

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ГРАНУЛ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ГРАНУЛИРУЕМЫХ ЛАКОВЫМ СПОСОБОМ.

*В. К. Лукашев, д-р техн. наук;*

*Т. Н. Старикова, Ю. Н. Порухина,*

*Шосткинский институт Сумского государственного университета,*

*г. Шостка*

*В статье приведены результаты исследования закономерностей распределения гранул эфиров целлюлозы по размерам при гранулировании лаковым способом. Установлено влияние различных факторов на характер распределения и возможность их описания уравнением Розена - Раммлера. На основании экспериментальных данных определены параметры этого уравнения и получены расчетные зависимости.*

**Ключевые слова:** *закономерность, распределение гранул, гранулы эфиров целлюлозы, уравнение Розена – Раммлера, расчетные зависимости.*

*У статті наведені результати дослідження закономірностей розподілу гранул ефірів целюлози за розмірами під час гранулювання лаковим способом. Установлено вплив різних факторів на характер розподілу і можливість їхнього опису рівнянням Розена - Раммлера. На підставі експериментальних даних визначені параметри цього рівняння й отримані розрахункові залежності.*

**Ключові слова:** *закономірності, розподіл гранул, гранули ефірів целюлози, рівняння Розена – Раммлера, розрахункові залежності.*

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на широкое распространение синтетических полимерных материалов, эфиры целлюлозы, получаемые из возобновляемого природного высокомолекулярного соединения – целлюлозы, не теряют своего значения, а в некоторых случаях имеют монопольное применение. Они используются для изготовления красок, клеев, пластических масс, а также применяются в качестве порохов. Гранулирование эфиров целлюлозы улучшает их качество, повышает технологичность применения, а в случае порохов - определяет их функциональные параметры [1].

Наиболее прогрессивным способом гранулирования эфиров целлюлозы является лаковый способ, заключающийся в диспергировании предварительно подготовленного неводного раствора эфира целлюлозы (лака) в водной среде и последующей отгонке растворителя из полученной эмульсии. При отгонке дисперсная фаза эмульсии отвердевает с образованием гранул, имеющих форму, близкую к сферической. Размеры гранул при таком способе гранулирования определяются условиями диспергирования лака. Как правило, оно осуществляется с помощью механических мешалок.

В данном случае этот процесс отличается от обычного эмульгирования несмешиваемых с водой жидкостей, используемого для получения высокодисперсных устойчивых эмульсий коллоидного типа. Его особенность в весьма низкой дисперсности получаемой эмульсии, т.к. образующиеся гранулы должны иметь достаточно большие размеры ( $\approx 10^{-3}$  м). Такая эмульсия представляет собой грубодисперсную систему и является крайне неустойчивой.

Исходя из общих представлений об образовании грубодисперсной эмульсии [2], эмульгирование лака эфиров целлюлозы можно представить следующим образом. В результате сложного воздействия потока перемешиваемой дисперсионной среды на загруженную в смеситель массу лака происходит распад этой массы на части, затем на капли, которые в последующем дробятся на более мелкие капли. При этом происходит не

только дробление капель. В потоке дисперсионной среды капли движутся во всех направлениях, и, сталкиваясь между собой, сливаются (коалесцируют). После определенного времени перемешивания устанавливается состояние динамического равновесия, когда во всем объеме смеси находится статистически постоянное число капель разных размеров. Последующее отверждение капель приводит к образованию твердых гранул полидисперсного состава.

Таким образом, получаемые данным способом гранулы всегда неоднородны по размерам и их гранулометрический состав зависит от условий проведения процесса гранулирования. Наиболее полно гранулометрический состав выражается распределением размеров гранул.

Целью настоящей работы является установление закономерностей распределения размеров гранул эфиров целлюлозы при гранулировании их лаковым способом.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

В общей постановке гранулированные материалы полидисперсного состава, состоящие из смеси гранул разных размеров, рассматривают как статистическую совокупность, в которой размер гранул является случайной величиной, а количество (число, объем или масса) гранул каждого размера представляет собой вероятность его появления. При таком подходе распределение гранул по размерам характеризуется интегральной функцией, показывающей, какое число гранул имеет размер меньше заданного и дифференциальной функцией, характеризующей плотность вероятности появления размеров гранул [3].

