

П. В. Чвилов, аспирант; Л. А. Щербина, доцент; Б. Э. Геллер, профессор

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ
ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ЖГУТОВОГО ВОЛОКНА,
ПОЛУЧАЕМОГО ПО ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОМУ МЕТОДУ**

Могилевский государственный университет продовольствия

The problem of tow fibrous materials washing relating to process of obtaining of polyacrylic fiber according to dimethylformamide method was studied. It was stated that the washing process is determined by regularities of mass transfer of solvent and non-solvent in gel-fiber and is followed by rearrangement of supermolecular structure. The obtained conclusions were confirmed experimentally by data on studying of specific fiber surface changing in the process of washing. The influence of temperature of washing solution, duration of process and mechanical impacts on this process was revealed. The obtained results were used during the design of test equipment for simulation of washing unit operation.

Введение. При формировании химических волокон мокрым способом и их дальнейших обработках в жидкой среде (отделка, промывка, крашение, химическая модификация) протекает межфазный и внутрифазный массоперенос низкомолекулярных веществ.

Процесс промывки должен обеспечить удаление растворителя из формируемого волокна. Скорость удаления или замена его осадителем в формирующемся волокне предопределяет кинетику фазовых превращений и, следовательно, особенности формирования надмолекулярной структуры и физико-механические свойства готового волокна. В свою очередь изменение морфологической структуры в процессе формирования и промывки элементарных волокон (филаментов) влияет на протекание массообменных процессов. Для описания и анализа этих процессов важно установление количественной зависимости между параметрами формирования (концентрация полимера в прядильном растворе, состав осадительной ванны, температура, распределение концентраций компонентов в формирующемся волокне и др.) и коэффициентом диффузии. Опираясь этими зависимостями, можно анализировать механизм структурообразования в формируемом волокне, прогнозировать его свойства и направленно их регулировать [1].

Основная часть. Массообмен в системе «филамент – жидкость» складывается из перемещения вымываемого компонента к поверхности раздела фаз (или от нее) и переноса его в промывную жидкость.

Удаление растворителя из филамента происходит по механизму молекулярной диффузии, обусловленной градиентом концентраций, и количественно описывается первым законом Фика:

$$m = -DFt \frac{dC}{dr}, \quad (1)$$

где m – количество диффундирующего компонента; D – коэффициент диффузии; F – поверхность, нормальная к направлению диффузии;

t – продолжительность диффузии; dC/dr – градиент концентрации по направлению к нормали.

Для практических целей удобнее использовать коэффициент массоотдачи β , тогда первый закон Фика принимает вид

$$m = \beta Ft(C_0 - C_{rp}), \quad (2)$$

где $(C_0 - C_{rp})$ – разность содержания растворителя в ядре волокна и на границе с жидкой фазой.

В общем виде скорость изменения концентрации компонента в элементарном объеме при неустановившемся процессе массообмена имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dt} = - \left[W_x \frac{dC}{dx} + W_y \frac{dC}{dy} + W_z \frac{dC}{dz} \right] + D \left[\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{d^2C}{dy^2} + \frac{d^2C}{dz^2} \right], \quad (3)$$

где C – концентрация распределяемого компонента; W_x, W_y, W_z – скорость конвективного потока жидкости соответственно по координатам x, y, z [2].

Поскольку конвективный перенос вещества внутри твердого вещества отсутствует, то в соответствии со вторым законом Фика имеем:

$$\frac{dC}{dt} = D \left[\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{d^2C}{dy^2} + \frac{d^2C}{dz^2} \right]. \quad (4)$$

Это уравнение имеет аналитическое решение для непрерывной однородной «твердой» фазы [2, 3]. В частности, количественное описание массообменных процессов в промываемом волокне основано на решении второго закона Фика для бесконечного цилиндра. В цилиндрических координатах этот закон имеет следующий аналитический вид:

$$\frac{dC}{dt} = D \left[\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} \right], \quad (5)$$

где r – радиус волокна.

