

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И УПРАВЛЕНИЕ В ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

.....

УДК 004.021:004.942

И. В. Акиншева, ассистент (МГУП); **И. Ф. Кузьмицкий**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

АВТОМАТИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА СТАДИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В данной статье указаны основные составляющие процесса поликонденсации, влияющие на качество полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Приведены примеры исследования зависимости качественных показателей от режимных параметров процесса получения полимера. Выделена зависимость степени полимеризации ПЭТФ от образующихся концентраций продуктов в ходе реакций внутри реакторов процесса. Концентрацию продуктов побочных реакций возможно определять фотометрическим способом. Проведен обзор патентной литературы, в результате которого выделена группа приборов класса фотометров, действие которых основано на флуоресценции исследуемого вещества при его облучении. Предложена конструкция устройства для определения концентрации карбоксильных групп в ПЭТФ, описаны результаты исследований в производственном процессе поликонденсации.

This article identifies the main components of the process of polycondensation, influencing the quality of polyethylene terephthalate (PET). Are examples of studies dependence of quality indicators of operational parameters of the polymer. Highlighted the degree of polymerization of PET produced concentrations of products in the reactions inside the reactor process. The concentration of the products of side reactions may determine photometrically. A review of patent literature, which highlighted the group is a class photometers, which action is based on the fluorescence of the substance when it is irradiated. The design of the device for determining the concentration of carboxyl groups in PET, we describe the results of studies in the manufacturing process of polycondensation.

Введение. В связи с широким использованием ПЭТФ, особенно в отраслях пищевой промышленности, возникает проблема контроля качества полимера. Процесс формирования качественного полимера начинается на стадии переэтерификации и зависит от состояния исходных веществ: диметилтерефталата, этиленгликоля; далее в ходе процесса в расплав добавляются катализаторы и матирователи. Здесь важным является контроль за количеством вводимых компонентов. Так, например, избыточное количество оксида титана приводит к уменьшению прозрачности полимера, повышает степень его окисления, а недостаток – увеличивает желтизну получаемого ПЭТФ.

Значительное влияние на свойства ПЭТФ оказывает количество побочных продуктов в полимере. Кислотные концевые группы увеличивают чувствительность полимера к гидролизу, уменьшают скорость полимеризации; кар-

боксильные группы снижают вязкость полимера; винильные концевые группы увеличивают обесцвечивание; вода ухудшает температурную стабильность полимера, уменьшает вязкость, повышает чувствительность к гидролизу и т. д.

Не все эти процессы можно контролировать, и, согласно рецептуре технологического регламента, количество компонентов определяют расчетным путем [1].

Основной проблемой является непрерывный контроль качества полимера. Непосредственно в технологическом процессе измеряют лишь одну качественную характеристику ПЭТФ – вязкость. Для повышения уровня качества полимера необходимо контролировать дополнительные параметры. Такими параметрами являются концентрации побочных продуктов в расплаве ПЭТФ. Поэтому важно определять их концентрацию в полимере на выходе его расплава из реактора поликонденсации.

Таким образом, целью работы является разработка устройства, с помощью которого возможно определить концентрацию побочных продуктов в полимере, в значительной степени влияющих на его качество.

Основная часть. Показателем, влияющим на качество полимера, является его степень полимеризации (DP), однако ее измерение непосредственно в ходе процесса весьма затруднительно, поэтому используют показатель, напрямую зависящий от степени полимеризации, – вязкость. Ее измеряют на выходе полимера из реакторов поликонденсации следующим образом: в трубу на выходе вставлена дроссельная трубка, и по перепаду давления до и после дросселя определяют вязкость расплава полимера [2]. Этот показатель напрямую зависит от процессов, протекающих внутри реакторов: от температуры и давления, так как температура является условием для образования цепей полимера, а за счет вакуума происходит отгон этиленгликоля (ЭГ), испарившегося в ходе реакции.