На практике о распределении размеров гранул чаще всего приходится судить по опытным данным. В этом случае уместно говорить не о вероятностях, а о частотах, которые относятся к определенным интервалам размеров (фракциям).

При использовании ситового анализа для определения размеров гранул, основанного на механическом разделении гранул с помощью стандартных сит, деление гранул на фракции определяется самим набором сит. Размер гранул фракции зависит от размера ячеек смежных сит, а характеристикой фракции является среднеарифметический или среднегеометрический размер ячеек верхнего (проходного) и нижнего (непроходного) сит, принимаемый за средний (эквивалентный) диаметр гранул. Частотной характеристикой фракции в данном случае является масса гранул, оставшаяся на сите.

Если масса гранул  $i$ -й фракции  $m_i$ , то относительная частота по массе гранул  $M_i/M$ , где  $M$  – масса фракции. Тогда интегральную функцию можно представить как суммарное распределение относительной частоты

$$R(d_i) = \sum_{i=1}^p \frac{M_i}{M}, \quad (1)$$

а дифференциальную функцию как плотность распределения относительной частоты

$$r(d_i) = \frac{M_i}{M \Delta d_i}, \quad (2)$$

где  $d_i$  - диаметр  $i$ -й фракции;

$\Delta d_i$  – разность между размерами ячеек верхнего и нижнего сит, принимаемыми за максимальный и минимальный диаметры гранул;

$p$  – число фракций в пробе гранул.

Для обобщения опытных данных используются различные зависимости, описывающие распределение размеров гранул. В технологических процессах, по физической сущности близких лаковому способу гранулирования (диспергирование жидких сред, измельчение

твердых материалов), при описании распределения размеров получаемых дисперсных материалов применяются уравнение логарифмически нормального распределения, уравнения Годэна-Андреева, Розена-Раммлера [4,5]. Тонкодисперсное распыливание жидкости описывается уравнением Нукиями и Танасаки [4].

В данных исследованиях для описания суммарного распределения размеров гранул эфиров целлюлозы, получаемых лаковым способом, использовали уравнение Розена-Раммлера в следующем виде:

$$R(d_i) = 1 - \exp(-kd_i^n), \quad (3)$$

где  $k$  и  $n$  – коэффициенты распределения, определяемые из опыта.

Соответственно, плотность распределения размеров гранул можно описать зависимостью

$$r(d_i) = knd_i^{n-1} (1-R). \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) являются достаточно универсальными, они могут описывать различные по характеру распределения, использоваться в широком диапазоне размеров гранул. При последовательном двойном логарифмировании уравнение (3) переходит в линейное уравнение с угловым коэффициентом  $n$ , что позволяет определять значения  $n$  и  $k$  по результатам обработки экспериментальных данных [5].

На рис. 1 приведены расчетные кривые распределений при разных значениях коэффициентов  $k$  и  $n$ .