Для решения данного уравнения также приходится принимать ряд допущений: постоянство формы (цилиндр) и радиуса волокна, равенство коэффициента диффузии вещества в растворе полимера, в гель-волокне и в ванне, постоянство концентрации вещества в ванне, равенство коэффициентов диффузии распределяемых компонентов, пренебрежение диффузией вдоль оси волокна, постоянство коэффициента диффузии в процессе массообмена.

Экспериментальная оценка характеристик процесса диффузии или массообмена при жидкостных обработках химических волокон осложнена отклонениями от принятых [1–3] в моделях допущений.

Массообменные процессы в системе «волокно – жидкость», где твердой фазой является полимерный субстрат, имеют ряд особенностей, обусловленных спецификой строения волокнообразующего полимера. При исследовании взаимодействия полимера с низкомолекулярными соединениями (НМС) установлено, что скорость диффузии НМС в полимере во многом зависит от структурных особенностей, гибкости цепи, фазового состояния, молекулярной массы, плотности упаковки структурных элементов и наличия химических межмолекулярных связей [3].

Диффузия НМС в полимере представляет перемещение молекул вещества через микрополости, которые образуются и исчезают в полимере в результате флуктуации плотности при тепловом движении сегментов цепей. При этом предполагается наличие трения, которое испытывает ориентирующаяся в диффузионном потоке молекула со стороны полимерного материала.

Таким образом, гель-волокно – это твердая фаза с капиллярно-пористой структурой.

Размеры капилляров меняются, как правило, в весьма широком диапазоне (от 10^{-10} до 10^{-6} м). Перемещение вещества в капиллярно-пористых телах происходит в основном по двум механизмам:

- 1) молекулярной диффузии, описываемой законами Фика;
- 2) Кнудсеновского течения (эффузии), когда диаметр капилляра меньше длины свободного пробега молекул вещества.

Очевидно, что по количеству переносимого вещества молекулярный перенос на порядок эффективнее эффузии [3].

Возможны и другие механизмы переноса массы вещества в пористом теле, обусловленные градиентом температуры и концентрации, наличием воздуха в капилляре и действием капиллярных сил.

Существенное влияние на кинетику диффузионных процессов в системе «волокно – растворитель – осадитель» оказывают природа диффундирующего вещества, объем и масса молекул, структура и полярность растворителя, а также его содержание в полимере.

Учитывая значительные скорости движения волокнистого материала и создание в промывном узле интенсивных гидродинамических потоков, при расчете кинетики промывки мы отдаем предпочтение модели диффузии с наличием диффузионного пограничного слоя.

Наличие сильных конвективных потоков в промывных ваннах приводит к тому, что толщина диффузионного пограничного слоя вдоль филамента может существенно изменяться. Поэтому кажущийся радиус филамента равен $R = r + \delta$, где δ – толщина диффузионного пограничного слоя. Величина δ может быть рассчитана из следующих выражений [1]:

$$\delta = \delta_0 \sqrt{\frac{D}{v}}, \quad (6)$$

$$\delta_0 = 5,2 \sqrt{\frac{vl}{v}}, \quad (7)$$

где δ_0 – толщина динамического пограничного слоя; D – коэффициент диффузии; v – коэффициент кинематической вязкости; l – расстояние от фильеры; v – скорость движения жгута.

Очевидно, что толщина диффузионного пограничного слоя находится в квадратичной зависимости от скорости движения жгута. Повышение скорости движения жгута приводит к уменьшению δ и, если пренебречь влиянием распределения скоростей вокруг волокна, к интенсификации диффузионных процессов.

Для количественного описания двухстадийной диффузии при формировании комплексной нити (жгута) мы придерживаемся мнения [5] и выделяем две характерные зоны распределения концентрационных полей по радиусу и длине пути формирования жгутового волокна – до точки слияния диффузионных пограничных слоев на филаментах и после нее.