На выходе из реактора предварительной поликонденсации вязкость поддерживают на уровне $28 \text{ Па} \cdot \text{с}$, а на выходе из реактора основной поликонденсации – $250 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Однако необходимо отметить, что важной конечной задачей является производство полимера с желательным значением степени полимеризации, которое рассчитывается следующим образом [3]:

$$DP = \frac{([E_g(t)] + [E_a(t)] + [E_v(t)])_{\text{выход}}}{([E_g(t)] + [E_a(t)] + [E_v(t)] + [E_{DEG}(t)])_{\text{выход}}} + \frac{([E_{DEG}(t)] + 2[Z(t)])_{\text{выход}}}{([E_g(t)] + [E_a(t)] + [E_v(t)] + [E_{DEG}(t)])_{\text{выход}}}, \quad (1)$$

где $[E_g(t)]$, $[E_a(t)]$, $[E_v(t)]$, $[Z(t)]$ – концентрации гидроксильных, карбоксильных, винильных, диэфирных концевых групп соответственно; $[E_{DEG}(t)]$ – концентрация диэтиленгликоля в расплаве полимера.

Используя данные, полученные в результате моделирования кинетики процесса поликонденсации [4], и подставив их в выражение (1), вычислим изменение значения степени полимеризации в зависимости от времени пребывания полимера на стадии поликонденсации. Полученную зависимость представим графически (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что степень полимеризации в процессе поликонденсации возрастает и непосредственно в реакторах поликонденсации находится в пределах $50 < DP < 120$.

Необходимо отметить, что вязкость расплава прямо пропорциональна степени полимеризации. Данный факт дает возможность для

оценки математического моделирования динамики процесса поликонденсации.

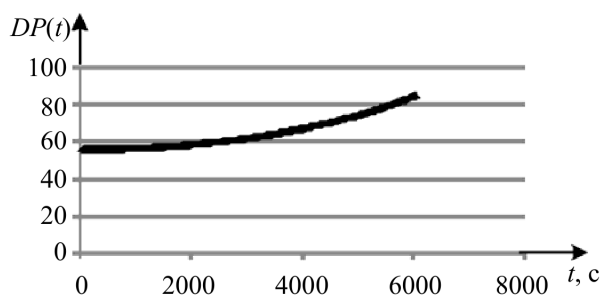


Рис. 1. График изменения степени полимеризации ПЭТФ в зависимости от времени пребывания полимера в реакторе

Как оговаривалось ранее, от степени полимеризации зависит качество получаемого полимера, однако из выражения (1) следует, что данная величина может быть измерена только косвенным путем. Иными словами, необходимо определять концентрации веществ в расплаве, от которых зависит величина DP . В лабораторных условиях также измеряют показатели цветности, прозрачности, желтизны, так называемые LAB-показатели [2].

Важным параметром, входящим в выражение (1), является количественное содержание карбоксильных групп в полимере. Этот показатель влияет на способность полимера вытягиваться в нить (вязкость), а также на его цветность. Количество карбоксильных групп определяется по интенсивности свечения ПЭТФ при возбуждении его ультрафиолетовыми лучами. Образование же их зависит от поврежденности ПЭТФ кислородом. Таким образом, интенсивность излучения является мерой поврежденности ПЭТФ вследствие окисления под воздействием температуры. Сама же мера зависит не только от количества карбоксильных групп, но также от концентрации оксида титана и рабочих параметров процесса. Общей для всех случаев зависимости не существует из-за комплекса разнообразных влияний. Наиболее практично будет, если разрабатывать диапазон интенсивности свечения для каждого типа установки и для каждого сырья на основании статистических анализов.

Анализ патентов о структуре устройств для определения концентрации фотометрическим способом показал, что интенсивность эмиссии флуоресценции является индикатором присутствия или отсутствия количества вещества (аналита) в исследуемом образце. Однако количество света, испускаемое образцом, который находится в ячейке, имеет очень малую величину. В связи с этим, чтобы получить надежные результаты измерений, приборы такого типа оборудуются одним или несколькими источниками

возбуждающего излучения с высокой выходной мощностью, системой обработки измеряемого сигнала, сложными оптическими системами возбуждения и регистрации флуоресценции исследуемого образца [5]. Необходимо отметить, что источники возбуждающего излучения воздействуют на образцы, внося в них изменения, а также выделяют чрезмерное количество тепла. Поэтому наиболее распространенными источниками излучения являются ультрафиолетовые лампы, которые выделяют меньшее количество тепла по сравнению с другими источниками излучения, а также наиболее энергоемки.

Фокусное расстояние от системы оптического возбуждения до вещества влияет на чувствительность прибора. Система регистрации, как правило, содержит приемник излучения, усилитель сигнала и устройство, отображающее результат измерения [6].

