

УДК 678.746.2

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКАЦІЇ ПІНО- ПОЛІСТИРОЛЬНИХ ВІДХОДІВ ПОЛІВІНІЛ- ПІРОЛІДОНОМ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ У В'ЯЗКОТЕКУЧОМУ СТАНІ

В.Є. ЛевицькийДоктор технічних наук, доцент, професор*
Контактний тел.: (032) 258-25-04**В.С. Моравський**Кандидат технічних наук, асистент*
Контактний тел.: (032) 258-25-04**О.В. Суберляк**Доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри*
Контактний тел.: (032) 258-21-86
*Кафедра хімічної технології переробки полімерів
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

Розроблено технологічні засади ущільнення пінополістиролу та його відходів з одночасною модифікацією полівінілпіролідом в рідинних середовищах. Встановлено вплив одержаного модифікату на технологічні властивості полікапроаміду

Ключові слова: пінополістирол, полівінілпіролідон, полікапроамід, модифікація, утилізація

Разработаны технологические принципы уплотнения пенополистирола и его отходов с одновременной модификацией поливинилпирролидоном в жидкостных средах. Установлено влияние полученного модификата на технологические свойства поликапроамида

Ключевые слова: пенополистирол, поливинилпирролидон, поликапроамид, модификация, утилизация

Technological principles of compression of foam polystyrene and his wastes with simultaneous modification polyvinylpirrolidone in liquid environments are developed. Influence of got modifikatu on technological properties of polikaproamide is set

Keywords: foam polystyrene, polyvinylpirrolidone, polycaproamide, modification, utilization

Вступ

Під час переробки литтям під тиском відходів спінених термопластів на стандартному обладнанні виникає ряд труднощів, пов'язаних з наявністю газової фази, що призводить до зниження продуктивності, підвищення неоднорідності розтопів і погіршення якості готових виробів. Тому під час підготовки таких відходів до вторинної переробки у в'язкотекучому стані важливе значення приділяється операціям, які б дали можливість звести до мінімуму цей негативний вплив. Серед них найбільш ефективними з економічної та технологічної точок зору є методи, що базуються на ущільненні матеріалу нагріванням на повітрі або в рідинних середовищах [1-3].

Одержані внаслідок такої обробки відходи можуть бути використані для створення композиційних матеріалів суміщенням у в'язкотекучому стані.

Результати досліджень

Оскільки проблемі виробництва і утилізації спіненого пінополістиролу приділяється підвищена увага процес ущільнення спінених матеріалів було досліджено на прикладі пінополістиролу (ППС) та його відходів. Для встановлення оптимальних параметрів ущільнення спінених матеріалів згідно методики [1] були досліджені кінетичні закономірності зміни об'єму ППС зразків при різних температурах в різних середовищах.

Враховуючи, що такі технологічні характеристики сировини, як ступінь подрібнення і початкова уявна густина ППС в значній мірі матимуть вплив на процес дегазації, а також з метою встановлення оптимальних технологічних параметрів процесу ущільнення були проведені дослідження кінетики дегазації залежно від еквівалентного радіуса зразка ($r_{екв}$) та уявної

густини ППС (ρ_y). Одержані результати наведені на рис. 1, 2.

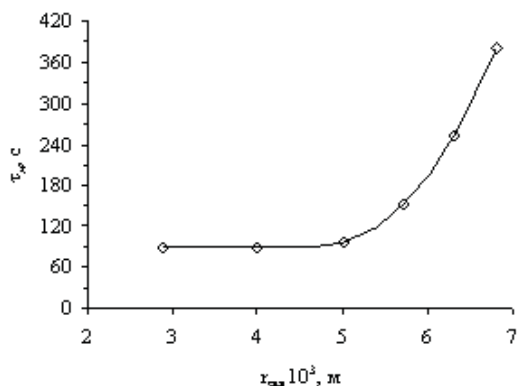


Рис. 1. Вплив еквівалентного радіуса зразка ($r_{екв}$) на час досягнення максимальної густини ППС в бутанолі. $T = 363 K$