Анализ промывки жгутового волокна дополнительно осложнен архитектурой материала, которая складывается как из пористости филаментов, так и пустот между волокнами в жгуте. Вторая составляющая пористости обуславливает гидродинамику в промываемом жгуте и должна быть учтена при количественном описании массопереноса вымываемого компонента.

Удаление растворителя с поверхности филамента происходит в результате его десорбции и диффузии в межволоконное пространство в направлении уменьшения концентрации. Удаление растворителя из межфиламентного пространства осуществляется, прежде всего, путем его принудительного отжима. Поскольку удаление растворителя из элементарного волокна вызвано диффузионными явлениями и протекает наиболее медленно, то оно лимитирует суммарную (результатирующую) скорость брутто-процесса промывки формируемого жгута.

Экспериментальная часть. Технологической практикой установлено, что в общем случае не удастся добиться полного удаления растворителя из волокнистого материала в результате промывки, причем минимальная остаточная концентрация растворителя в волокнистом материале определяется условиями термодинамического равновесия [4].

Любой концентрации промывного раствора соответствует при заданной температуре вполне определенная равновесная концентрация растворителя в волокнистом материале, которая устанавливается в результате бесконечно длительного контакта последнего с промывным раствором в изотермических условиях, имеющим определенную концентрацию растворителя. Экспериментально установлено, продолжительность такого процесса в большинстве случаев составляет не менее 24–36 ч для филаментов обычной линейной плотности.

На рис. 1 представлена определенная нами зависимость равновесной концентрации диметилформамида (ДМФ) в полиакрилонитрильном (ПАН) волокне от концентрации ДМФ в промывном растворе.

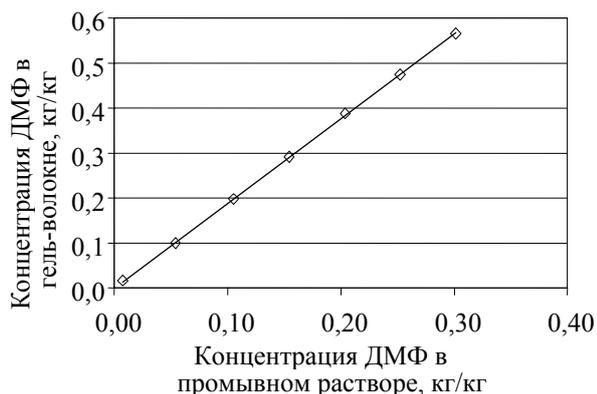


Рис. 1. Зависимость концентрации ДМФ в ПАН-волокне от концентрации ДМФ в промывном растворе (при 25°C)

Изотерма десорбции может быть описана модифицированным уравнением Генри [4]:

$$C' = C'_0 + K_p C, \quad (8)$$

где C'_0 – минимальная равновесная концентрация растворителя в волокнистом материале; K_p – коэффициент Генри; C – концентрация растворителя в промывной воде.

Было установлено, что значения минимальной равновесной концентрации растворителя C'_0 и константы равновесия K_p , входящие в уравнение (8), составляют при температуре 25°C: $C'_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ кг/кг и $K_p = 1,873$ соответственно.

Как правило, фактически достигаемая остаточная концентрация растворителя в волокнистом материале оказывается в 2–3 раза выше минимальной равновесной. Обычно минимальная про-

изводственная концентрация растворителя определяется технико-экономическими условиями процесса и санитарно-гигиеническими нормами.

При моделировании промывки жгута на многосекционных промывных машинах необходимо учитывать, что растворитель удаляется, по-видимому, за счет двух процессов: диффузионного и «механического». Диффузионный процесс также состоит из двух стадий массообмена: «элементарное волокно – межволоконная жидкость» и «межволоконная жидкость – промывная жидкость». «Механический» процесс включает в себя отжим жгута на валах, т. е. частичную замену межфиламентной жидкости.

