В.Г. Кочетков, В.Ф. Каблов

ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ) ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Г. Кочетков, В.Ф. Каблов

ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ

Электронное учебное пособие



Волгоград 2017

УДК 678(05.5) ББК 35.71 К 756

Рецензенты: к.т.н., технолог ООО «Комед», Провоторова Д.А., главный технолог АО Волтайр-Пром Тиркашева О.В.

Издается по решению редакционно-издательского совета Волгоградского государственного технического университета

Кочетков, В.Г.

Оборудование производств по переработке полимеров [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.Ф. Каблов, В.Г. Кочетков ; ВПИ (филиал) ВолГТУ. – Электрон. текстовые дан.. (1 файл: 2 МБ). – Волгоград, 2017. - Режим доступа: http://lib.volpi.ru. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-2760-4

В учебном пособии содержатся сведения об основных процессах и технологиях получения эластомеров. Одной из основных стадий для большинства действующих в крупномасштабном производстве каучуков технологических схем является стадия выделения водной или безводной дегазацией, а также концентрирование, отжим, сушка и упаковка.

В настоящем пособии рассмотрены технологические схемы и приемы, оборудование, используемое для выделения синтетических каучуков различного типа.

Предназначено для студентов вузов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Технология и переработка полимеров» при изучении дисциплины «Основы проектирования установок предприятий отрасли» и 18.04.01 «Химическая технология», профиль «Технология и переработка эластомеров» при изучении дисциплины «Оборудование производств по переработке полимеров»

Ил. <u>14</u>, табл. <u>2</u>, библиограф. <u>27</u> назв.

ISBN 978-5-9948-2760-4

- © Волгоградский государственный технический университет, 2017
- © Волжский политехнический

институт, 2017

Содержание

Введение	4
1 Общие вопросы получения полимеров	5
2 Полимеризация в растворе	11
2.1 Дезактивация катализатора	12
2.2 Аппараты дегазации каучуков	
2.2.1 Водная дегазация	17
2.2.2 Безводная дегазация	32
3. Эмульсионная полимеризация	33
3.1. Дегазация эмульсионных каучуков	33
3.2 Методы выделения каучука из латекса	40
3.3 Оборудование процессов выделения эмульсионных каучуков	42
3.3.1 Схемы коагуляции латексов	42
3.3.2 Выделение каучука вымораживанием	43
4 Полимеризация в массе	46
4.1 Аппараты для дегазации каучуков, получаемых в массе	46
5 Оборудование процессов выделения каучуков	48
5.1 Оборудование для концентрирования водных дисперсий каучука	50
5.2 Механическое обезвоживание крошки	51
5.3 Сушка каучука	53
5.4 Вибрационные машины	56
6 Дегазация жидких каучуков	58
6.1 Пленочные дегазаторы	58
7 Основы безопасной эксплуатации оборудования дегазации каучуков	61
8 Окончательная обработка синтетических каучуков	62
9 Общие требования стандартов и спецификаций к потребительск	ому
качеству каучука	64
9.1 Санитарно-токсикологическая, пожаротехническая и экологичес	ская
безопасность	65
10 Технические требования стандартов и спецификаций	66
Библиографический список	70

Введение

Основной особенностью производства и переработки полимерных материалов является большой ассортимент выпускаемой продукции. Это обусловливает большое разнообразие основных машин и вспомогательного оборудования.

Переработка полимерных материалов включает в себя три основные группы процессов: подготовительные, формующие и вспомогательные.

Подготовительные процессы предназначены для улучшения технологических свойств перерабатываемого сырья, а также для получения полуфабрикатов и заготовок (гранул, листов, шприцованного профиля, ленты), применяемых в основных методах переработки.

Формующие – все основные процессы переработки, с помощью которых осуществляется изготовление полимерных материалов (прессование, экструзия, литье под давлением, раздувное формование, пневмо- и вакуумформование, каландрование).

Вспомогательные процессы предназначены для придания готовым изделиям определенного внешнего вида, создания неразъемного соединения из отдельных элементов изделия. Это процессы механической обработки и доделки отформованных изделий, сварка, нанесение декоративных покрытий, переработка отходов, образовавшихся при формовании изделий.

Основное оборудование для переработки полимеров может быть разделено в соответствии с основными стадиями процесса производства на оборудование для подготовки, собственно для формования и обработки, отделки и сборки.

К оборудованию подготовительных производств следует отнести машины для измельчения, смесительное оборудование различных типов, вальцы, оборудование для гранулирования.

Формующее оборудование представлено каландрами, червячными машинами (экструдерами), литьевыми машинами, машинами для раздувного, ротационного, пневмо- и вакуумформования, прессами.

В учебном пособии содержатся сведения об основных процессах и технологиях получения эластомеров. Одной из основных стадий для большинства действующих в крупномасштабном производстве каучуков технологических схем является стадия выделения водной или безводной дегазацией, а также концентрирование, отжим, сушка и упаковка.

1 Общие вопросы получения полимеров

Промышленность синтетического каучука (СК) является одной из ведущих отраслей химической и нефтехимической промышленности. По состоянию на начало 2012 года мощности по производству СК в РФ составляют около 1 млн. 800 тыс. тонн год. Объем выпуска готовой продукции – каучуков различного типа в 2011 году более 1200 тыс. тонн.

Физические свойства полимеров, в частности эластомеров – СК как перерабатывающего материала, так и готового изделия зависят от природы и состава исходных мономеров (бутадиен, изопрен, стирол, α-метилстирол, пропилен, этилен, изобутилен и другие), молекулярно-массовых характеристик полимерных цепей – микроструктуры, молекулярной массы (ММ), наличия разветвленности, молекулярно-массового распределения (ММР) и других показателей. Свойства же полимеров, выход в процессе получения, в свою очередь, задаются условиями проведения процесса, при которых производится синтез (механизм реакции, последовательностью сочетания собственно реакции и процессов массопереноса), скоростью протекания реакции и многими другим факторами.

Процесс массопереноса оказывает влияние на реакцию полимеризации на различных уровнях. Качество полимера связано также со скоростью протекания желательных и побочных процессов. Изменяя избирательность реакции, можно варьировать свойства эластомера в необходимом направлении.

Следует отметить, что при проведении реакций полимеризации необходимо учитывать и ряд физико-химических и термодинамических характеристик, таких например как:

- низкую диффузионную способность реагентов;
- низкую теплопроводность реагентов;
- потенциально огромное увеличение вязкости реакционной среды;
- экзотерическую природу реакции.

Выбор способа полимеризации определяется не только влиянием на свойства полимера, но и экономическими факторами. В зависимости от выбираемой среды и характера различают несколько основных способов проведения полимеризации.

Полимеризация в массе самая простая, если относить по участию наименьшего числа добавок, которые в дальнейшем могут приводить к образованию примесей или дополнительным затратам (в случае, например, растворного процесса). Полимеризация осуществляется при высокой температуре, вследствие чего затруднен теплообмен, возрастает возможность протекания побочных неуправляемых реакций, в том числе термодеструкция полученного эластомера. Если полимер растворим в собственном мономере, то

реакционная масса становится очень высоковязкой, и могут возникать сопутствующие эффекты типа автоускорения (гель - эффекта, неуправляемого разогрева). Если полимер не растворяется в мономере, то он начинает выпадать в осадок, обуславливая возникновения других нежелательных эффектов. И в том и другом случаи наблюдаются эффекты налипания образующего каучука на стенки аппаратов.

Полимеризация в растворе проводится в жидкой фазе, в которой предположительно должны растворяться мономер, катализатор и полимер – гомогенный процесс. Если катализатор нерастворим, то процесс получил название
гетерогенный. Механизм полимеризации может быть в отдельных случаях
идентичен механизму полимеризации в массе, если, конечно, растворитель
полностью инертен. В противном случае он может участвовать в процессе
передачи цепи, изменять полярность и др. Присутствие растворителя ухудшает условия безопасного ведения процесса, его необходимо отделять, удалять,
очищать. Однако позволяет гибко управлять (менять и по ходу непрерывного
процесса) свойства получаемых каучуков в широких пределах. В качестве
растворителя применяют углеводородные соединения ароматического ряда –
толуол, бензол, и другие, алифатического – гексан, изопентан, нефрас, циклогексан, циклопентан и другие и/или их смеси разного состава. Кроме того,
возможно использование или сочетание с полярными углеводородами,
например, хлоралкилами и т.п.

При суспензионной полимеризации условия проведения реакции такие же, как и при проведении реакции в растворе (низкая вязкость, улучшенная теплопередача и т.д.). Здесь в качестве среды можно использовать углеводороды (например, хлорметил, изопентан — хлорэтил и т.п.) или воду, в которой могут быть не растворимы или растворимы мономер, катализатор, полимер. Используемую среду требуется также отделять в конце процесса с последующим возвратом в рецикл. Химический путь реакции в дисперсионной органической фазе может быть также идентичным пути реакции при полимеризации в массе. Дисперсию готовят механическим перемешиванием, добавляя при этом в большинстве случаев инертные стабилизаторы, вследствие чего в систему вводят загрязняющие элементы.

При эмульсионной полимеризации в качестве разбавителя - среды используется предварительно подготовленная специальным образом вода, но органическая фаза в ней более стабильна и более тонко диспергирована. Катализатор — инициатор и многие другие составляющие обычно растворим в воде, а точки развития роста цепи находятся в так называемых мицеллах. Полимер выделяют коагулированием с последующими стадиями дегазации и другими.

Исходя из природы активных центров и характера протекающей реак-

ции роста полимерной цепи каталитические полимеризации условно делят на ионно-координационные, ионные - анионные, катионные и радикальные.

К ионно-координационным относятся процессы полимеризации, в которых используются каталитические системы, состоящие из, как правило, углеводородорастворимых соединений переходных (редкоземельных) металлов (титана, кобальта, никеля, неодима, железа, хрома и других) и алюмо- или магнийорганических соединений (триалкилалюминий — триэтил-, триизобутил-, метилалюмоксан, полиалкилалюмоксаны, диалкилмагний и многие другие). За открытие стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов в начале пятидесятых годов двадцатого века два ученых — немецкий Карл Циглер и итальянский Джулио Натта получили Нобелеевскую премию по химии, а этот класс катализаторов стали называть их именем. В настоящее время большой объем в РФ и в мире выпускается в присутствии таких каталитических систем — полиизопрен, полибутадиен, сополимеры этилена с пропиленом и диеном, а также все полиолефины.

Ионная полимеризация, в зависимости от природы активного центра, который обеспечивает рост цепи, подразделяется на *анионный* процесс и κa -mионный (состояние растущего иона условно \sim C - A+ или \sim C+ B -).

Т.е., анионный процесс имеет на конце растущей группы отрицательный заряд, а катионный имеет активную концевую группу, заряженную положительно. Инициирование (образование активных центров) анионной полимеризации происходит, в основном, под действием алкилов (арилов) щелочных (иногда щелочноземельных) металлов. Самым распространенным соединением в промышленности и научно-исследовательских работах является н-бутиллитий. Возможно использование для инициирования анионной полимеризации щелочных металлов. Первый каучук, полученный в СССР в присутствии натрия, - СКБ. Инициирование может осуществляться комплексами щелочных металлов самого различного характера: бифункциональные катализаторы, смешанные, например, натрий-алюминиевые, литий - натриевые, комбинация щелочных металлов с их алкоголятами. Кроме того, используя принцип «живущего» характера протекания реакции роста, т.е. когда длительно сохраняется активность и неоднократно возобновляется полимеризация с ростом ММ, применяют предварительно сформированные «живые» низкомолекулярные полимеры. Этот подход особенно широко используется при получении сополимеров с блочной структурой. В частности, так производят бутадиен-стирольные термоэластопласты. Под действием каталитических систем анионного типа предприятиями СК в России выпускается полибутадиен, полиизопрен, сополимер бутадиена со стиролом.

Катионная полимеризация и сополимеризация инициируется галогенидами металлов, трифторид, алкилгалогенидами металлов (в основном алюминия). В качестве соинициатора обязательно наличие доноров протонов – спирты, вода и хлоралкилы (арилы) и многие другие. Процесс протекает очень быстро (несколько десятков секунд), при низкой температуре (до минус $100\,^{0}$ C). В промышленности СК РФ таким способом получают высокомолекулярный полиизобутилен, бутилкаучук (сополимер изобутилена с небольшим количеством изопрена).