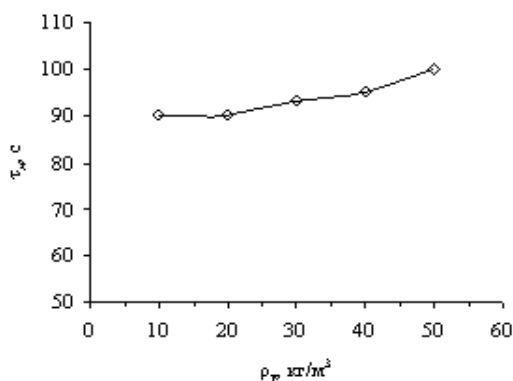


Рис. 2. Вплив уявної густини зразка (ρ) на час досягнення максимальної густини ППС в бутанолі. $T=363 K$

Як бачимо (рис. 1), час досягнення максимальної густини ППС (τ_m) майже не змінюється для зразків з еквівалентним радіусом $(3...5) \cdot 10^{-3} м$, а при більшому радіусі він істотно зростає та наближено описується рівнянням: $\tau_m = 11,94r_{екв}^3 - 136,32r_{екв}^2 + 509,56r_{екв} - 534,3$. У зв'язку з цим, оптимальним еквівалентним радіусом зразків після подрібнення для дегазації є $(3...5) \cdot 10^{-3} м$.

Також, слід відзначити, що така технологічна характеристика ППС, як уявна густина в межах $10 - 50 кг/м^3$, не суттєво впливає на час досягнення максимальної густини, який при цьому становить $90 - 100 сек.$ (рис. 2).

Проведені дослідження з вивільнення газової фази з ППС залежно від умов процесу, природи середовища та встановлені математичні залежності часу досягнення максимальної густини від еквівалентного радіуса зразків і початкової уявної густини ППС дозволили встановити раціональні технологічні параметри проведення процесу ущільнення при використанні різних середовищ залежно від характеристик вихідної сировини. Одержані результати наведені в табл. 1.

Отже, використовуючи різні середовища та змінюючи температуру можна контролювати процес дегазації пінополістиролу в широких межах та одержувати дегазований ППС з заданим ступенем ущіль-

нення для подальшої вторинної переробки у в'язко-текучому стані.

Таблиця 1

Раціональні технологічні параметри процесу ущільнення

№ з/п	Середовище	Технологічні параметри			Властивості ППС	
		P, МПа	T, K	τ , хв.	ρ , кг/м ³	ΔV , %
1	Повітря	0,1 0,005	373-393 353-363	10-12 5-7	950	87
2	Вода	0,1	363-373	20-3	780	73
3	Вода - бутанол 10%	0,1	363-373	10-15	930	84
4	Бутанол	0,1	363-373	1,5-2	1020	93
5	Бутанол	0,1	378-388	1-1,5	1040	96
5	Бутанол-толуол 5-10%	0,1	323-333	1-1,5	1040	96

ΔV – ступінь ущільнення

Поряд з цим, на нашу думку, доцільніше одночасно з дегазацією проводити модифікацію пінополістиролів водо- чи спиртоворозчинними полімерами, наприклад, полівінілпіролідом якому притаманний комплекс цінних властивостей. Це дозволить надати пінополістиролу спеціальних властивостей і поряд з підготовкою до вторинної переробки розширити сферу його застосування [4].

У зв'язку з цим, були проведені дослідження спрямовані на модифікацію пінополістиролу полівінілпіролідом (ПВП) з його водних та спиртових розчинів, для чого визначали величину граничної сорбції ПВП на пінополістирольних зразках залежно від концентрації ПВП в розчині, його молекулярної маси, температури і технологічних характеристик пінополістиролу.

Слід відзначити дещо більше значення сорбції макромолекул ПВП з водного середовища порівняно з спиртовим, що особливо проявляється для більш концентрованих розчинів. Це, на нашу думку, є наслідком меншого ступеня ущільнення пінополістирольних зразків у водному середовищі (табл. 1., рис. 3а), а отже, і їх більшою величиною питомої поверхні та прагненням системи зменшити значення міжфазного натягу між водою та полістиролом внаслідок сорбції макромолекул ПВП на поверхні.