Влияние отжима на промывку жгутового ПАН-волокна рассмотрено в работе [6]. Но этот расчет основан на допущениях, что процесс промывки идет в каждой ванне до установления равновесия, а это в реальном технологическом процессе не осуществимо.

В соответствии с принятыми при производстве волокна технологическими схемами противотоком к движению ПАН-жгута подается промывной раствор. При этом происходит экстракция ДМФ из жгута в промывной раствор. Отбор проб показал, что концентрация ДМФ в промывном растворе возрастает от 0 до 60 мас. % (табл. 1).

Анализ проб волокна, отобранных на различных стадиях технологического процесса, позволил установить изменение фактического содержания ДМФ в гель-волокне после каждой стадии промывки (табл. 1). В результате реализованной таким образом противоточной промывки остаточное содержание ДМФ в волокне, поступающем на «сухую» стадию отделки, составляет 0,2%, что является максимально допустимым значением этого показателя.

Было изучено изменение удельной поверхности ($S_{уд}$) гель-волокна по стадиям процесса промывки двумя методами (табл. 2):

- по изотермам «сорбции-десорбции» азота при -196°C ;

- по изотермам сорбции основного красителя метиленового голубого (МГ) из водных растворов при 20°C .

Различие в $S_{уд}$, определенных различными способами, может быть объяснено природой взаимодействий различных сорбатов (МГ и азота) с сорбентом (гель-волокном).

Оба метода показали уменьшение удельной поверхности в процессе промывки: максимальная отмечалась после стадии нитеобразования, минимальная – после второй пластификационной вытяжки.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что пластификационная вытяжка не приводит к увеличению плотности упаковки структурных элементов гель-волокна.

Изменение концентрации ДМФ в промывном растворе и в жгутовом волокне по переходам технологического процесса

Стадия	Содержание ДМФ, мас. %	
	в жгуте	в ванне
Нитеобразование	43,6	60,32
Первая пластификационная вытяжка	29,6	31,53
Промывка:		
– 1-й ярус	8,2	17,5
– 2-й ярус	2,3	5,47
– 3-й ярус	0,6	1,03
Вторая пластификационная вытяжка	0,2	0,09

Удельная поверхность ПАН гель-волокна по переходам технологического процесса получения волокна нитрон-Д

Точка отбора пробы	$S_{уд}, м^2 \cdot г^{-1}$	
	по МГ	по азоту
Нитеобразование	24,7	9,8
Первая пластификационная вытяжка	23,4	9,3
Промывка:		
– 1-й ярус	21,2	8,5
– 2-й ярус	17,8	7,2
– 3-й ярус	17,7	6,4
Вторая пластификационная вытяжка	17,6	6,2

Уплотнение надмолекулярной структуры является результатом комплексного влияния свойств системы «полимер – растворитель – осадитель», температуры и воздействия внешних силовых полей.

Изучение процесса массообмена в системе «промываемое волокно – растворитель – промывной раствор», проведенное с позиций современной теории массопередачи, которая учитывает движущую силу процесса, свойства волокна как объекта промывки и свойства удаляемого из него растворителя, а также гидродинамику системы, определяемую конструкцией промывной машины, позволяет выделить ряд конкретных факторов, влияющих на процесс промывки. Анализ степени их воздействия на процессы промывки волокон показал, что наиболее значимыми для всех процессов промывки являются следующие факторы: температура промывного раствора, скорость движения волокна, удельная поверхность и структура волокна, расход промывного раствора и его состав. Управление этими факторами позволяет найти условия интенсификации промывки.

Было проведено изучение динамики периодической промывки жгутового волокна в дистиллированной воде при различных температурах (рис. 2).

Анализ полученных результатов показал, что с повышением температуры процесс промывки интенсифицируется.

Полученные данные были использованы для учета влияния температуры на промывку волокна на различных стадиях этого процесса.