Радикальная (свободнорадикальная) полимеризация инициируется, как правило, окислительно-восстановительными системами, состоящими из гидропероксида (изопропилбензола, диизопропилбензола, п-ментана и др.) и комплекса двухвалентного железа (пирофосфат-, трилонового-) и ронгалита (соль ронгалитовой – формальдегидсульфоксиловой кислоты) . Т.к. процесс получения каучуков проходит и в водной среде, то кроме инициирующей системы вводят эмульгаторы и диспергаторы (калиевые или натриевые мыла жирных кислот, канифоль и т.п.), электролиты (хлорид калия и/или тринатрийфосфат и лейканол (продукт конденсации формальдегида с нафталинсульфокислотой) для повышения устойчивости латекса и в конце процесса коагулянты. Кроме того, вводятся регуляторы ММ и ММР и как для всех других процессов стопперы полимеризации, антиоксиданты. В настоящее время таким способом производится очень большое количества эмульсионных сополимеров бутадиена и стирола (в РФ - а-метилстирол). Большое внимание уделено экологическим проблемам, что привело к существенным изменениям в составе инициирующих систем и добавок. В зависимости от температуры проведения процесса

(5 °C и ниже, 40-50 °C) получают каучук с разными потребительскими свойствами. За последние 20 лет получило развитие направление так называемых контролируемых радикальных процессов полимеризации и сополимеризации. Однако для эластомеров это пока не нашло широкого применения.

В крупномасштабных производствах СК преимущественно используется непрерывная технология получения готового продукта. И лишь для отдельных типов и марок эластомеров, где требуется иметь очень узкое ММР и/или блочную структуру сополимера, заданную разветвленность и т.д., применяют периодический или полупериодический способ.

Технология процесса полимеризации в установках периодического действия проще, чем в установках непрерывного действия. Однако производительность установок периодического действия ниже, чем установок непрерывного действия.

Практически для любой технологии и независимо от характера процесса можно условно выделить несколько основных стадий процесса получения каучука:

1) прием и хранение мономеров, растворителя и другого сырья;

- 2) подготовка (очистка, осушка и т.п.) мономеров и растворителя;
- 3) получение и подготовка компонентов каталитической системы;
- 4) полимеризация, стопперирование и усреднение;
- 5) выделение: дегазация, сушка и упаковка.

Для всех технологий основные различия характерны для стадий 3, 4. В то же время, все процессы полимеризации при получении каучуков не завершаются полным превращением мономеров. Это в наибольшей степени характерно для эмульсионной полимеризации, при которой конверсия мономеров обычно составляет 70 - 75 %. И кроме отгона воды появляется необходимость специального узла отгонки не прореагировавших мономеров. При полимеризации в растворе, как правило, конверсия тоже никогда не достигает 100 % (93 - 95 % и более), и полимер получается в большинстве случаев в виде гомогенной смеси с растворителем. Кроме того, исходные мономеры могут содержать примеси, которые частично остаются в полимере и/или растворителе, так как не вступают в реакцию полимеризации.

Поэтому обязательной операцией при всех способах полимеризации является дегазация — отгонка летучих веществ (мономеров, примесей, среды воды, растворителей из раствора полимера).

В соответствии с методами полимеризации могут быть выделены процессы дегазации блочного полимера, латексов, а также каучуков, получаемых полимеризацией в растворе. В основном, в действующих производствах СК используется водная (острым паром) дегазация. Кроме того, возможно для некоторых процессов использование и безводной дегазации.

Термодинамически дегазация от десорбции отличается незначительно. Физическая природа этих процессов одинакова. Однако дегазация имеет некоторые особенности. Например, в случае дегазации латексов отличие ее от десорбции состоит в том, что мономеры не образуют раствора в одной фазе (жидкой или твердой), а адсорбированы полимером (одной из фаз). Кроме того, некоторая часть мономера может быть растворена в эмульгаторе, с получением до 17 % (об.) коллоидного раствора. Таким образом, мономер может находиться в твердой, жидкой и паровой фазах.

Назначение дегазации сводится к следующему:

- 1. Отгонка (извлечение) не прореагировавших мономеров и среды (растворителя и воды) это выделение полимера.
- 2. Последующая конденсация мономеров и растворителя и возврат в рецикл (и/или для их утилизации).
- 3. Концентрирование водной крошки полимера освобождение от избытков воды при водной дегазации перед отжимной машиной.
- 4. Для полиолефинов обеспечение надлежащего качества изделий, так как мономеры могут привести к образованию пузырей в изделиях.

5. Полное удаление взрывопожароопасных сжиженных газов - мономеров и легковоспламеняющихся жидкостей углеводородной среды из продукта, обеспечение безопасности производства на стадиях отжима, сушка и упаковка.

Дегазация проводится в аппаратах специальной конструкции, а для некоторых процессов она совмещена с полимеризацией (производство полиизобутилена, кремнийорганических полимеров).

Для осуществления процесса дегазации к полимеру необходимо подвести теплоту. Энергетические затраты при этом ложатся на подогрев до температуры кипения среды и основная часть на испарения. Тепловая энергия для дегазации латексов и каучуков из раствора может подводиться либо через стенку, либо при непосредственном смешении с жидким или парообразным теплоносителем. Дегазация может осуществляться и при двояком подводе теплоты — через стенку и при непосредственном смешении. Для ускорения процесса дегазации может применяться вакуум.

2 Полимеризация в растворе

Полимеризация в среде инертного растворителя в настоящее время является основным методом получения синтетического каучука, так как только проведением ионной и ионно-координационной полимеризации в растворе в неполярных средах (или в присутствии необходимых добавок — доноров) можно получить стереорегулярные полимеры с заданной микроструктурой и другими характеристиками с высокой конверсией мономера.

Процесс полимеризации в растворителях можно осуществить двумя путями:

- 1) в растворителе, из которого затем выделяют различными способами полимер;
- 2) в растворителе, в котором растворим только мономер, из которого полимер может быть выделен фильтрацией, центрифугированием и т.д.

Достоинства полимеризации в растворе: гибкость управления процессом, скоростью реакции; возможность осуществления необходимого отвода тепла — можно увеличить нагрузки (как правило, считается по мономеру тонн/час) при проведении непрерывной полимеризации и таким образом обеспечить режим движения реагентов, близкий к идеальному вытеснению, и дифференцированный тепловой режим. Для уменьшения тепловыделений в начальных аппаратах батареи мономер в виде шихты может подаваться дробно. Дробная подача шихты и каталитического комплекса в первые два-три полимеризатора батареи приводит также к повышению однородности каучука. При непрерывной схеме получения полимеров можно создавать единичные агрегаты большой емкости, повышать активность и стереоселективность действия каталитических систем, улучшать технико-экономические показатели производства.

Однако при растворной полимеризации необходимо предъявлять высокие требования к чистоте исходных мономеров (как, впрочем, и для других процессов) и растворителю, повышать затраты на регенерацию и транспортировку большого количества растворителей.

Полимеризацию в растворе в основном проводят в батарее, состоящей из 6-12 аппаратов, снабженных рубашкой для отвода тепла реакции и мешалкой скребкового типа.

Технологическое оформление всех стадий процесса получения полимера должно обеспечивать максимальный выход продукта с единицы реакционного объема при минимальных затратах на сырье, капитальное вложение, энергетику и т.д. Кроме этого общего для всей химической технологии подхода при получении каучуков и других полимеров важнейшее значение имеет комплекс свойств получаемого продукта, определяемый химическим строе-

нием и структурой полимера. Поэтому в технологии синтеза каучуков кинетические особенности процессов, от которых зависит производительность оборудования нельзя рассматривать в отрыве от достигаемых молекулярномассовых характеристик и микроструктуры полимера. Решение этих двух взаимосвязанных задач осуществляется правильным выбором условий, применяемых на каждой стадии процессов и их аппаратурным оформлением.

Технологическое оформление получения растворных полимеров включает следующие основные стадии: подготовка исходных компонентов, полимеризация, дезактивация катализатора, стабилизация полимера, дегазация, сушка, очистка возвратного растворителя.

2.1 Дезактивация катализатора

Для отдельных растворных процессов под действием каталитических систем титана при получении полиизопрена, кобальта, никеля – полибутадиена, лития – полибутадиена и некоторых других требуется специальная стадия отмывки от остатков катализаторов. Это необходимо по причине отрицательного влияния остаточных компонентов на конечные свойства продукции

Товарный каучук не должен содержать остатков катализатора. Их присутствие может привести к протеканию различных побочных реакций (структурирование, циклизация, изомеризация и т.д.), что приведет к снижению физико-механических и эксплуатационных свойств полимера и что особенно важно резиновых смесей на их основе.

Цель дезактивации катализатора — обрыв реакции полимеризации и превращение компонентов каталитического комплекса в соединения, не вызывающие при дальнейшей обработке раствора структурирования или деструкции полимера.

Процессы дезактивации катализатора подразделяют на три группы:

- 1. Процессы, в которых происходит разрушение остатков каталитического комплекса, переходный металл не переводится в неактивную форму, и поэтому необходимо удаление его из раствора полимера путем отмывки.
- 2. Процессы, в которых дезактивация катализатора происходит за счет перевода переходного металла в неактивную форму. При этом отпадает необходимость специальной отмывки полимеризата.
- 3. Процессы, в которых при дезактивации происходит разрушение каталитического комплекса и связывание ионов металлов в трудно диссоциирующие комплексы.

Процессы первой группы основаны на химическом взаимодействии спиртов или кетонов с растущими полимерными цепями и каталитическим

комплексом.

Процесс дезактивации осуществляется в интенсивных малообъемных смесителях и аппаратах с двухвальной Z-образной мешалкой. В последнее время для непрерывных процессов смешения вязких жидкостей применяются более мощные и эффективные роторно-пульсационные аппараты, называемые безобъемными смесителями. Кроме того, безобъемные смесители, по сравнению с аппаратами с мешалкой, имеют меньшую металлоемкость и сто-имость.

Безобъемные смесители представляют собой аппараты, размеры которых мало отличаются от размеров подводящего и отводящего трубопроводов. Интенсификация смешения в безобъемном смесителе осуществляется благодаря созданию во всем объеме смесителя больших сдвиговых деформаций с помощью высокооборотных перемешивающих устройств с малыми зазорами между подвижными и неподвижными элементами.

По способу подвода обрабатываемой среды роторно-пульсационные устройства делятся на:

- 1) аппараты погружного типа, рабочие органы которых расположены непосредственно в обрабатываемой среде;
- 2) аппараты проходного типа, рабочие органы которых заключены в специальный корпус, имеющий патрубки входа и выхода обрабатываемой среды.

В промышленности применяются в основном две конструкции: аппарат с вертикальным валом и более компактный аппарат с горизонтальным валом.

На рисунке 2.1 представлен роторно-пульсационный аппарат с горизонтальным валом.

Роторный аппарат с горизонтальным валом работает при движении среды от оси к периферии ротора. Для создания напора на роторе перед внутренним статорным цилиндром (кольцом) монтируются лопатки. Это позволяет получить напор при смешении маловязких жидкостей около

0,1 МПа, что дает возможность обходиться без установки дополнительных насосов перед роторно-пульсационным аппаратом.

Ротор и статор собираются из отдельных коаксиальных цилиндров с радиальными прорезями шириной 2—5 мм. В смесителе имеются две фильеры, через которые осуществляется подвод жидкостей. Между фильерами установлен вращающийся скребковый ротор, лопасти которого при вращении срезают струи жидкостей, выходящие из отверстий.

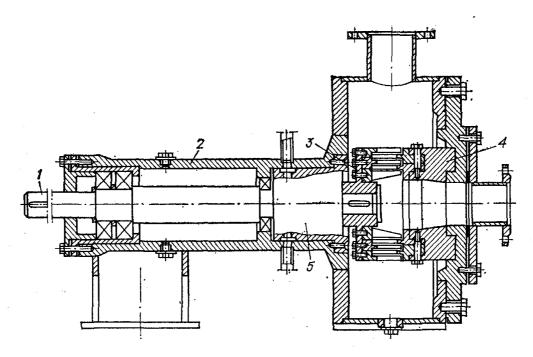


Рисунок 2.1 – Роторно-пульсационный аппарат: 1 – вал; 2 – станина; 3 – ротор; 4 – статор; 5 – двойное торцевое уплотнение

Время обработки полимера в роторно-пульсационном аппарате составляет 0,3 - 30 с.