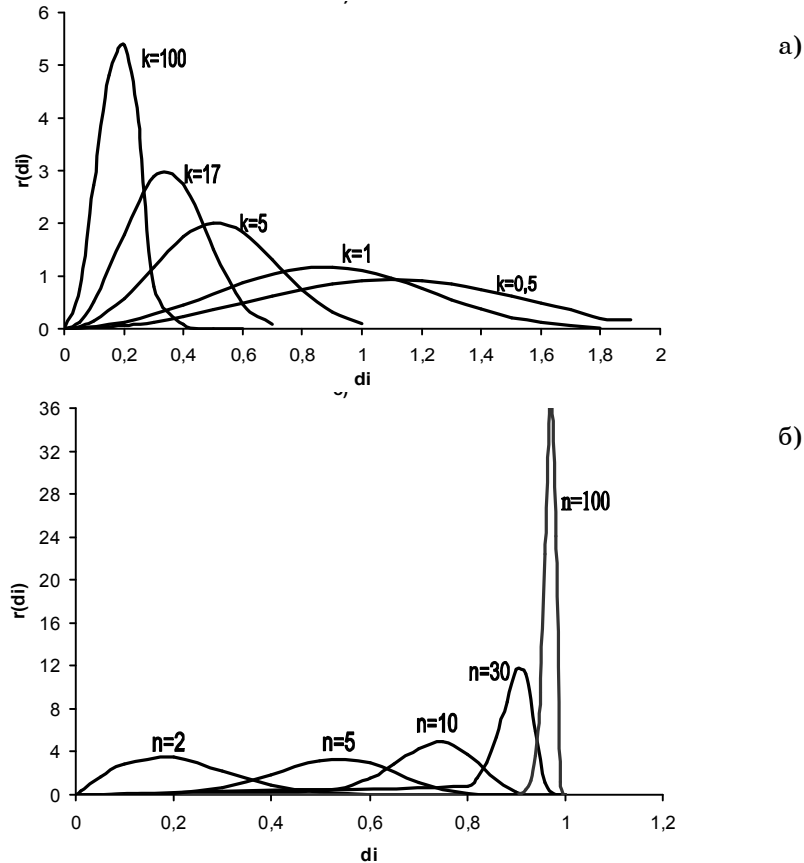


Рисунок 1 – Зависимость кривых распределений размеров гранул от коэффициентов уравнения Розена – Раммлера:  
а – влияние  $k$  при  $n = 3$ ; б – влияние  $n$  при  $k = 17$

Анализ этих кривых показывает, что с увеличением  $k$  и уменьшением  $n$  гранулометрический состав выборки гранул становится уже, но в первом случае кривая распределения смещается в область мелких гранул, во втором – в область крупных гранул. Причем изменение  $k$  приводит к растяжению или сжатию кривых распределения, а изменение  $n$  – к их смещению относительно оси абсцисс. Подбирая значения коэффициентов  $k$  и  $n$ , можно аппроксимировать распределение гранул по размерам для различных случаев.

Задача данного исследования – установить характер распределений размеров гранул эфиров целлюлозы в зависимости от условий и режимов проведения процесса гранулирования лаковым способом и определить значения опытных коэффициентов в уравнениях (3) и (4).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальное исследование гранулирования эфиров целлюлозы проводили в лабораторных условиях с использованием смесителя объемом 1,2 л, снабженного пропеллерной мешалкой. Навеску предварительно приготовленного лака загружали в смеситель и, в условиях перемешивания, заливали расчетным количеством воды. Диспергирование лака проводили при температуре 45-50 °С в течение 30 мин, затем в смеситель вводили водный раствор эмульгатора и перемешивали 30 мин при той же температуре. В качестве эмульгатора использовали высокомолекулярное белковое вещество – глютин (мездровый клей).

По окончании диспергирования температуру в смесителе повышали до 68-70 °С и осуществляли отгонку растворителя из образовавшейся эмульсии с постепенным повышением температуры до 85-90 °С. В результате растворитель удалялся из дисперсной фазы эмульсии и капли лака отверждались. С целью обезвоживания и увеличения плотности гранул перед отгонкой в эмульсии вводили неорганическую соль (сернистый натрий).

Полученные гранулы отделяли от дисперсионной среды, сушили при температуре 70-75 °С до постоянной массы и разделяли по размерам с помощью набора сит с размером ячеек от 0,2 до 2,0 мм. Результаты ситового анализа представляли в виде суммарных кривых и гистограмм, характеризующих распределение гранул по размерам.

