

УДК 66.047

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СУШКИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**А.М. Климов, С.П. Рудобашта,
В.М. Нечаев, Ю.А. Тепляков**

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент д-р техн. наук, профессор М.А. Промтов

Ключевые слова и фразы: замкнутые поры; конвективная сушка; нитроцеллюлоза; пористость; структура; сушка под вакуумом; температура деструкции; температура стеклования; этанол.

Аннотация: Приведены результаты исследования кинетики сушки листовой нитроцеллюлозы. Изучены некоторые особенности строения полимера, существенно влияющие на процесс сушки. Обосновано применение вакуумной сушки нитроцеллюлозы от этанола.

Технология производства нитроцеллюлозы включает следующие стадии: получение коллоксилина и его обезвоживание, приготовление коллоидной смеси, фильтрование, вальцевание, горячее прессование блоков влажной нитроцеллюлозы, строжку в листы, сушку, полирование и сортировку [1].

Процесс сушки, общая продолжительность которого составляет порядка 11 суток, проводят в конвективных сушилках. Этот процесс фактически определяет длительность технологического цикла, затраты энергии и труда всего производства, а при ограниченной мощности сушильного оборудования и объем выпускаемой продукции. Свойства нитроцеллюлозы, – низкая температура размягчения, горючесть, а также свойства удаляемого растворителя – этанола, – определяют применение мягких режимов сушки.

На первом этапе в целях идентификации структуры материала и его состояния изучили структурно-сорбционные и термомеханические свой-

Климов Анатолий Михайлович – кандидат технических наук, профессор кафедры «Технологии продовольственных продуктов», ТамбГТУ, г. Тамбов; Рудобашта Станислав Павлович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теплотехника и энергообеспечение предприятий», ФГБОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина», г. Москва; Нечаев Василий Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы и аппараты», e-mail: kvider@cen.tstu.ru; Тепляков Юрий Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ТамбГТУ, г. Тамбов.

ства. Исследование структуры сорбционным методом (по поглощению паров воды, не поглощаемых матрицей полимера) и методом ртутной порометрии выявило наличие в материале пор (рис. 1). Это подтверждалось также визуальным наблюдением микрокапель ртути на поверхностях изломов материала, подвергнутого ртутнопорометрическим испытаниям. Из чего можно сделать заключение, что нитроцеллюлоза может быть отнесена к классу коллоидных капиллярно-пористых тел по классификации [2] с микрокапиллярами (определяющий размер пор $r_{\text{опр}} > 10^{-7}$ м). Следовательно, этанол поглощается полимером по механизмам абсорбции, адсорбции и капиллярной конденсации.

Наблюдаемое на рис. 1 различие дифференциальных кривых распределения пор по их размерам, полученных двумя методами, обусловлено, по-видимому, не только такими обычными причинами, как допущение о цилиндрической форме пор, различие в размерах и распределении входных и внутриобъемных пор, адсорбция молекул сорбата на стенках пор, сжимаемость нитроцеллюлозы при высоких давлениях, но и следующим фактором. В нитроцеллюлозных материалах низкомолекулярные фракции в растворяющих средах растворяются, а после испарения этих сред образуют тонкие монолитные пленки, перекрывающие часть пор, что затрудняет проникновение сорбата в глубинные области полимера [3]. Соответ-

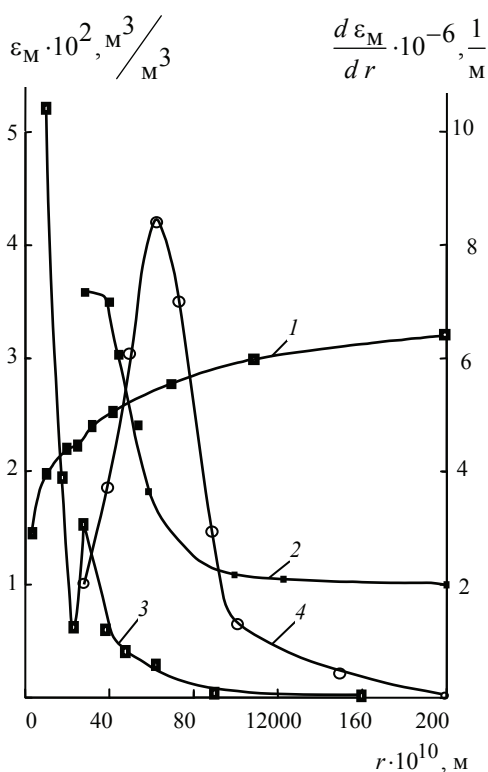


Рис. 1. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (3, 4) функции распределения пор по размерам в нитроцеллюлозе: 1, 3 – сорбционный метод; 2, 4 – ртутнопорометрический

ственно пористость ϵ_M нитроцеллюлозы по сорбционным данным составляет $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{м}^3$, а по ртутнопорометрическим, в процессе которых происходит разрушение пленок и проникновение ртути в замкнутые поры, – $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{м}^3$, то есть объем замкнутых пор, перегороженных тонкими пленками из низкомолекулярных фракций, может быть оценен в $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3$, что составляет 14 % от общей пористости. Определяющий радиус транспортных пор по данным сорбционных измерений равен $\sim 30 \cdot 10^{-10}$ м, а их радиус в устье (у поверхности тела) согласно ртутнопорометрическим измерениям равен $\sim 55 \cdot 10^{-10}$ м. Емкость адсорбционного монослоя по воде $u_{\text{max}} = 0,75 \cdot 10^{-2}$ кг/кг. Удельная поверхность открытых пор, измеренная по низкотемпературной адсорбции азота с расчетом по методу БЭТ, равна $26,6 \text{ м}^2/\text{г}$.