Если дезактивировать катализатор различными хелатирующими агентами (фосфиты, амины, аммиак, фосфорная кислота и др.) за счет перевода переходного металла в неактивную форму, тогда отпадает необходимость отмывки полимеризата. Такой способ дезактивации каталитического комплекса изменяет цвет каучука.

В случае необходимости отмывки, из роторно-пульсационного аппарата раствор полимера поступает в отмывную колонну. Так как переходной металл не переводится в неактивную форму, необходимо удалять его из раствора полимера путем отмывки, которую проводят в прямоточно-противоточных системах. Для отмывки, как правило, используют умягченную воду без кислорода и водный конденсат паров дегазации. Воду подкисляют до определенного значения pH = 3.0 (например, для отмывки СКИ-3) для того, чтобы предотвратить образование в щелочной среде нерастворимых основных солей титана и алюминия.

Отмывку можно проводить в специальных секционированных колоннах с чередующимися смесительными и отстойными секциями, где одновременно по высоте колонны осуществляется смешение раствора полимера высокой вязкости с водой, расслоение полученной эмульсии (рис. 2.2).

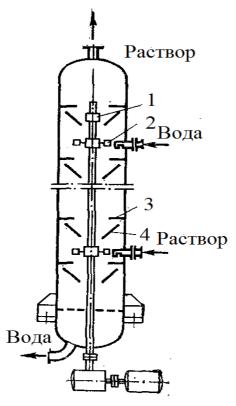


Рисунок 2.2 – Отмывная колонна: 1 – опора вала; 2 – турбинная мешалка; 3 – кольцо; 4 – коническая перегородка

Отмывная колонна диаметром 2.4 м и высотой 15 м представляет собой смесительно-отстойный экстрактор. По высоте колонны размещается семь смесительных и восемь отстойных зон. Смесительная зона представляет собой объем с турбинной мешалкой, в котором осуществляются диспергирование и перемешивание воды и раствора полимера. Поток смеси, отбрасываемой лопатками турбинной мешалки, разделяется на два потока. Восходящий поток полимеризата проходит в зазоре между корпусом и конической перегородкой 4 и кольцом 3 направляется к следующей турбинной мешалке, расположенной выше. Нисходящий поток воды по кольцу 3 стекает вниз, проходит между ребрами и через горловину конической перегородки 4 направляется к следующей турбинной мешалке, расположенной ниже.

Колонна работает при заполнении раствором полимера. Уровень воды в кубовой части, обозначенный на рисунке 1.2 пунктирной линией, контролируется прибором, регистрирующим разность давлений, связанную с различием плотностей раствора полимера и воды. На 1 м 3 раствора расходуется около 0,5 м 3 воды.

После отмывки содержание продуктов разложения снижается с 0,14 %

до 0,01 %. В растворе полимера удерживается также до 3 % воды.

Использование повышенного количества воды для отмывки не целесообразно, так как эффективность отмывки повышается незначительно.

Отмывка от остатков каталитических систем на основе кобальта и ни-келя имеет свои специфические особенности:

- для удаления более 90 % металла от исходного значения требуется две стадии, т.е. два аппарата;
- соотношение ввода: полимеризат не менее 0,8:1. В противном случае при меньшем количестве воды не происходит раздела фаз;
- стабилизация pH воды осуществляется введением добавок на уровне 6-8.

Для отмывки от ионов лития также используют довольно сложные технологии. Во всех случаях дополнительно возникают стадии очистки воды от ионов металлов.

После дезактивации и отмывки полимеризата для более полного удаления каталитического комплекса дополнительно используют комплексообразователи для связывания ионов металлов в трудно диссоциирующие комплексы. Это приводит к повышению стойкости каучука к термокислительной деструкции и стоимости его.

2.2 Аппараты дегазации каучуков

Процесс дегазации каучуков, полученных растворной полимеризаций, можно проводить следующими способами:

- 1) водная дегазация, когда нагрев раствора каучука с целью отгонки мономера и растворителя проводится путем смешения полимеризата с «острым» паром и/или горячей водой;
- 2) безводная дегазация, когда нагрев полимеризата осуществляется через поверхности теплообмена без непосредственного контакта полимеризата с горячим теплоносителем;
- 3) сочетание безводной дегазации, при которой предварительно удаляется 50-70 % растворителя, с последующей водной дегазацией.

Важно при выборе способа проведения дегазации:

- наиболее полно отгонять растворитель и другие летучие продукты;
- сохранять молекулярно-массовые характеристики полимера;
- затрачивать наименьшее количество энергии;
- выбирать наиболее экологичный и безопасный процесс.

Иногда разложение и отмывку катализатора, отгонку мономера и растворителя может проводить как в одном аппарате — дегазаторе, так и в раз-

личных аппаратах. При совмещении процессов в одном аппарате в каучуке могут оставаться частицы разложенного катализатора, которые не влияют на свойства или могут незначительно ухудшать показатели качества готового продукта. Поэтому для некоторых видов катализатора применяются операции отмывки растворителем. Так, для каучука СКИ, получаемого с использованием комплексного «титанового» катализатора или СКД на «кобальтовом», «никелевом», отмывка каучуков от остатков катализатора проводится перед дегазацией водой в специальном отмывном аппарате с мешалкой.

2.2.1 Водная дегазация

Выделение каучуков из растворов с помощью горячей воды и водяного пара является основным промышленным способом дегазации. Достоинства водной дегазации:

- возможность осуществления непрерывного процесса;
- эффективное удаление растворителя и остаточного мономера;
- хорошая транспортабельность получаемой водной дисперсии каучука (пульпы);
- использование в качестве безвредного теплоносителя воду, которую очень легко отделять от растворителя и мономера, так как органические мономеры и растворители в воде практически нерастворимы.

Процесс дегазации включает несколько стадий: эмульгирование отмытого полимеризата водой и паром, введение антиагломератора, образование крошки каучука, отгонку растворителя и незаполимеризовавшегося мономера.

Водная дегазация используется для выделения из растворов полибутадиена, полиизопрена, сополимерных бутадиен-стирольных, этиленпропиленовых каучуков, термоэластопластов и других типов СК.

Степень дегазации определяется остаточным содержанием растворителя в каучуке.

На эффективность проведения дегазации влияет:

- качество образующейся крошки (размеры, пористость частиц);
- температура (с повышение температуры скорость дегазации повышается, но может начинаться термическая деструкция каучука, которая ухудшит качество каучука);
- давление (при температуре выше $100~^{\circ}$ С процесс ведут под давлением);
 - продолжительность;
 - рН среды в дегазаторе;
 - пласт эластические свойства полимера;

- гидродинамические условия в аппарате.

Водная дегазация осуществляется путем диспергирования раствора полимера в горячей воде. С целью получения оптимального размера крошки каучука (5-7 мм) и снижения расхода пара используют устройство инжекторного типа.

После отгонки растворителя и мономера из капель раствора полимера образуются пористые частицы каучука — крошка, которая в виде водной суспензии (содержанием каучука 5-8 мас.%), подается на стадию концентрирования, где отделяется от воды и поступает на дальнейшую переработку.

В качестве примера: состав по размеру крошки каучука СКД – менее 5 мм – до 5 %, 5-10 мм – 85-90 %, более 10 мм (до 15-17 мм) – 5-10 %. Тепло подводится к воде паром, который барботирует через водную дисперсию крошки каучука. Водная дегазация применяется для всех стереорегулярных каучуков.

Количество растворителя в растворе полимера обычно намного превышает количество оставшегося мономера. [(1-3): 100 и менее]. Кроме того, в большинстве случаев температура кипения растворителя выше температуры кипения мономера. Поэтому процесс дегазации стереорегулярных каучуков лимитируется отгонкой растворителя.

Дегазацию можно проводить в одном или нескольких последовательно работающих аппаратах, поэтому различают одно- и многоступенчатую дегазацию.

При отгонке растворителя и мономера, имеющих низкие температуры кипения и, соответственно, высокое давление паров при температуре дегазации, а также при хорошем диспергировании раствора полимера удается осуществить дегазацию до необходимого остаточного содержания растворителя уже в одноступенчатом аппарате (например, выделение бутилкаучука из суспензии в хлористом метиле).

Растворители, имеющие высокую температуру кипения, отгоняются с большим трудом, вследствие чего чаще всего используют многоступенчатые схемы дегазации.

На рисунке 2.3 представлена схема двухступенчатой дегазации.

Водная дисперсия каучука из дегазатора первой ступени поступает в дегазатор второй ступени, а водяной пар последовательно проходит дегазатор второй ступени, затем дегазатор первой ступени. Таким образом, осуществляется противоток пара и водной дисперсии каучука, что значительно улучшает экономические показатели процесса.

Рабочие параметры процесса дегазации — давление и температура — определяются на основе технико-экономических соображений. С повышением температуры скорость дегазации увеличивается, однако при температуре,

превышающей 100 °C, процесс необходимо вести под давлением. Повышение температуры влияет и на качество каучука. При образовании пористой крошки каучука имеет место некоторая деструкция полимерных цепей с уменьшением молекулярной массы полимера. Это чисто механическая деструкция, не изменяющая свойств полимера. С повышением же температуры начинается термическая деструкция, существенно влияющая на качество готового полимера. Кратковременный перегрев каучука возможен, однако длительное пребывание каучука в дегазаторе при повышении температуры недопустимо. Максимальная температура дегазации для каучука СКД может составлять 140 °C (оптимум около

 $100~^{0}$ С, а для каучука СКИ — 170 °С).

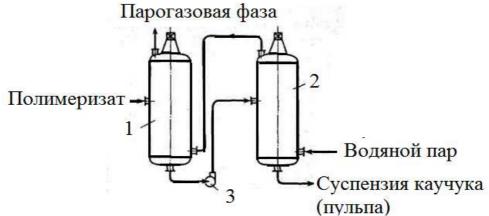


Рисунок 2.3 – Схема двухступенчатой дегазации: 1,2 –дегазаторы; 3 – насос

Растворитель выводится из дегазатора в виде смеси с водяным паром. Если общее давление увеличивается, то давление водяного пара возрастает быстрее, чем давление паров растворителя. Это приводит к повышению расхода водяного пара. При использовании многоступенчатых схем дегазации, когда давление по ступеням возрастает и на первой ступени, с которой отводится смесь паров растворителя и воды, давление наименьшее, удается избежать повышенного расхода пара.

Аппараты для водной дегазации, как правило, снабжены перемешивающими устройствами. Мешалка необходима для непрерывного перемешивания водной дисперсии каучука во избежание всплывания легких его частиц и образования слипшейся массы, которую сложно выводить из аппарата. С этой же целью в дегазатор вводится поверхностно - активное вещество — антиагломератор, адсорбирующийся на поверхности частиц каучука и предотвращающий их слипание. Такую же предварительную роль, наряду с обрывом процесса полимеризации, выполняет и вводимая вода в полимеризат сра-

зу после последнего реактора батареи. В качестве антиагломераторов используются вещества, которые не ухудшают качество каучука, не дают пены и осадков (соли стеариновой и других жирных кислот, а также, особенно, эффективна калий-кальцевая соль стиромаля).

Емкостной дегазатор, обычно применяемый в двухступенчатой схеме дегазации, представлен на рисунке 2.4

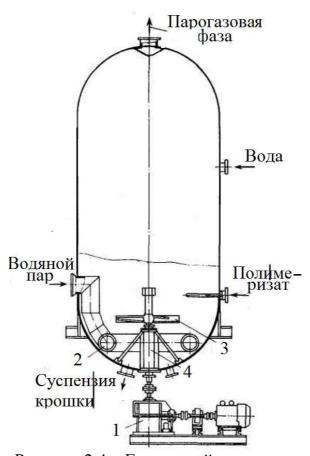


Рисунок 2.4 – Емкостный дегазатор: 1- привод; 2 – барботер; 3 – мешалка; 4 – подшипниковая опора

Диаметр аппарата 3-4 м, высота 10-12 м. Аппарат заполнен примерно на одну треть, поэтому мешалка находится в нижней части, и, соответственно, используется нижний привод. Небольшой коэффициент заполнения аппарата объясняется высокой скоростью паров и необходимостью иметь большое сепарационное пространство. В аппарат непрерывно поступает полимеризат и циркуляционная вода. Из аппарата выводится взвесь частично продегазированной крошки каучука. Пар подается в нижнюю часть аппарата и распределяется по его сечению с помощью барботера, имеющего форму кольца или многоугольника. Отверстия для выхода пара находятся в нижней части

барботера. Аналогичную конструкцию может иметь дегазатор второй ступени.