У випадку бутанольного розчину значення сорбції починає зростати (рис. 3 б) при температурах найінтенсивнішої дегазації і не залежить від площі поверхні, що може бути підтвердженням того, що сорбція ПВП переважно відбувається внаслідок фіксації макромолекул всередині полістиролу в умовах набряклого стану в бутанолі.

Отже, при проведенні модифікації ППС в бутанольних розчинах ПВП оптимальною температурою процесу є $\approx 363 K$. При цьому залежність вмісту газової фази від температури описується рівнянням:

$$W_{гф} = 0,87T^4 - 14,5T^3 + 88,1T^2 - 233,02T + 231,6;$$

а залежність величини сорбції від температури -

$$W_s = 0,0133T^3 - 0,16T^2 + 0,6467T - 0,56.$$

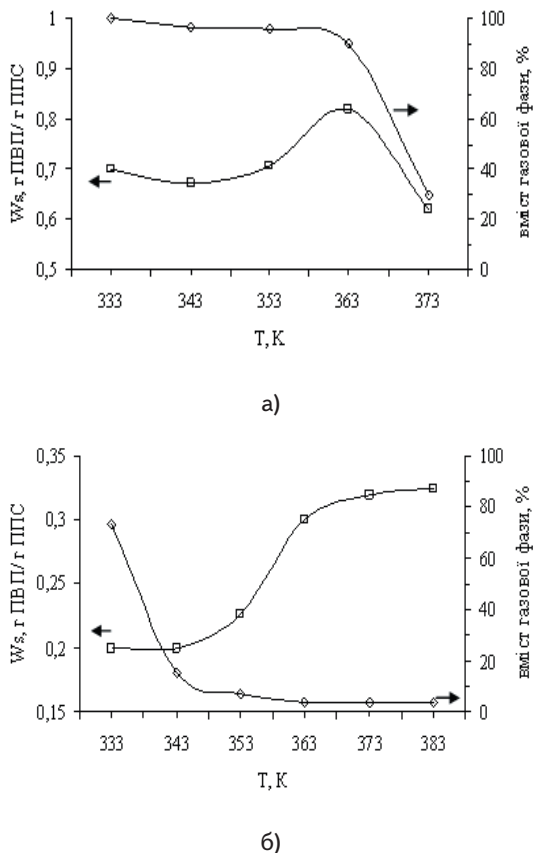


Рис. 3. Вплив температури на граничну сорбцію ПВП та ступінь дегазації пінополістиролу. Концентрація ПВП – 10 %. $M_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$: а) водний розчин, б) бутанольний розчин

Поряд з виявленням впливу природи середовища та температури на процес сорбції ПВП пінополістиролом становило інтерес дослідити вплив уявної густини ППС на сорбцію. Одержані результати наведені на рис. 4.

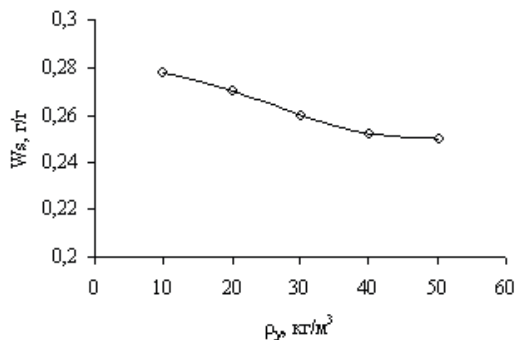


Рис. 4. Вплив уявної густини ППС на граничну сорбцію ПВП. Концентрація ПВП – 5 %; $M_{ПВП} = 28 \cdot 10^3$; $T = 363 \text{ K}$

Як бачимо, величина сорбції дещо зменшується при зростанні уявної густини ППС. Таке зменшення сорбції при збільшенні початкової уявної густини, очевидно, можна пояснити меншою пористістю ППС з більшою уявною густиною, внаслідок чого зменшується, як площа активної поверхні, на якій може відбуватись сорбція, так і кількість та розмір пор, в яких можлива фіксація макромолекул ПВП.