Приборы такого типа чувствительны к тепловому излучению. Температура в реакторе основной поликонденсации порядка 300°C, поэтому необходимо устанавливать прибор на той стадии технологического процесса, где полимер охлажден до температуры окружающей среды, т. е. в охлаждающей ванне с проточной водой, физические характеристики которой общеизвестны.

Таким образом, схема предлагаемого устройства представлена на рис. 2.

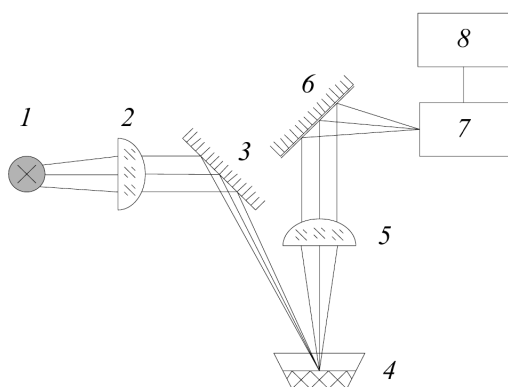


Рис. 2. Функциональная схема измерительного прибора:

- 1 – ультрафиолетовая лампа;
2 – собирающая линза; 3 – поворотное зеркало; 4 – кювета с исследуемым веществом; 5 – стеклянная собирающая линза; 6 – поворотное зеркало;
7 – приемник излучения видимого диапазона; 8 – система регистрации

Прибор содержит канал возбуждения, включающий источник света, в качестве которого используется ультрафиолетовая лампа 1 мощностью 125 Вт, собирающую линзу 2. Оптическая ось линзы проходит через середину разрядного промежутка лампы 1. Канал возбу-

ждения имеет в своем составе также поворотное зеркало 3. Устройство содержит канал люминесценции, включающий в себя оптически связанные по вертикальной оси средство формирования пучка люминесцентного излучения, поворотное зеркало.

Прибор работает следующим образом. Излучение ультрафиолетовой лампы 1 концентрируют с помощью собирающей линзы 2 в световой пучок, который направляют на поворотное зеркало 3. Затем отраженный световой пучок направляют на кювету 4, выполненную в виде конического стакана, с исследуемым веществом. Люминесцентное излучение собирают стеклянной линзой 5, оптическую ось которой совмещают с оптической осью кюветы 4. После фокусировки люминесцентное излучение с помощью поворотного зеркала 6 направляют на чувствительную площадку приемника излучения видимого диапазона 7, роль которого играет фотодиод, диапазон измерений которого колеблется от 10^{-2} до 10^5 лм. Чувствительность устройства определяется чувствительностью приемника излучения и составляет 7 нА/лм при заявленном диапазоне излучения и температуре окружающей среды 25°C. На рис. 3 представлена электрическая схема приемника излучения.

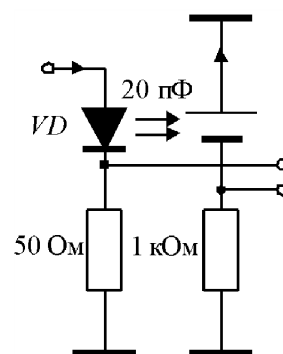


Рис. 3. Электрическая схема приемника излучения

Сигнал от приемника излучения 7 передают на систему регистрации 8, схема которой представлена на рис. 4.

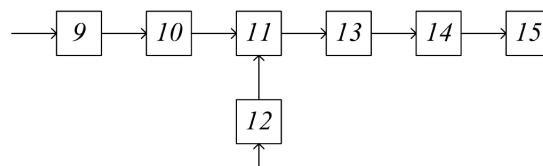


Рис. 4. Функциональная схема системы регистрации:

- 9 – предусилитель; 10 – основной усилитель;
11 – синхронный детектор; 12 – источник опорного напряжения; 13 – аналого-цифровой преобразователь; 14 – счетчик импульсов;
15 – измеритель интенсивности излучения

В систему регистрации входит предусилитель 9, соединенный с входом основного усилителя 10. На входе основного усилителя 10 включен синхронный детектор 11, который состоит из электронного переключателя, интегратора в виде RC-цепи и источника опорного напряжения 12. Выход синхронного детектора 11 соединен с входом аналого-цифрового преобразователя 13, в качестве которого использован преобразователь «напряжение – частота». Вход аналого-цифрового преобразователя 13 соединен с входом счетчика импульсов 14. Вход счетчика импульсов 14 соединен с входом измерителя интенсивности излучения 15.