Интенсивное перемешивание крошки каучука мешалкой и барботирующим паром приводит к тому, что режим работы емкостного дегазатора близок к режиму идеального смешения, в результате чего появляется возможность проскока через аппарат частиц каучука, пробывших в нем малое время и непродегазированных до нужной степени. Для устранения этого явления применяются, как уже указывалось выше, инжектирующие устройства или секционированные, или тарельчатые аппараты. Конструкция двухступенчатого дегазатора, в котором крошка каучука последовательно проходит верхнюю и нижнюю секции, приведена на рисунке 2.5.

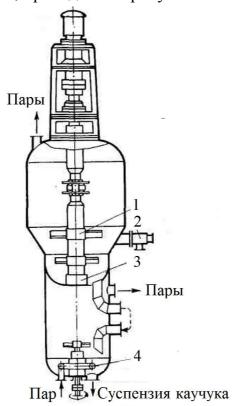


Рисунок 2.5 – Двухступенчатый дегазатор: 1 – мешалка; 2 – крошкообразователь: 3 – опора вала; 4 – барботер

Перелив пульпы из верхней секции в нижнюю осуществляется через переливную трубу. Секции дегазатора снабжены самостоятельными приводами мешалок. Наличие независимых приводов облегчает проведение ремонтов. В днище верхней секции расположен подшипник скольжения, который является промежуточной опорой вала. Утечки воды в этом месте не оказывают вредного влияния на работу дегазатора.

Если давление в первой ступени намного больше, чем во второй, то для обеспечения работы двухсекционного дегазатора применяется удлиненная переточная труба, выполняющая одновременно роль гидрозатвора. Вместо нее можно использовать дроссельное устройство, поддерживающее необходимый перепад давления при заданной производительности дегазатора. Скорость барботирующих паров, рассчитанная на полное сечение дегазатора, составляет 0,3-0,6 м/с . Кроме того, для диспергирования полимеризата в первую ступень подается пар через форсунки. В результате этого в первой секции бывает значительным брызгоунос. Частицы каучука, уносимые с брызгами, забивают каплеотбойник. Для уменьшения брызгоуноса используется повышенное давление, приводящее к уменьшению объема проходящих паров.

Секционированные аппараты могут состоять из двух, трех и четырех секций, устанавливаемых одна на другую.

Разновидностью секционированных аппаратов являются тарельчатые дегазаторы, используемые на второй ступени. Тарельчатый дегазатор с глухими тарелками показан на рисунке 2.6.

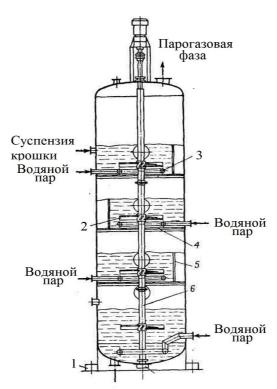


Рисунок 2.6 – Тарельчатый дегазатор: 1 – опора; 2 – мешалка; 3 – барботер; 4 – тарелка; 5 – сливная перегородка; 6 – вал; 7 – подпятник

Водная дисперсия каучука проходит последовательно по всем тарелкам сверху вниз, переливаясь через сливные перегородки. Пар подается отдельно на каждую тарелку.

Применяется также конструкция с переливными трубами для перетока пульпы и патрубками для прохода водяного пара. В этом варианте пар тоже подается отдельно на каждую тарелку и проходит по паровым патрубкам. Наибольшее количество пара проходит через два верхних патрубка, где соединяются все потоки пара, подаваемого на отдельные тарелки. Возможен также отвод паров с тарелок и по выносной трубе.

В промышленности находят применение секционированные дегазаторы с глухими тарелками (рис. 2.7).

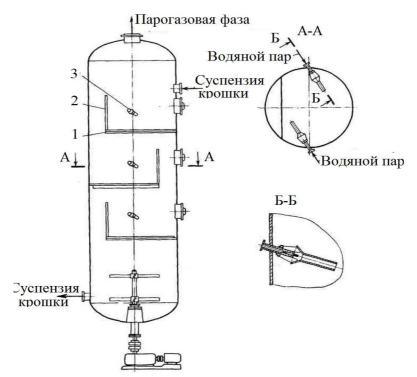


Рисунок 2.7 – Секционный дегазатор с инжекторами: 1 – тарелка; 2 – сливная перегородка; 3 – инжектор

Для перемешивания пульпы на тарелках используются инжекторы. Мешалка сохраняется только в кубовой части. На каждой тарелке устанавливается по два инжектора, вследствие чего создается вращательное движение жидкости. Благодаря установке инжекторов под углом к горизонтали обеспечивается циркуляция жидкости и в вертикальном направлении. Конструкция и принцип действия инжектора показаны на рисунке 2.8.

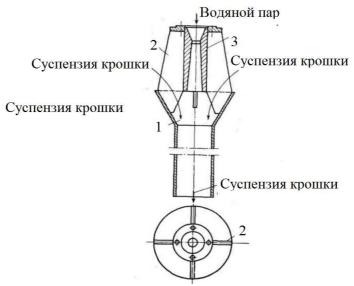


Рисунок 2.8 – Инжектор: 1 – смесительная камера; 2 – ребро; 3 – сопло

В дегазаторах с глухими тарелками расход пара высок. Он значительно меньше в дегазаторах с колпачковыми тарелками (рис. 2.9).

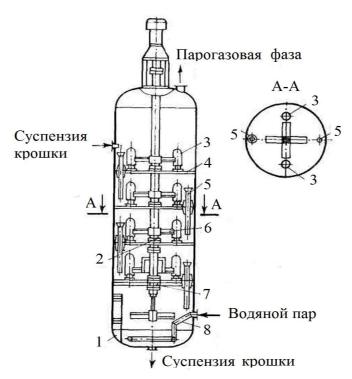


Рисунок 2.9 – Тарельчатый дегазатор с колпачковыми тарелками: 1 – отражательная перегородка; 2 – торцовое уплотнение; 3 – колпачок; 4 - тарелка; 5 – переливная труба; 6 – мешалка; 7 – подпятник; 8 - барботер

В этом случае пар подается только в куб и последовательно проходит по всем тарелкам снизу вверх противотоком к пульпе. На каждой тарелке смонтировано по два колпачка. Переток пульпы с тарелки на тарелку осуществляется по переточным трубам. Колпачки и переточные трубы играют роль отражательных перегородок, поэтому они имеют большую высоту. Тарелки — сварные, что позволяет избежать налипания полимера на резьбу крепежных деталей. Ремонт тарелок проводится внутри аппарата, для чего возле каждой тарелки имеется люк-лаз.

Применение ситчатых тарелок нежелательно из-за трудности точного поддержания расхода пара. При уменьшении нагрузки по пару жидкость с тарелок сливается, а крошка каучука, слипаясь, образует глыбу, для удаления которой аппарат приходится останавливать на чистку.

В двухступенчатых схемах первая ступень дегазации с крошкообразователем играет роль узла крошкообразования. Во второй ступени идет диффузионный процесс отгонки остатков растворителя из сформированных частиц каучука.

Такое разделение узла дегазации на ступени позволяет поддерживать в_них различную температуру. В первой ступени предпочтительны невысокие давление и температура.

Крошкообразование от этого не затрудняется, а расход пара на отгонку растворителя в виде азеотропной смеси с водяным паром уменьшается. Во второй ступени для интенсификации процесса предпочтительны повышенные давление и температура.

Аппарат, в котором обе ступени дегазации совмещены, изображен на рисунке 2.10. В процессе крошкообразования испаряется основная масса растворителя, поэтому для уменьшения брызгоуноса верхняя секция имеет больший диаметр, чем нижняя (тарельчатая) секция.

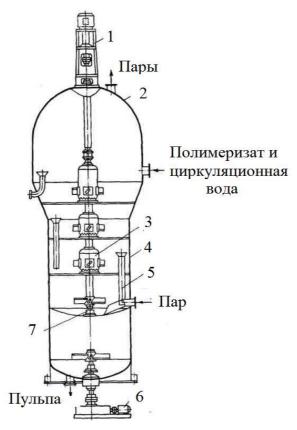


Рисунок 2.10 – Совмещенный дегазатор: 1 –верхний привод; 2 – верхняя секция; 3 – колпачок; 4 – нижняя секция; 5 – переливная труба; 6 – нижний привод; 7 – подпятник

Особенность этого дегазатора — проведение процесса при $140\,^{\circ}$ С. Однако вывод из аппарата пульпы с температурой $140\,^{\circ}$ С мог бы привести к сильному парообразованию и большим потерям теплоты. Для утилизациии теплоты снижение температуры путем сброса давления и испарения части воды проводится в самом дегазаторе.

Из предпоследней секции пульпа поступает в последнюю секцию по трубопроводу, на котором установлен дроссель. При уменьшении давления часть воды испаряется, и температура оставшейся воды снижается со 140 до $100\,^{0}$ С. Образующийся пар присоединяется к вновь подаваемому пару и проходит через дегазатор снизу вверх. Для введения пара низкого давления в аппарат с более высоким давлением установлен инжектор.

Таким образом, циркулирующая вода уходит из дегазатора с температурой 100 °С и входит в дегазатор с температурой, несколько сниженной в результате теплопотерь на линии отделения крошки каучука. Циркуляция теплоты, связанная с перегревом воды, сосредоточена внутри дегазатора. В нижней секции теплота выделяется при снижении температуры воды со 140

до $100~^{\circ}$ С, в верхних секциях такое же количество теплоты расходуется на нагрев циркуляционной воды от $100~{\rm do}~140~^{\circ}$ С.

На каждой тарелке имеется по одному колпачку, насаженному на вал и вращающемуся вместе с ним. На колпачке укреплены лопасти мешалки. Вследствие того, что жидкость от мешалки движется вниз, пар увлекается жидкостью и распределяется по всему ее объему.

Как уже указывалось, одним из основных узлов водных дегазаторов является крошкообразователь. Дробление полимеризата в воде на капли можно проводить различными способами. Однако не каждый из них дает возможность получить мелкую однородную крошку.

Как уже указывалось, одним из основных узлов водных дегазаторов является крошкообразователь. Дробление может осуществляться при подаче полимеризата по трубе, подведенной под мешалку, или непосредственно в трубопроводе, в который поступают полимеризат и вода или полимеризат, вода и пар. При подаче полимеризата под мешалку испарившийся растворитель барботирует через слой пульпы, тогда как при смешении полимеризата с водой в трубопроводе испарившийся растворитель попадает в паровое пространство дегазатора, минуя его рабочее пространство, заполненное пульпой, и не затрудняет процесс дегазации. В этом и состоит преимущество смешения полимеризата с водой в смесительной трубе, называемой преддегазатором. В преддегазаторе происходит отгонка основной массы растворителя от полимеризата и образование крошки полимера. Размер образующейся крошки в обоих случаях достаточно большой и колеблется от 1 до 20 мм. Крупные частицы получаются и в том случае, когда полимеризат вводится в дегазатор через форсунку с мелкими отверстиями в головке – фильерами. Для исключения дегазации в самой трубе ее можно снабдить охлаждающей рубашкой.

Крупные частицы каучука дегазируются плохо и снижают среднюю степень дегазации всей массы каучука. Очень мелкие частицы также нежелательны, так как теряются при отделении крошки от воды на ситах после дегазации, а также уносятся вместе с потоком растворитель — пар (вода) и забивают оборудование. Крошкообразователь должен давать однородную мелкую крошку диаметром 5-7 мм, которая дегазируется быстро. Такая крошка получается специальным крошкообразователем более сложной конструкции.

Инжектор, применяемый в качестве крошкообразователя, представлен на рисунке 2.11. Пар, проходящий через инжектор с большой скоростью, дробит полимеризат на капли, после чего смесь полимеризата и пара поступает в циркуляционную воду, перемешиваемую в дегазаторе мешалками. Более эффективное дробление полимеризата достигается в двухступенчатом инжекторе (рис. 2.12). Смесь пара и полимеризата также поступает в перемешиваемую воду.