В данных исследованиях готовили лаки с использованием сложных и простого эфиров целлюлозы: азотнокислых эфиров со степенью замещения  $\gamma = 2,32$  и  $\gamma = 2,52$ , этилцеллюлозы со степенью замещения  $\gamma \sim 2,30$ . В качестве растворителя при приготовлении лаков были выбраны этилацетат и смесь этилацетата с этанолом при соотношении 4:1. Эти растворители хорошо растворяют указанные эфиры целлюлозы, позволяют образовывать эмульсию лака в воде и удаляются при отгонке.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Зависимость экспериментальных распределений гранул по размерам от условий и режимов гранулирования представлена на рис.2 в виде суммарных кривых.

Анализ этих кривых показывает, что распределения размеров гранул мало зависят от вида эфиров целлюлозы (рис. 2а, кривая 1и 3). В большей степени они определяются составом растворителя. Изменение состава растворителя, т.е. переход от этилацетата к его смеси с этанолом приводит к более узкому распределению гранул азотнокислых эфиров и к их смещению в область мелких гранул (кривые 4 и 5). В то же время кривая распределения для этилцеллюлозы при таком же составе растворителя почти совпадает с кривыми для лаков азотнокислых эфиров на чистом этилацетате (кривая 5).

Влияние других параметров процесса гранулирования исследовалось для лаков азотнокислого эфира целлюлозы со степенью замещения  $\gamma = 2,32$  (коллоксилина), приготовленного на чистом этилацетате. Установлено, что с увеличением частоты вращения мешалки распределение размеров гранул становится более узким и смещается в область мелких гранул (рис. 2б).