На підставі виявлених закономірностей процесу ущільнення ППС, встановлених фізико-хімічних чин-

ників впливу на міжмолекулярні взаємодії, конформаційні зміни, гнучкість та структурні параметри макромолекул ПВП [4], а також закономірностей сорбції ПВП пінополістиролом запропоновані раціональні параметри модифікації пінополістиролу полівінілпіролідом залежно від природи середовища, які наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Раціональні технологічні параметри процесу модифікації ППС ($r_{екв} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $\rho_{уяв} = 20 \text{ кг/м}^3$)

№ з/п	Склад розчинника, %	$M_{ПВП} \cdot 10^{-4}$	$C_{ПВП}$ осн.-моль/л	T, K	τ , хв.	Сорбція, г ПВП/г ППС
1	Вода	1,2 2,8	1,0-1,2 0,9-1,1	363-373	20-25	0,95-1,00 0,80
2	Бутанол	1,2 2,8	0,7-0,9 0,4-0,5	363-373	1-1,5	0,28 0,27
3	Вода - бутанол 10%	2,8	0,4-0,5	353-363	10-15	0,18
4	Бутанол - толуол 5-10%	2,8	0,4-0,5	333-343	1-1,5	0,12-0,15

Отже, одержані результати свідчать про ефективність проведення модифікації ППС функційноактивним ПВП з одночасним підвищенням технологічних властивостей ППС внаслідок ущільнення. Встановлено, що ущільнення ППС зразків і сорбція ними ПВП в значній мірі залежать від температури, природи розчинника, концентрації та молекулярної маси ПВП. Направлений підбір розчинника і температури дозволяє прогнозовано регулювати величину сорбції ПВП пінополістиролом і, тим самим, впливати на технологічні і експлуатаційні властивості модифікованих продуктів.

На підставі встановлених закономірностей ущільнення та модифікації ППС в різних середовищах розроблена технологічна схема процесу модифікації ППС внаслідок сорбції ПВП з одночасним ущільненням ППС. Очевидно, що технологічні особливості проведення процесу, енергетичні та сировинні затрати, а також необхідні властивості модифікованих матеріалів в значній мірі будуть визначати конструктивне оформлення основного та допоміжного обладнання для проведення процесу ущільнення і модифікації ППС полівінілпіролідом з розчину. У зв'язку з цим, підвищена увага була приділена вибору конструкції і розрахунку реактора для проведення процесу ущільнення і модифікації. Для даних цілей запропоновано реактор, який являє собою циліндричний апарат з протічнійним рухом розчинника і ППС, що обладнаний шнековим пристроєм для безперервного відведення ущільненого ППС. Використання даного типу реактора обумовлено можливістю проведення процесів ущільнення і модифікації відходів ППС за неперервною схемою з мінімальними втратами сировинних ресурсів, високою продуктивністю та використанням відходів ППС з різними технологічними характеристиками.

Для досягнення максимального ступеня ущільнення ППС і сорбції ПВП та ефективного проведення процесу геометричні розміри (висота і об'єм) реактора та швидкість руху розчинника в ньому повинні забезпечити необхідний час перебування ППС в реакторі, який становить 1-1,5 хв. На підставі проведених розрахунків з використанням критеріїв подібності, беручи до уваги технологічні параметри сировини, встановлено основні геометричні розміри апарату для сумісної дегазації та модифікації полівінілпіролідом пінополістиролу при продуктивності за подрібненим ППС 10 м³/год: робоча висота реактора $h_1 = 1$ м, висота реактора над розчинником $h_2 = 0,04$ м, діаметр реактора $d = 0,3$ м.

Одержані дегазований та модифікований полівінілпіролідом ППС були використані для створення композиційних матеріалів на основі високотонажних промислових термопластів – полікапроаміду та полістиролу [5-7]. Слід відзначити, що полікапроамід під час переробки у в'язкотекучому стані характеризується високою текучістю, що вимагає використання обладнання з спеціальним оснащенням. Вплив природи та вмісту добавки на текучість полікапроаміду оцінювали за значенням показника текучості розтопу (ПТР) полікапроаміду. Одержані результати наведено на рис. 5.