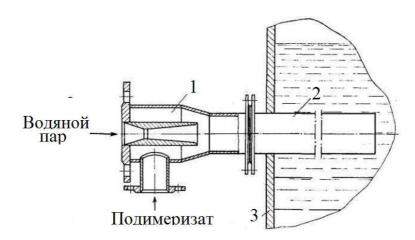


Рисунок 2.11 – Инжектор-крошкообразователь: 1 — крошкообразователь; 2 — труба: 3 — корпус аппарата

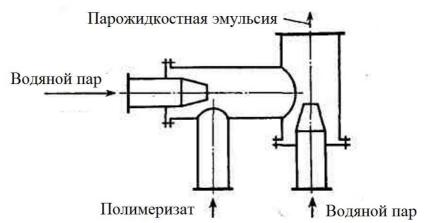


Рисунок 2.12 — Схема двухступенчатого инжекторакрошкообразователя

Крошкообразователи (количество их рассчитывается или определяется эмпирическим путем для каждого типа каучука и конструкции дегазатора), устанавливаемые в верхней части дегазатора выше уровня перемешиваемой воды, имеют дополнительный патрубок для подвода воды. Поток, покидающий крощкообразователь, делится на две части — пары, уходящие из дегазатора, и взвесь крошки в воде, поступающая в рабочий объем.

В инжекторах - крошкообразователях используется пар давлением $0.6-1.2~\rm M\Pi a$ и температурой не ниже $200~\rm ^{0}C$. Они являются распылительными устройствами со скоростью движения пара $100-150~\rm m/c$. Несмотря на малое время пребывания полимеризата в инжекторе, испарение растворителя из капель полимеризата происходит быстро, и весь процесс образования крошки эластомера длится около $40~\rm c$.

Раствор полимера имеет высокую вязкость (20—50 Па/с). По конси-

стенции он напоминает резиновый клей, и распыление такой вязкой жидкости представляет большую трудность. Для лучшего распыления раствора полимера его предварительно смешивают с небольшим количеством воды. Устройство для тонкого диспергирования воды в растворе полимера представляет собой ряд перфорированных дисков, через отверстия которых проходит смесь воды и раствора полимера. Половина дисков неподвижна (укреплена в корпусе устройства), а вторая их половина с высокой скоростью вращается на валу. Подвижные и неподвижные диски чередуются.

В качестве перемешивающего устройства для дегазаторов чаще всего используются турбинные мешалки с углом наклона лопастей к вертикали 45 °. Такая мешалка сообщает жидкости не только вращательное движение, но и движение в вертикальном направлении, что способствует выравниванию концентрации крошки по высоте дегазатора. Поток, отбрасываемый лопастями мешалки, движется вниз, что обеспечивает более равномерное распределение крошки по высоте дегазатора, чем обратное направление потока от мешалки (вверх). Каждая лопасть мешалки крепится на ступице с помощью болтов, что позволяет легко разбирать всю мешалку при ремонте. Однако, на практике, для некоторых типов каучуков, часто отказываются от использования перемешивающих устройств в виду их интенсивного обрастания полимером. Это приводит к непроизводительным остановам оборудования для чистки и, возможно, ремонта из-за поломки лопастей мешалок.

В патрубках для люков-лазов перемешивание жидкости не столь интенсивное, как в рабочем объеме дегазатора, где на жидкость оказывает воздействие мешалка и барботирующий пар. Поэтому в патрубках возможно накопление и слипание крошки полимера. Во избежание этого пространство патрубка отгораживается от рабочего пространства дегазатора сплошным диском, укрепляемым на крышке люка с помощью отрезков трубы необходимой длины.

Вал дегазатора изготовляют из отрезков трубы, имеющих приварные заглушки для исключения попадания воды внутрь трубы. Отрезки трубы, являющиеся частями вала, соединяют с помощью фланцев или муфт. Опорами вала служат подшипники на верхнем и нижнем днищах дегазатора. Применяются также промежуточные опоры, при наличии которых возможно устранение одной из концевых опор вала.

Расход пара па дегазацию рассчитывают, исходя из количества теплоты, затрачиваемой на проведение процесса дегазации:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Расход теплоты на нагрев и испарение растворителя:

$$Q_1 + Q_2 = G_p c_p (t_k - t_H) + \Gamma_p (G_p - G_k)$$

Расход теплоты на нагрев каучука и подогрев циркуляционной воды:

$$Q_3 + Q_4 = G_{\kappa}c_{\kappa}(t_{\kappa} - t_{H}) + G_{R}c_{R}(t_{\kappa} - t_{1})$$

Эта часть теплоты подводится при конденсации пара. Соответственно, при теплоте конденсации водяного пара r расход его составит:

$$G_1 = Q/r$$

Кроме того, пар расходуется на образование азеотропной смеси с растворителем:

$$G_2 = G_p[P_{\Pi}M_{\Pi}/P_pM_p]$$

Общий расход пара с учетом теплопотерь (15 %):

$$G_2 = 1.15 (G_1 + G_2),$$

где G_p , G_k , G_B и c_p , c_k , c_B — расходы и удельные теплоемкости растворителя, каучука и циркуляционной воды; (t_H , t_K — начальная н конечная температуры; t_1 — температура циркуляционной воды на входе в дегазатор, r_p — теплота испарения растворителя; P_n , P_p — парциальные давления водяного пара и паров растворителя; M_n , M_n — молекулярные массы воды и растворителя.

Однако по ходу процесса дегазации парциальное давление паров растворителя над смесью постоянно уменьшается.

Давление паров растворителя над раствором каучука может быть оценено по уравнению Флори — Хаггииса, широко используемому в теории растворов полимеров:

$$ln(P/P_0) = ln (1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2$$
,

где P — давление паров растворителя над раствором каучука при температуре t; P_0 — давление паров чистого растворителя при температуре t; χ — коэффициент взаимодействия полимера с растворителем (параметр Флори); ϕ — объемная доля полимера и растворе каучука.

Поскольку в узких пределах, соответствующих дегазации, отношение P_n/P_p можно считать постоянным, вместо P_p можно подставить значение P из

уравнения Флори — Хаггииса и решить его в интегральном виде в зависимости от изменения φ . Поэтому на практике расход пара примерно в 1,5—2,0 раза превышает теоретически необходимое количество. При расчете расхода пара учитываются параметры процесса дегазации. Полимеризат обычно содержит 10 % (масс.) каучука. Концентрация крошки каучука в воде составляет 3—5 % (масс.). Температура циркуляционной воды снижается примерно на 10 °C, т. е. t_2 — t_1 = 10 °C.

Для описания движения частиц каучука в воде применяются обычные зависимости, характеризующие движение твердых частиц в жидкости под действием силы тяжести или силы инерции. Однако частицы каучука пористые. Поры заполнены водой, и при движении частиц эта вода движется вместе с ними. Поэтому объем частиц определяется как суммарный объем каучука и воды, находящейся в порах. Объем пор соответствует влажности крошки каучука $W_{\rm вл}$, которая обычно составляет 40—55 %. Плотность влажной крошки р определяется как средневзвешенное значение плотностей каучука $\rho_{\rm k}$ и воды $\rho_{\rm b}$:

$$\rho = [\rho_{K} (100 - W_{BJ}) + \rho_{B} W_{BJ}]/100$$

Скорости всплывания частиц различного размера, образующихся в дегазаторе:

Диаметр частиц, мм	1—3	3-5	5-7	7-10	10-15
Скорость всплывания, м/с	0,03	0,06	0,08	0,10	0,12

При перемешивании пульпы в дегазаторе скорость нисходящего потока воды должна быть больше скорости всплывания наиболее крупных частиц. Только при этом условии крошка равномерно распределяется в объеме воды и не скапливается на поверхности. Аналогично, скорость движения воды в переточных патрубках должна быть выше скорости всплывания наиболее крупных частиц. При расчетах скорость движения воды принимается в 1,5—2,0 раза больше скорости всплывания крупных частиц.

Изменение во времени остаточного содержания растворителя в крошке каучука является функцией размера образующейся крошки и температуры. На первой ступени дегазации остаточное содержание растворителя зависит от условий предварительной обработки раствора каучука. Обычно 90 % всего растворителя испаряется на первой ступени дегазации. На второй ступени, несмотря на низкую растворимость углеводородного растворителя в воде, процесс тормозится из-за сложности отгонки малых количеств растворителя. Для отгонки растворенного в воде растворителя аппараты второй ступени делаются ступенчатыми. Тарельчатые аппараты позволяют исключить влияние

функции распределения времени пребывания и приблизить режим движения крошки каучука в дегазаторе к режиму идеального вытеснения.

2.2.2 Безводная дегазация

Безводная дегазация – более экономичный процесс, чем водная дегазация, поскольку исключаются, в том числе и такие операции, как отжим и сушка каучук. На их проведение необходимо затратить дополнительные энергетические ресурсы и ввести новые производственные площади. Особенно эффективно применение безводной дегазации, когда отсутствует операция отмывки остатков катализатора. В этом случае после дегазации отпадает необходимость осушки отогнанного растворителя.

При безводной дегазации трудно (особенно для растворной технологии) удалять остатки катализатора, выводить дегазированный полимер из зоны выделения, а в случае применения осадителей и/или специальной стадии отмывки необходимо последующее их отделение от полимеризата.

Чаще всего, для безводной дегазации применяются валковые и червячные машины, которые наиболее эффективно используются при получении некоторых марок полиизобутилена, этилен - пропиленовых каучуков и бутилкаучуков. В настоящее время активно идет освоение нового оборудования и для растворных каучуков типа ДСТ, СКД, ДССК и других.

Основная особенность безводной дегазации заключается в работе аппаратов при высоком или низком давлении, в то время как аппараты для водной дегазации работают при давлении, близком к атмосферному. Поэтому для осуществления безводной дегазации необходимы разработка специальной технологии и использование оборудования, которое было бы столь же надежным и простым в эксплуатации, как и аппаратура для водной дегазации.

Выделение каучука безводной дегазацией позволяет исключить из процесса стадию регенерации растворителя. При безводной дегазации каучука в аппарат поступает жидкий полимеризат, а продуктом является твердый каучук. Организовать переработку в одной машине жидкости и твердого полимера трудно, поэтому целесообразно осуществлять предварительную отгонку растворителя на одновалковой машине, после которой получается каучук с небольшим содержанием растворителя. Окончательная дегазация каучука может проводиться на червячной машине.

Безводная дегазация позволяет снизить энергетические затраты до 40 %, уменьшить число обслуживающего персонала, исключить использование воздуха и его утилизацию, обеспечить высокую степень автоматизации управления процессом и другие достоинства, что обуславливает перспективность развития данного метода дегазации эластомеров.

3. Эмульсионная полимеризация

3.1. Дегазация эмульсионных каучуков

Стадия отгонки мономеров из латекса является одной из сложных в технологическом процессе. Усложняет процесс дегазации вспенивание латекса из-за присутствия эмульгатора, что ведет к образованию коагулюма, особенно в условиях, когда заменяют прямоток на более эффективный противоток фаз.

Перед дегазацией латекс фильтруют для отделения от частиц коагулюма.

При дегазации латекса необходимо соблюдать особые условия:

- 1) строго выдерживать температурный режим дегазации, так как повышение температуры в отгонных колоннах вызывает коагуляцию, вспенивание латекса, что ведет к снижению эффективности дегазации, преждевременной чистке колонн, загрязнению теплообменной поверхности;
- 2) создавать минимальное остаточное давление в отгонных колоннах, что позволит проводить дегазацию при пониженных температурах и таким образом, снизить количество коагулюма;
- 3) создавать хороший контакт между паром и латексом путем применения специальных распылителей.

С целью уменьшения уноса латекса в систему конденсации применяют специальные пеногасители.

Подвод теплоты к латексу осуществляется острым паром. Пар используется с двойной целью. Во-первых, он является теплоносителем; во-вторых, парциальное давление мономера в смеси мономера с паром уменьшается и, следовательно, снижается температура отгонки мономера.

Температура кипения ($T_{\text{кип}}$) (при 98 кПа) некоторых основных мономеров, отгоняемых из латексов, 0 С: акрилонитрила — 78; дивинила — 145 и теплота парообразования r, кДж/кг: акрилонитрила л— 625; дивинила — 335; стирола — 418.

Из приведенных данных следует, что отгонка лимитируется удалением не основного мономера — дивинила, а вспомогательных мономеров — сомономеров, имеющих более высокую температуру кипения и большую теплоту парообразования.