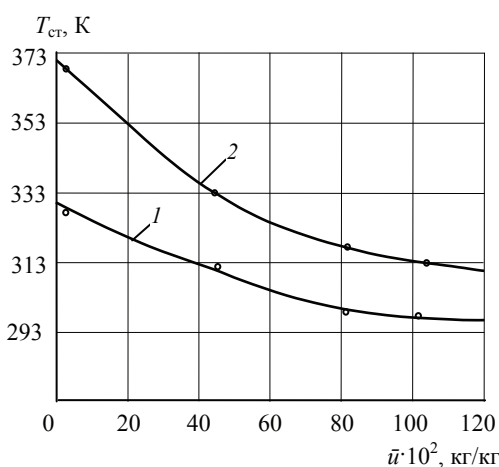


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования (1) и деструкции (2) от массосодержания этанола в нитроцеллюлозе

снижаются, что объясняется ослаблением межмолекулярных связей полимера. Кривая 1 разграничивает области застеклованного $T < T_{ст}$ и высокоэластического состояния полимера $T > T_{ст}$. Кривая 2 определяет верхнюю допустимую температуру нагрева материала T в процессе сушки: при ее превышении в структуре полимера возникают пузыри пара, которые первоначально имеют размер $\sim 0,01$ мм. По мере дальнейшего подъема температуры их размер и количество увеличиваются, что приводит к вздутию и разрыву листа полимера. Температура стеклования нитроцеллюлозы лежит в интервале температур $T = 298 \dots 328$ К и зависит от массосодержания этанола в материале. Установлено, что нитроцеллюлоза обладает жесткой структурой и узкой областью эластичности. Найден интервал ее термомеханической деструкции $309 \dots 371$ К, сдвигающийся в сторону меньших температур с ростом массосодержания. Полученные данные позволили определить температурные пределы проведения процесса сушки листовой нитроцеллюлозы и показали, что при этих температурах нитроцеллюлоза находится в высокоэластическом состоянии.

Температура стеклования зависит от массовой доли растворителя в полимере (см. рис. 2), поэтому процесс сушки при атмосферном давлении этого материала, находящегося в высокоэластическом состоянии, от этанола предлагается проводить в три ступени по температуре (рис. 3):

I – ступень (а–б) $T = 303$ К в интервале изменения массосодержания этанола в нитроцеллюлозе \bar{m} от 0,11 до 0,065 кг/кг;

II – ступень (б–в) $T = 313$ К, \bar{m} от 0,065 до 0,04 кг/кг;

III – ступень (в–г) $T = 328$ К, \bar{m} от 0,04 до 0,01 кг/кг.

При этом подтверждено экспериментально, что фактором, лимитирующим скорость сушки, является внутридиффузионное сопротивление материала. Такое сочетание свойств материала и удаляемого растворителя определяет единственный путь интенсификации процесса – применение сушки под вакуумом [6, 7]. Проведена серия экспериментов на лабораторной установке для сушки материалов под вакуумом в условиях, которые могут быть воспроизведены в промышленности. Установка состоит из

Характер диффузии растворителя в полимере [4] во многом зависит от того, в каком физическом состоянии находится последний – стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем. Для нитроцеллюлозы проведены соответствующие измерения термомеханическим методом [5].

На рисунке 2 приведены зависимости температур стеклования $T_{ст}$ и деструкции нитроцеллюлозы от массосодержания \bar{m} этанола в материале. Как видно, с увеличением массосодержания этанола обе температуры

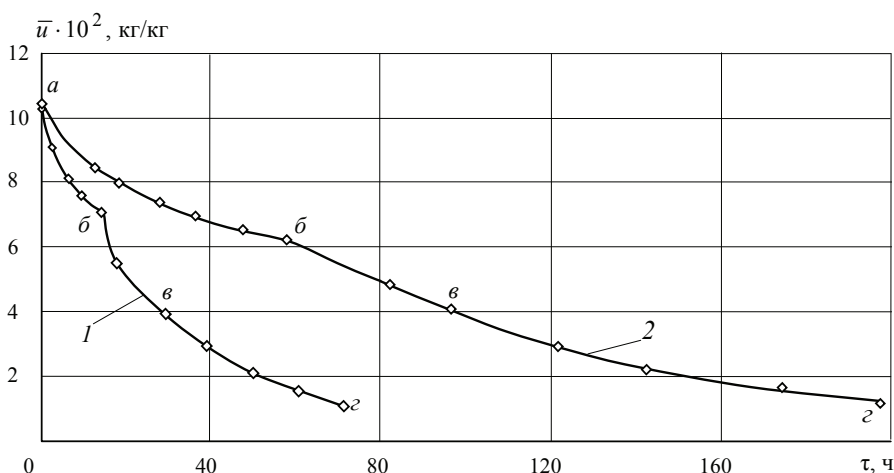


Рис. 3. Кинетические кривые сушки прозрачной нитроцеллюлозы: 1 – при давлении $0,68 \cdot 10^4$ Па; 2 – при атмосферном давлении