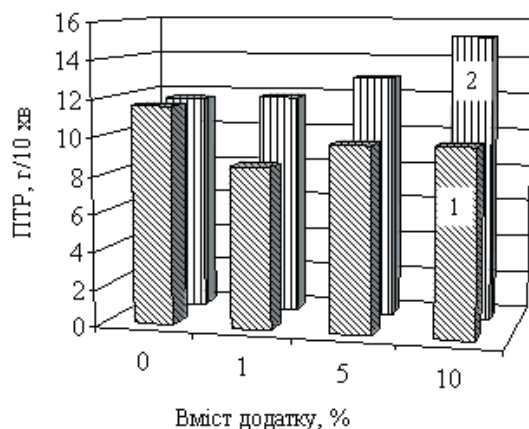


Рис. 5. Вплив природи та вмісту добавки на ПТР ПА-6. Додаток: 1 – модифікований полівінілпіролідом ППС; 2 – дегазований ППС

Як бачимо, природа добавки має суттєвий вплив на значення ПТР. У випадку модифікованого ППС цей вплив проявляється найбільше при вмісті 1%, що, очевидно, можна пояснити зростанням густини флукуаційної сітки внаслідок міжмолекулярних взаємодій за участю амідних груп полікапроаміду і карбаматних груп ПВП. Зростання значення ПТР при використанні як добавки ущільненого ППС, очевидно, є наслідком зростання гетерогенності системи і відсутності міжмолекулярних взаємодій між компонентами.

Слід відзначити, що використання модифікованого полівінілпіролідом ППС як добавки для полістирольних пластиків, на нашу думку, надасть їм специфічних властивостей, зокрема, гідрофілізації поверхні, антистатичності. Як бачимо (рис. 6), на відміну від полікапроаміду, значення ПТР полістиролу зростає незалежно від природи добавки.

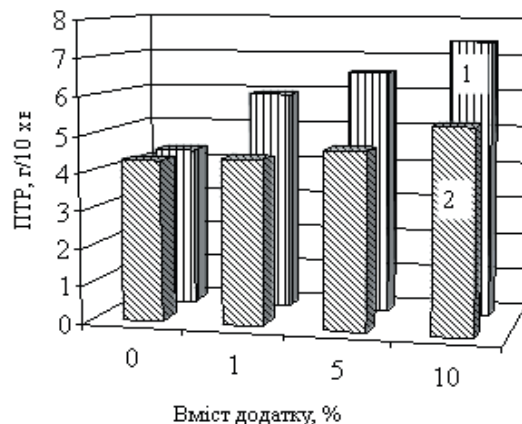


Рис. 6. Вплив природи та вмісту добавки на ПТР сумішей на основі ПС. Додаток: 1 – модифікований полівінілпіролідом ППС; 2 – дегазований ППС

Більше значення ПТР у випадку модифікованого ППС, очевидно, викликано зростанням гетерогенності системи внаслідок присутності полярного ПВП.

Висновок

Таким чином, ущільнення пінополістиролу за розробленою технологією дозволяє одержати вторинну сировину з необхідними технологічними властивостями, а використання полівінілпіролідону для модифікації під час ущільнення – розширити сфери застосування полістирольних матеріалів. Встановлено, що основними чинниками впливу на процес ущільнення пінополістиролу є природа середовища і температура, а у випадку модифікації також і молекулярна маса полівінілпіролідону та його концентрація у розчині. Розроблені модифіковані матеріали відзначаються технологічністю при переробці у в'язкотекучому стані.