Основными типами каучуков, получаемых полимеризацией в эмульсии, являются стирольные – СКС, метилстирольные – СКМС и нитрильные – БНКС.

Колонна для дегазации латекса изображена на рисунке 3.1.

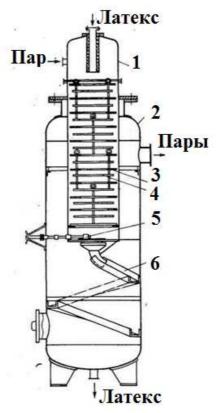


Рисунок 3.1 – Отгонная колонна для дегазации латекса: 1 – диск; 2 – куб; 3 – штанга; 4 – опорная планка; 5 – шибер; 6 – лоток

Отгонка осуществляется водяным паром. Латекс и пар подаются в верхнюю часть колонны и движутся прямотоком сверху вниз по насадке.

В настоящее время используют насадку из чередующихся дисков и колец с радиальным движением жидкости. Несмотря на меньшую поверхность, в сравнении с получаемой поверхностью при использовании колец Рашига, она легче чистится от коагулюма. Колонна имеет увеличенный куб 2, что уменьшает потери теплоты в окружающее пространство. Для уменьшения пенообразования при стекании латекса в нижней части аппарата имеется желобчатый лоток 6. Для регулирования тока латекса в нижней части колонны имеется шибер 5. Диаметр колонны 1-1,2 м. Расстояние между элементами насадки 0,12 м.

Латекс содержит 20-25 % каучука и 80-75 % воды. Размер частиц каучука приблизительно 0,1 мкм. Степень полимеризации обычно приблизительно 60 %, поэтому содержание не прореагировавших мономеров в каучуке достигает 40 %. Концентрация труднолетучего мономера доходит до 10-15 %. Легколетучий мономер (дивинил) быстро отгоняется при снижении давления до 98 кПа, и дегазация определяется отгонкой труднолетучего мо-

номера (стирола, α-метилстирола, акрилонитрила).

Для дегазации стирольных латексов применяют 2-3 таких последовательно соединенных колонны. При использовании двух колонн появляется возможность повысить эффективность агрегата путем организации противотока латекса и пара. Латекс проходит последовательно первую и вторую колонны, а пар — сначала вторую колонну, а затем первую. Таким образом, в пределах каждой колонны сохраняется прямоток латекса пара, а в целом по агрегату латекс и пар движутся противотоком.

Латекс, полученный по режиму низкотемпературной полимеризации, подвергается дегазации в несколько ступеней. На колоннах первой ступени, которые работают при небольшом избыточном давлении при температуре 55-60 °C, производится предварительная дегазация с целью удаления незаполимеризовавшегося бутадиена. Вместе с бутадиеном отгоняются легколетучие продукты, а это приводит к уменьшению нагрузки на вторую стадию дегазации.

В колоннах, которые работают по принципу прямотока, устанавливаются пакетные насадки, состоящие из кольца и диска. Подача латекса ведется вместе с острым паром в верхнюю часть колонны. При прохождении вниз по насадке латекс нагревается, при этом бутадиен испаряется. Латекс, освобожденный от бутадиена (до 2,5 %), насосом подается на вторую ступень дегазации, которая работает под вакуумом.

После первой ступени в латексе содержится 21-23 % каучука; 0,9-2,5 % бутадиена и 2,5-5,5 % стирола (α -метилстирола).

Окончательная дегазация латекса производится на вакуумных колоннах, которые работают в прямоточных или противоточных режимах. Эти колонны оборудованы специальными тарелками, состоящими из диска и кольца, или ситчатыми тарелками. В настоящее время внедрены противоточные колонны дегазации, более производительные и экономичные, так как потребляют меньше пара и электроэнергии и обеспечивают более глубокую дегазацию латекса.

Один из вариантов, используемых в промышленности агрегатов дегазации низкотемпературного латекса (рис. 3.2), состоит из двух колонн, объединенных общим кубом 2.

После предварительной дегазации латекс поступает через штуцер на первую колонну, где смешивается с водяным паром, поступающим через специальный штуцер.

Для лучшего контакта между латексом и паром в конусе 5 верха колонны имеются щели. Латекс с водяным паром проходит тарелки, состоящие из диска 7 и кольца 6, и поступает в куб колонны 2. При этом латекс дросселируется задвижкой 4. В первой колонне практически полностью отгоняется бу-

тадиен и часть стирола (α-метилстирол а).

Куб 2 колонны делится на две части перегородкой 10, которая не доходит до верха, поэтому паровое пространство сообщается между первой и второй колоннами.

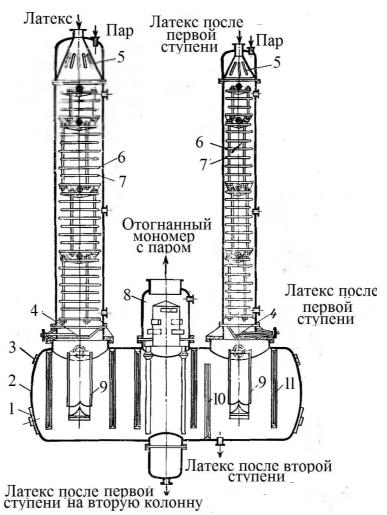


Рисунок 3.2 — Агрегат двухступенчатой дегазации латекса: 1 — лаз; 2 — куб колонны; 3 — смотровое окно; 4 — шиберы; 5 — конус; 6 — кольца; 7 — диск;8 — каплеотбойник; 9 — лотки; 10 — перегородка; 11 — ребро жесткости.

Из куба первой колонны латекс насосом подается в верхнюю часть второй колонны; туда же через штуцер подается водяной пар. Во второй колонне латекс вместе с паром проходит тарелки, после дегазации поступает во второй отсек куба и через штуцер и гидрозатвор стекает в емкости дегазированного латекса. Отогнанные мономеры вместе с водяным паром выходят через штуцер в систему конденсаторов. С целью уменьшения уноса латекса во-

дяные пары и отгоняемые мономеры пропускают через каплеотбойник 8.

Трудности при работе отгонных агрегатов по дегазации латекса связаны с забивкой колонн и конденсаторов полимером, что уменьшает срок их работы. Чистка колонн от полимера выполняется с применением гидромониторов, которые подают на загрязненную поверхность струю воды под большим давлением.

После второй колонны в латексе содержится 21,5 % полимера и не более 0,3 % стирола (α -метилстирола).

Колонны работают под давлением 30-50 кПа. Скорость паров, отнесенная к полному сечению колонны, составляет 0,2-0,8 м/с. Отношение объемных расходов пара и латекса 1:1.

Латекс находится на дисках и кольцах в виде тонкой жидкостной пленки и частично стекает по стенкам аппарата, так как между насадкой и стенками имеется зазор. Поэтому время пребывания латекса в аппарате невелико.

Спектр времени пребывания отдельных частиц латекса очень широк. Характер движения латекса далек от идеального вытеснения. Это сказывается как на степени дегазации, так и на отложении коагулюма. Частицы латекса, время пребывания которых в аппарате велико, имеют большую вероятность отложения в коагулюм.

Недостатки отгонных колонн с увеличенным кубом и пути усовершенствования приведены в таблице 3.1.

На рисунке 3.3 представленная противоточная отгонная колонна с барботажными тарелками ситчатого типа и односторонними сливными стаканами. Аппарат имеет диаметр до 3,4 м и высоту 40 м.

В колоннах большого диаметра тарелки делаются разборными, на уровне каждой тарелки на корпусе имеется люк-лаз для ее чистки. С целью уменьшения отложений термополимера поверхности отбойника, тарелки, переливного кармана полируются по восьмому классу шероховатости. Расстояние между тарелками 0,8-1,2 м. Живое сечение тарелок 7-10 %. Высота переливного порога на тарелках 50-80 мм.

Колонны малого диаметра могут снабжаться разборным стаканом. Стакан состоит из нескольких пакетов царг. Нижний пакет царг опирается через прокладку на опорное кольцо. В местах стыковки царг в кольцевых проточках укладываются тарелки. Таким образом, при снятии пакета царг нижележащая тарелка освобождается. Верхняя царга уплотняется в корпусе сальником. Латекс и пары движутся в стакане; попадание продуктов в кольцевое пространство между корпусом и стаканом устраняется за счет установки между царгами прокладок. В местах стыка царг размещаются тарелки. Выше тарелок расположена система пено- и каплеотбойников в виде инерционных брызгоуловителей.

Таблица 3.1 – Пути усовершенствования отгонных колонн с увеличенным кубом

ным куоом	7
Недостатки	Пути усовершенствования
Не обеспечивается хо-	Использование противоточной системы дега-
роший контакт между	зации. Совершенствование конструкции ап-
латексом и паром	парата.
Недостаточная стабиль-	Использование противоточной системы дега-
ность латекса	зации
Повышенное пенообра-	Подбор химических средств (пеногасителей).
зование	Создание соответствующей гидродинамиче-
	ской обстановки в аппарате за счет создания
	безотрывного течения латекса. Совершен-
	ствование конструкции аппарата.
Большие потери моно-	Доведение остаточного содержания мономера
мера: содержание оста-	до 0,02% за счет увеличения расхода пара,
точного мономера 0,2-	так как наиболее трудно удаляются послед-
0,4 %	ние порции мономера. Использование проти-
	воточной системы дегазации
Большое содержание ко-	Уменьшение времени пребывания частиц ла-
агулюма в аппарате	текса в аппарате, т.е. устранение мест застоя
(приводит к малому вре-	латекса. Использование гладких поверхно-
мя безостановочной ра-	стей, к которым меньше прилипает коагу-
боты - 20-30 дней).	люм. Применение полых колонн без насадки.
Большое гидравлическое	Использование гладких поверхностей (поли-
сопротивление и унос	рованные рабочие поверхности, эмалирован-
латекса в конденсаторы,	ные аппараты, покрытие бекелитовым лаком)
что ведет к забивке их	к которым меньше прилипает коагулюм уве-
коагулюмом	личивает время безостановочной работы на
	30-40 %, а затраты труда на чистку уменьша-
	ются почти в три раза. Использование проти-
	воточной системы дегазации
Большой расхода пара и	Использование противоточной системы дега-
электроэнергии, не-	зации (расход пара уменьшится в два раза,
большой срок рабочего	электроэнергия – в три раза)
пробега оборудования	

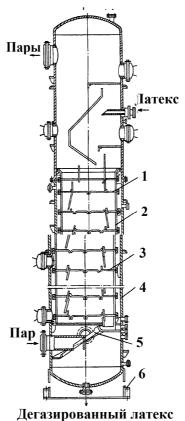


Рисунок 3.3 – Противоточная колонна для дегазации латекса: 1 – корпус; 2 – ситчатая тарелка; 3 – царга; 4 – глухая тарелка; 5 – лоток; 6 – опора

Для демонтажа стакана освобождается фланцевое соединение корпуса с верхней камерой и снимается верхняя каплеотбойная камера и сальник. В образовавшийся кольцевой зазор между корпусом и стаканом опускаются грузовые цепи. Через специальные люки на корпусе производится строповка цепей за крюки нижней царги каждого пакета, последовательный демонтаж всех пакетов и передача их на разборку и чистку. Корпус колонны имеет только один фланцевый разъем, что обеспечивает надежность ее работы под вакуумом.

Колонна работает под вакуумом.

Технико-экономические исследования противоточной системы дегазации латекса показывают существенные ее преимущества перед прямоточной. Она отличается малыми удельными расходами пара и электроэнергии, высокой степенью отгонки мономеров, значительно меньшим гидравлическим сопротивлением и увеличенным сроком рабочего пробега оборудования. Расчет процесс противоточной дегазации приведен в монографии Рейсхфельда [15].

3.2 Методы выделения каучука из латекса

Латекс после дегазации собирается для усреднения в больших емкостях (300м³), снабженных устройствами для подогрева и мешалками. Существует несколько методов выделения каучука из латекса: механический метод с применением электролитов; вымораживание; тепловое воздействие; с применением растворителей.

В промышленности СК при получении СК (М) С каучук выделяют с применением электролитов и кислоты, под действием которых происходит разрушение эмульгатора на поверхности частиц каучука и нарушается стабильность коллоидной системы. В качестве электролитов используют хлориды натрия, кальция, магния. Из кислот чаще всего применяют серную или уксусную. Помимо коагуляции латекса электролитами существует метод выделения каучука из латекса вымораживанием.