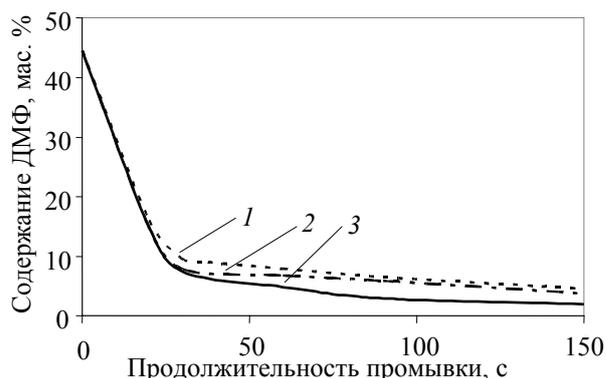


Рис. 2. Влияние температуры на динамику промывки волокна: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 100°C

К механически интенсифицирующим факторам можно отнести отжим гель-волокна. Эффективность промывки определялась по такому параметру, как степень промывки:

$$X_{пр} = \frac{c_0 - c_k}{c_0}, \quad (9)$$

где c_0 – начальная концентрация ДМФ в жгуте, мас. %; c_k – конечная концентрация ДМФ в жгуте, мас. %.

Наши исследования показали, что оптимальным количеством отжимов на каждой стадии промывки является три (рис. 3).

На основании полученных нами результатов была разработана и создана стендовая установка для непрерывной промывки жгутового волокна в лабораторных условиях (рис. 4).

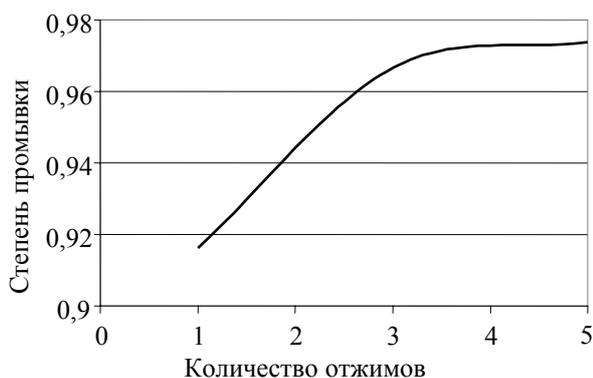


Рис. 3. Влияние количества отжимов на степень промывки



Рис. 4. Стендовая установка для непрерывной промывки жгутового волокна

Заключение. В работе рассмотрены теоретические аспекты промывки жгутовых гелевых волокон. На примере реального технологического процесса был проанализирован процесс про-

мывки волокна от ДМФ, исследовано влияние различных интенсифицирующих факторов на процесс промывки. На основании проведенных исследований была создана стендовая установка для непрерывной промывки жгутового волокна.

Литература

1. Серков, А. Т. Диффузионные процессы при формировании химических волокон / А. Т. Серков, Е. К. Кудряшов, Ю. П. Кожевников // Теория формирования химических волокон / под ред. А. Т. Серкова. – М.: Химия, 1975. – С. 69–90.
2. Перепелкин, К. Е. Массообменные процессы при обработке химических волокон / К. Е. Перепелкин, М. Д. Глуз, В. М. Лишевич. – М.: НИИТЭХИМ, 1979. – 43 с.
3. Рудобашта, С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С. П. Рудобашта. – М.: Химия, 1980. – 248 с.
4. Сажин, Б. С. Пути повышения эффективности промывки текстильных материалов / Б. С. Сажин, В. А. Реутский, М. К. Кошелева. – М.: Легпромбытиздат, 1988. – 41 с.
5. Данилин, Г. А. Количественное описание диффузионных процессов при формировании комплексных нитей / Г. А. Данилин // Хим. волокна. – 1980. – № 3. – С. 34–37.
6. Технологический расчет агрегата для промывки полиакрилонитрильного волокна / Э. А. Пакшвер [и др.] // Хим. волокна. – 1963. – № 5. – С. 24–29.