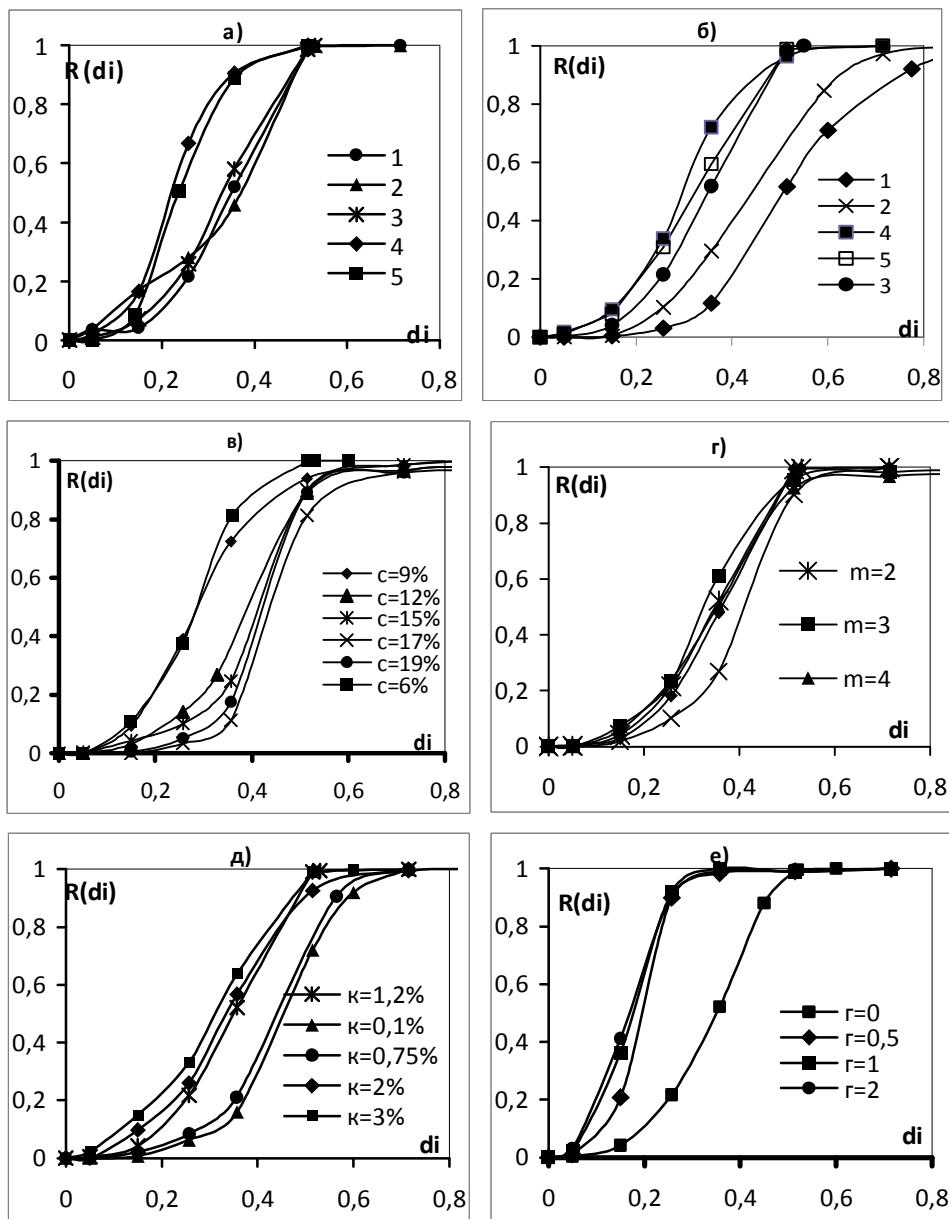


Рисунок 2 - Влияние на распределение гранул:

а) вида эфира целлюлозы (1 - коллоксилин + ЭА; 2 - этилцеллюлоза + ЭА + +ЭТ; 3 - азотнокислый эфир + ЭА; 4 - азотнокислый эфир + ЭА + ЭТ; 5 - коллоксилин + ЭА + ЭТ); б) частоты вращения мешалки (1 - 300 об/мин; 2 - 400 об/мин; 3 - 600 об/мин; 4 - 800 об/мин; 5 - 1000 об/мин); в) концентрации лака ( $c$ , %); г) модуля эмульсии ( $m$ ); д) концентрации эмульгатора,  $\kappa$ , %; е) концентрации соли ( $r$ , %)

Причем при больших числах оборотов мешалки (600 об/мин и более) это влияние уменьшается (кривые 4,5). С увеличением концентрации лака кривые смещаются в область крупных гранул, причем степень смещения уменьшается при больших концентрациях (рис.2в). Модуль эмульсии (массовое соотношение дисперсионной среды к лаку) практически не влияет ни на размер гранул, ни на характер распределения их размеров (рис. 2г). Исключение составляет значение модуля  $m = 1,5$ . При этом и меньшем значении имеет место неустойчивое диспергирование лака в дисперсионной среде, при приближении к  $m = 1$  процесс диспергирования прекращается [6]. Увеличение концентрации эмульгатора смещает распределение размеров гранул в область мелких гранул (рис. 2д). Ввод  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в эмульсию приводит к резкому сужению распределения и уменьшению размеров гранул (рис. 2е), но при концентрации соли 0,5% и более характер кривых распределений почти не изменяется.

Построение представленных на рис. 2 кривых распределений гранул по размерам в координатах  $\lg \lg \frac{1}{1-R}$ ,  $\lg d_i$  позволило линейаризовать их и аппроксимировать уравнением (3). Анализ получаемых при этом значений коэффициентов  $k$  и  $n$  показал, что коэффициент  $k$  зависит от условий и режимов проведения процесса гранулирования, на коэффициент  $n$  параметры процесса влияют слабо и его величину можно принять постоянной величиной и приближенно равной  $n = 3,5$ . Также было обнаружено, что при переходе к безразмерным переменным все экспериментальные точки этих кривых укладываются в одну обобщенную зависимость (рис. 3).