При технологическом оформлении процесса коагуляции учитываются следующие параметры: количество, концентрация и тип электролита, который должен обеспечить полную коагуляцию латекса. А также образование дисперсии каучука с частицами крошки необходимых размеров в водной фазе; температура латекса, электролита и промывной воды; степень разбавления образующейся крошки и интенсивность смешения потоков латекса с электролитом; продолжительность контакта латекса с электролитом; продолжительность химических реакций при коагуляции.

Использование смеси электролитов — хлорида натрия и кислот (уксусной, серной) при коагуляции латексов, стабилизованных мылами карбоновых кислот, позволяет достигнуть равномерного распределения электролитов. Образование крошки полимера проводят в таких условиях, которые обеспечивают наибольшую устойчивость и однородность образующейся крошки.

Приготовление раствора хлорида натрия состоит из двух стадий. На первой стадии производится растворение соли, а на второй — очистка солевого раствора от взвешенных частиц и солей жесткости. Соль из железнодорожных цистерн разгружается в железобетонный приямок, куда поступает горячая вода. Насосом солевой раствор подается на очистку в аппарат, куда поступает также раствор кальцинированной соды и щелочи — для осаждения солей жесткости. Для лучшего шламообразования в этот же аппарат подается омыленный полиакриламид. Очищенный и осветленный 24 % раствор хлорида натрия (плотность не ниже 1,18 г/см³) подается насосом для выделения каучука из латекса.

Приготовление раствора серной кислоты. 1,3—2 % раствор серной кислоты готовят смешением концентрированного раствора серной кислоты с умягченной водой. Смешение происходит непрерывно и автоматически в

смесителе - индикаторе. Разбавленный раствор серной кислоты из смесителя - индикатора поступает в емкость, откуда насосом подается на установку коагуляции латекса.

Для коагуляции латексов, полученных в присутствии эмульгатора некаля, необходимо минимальное время контакта (доли секунды), поэтому прежде, когда некаль еще применяли, смешение потоков латекса и электролита велось в системе трубопроводов со струйными аппаратами. Замена некаля при полимеризации на канифольные и жирнокислотные эмульгаторы привела к изменению технологического оформления процесса коагуляции латекса. В присутствии электролитов хлорида натрия и серной кислоты происходит коагуляция латекса и превращение эмульгатора в свободные карбоновые кислоты. Последний процесс зависит от кислотности среды и, как правило, длится несколько минут. После коагуляции латекс направляют на стадию выделения каучука.

В промышленности СК применяют два метода выделения каучука из латекса: в виде ленты и в виде крошки. Технологический режим выделения каучука из латекса определяется выбранной схемой. Технологическая схема процесса выделения каучука из латекса в виде ленты и в виде крошки приводится на рисунке 3.4.

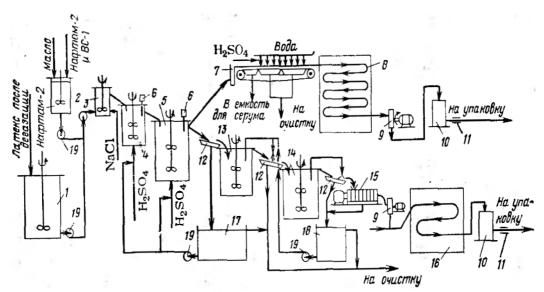


Рисунок 3.4 – Схема выделения каучука из латекса:

1 — емкость для латекса; 2 — емкость для масла; 3-5 — аппараты постадийной коагуляции; 6 — pH-метр; 7 — лентоотливочная машина; 8 — ленточная сушилка; 9 — дробилка; 10 — брикетировочный пресс; 11 — магнитодетектор; 12 — вибросита; 13, 14 — промывочные емкости; 15 — отжимной пресс; 16 сушилка для крошки каучука; 17 — емкость для серума; 18 — емкость для промывных вод; 19 — центробежный насос При выделении каучука из латекса в виде ленты крошки каучука размером 1-3 мм должны обладать определенной клейкостью, что возможно при условии удержания крошкой каучука четырехкратного объема воды.

При выделении каучука в виде крошки размером 5—30 мм стремятся обеспечить более полное обезвоживание. Это достигается путем повышения кислотности среды, а также более длительного контакта с серной кислотой. Размер зерна обеспечивается путем подбора режима коагуляции, степени разбавления крошки каучука водой или серумом*, интенсивностью смешения потоков латекса и электролитов, скоростью перемешивания потоков на стадии коагуляции, степенью промывки крошки. Все это также влияет на условия сушки каучука.

3.3 Оборудование процессов выделения эмульсионных каучуков

Если латекс — конечный продукт, то вместо выделения осуществляются процессы агломерации и концентрирования. В отличие от водной дисперсии каучука, получаемой при дегазации растворных каучуков, продегазированный латекс является стабильной дисперсией очень мелких частиц каучука. Если укрупнить эти частицы, то дальнейшие стадии процесса выделения эмульсионных и растворных каучуков ничем не будут отличаться.

3.3.1 Схемы коагуляции латексов

Укрупнение частиц каучука в латексе до размеров крошки достигается путем коагуляции, которая может быть осуществлена с применением специальных коагулирующих агентов — растворов 23 - 26 % NaC1 и 2 % $\rm H_2SO_4$ или CaC12 и CH3COOH. Размер частиц каучука, получаемых при коагуляции, не должен превышать 2—6 мм. Такие частицы легко отделяются от воды фильтрованием и промываются. Коагуляция проводится в три стадии. На первой стадии при добавлении солей происходит агломерация частиц латекса (загущение), на второй – при добавлении кислот – происходит собственно коагуляция, т. е. образование крупных частиц, на третьей – дисперсию разбавляют водой с целью получения легкотранспортируемой по трубопроводам смеси. Концентрация крошки каучука в результате разбавления снижается с 20 до 3 %.

Коагуляция может проводиться по двум схемам (рис. 3.5):

1) в трех последовательно соединенных смесительных соплах (инжекторах);

2) в трех последовательно соединенных аппаратах с мешалками.

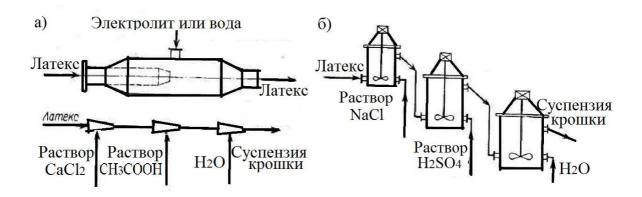


Рисунок 3.5 – Схемы коагуляции: а – батарея инжекторов (вверху схема инжектора); б – батарея аппаратов с мешалками

Первая схема позволяет расположить оборудование на малых производственных площадях, а вторая — обеспечить определенное время контакта латекса с электролитом, необходимое для созревания коагуляма (15—16 мин).

Коагуляция латексов проводится при температуре 35 - 40 °C.

Дальнейшее выделение эмульсионных каучуков осуществляется аналогично выделению растворных каучуков.

3.3.2 Выделение каучука вымораживанием

Достоинство метода выделения каучука из латекса вымораживанием – возможность получения чистых каучуков и практически чистых сточных вод.

Метод реализован в промышленном масштабе только при получении эмульсионных хлоропреновых каучуков. Выделение хлоропренового каучука вымораживанием основано на снижении стабильности коллоидной системы — латекса при низкой температуре.

Схема установки для коагуляции вымораживанием приведена на рисунке 3.6.

Латекс поступает на вымораживающий барабан 1 (рис. 3.7). Вымораживающий барабан частично погружен в ванну, изготовленную из нержавеющей стали, с латексом, который предварительно подкислен соляной или уксусной кислотой для облегчения коагуляции на барабане. Диаметр и длина барабана около 2,8 м, окружная скорость вращения примерно 11

м/мин. Имеется приспособление для подъема и опускания поддона, им можно регулировать степень погружения барабана в латекс. Изнутри барабан охлаждается рассолом с температурой минус 11 °C, который разбрызгивают на его стенки через отверстия и собирают в нижней части (поддерживается определенный уровень рассола).

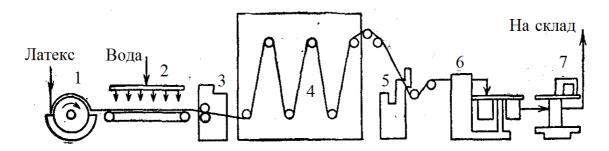


Рисунок 3.6 – Схема установки для коагуляции латекса вымораживанием: 1 – вымораживающий барабан; 2 – промывное устройство; 3 – отжимные валки; 4 – сушилка; 5 – жгутовальная машина; 6 – резательно-упаковочная машина; 7 – машина для заправки мешков

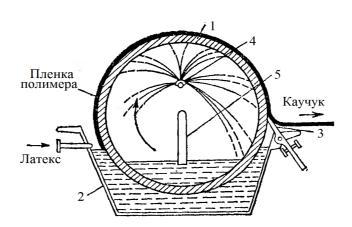


Рисунок 3.7 – Вымораживающий барабан: 1 – барабан; 2 – ванна; 3 – нож; 4 – штуцер для входа рассола; 5 – штуцер для выхода рассола

Вымораживающий барабан должен обладать безукоризненно гладкой поверхностью: малейшие неровности вызывают сильное прилипание пленки. Боковые стенки барабана имеют тепловую изоляцию для предотвращения коагуляции латекса на них.

На поверхности барабана образуется пленка каучука толщиной 0,8—1,1

мм, которая на другой стороне барабана срезается ножом, охлаждаемым рассолом. Получаемая непрерывная лента каучука сначала передается на ленточное промывное устройство 2, где при температуре 30 °C промывается водой, а затем поступает на отжимные валки 3 под давлением 0,1 МПа. Содержание воды после отжима составляет 20 - 30 %. Отжатая пленка идет в непрерывно действующую сушилку 4. Скорость движения пленки в сушилке от 10 до 30 м/мин, температура сушки в циркулирующем горячем воздухе 120 °C, в последних зонах сушилки - 50 °C, время сушки 6 - 8 минут. Высушенная пленка свертывается на жгутовальной машине 5, разрезается и упаковывается в мешки на резательно-упаковочной машине 6. На машине 7 мешки зашивают.

4 Полимеризация в массе

4.1 Аппараты для дегазации каучуков, получаемых в массе

Известны ранее широко используемые технологии получения «натриевого» полибутадиена – каучука СКБ в России – это процессы в массе, делящиеся на жидкофазные и газофазные. В обоих случаях основой катализатора является металлический натрий, который используется либо в виде тонких лент, покрытых тонким слоем парафина, либо в виде парафиновой пасты, размещаемой на специальных съемных полках.

Полимеризатор представляет собой вертикальный или горизонтальный аппараты специальной конструкции. В обоих случаях после проведения процесса полимеризации из аппаратов проводят отсос не вступившего в реакцию бутадиена, а полимерную массу извлекают из полимеризатора и помещают в вакуум — мешалку (смеситель), где и происходит удаление всех газообразных примесей.

Поскольку полимер получается в виде твердого блока, для дегазации применяют аппараты, известные как вакуум - смесители (рис. 4.1).

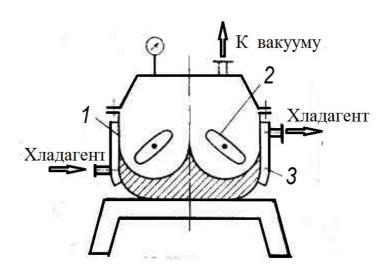


Рисунок 4.1 – Вакуум-смеситель для периодической дегазации: 1 – корпус; 2 – лопасть; 3 – рубашка

Корпус аппарата имеет рубашку для нагрева полимера паром. Полимер непрерывно перемешивается двумя двухобразными лопастями, вращающимися навстречу друг другу. В аппарат загружают две тонны каучука и противоокислитель, закрывают крышку и подключают его к вакуум-системе. Дав-

ление в аппарате 20 кПа, продолжительность дегазации 20-40 мин. Перемешивание мешалками способствует быстрому нагреву полимера. Для эффективного удаления пузырьков выделившегося мономера осуществляется непрерывное перемешивание массы каучука и обновление поверхности полимера с помощью мешалки-лопасти. По окончании дегазации наклоняют корпус вакуум-смесителя и выгружают полимер. Вакуум-смеситель является аппаратом периодического действия. Выгрузка полимера — сложная и трудоемкая операция, так как его приходится выгружать из аппарата с лопастями сложной формы. Затраты мощности на привод мешалок велики. Мощность электродвигателя составляет 75 кВт.