ПЭТФ излучает свет при возбуждении его ультрафиолетовыми лучами – 366 нм при интенсивности 395–400 нм. Если имело место повреждение ПЭТФ кислородом при высокой температуре, то максимум смещается в сторону более длинных волн (450–550 нм), а интенсивность излучения увеличивается. Чистый ПЭТФ испускает голубовато-белый свет, а окисленный – желтоватый, желто-зеленоватый вплоть до оранжевого.

На основании проведенных исследований можно предложить следующие показатели для среднематового ПЭТФ при вязкости 250 Па · с. Данные сведены в таблицу.

Характеристика качества ПЭТФ по светимости

| Светимость, лм/см ² | Оценка |
|--------------------------------|--|
| Свыше 30 | Сильное излучение – низкое качество |
| 20–25 | Средний предел излучения – удовлетворительное качество сырья |
| 10–15 | Низкое излучение – хорошее качество сырья |

При увеличении кислотного числа диметилтерефталата растет и количество карбоксильных групп, а следовательно, повышается светимость полимера. Также выяснилось, что при показаниях в зоне свыше 30 лм/см² наблюдается разгерметизация на линии всасывания насосов, перекачивающих полимер в реакторы поликонденсации. После дополнительной «опрессовки» насосов светимость полимера установилась на отметке 11 лм/см².

При эксплуатации устройства необходимо следить за старением ультрафиолетовой лампы, так как снижение интенсивности светового потока приводит к большим погрешностям в измерении концентрации.

Заключение. При исследовании влияния побочных продуктов на характеристики полимера дополнительным параметром, влияющим на качество ПЭТФ, была выбрана концентрация карбоксильных групп, определяемая фото-

метрическим способом. При рассмотрении патентов по конструкции приборов типа фотометров, с учетом представленных достоинств и недостатков, предложена конструкция устройства для определения концентрации карбоксильных концевых групп в полимере.

Использование предлагаемой конструкции прибора позволяет находить концентрации флуоресцирующих веществ по светимости полимера. Функциональная схема прибора отличается простотой исполнения и предусматривает, в случае выхода из строя, замену составляющих.

В ходе проведенных исследований было установлено, что наличие большого содержания карбоксильных групп в ПЭТФ свидетельствует не только о качественном составе полимера, но и о разгерметизации линий. На основе данной зависимости представляется возможным планировать действия работников в случае останова линии на ремонт.

Литература

1. Вольфсон, С. А. Основы создания технологического процесса получения полимеров / С. А. Вольфсон. – М.: Химия, 1987. – 264 с.
2. Тихомиров, В. Б. Оптимизация качества полимерных материалов с учетом условий их изготовления и применения / В. Б. Тихомиров; под ред. В. Б. Тихомирова // Качество полимерных материалов и изделий из них. – М.: Московский дом научно-технической пропаганды, 1970. – С. 12–35.
3. Multiobjective optimization of an industrial wiped film poly (ethylene terephthalate) reactor: some further insights / V. Bhaskar [et al.] // Computers & Chemical Engineering. – 2001. – Vol. 407, № 3. – P. 391–407.
4. Алданова, И. В. Математическое описание динамики процесса поликонденсации / И. В. Алданова, И. Ф. Кузьмицкий // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2008. – Вып. XVI. – С. 82–86.
5. Устройство для автоматического измерения концентрации: пат. RU2008651 / Л. З. Казарян; заявитель Ереванский политехнический институт. – № 5028808/25; заявл. 26.02.92; опубл. 28.04.94 // Российское агенство по патентам и товарным знакам. – № 4. – С. 32–37.
6. Устройство для измерения люминесценции биологических образцов: пат. RU2190208 / А. С. Соколов, Н. С. Осин, В. А. Михайлов, С. К. Аслиян; заявитель Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения. – № 2000130970/28; заявл. 14.12.2000; опубл. 27.09.2002 // Российское агенство по патентам и товарным знакам. – № 27. – С. 12–23.

Поступила 28.02.2011