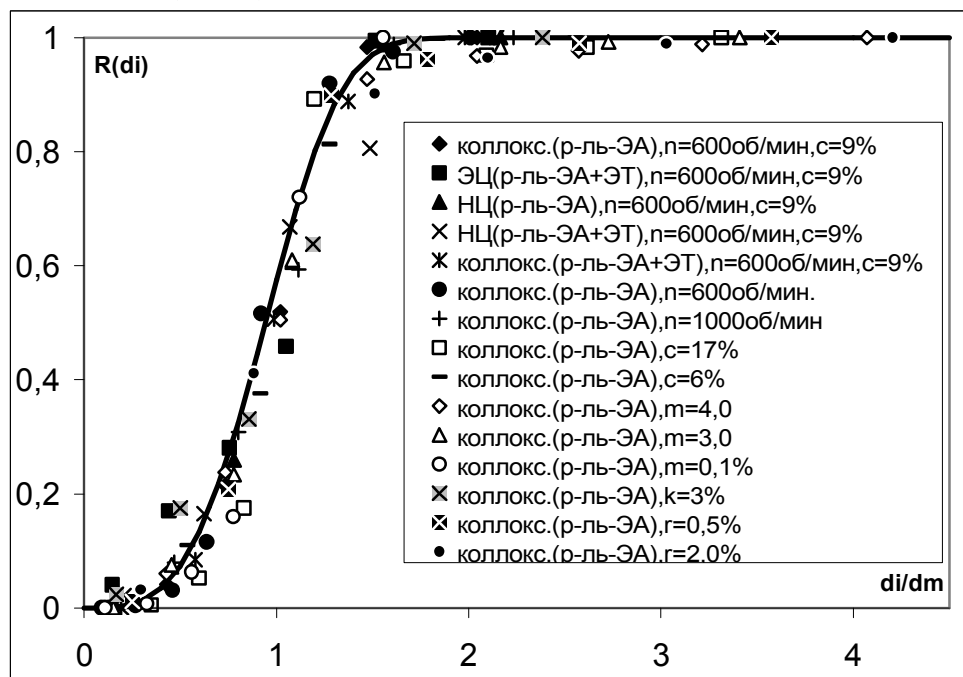


Рисунок 3 – Обобщенное распределение размеров гранул эфиров целлюлозы

В качестве характерного размера при переходе к безразмерному аргументу (функция, выраженная отношением (1), является безразмерной по своей сущности) был принят средний медианный диаметр гранул  $d_m$ , который определялся по экспериментальным интегральным кривым

распределений размеров гранул при  $R = 0,5$ . В этом случае коэффициент  $k$  является функцией среднемедиального диаметра гранул и может быть выражен зависимостью

$$k = 0,856d_M^{-n}.$$

Таким образом, уравнения (3) и (4), с учетом полученных значений коэффициентов  $k$  и  $n$ , позволяют рассчитать распределения размеров гранул эфиров целлюлозы при известной величине среднемедианного диаметра гранул.

На рис. 4 приведено сопоставление экспериментальных гистограмм, построенных с использованием соотношения (2), с выравнивающими их расчетными дифференциальными кривыми для гранул этилцеллюлозы при разных условиях проведения процесса гранулирования. Это сопоставление показывает достаточно хорошую сходимость.

