Таран А.Л. Кинетика растворения капсулированных образцов аммиачной селитры и их агрохимическая эффективность // Сб. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания «Современные методы гранулирования и капсулирования удобрений» - М., НИЦИФ, 1983. С. 73-74.
5. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2011. 254 с.
6. Олевский В.М., Таран А.Л., Рустамбеков М.К., Кабанов Ю.М., Басова Р.П., Таран А.В. Способ получения гранулированного удобрения: патент №2023709 (РФ) – опубл. 30.11.94. Бюл. №22. 1994.
7. Таран А.Л., Носов Г.А. Формальная аналогия кинетики гранулирования мелкодисперсных материалов и фазового превращения // Теоретические основы химической технологии, 2001. Т. 35. №5. С. 523-526.