шкафа с электронагревом, электронных весов, герметизированных в общем корпусе, приборов непрерывно записывающих температуру и вес образца, а также регулирующих температуру стенок и заданное давление в герметизированном пространстве [8]. Необходимое разрежение создавалось масляным вакуумным насосом. Термопара, размещенная в высушиваемом образце для записи температуры, имела диаметр 0,15 мм и практически не вносила погрешности в измерение температуры и веса образца, так как в электронных весах применялся компенсационный принцип измерения веса (пространственное положение образца оставалось без изменений в течение всего эксперимента).

Исследования кинетики сушки нитроцеллюлозы проведены на образцах толщиной 1; 2; 3; 4 мм с размерами 100×100 мм, до конечного массосодержания при температурах от 303 до 328 К. Давление в сушильной камере в экспериментах составляло: 10^5 ; $5,1 \cdot 10^4$; $0,68 \cdot 10^4$ Па. Экспериментальные кинетические кривые сушки для различных видов пластифицированной нитроцеллюлозы (прозрачной, красной, белой, зеленой, черной) при одинаковом начальном массосодержании и прочих равных условиях практически полностью совпадают. Таким образом можно считать, что имеющиеся в материале красители не оказывают существенного влияния на кинетику сушки. В дальнейшем опыты проводили на прозрачных образцах нитроцеллюлозы, допуская наблюдение за целостностью структуры с помощью просвечивания.

Сопоставление кинетических кривых сушки, полученных при атмосферном давлении (см. рис. 3 кривая 2) и при пониженном давлении $0,68 \cdot 10^4$ Па (см. рис. 3 кривая 1) с изменением температурного режима, показывает, что сушка под вакуумом интенсивней ~ в 3 раза по сравнению с атмосферной. Диффузия в вакууме, по сравнению с атмосферными условиями, обуславливает снижение внутридиффузионного сопротивления и, как следствие, существенное ускорение процесса удаления растворителя.

Закключение. Уменьшение времени сушки нитроцеллюлозы при пониженном давлении достигается за счет раскрытия замкнутых пор, пере-

крытых тонкими пленками из низкомолекулярных фракций. При этом сеть транспортных каналов для диффузии молекул существенно увеличивается. Общая схема миграции растворителя в материале при этом выглядит следующим образом. Молекулы растворителя диффундируют по механизму активированной диффузии матрицы полимера внутрь пор, а затем по ним за счет поверхностной, кнудсеновской и нормальной ($r > 10^{-7}$ м) диффузий перемещаются к поверхности материала, с которой происходит испарение.

Список литературы

1. Кузнецов, Е.В. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе / Е.В. Кузнецов, И.П. Прохорова. – М. : Химия, 1969. – 73 с.
2. Рудобашта, С.П. Массопенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. – М. : Химия, 1980. – 248 с.
3. Панков, С.П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой / С.П. Панков, Э.З. Файнберг. – М. : Химия, 1976. – 232 с.
4. Роджерс, К. Растворимость и диффузия / К. Роджерс // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений : пер. с англ / Дж. Коммандер [и др.]. – М. : Мир, 1968. – С. 229–321.
5. Степанов, В.П. Деформация и разрушение полимеров / В.П. Степанов // Механика полимеров. – 1975. – № 1. – С. 95–100.
6. Шумский, К.П. Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения / К.П. Шумский. – М. : Машиностроение, 1974. – 574 с.
7. Семёнов, Г.В. Интенсификация процессов вакуумной сушки жидких и пастообразных материалов / Г.В. Семёнов, Т.Д. Шабетник // Изв. высш. учеб. заведений. Пищевая технология. – 2002. – № 4. – С. 39–43.
8. Нечаев, В.М. Автоматизация процессов измерения массы в воздушных потоках с большими турбулентными пульсациями / В.М. Нечаев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2005. – Т. 11, № 1А. – С. 103–107.

Intensification of Nitrocellulose Drying Process

A.M. Klimov, S.P. Rudobashta, V.M. Nechaev, Yu.A. Teplyakov

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: closed pores; convective drying; drying under vacuum; ethanol; the glass transition temperature and the temperature of decomposition; nitrocellulose; porosity; structure.

Abstract: We studied the kinetics of drying nitrocellulose sheets. Some features of the polymer structure that substantially affect the drying process have been studied. The application of vacuum drying of nitrocellulose by ethanol has been grounded.

© А.М. Климов, С.П. Рудобашта,
В.М. Нечаев, Ю.А. Тепляков, 2013