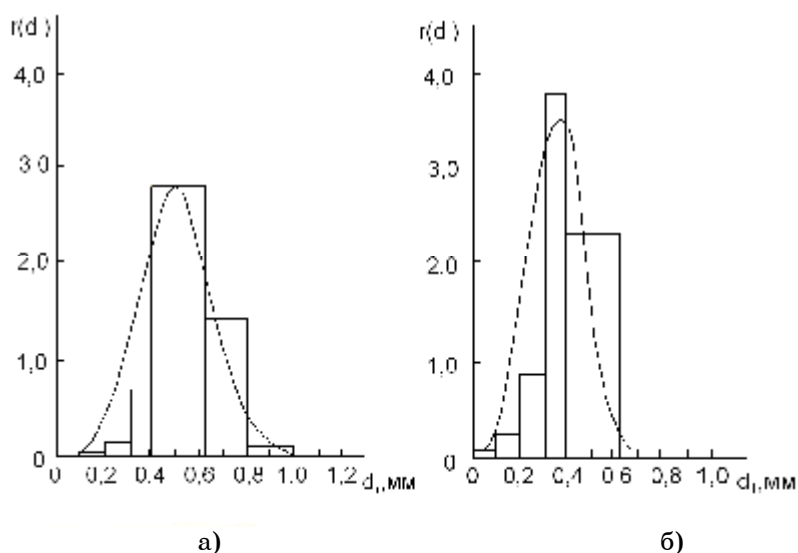


Рисунок 4 – Сопоставление расчетных кривых распределений размеров гранул с экспериментальными гистограммами:  
 а)  $n = 325$  об/мин,  $c = 9\%$ ; б)  $n = 600$  об/мин,  $c = 6\%$

В практике для оценки размера гранул часто используются их средний эквивалентный диаметр, определяемый как средневзвешенный по массе диаметр на основании ситового анализа. Применительно к эфирам целлюлозы, гранулированным лаковым способом, была установлена связь между среднемассовым и среднемедианным диаметрами гранул в виде соотношения  $d_M/d_{cp} = 0,85$  при стандартной ошибке, равной  $s = 0,08$ . Влияние технологических параметров на характер распределений размеров гранул при использовании уравнений (3) и (4) проявляется через средний размер гранул, который, как показано в работе [6], зависит от условий и режимов процесса гранулирования.

#### ВЫВОДЫ

1. В результате проведенного исследования установлено, что распределение размеров гранул эфиров целлюлозы при их гранулировании лаковым способом зависит от следующих технологических параметров: выбранной системы эфир целлюлозы – растворитель, частоты вращения мешалки, концентрации лака, концентрации эмульгатора и наличие соли в дисперсионной среде.

Влияние модуля эмульсии проявляется при приближении к  $m = 1$  в виде неустойчивости распределения.

2. Обнаружено, что при представлении распределений размеров гранул в безразмерных переменных все экспериментальные точки, независимо от условий и режимов проведения процесса гранулирования, обобщаются единой зависимостью, которая достаточно хорошо аппроксимируется уравнением Розена – Раммлера.

3. На основании этого уравнения получены зависимости, позволяющие рассчитывать распределение размеров гранул эфиров целлюлозы при заданном среднемедианном диаметре гранул. Установлена эмпирическая связь между среднемедианным и среднемассовым диаметрами гранул.

Дальнейшее развитие данного исследования связано с установлением расчетной зависимости среднего размера гранул эфиров целлюлозы от технологических параметров процесса гранулирования, необходимого для расчета распределений размеров гранул.

## SUMMARY

### DISTRIBUTION GRANULES OF ETHERS OF CELLULOSE ACCORDING TO THE SIZES AT GRANULATION BY VARNISH WAY

*V.K. Lukashov, T.N. Starikova, Y.N. Poruhina  
Shostka Institute of Sumy State University, Shostka*

*The article deals with the results of the investigations of regularities of the granulation granules of ethers of cellulose according to the sizes at granulation by varnish way. The influence of various factors on the character of distribution and possibility of their description by equation of Rammler is established. On the basis of experimental data parameters of this equation are defined and settlement dependences are received.*

**Key words:** *granules of ethers of cellulose, character of distribution, equation of Rammler, settlement dependences*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебряков М.С. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. – М.: Гособорониздат, 1962.-703с.
2. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. – Л.: Химия, 1975.-384с.
3. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. – М.: Наука, 1969.-576с.
4. Пажи Д.Г. Распылители жидкостей / Д.Г. Пажи, В.С. Галустов. – М.: Химия, 1979. – 216 с.
5. Андреев С.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / С.Е. Андреев, В.А. Перов, В.В. Зверевич. – М.: Недра, 1980. – 415с.
6. Ефіри целюлози. Гранулювання лаковим способом / В.К. Лукашов, Є.М. Никонов, Т.П. Мороз, Т.М. Старикова, В.В. Ключкин // Хімічна промисловість України. – 2009. - № 2 (91). - С. 20 – 24.

*Поступила в редакцию 26 июня 2009 г.*