Література

1. Суберляк О.В., Левицький В.Є., Моравський В.С., Тарнавський А.Б. Полімерні композиції з відходів полістиролу. Технологічні особливості одержання // Хімічна промисловість України. – №6. – 2006. – С. 13-16.
2. Пат. 1275686 ЕПВ, МПК7 С 08 J 9/16 Process for producing reclaimed expandable polystyrene resin particle / Nishimoto Kenryo, Kariyazono Hiroyuki, Hamaishi Kazuto.; заявник і патентовласник Kagoshimaken, Kagoshima-shi. - № 01912356.1; заявл. 14.03.2001; опубл. 15.05.2003.
3. Suberlak O., Lewicki W., Morawski W., Baranowski W. Opracowanie technologii modyfikacyjnych odgazowania styropianu oraz wytwarzanie materialow konstrukcyjnych o ma um skurczu pnetworczym // Tworzywa sztuczne i chemia. - № 1, (44). – 2009. – С. 40-43.
4. Левицький В.Є., Моравський В.С., Суберляк О.В. Модифікація пінополістиролу полівінілпіролідом у водних та спиртових розчинах // Вопросы химии и химической технологии. – № 3. – 2007. – С. 100-103.

5. Моравський В.С., Левицький В.Є., Суберляк О.В. Модифікований пінополістирол. Експлуатаційні властивості конструкційних матеріалів. // Хімічна промисловість України. – №4. – 2008. – С. 50-54.
6. Моравський В.С., Тарнавський А.Б., Левицький В.Є. Фізико-механічні властивості композитів на основі поліаміду та модифікованого полістиролу // Вісник НУ "Львівська політехніка". Хімія, техн. речовин та їх застосування. – № 609. – 2008. – С. 378-381.
7. Суберляк О.В., Шибанова А.М., Моравський В.С. Модифікація полістиролу і його відходів додатками різної природи у в'язко-текучому стані // Хімічна промисловість України. – №6. – 2009. – С. 38-41.

В статті розглянуті основні характеристики масообміну для високошвидкісного відцентрового тепломасообмінного апарата, при використанні різних видів контактних пристроїв. Наведені експериментальні залежності для масовіддачі у газовій фазі і у фазі рідини

Ключові слова: відцентрові сили, масопередача, контактний пристрій

В статье рассмотрены основные характеристики массообмена в высокоскоростном центробежном теплообменном аппарате, при использовании разных видов контактных устройств. Приведены экспериментальные зависимости для массоотдачи в газовой и жидкой фазах

Ключевые слова: центробежные силы, массопередача, контактное устройство

In the article are considered basic descriptions of mass-transfer in a high-speed heat and mass transfer centrifugal vehicle, at the use of different types of contact devices. Experimental equalizations are resulted for mass transfer in gas and liquid phases

Keywords: centrifugal forces, mass transfer, contact device

Проведення процесів масопередачі в умовах дії центробежних сил нашло широке застосування в промисловій практиці. Можливо відзначити, що вплив на систему взаємодіючих фаз центробежних прискорень є в ряді випадків найбільш простим способом інтенсифікації процесів тепломасообміну.

В апаратах центробежного типу процеси тепломасообміну протікають як в тонкій плівці рідини, так і в формі малих крапель і бульбашок, створюваних механічним шляхом. В цілому роторні масообмінні апарати порівняно з традиційними колонними являються більш ефективними, так як в них, як правило, вдається забезпечити стабільну роботу при малих щільностях зроше-

ння, а час виходу апарата в робочий режим суттєво скорочується. Крім того можливість незалежного регулювання центробежного прискорення і подачі газу і рідини дозволяє по часі експлуатації легко оптимізувати процеси тепло- і масообміну, добиваючись виходу необхідного продукту.

В центробежних апаратах проблема рівномірного розподілу контактуючих фаз вирішена за допомогою впливу на систему високих центробежних прискорень від 200 до декількох тисяч g. В поточній роботі приводяться результати досліджень масообміну в высокоскоростному центробежному апараті, принципіальна конструкція якого представлена на рис. 1.

УДК 66.021+66.048

ЗАКОНОМЕРНОСТІ ПРОЦЕСА МАСООБМЕНА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ АППАРАТЕ

Е. В. Манойло

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра хімічної техніки і промислової екології
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут»
ул. Фрунзе 21, г. Харків, 61002
Контактний тел.: (057) 707-62-57, 063-252-53-31
E-mail: bublikova1@yandex.ru