Ранее каучук СКБ для окончательной дегазации, гомогенизации и удаления мелких жестких включений, подвергался обработке - вальцеванию. Процесс проводили на рафинированных вальцах, имеющих валки с неодинаковой скоростью вращения и движущихся навстречу друг другу. При этом, форма валков не строго цилиндрическая; в средней части они немного утолщены, вследствие чего при вращении мелкие жесткие включения отделяются и перемещаются к краям валков, обеспечивая очистку каучука.

Для дегазации блочного полимера может быть применен аппарат непрерывного действия. Такой аппарат, состоящий из нескольких последовательно соединенных шнеков, позволяет совместить процессы полимеризации и дегазации в одном непрерывно действующем агрегате.

5 Оборудование процессов выделения каучуков

Дальнейшее выделение каучуков представляет собой:

- концентрирование пульпы до влажности 30-60 % (масс.);
- механическое обезвоживание выделенной крошки до влажности 7-15 % (масс.);
 - сушку каучука до установленной нормы влажности.

Пульпа каучука, получающаяся при водной дегазации, содержит

5-8 % каучука. В настоящее время обезвоживание и сушка пульпы каучука производится, главным образом, в экспеллерно-экспандерных (двухшнековых) агрегатах (рис. 5.1).

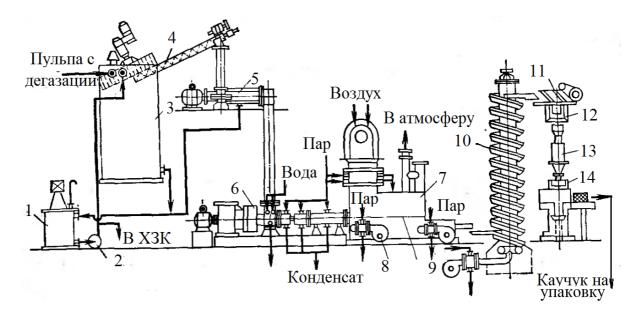


Рисунок 5.1 – Схема обезвоживания и сушки пульпы каучука на двухшнековом агрегате: 1 – сборник; 2 – насос; 3 – концентратор пульпы; 4 – транспортер для подачи пульпы; 5 – экспеллер; 6 – экспандер;

7 – камера для дополнительной осушки каучука; 8 – калорифер;

9, 11 – горизонтальные транспортеры; 10 – спиральный виброподъемник; 12 – вибропитатель; 13 – загрузочный бункер; 14 – брикетировочный пресс

Эти агрегаты позволяют увеличить степень механизации и автоматизации процесса обезвоживания и сушки при одновременном улучшении однородности и качества каучука. Кроме того, процесс обезвоживания и сушки каучука на двухшнековом агрегате значительно рентабельней предварительного обезвоживания каучука с последующей сушкой его в конвейерных су-

шилках.

После водной дегазации полимеризата пульпа поступает в концентратор 3, где крошка отделяется от основной массы воды. Вода сливается в сборник 1 и насосом 2 частично направляется в химически загрязненные стоки, а частично возвращается в аппарат 3. Крошка каучука, содержащая около 50 % влаги, после аппарата 3 шнековым транспортером подается в экспеллер 5, где отжимается основная масса воды, стекающей в сборник 1.

После экспеллера крошка каучука влажностью не более 10 % поступает в экспандер 6, где происходит окончательная досушка каучука.

Каучук, выходящий из головки экспандера 6 с остаточной влажностью 0,5—1,0 %, поступает на горизонтальный вибротранспортер 9, заключенный в специальную камеру. В камеру под вибротранспортер подают нагретый до 140 °С воздух, который после насыщения водяным паром и парами органических соединений направляют на сжигание. Продукты сгорания выводят в атмосферу. Горячий воздух досушивает каучук до содержания в нем 0,5 % влаги.

Высушенная крошка каучука вибротранспортером 9 подается в зону охлаждения и при температуре 40-50 °C поступает на спиральный виброподъемник 10. Здесь ее обдувает горячий воздух для удаления влаги с наружной поверхности. Сухая крошка горизонтальным вибротранспортером 11 и вибропитателем 12 подается сначала в загрузочный бункер 13 автоматических весов и далее в брикетировочный пресс 14. Брикеты СКИ-3 массой 25-30 кг ленточным транспортером подают в металлодетектор, где происходит отбраковка брикетов каучука с включениями железа, затем автоматически заворачивают в полиэтиленовую пленку (два слоя) и направляют на склад.

Экспеллер снабжен подающим и разгрузочным конвейерами. Скорость движения шнека, питающего конвейера, можно регулировать. Экспеллер работает непрерывно. Обезвоживание каучука происходит за счет сжатия его шнеком 3, вращающимся внутри фильтрующего цилиндра 2 со щелями. При изменении размера выпускного отверстия 1 или скорости подачи каучука изменяется давление шнека на каучук и степень его обезвоживания. Фильтрат стекает через штуцер. Шнек и фильтр изготавливают из нержавеющей стали, корпус – из углеродистой стали.

Экспандер представляет собой горизонтальный шнек 2 с переменным шагом винта, вращающийся в стальном цилиндре без отверстий 1. Винтами 3 регулируют степень сжатия каучука. Крошка каучука, проходя по экспандеру в глубь цилиндра, где шаг винта постепенно уменьшается, сжимается до 5,0 МПа и нагревается вместе с содержащейся в ней водой до 150 °C. Несмотря на высокую температуру, влага не может испариться и находится в массе каучука в перегретом состоянии. Для уменьшения потерь теплоты при работе

корпус шнека снабжен рубашкой, обогреваемой паром. При выходе из головки экспандера вода из каучука мгновенно испаряется за счет дросселирования давления до атмосферного состояния. Продолжительность пребывания каучука в экспандере около 2 мин, поэтому структурирования каучука не происходит.

Детали экспандера, соприкасающиеся с каучуком, изготовлены из нержавеющей стали, остальные части – из углеродистой стали.

5.1 Оборудование для концентрирования водных дисперсий каучу-

Концентрирование крошки осуществляется в специальных концентраторах, на виброситах и в вакуум-фильтрах. Пульпа, поступающая из системы дегазации с температурой 105-130 °C, подвергается в концентраторах декомпрессии с образованием пара вторичного вскипания. Это приводит к значительным потерям теплоты и выбросам паров углеводородов в атмосферу.

Отделение крошки каучука от циркуляционной воды на открытом вибросите приводит к испарению части воды, загрязнению атмосферы цеха и потерям теплоты. Более экономичное отделение основной массы циркуляционной воды с сохранением ее высокой температуры осуществляется в закрытых щелевых скребковых фильтрах.

Фильтр-концентратор приведен на рисунке 5.2.

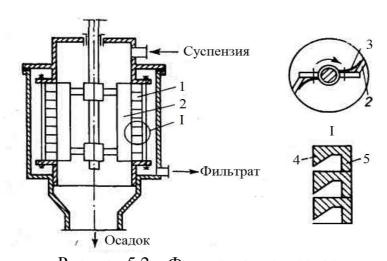


Рисунок 5.2 – Фильтр-концентратор: 1 – фильтрующая перегородка; 2 – скребок; 3 – пружина; 4 – рабочая стенка; 5 – опорная стенка

Фильтр имеет фильтрующую перегородку, набранную из профилированных колец. При использовании плоских колец между ними образуется канал постоянной ширины, и при движении частиц каучука по такому каналу происходит забивка каналов, так как частицы, попавшие в канал под действием гидродинамического давления фильтрата (циркуляционной воды), испытывают трение о стенки канала. Чтобы исключить подобную забивку, кольца делаются профилированными с образованием конического расширяющегося канала для фильтрата. Задержка частиц на входе в канал в самом узком его месте устраняется вращающимся скребковым устройством. В скребках, изготовляемых из фторопласта и поджимаемых к фильтрующей перегородке плоскими пружинами, по мере их износа образуются выступы, входящие в фильтрационные щели. Это способствует повышению качества очистки щелей от застрявших частиц каучука. Частицы, размер которых меньше ширины щелей, возвращаются с циркуляционной водой в аппарат.

Кольца имеют рабочую и опорную стенки. Разница в высоте этих стенок определяет ширину щелей. Для отвода фильтрата основная часть опорной стенки удаляется фрезерованием таким образом, чтобы по окружности кольца осталось только 3—4 опорные площадки. Регулирование ширины щелей в фильтре возможно также использованием дистанционных прокладок, устанавливаемых под опорные площади.

5.2 Механическое обезвоживание крошки

Механическое обезвоживание выделенной крошки обычно осуществляется механическим способом в червячных отжимных машинах — экспеллерах (рис. 5.3).

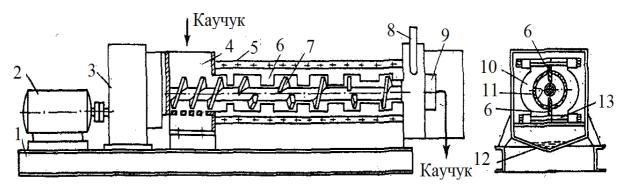


Рисунок 5.3 – Червячная отжимная машина-экспеллер:

1 – рама; 2 – электродвигатель; 3 – редуктор; 4 – загрузочная воронка; 5 – корпус; 6 – разрывная пластина; 7 – червяк; 8 – регулировочное устройство; 9 – нож; 10 – брусок; 11 – планка; 12 – поддон; 13 – болт

Экспеллер представляет собой одночервячный шнековый пресс, заключенный внутрь фильтрующего цилиндра. Привод шнека работает от мотора через редуктор. Вместе с отжатой из каучука водой удаляется значительное количество водорастворимых примесей. Для более эффективной работы червячные машины снабжены вакуумными камерами для отсоса паров влаги.

В червячной отжимной машине осуществляется частичный отжим влаги. Начальная влажность каучука — 40-60 %, конечная — 10-15 %. По принципу действия машина представляет собой механическое устройство, в котором за счет сжатия при одновременном перемешивании производится отжим влаги. Влага удаляется через щели корпуса. Регулирование степени отжима осуществляется перекрытием выходного канала задвижками с помощью индивидуальных гидроцилиндров в процессе работы и задвижками с ручным регулированием при остановленной машине.

Основными узлами червячной отжимной машины являются рама, привод, загрузочная воронка, фильтр-корпус, червячный вал, выгрузное устройство с блоком управления, ножевая головка.

Рама представляет собой сварной узел из швеллеров, труб и листов и служит для компоновки на ней всех узлов машины. В раме размещена ванна, в которую сливается вода из загрузочной воронки и фильтр-корпуса.

Привод состоит из электродвигателя, одноступенчатого редуктора и узла принудительной смазки подшипников. Вал-шестерня редуктора опирается на два двухрядных конических роликоподшипника. Подшипники собраны во втулках, которые в свою очередь крепятся к корпусу подшипника. Зубчатое колесо насажено на полый вал, который посредством шлицевого соединения соединяется с червячным валом.

Загрузочная воронка отлита из нержавеющей стали и снабжена в нижней части стержнями. Между стержнями установлены прокладки для создания зазора, через который отжимается влага.

Фильтр-корпус представляет собой каркасную конструкцию с уложенными в нее брусками, между которыми создаются зазоры для удаления влаги. По длине (по ходу продукта) фильтр-корпус имеет четыре зоны, которые отличаются между собой величиной зазора, а именно: 1,0; 0,8; 0,4; 0,2 мм.

Червячный вал состоит из гладкого вала со шпоночным пазом, шнековых и дистанционных втулок. Набор втулок на гладком валу стягивается гайкой. Шнековые втулки по наружной винтовой линии имеют наплавку из твердосплавного материала. Шлицевое соединение червячного вала с валом редуктора позволяет использовать подшипники редуктора в качестве опор червячного вала. В разъеме корпуса закрепляются разрывные пластины, имеющие вырезы, соответствующие установке шнековых втулок.

Основой выгрузного устройства является литая нержавеющая плита, на

которой смонтированы четыре задвижки с гидроприводами и четыре задвижки с ручным регулированием, а также фильерная плита.

Ножевое устройство выполнено в виде втулки, надетой на конец червячного вала, и закрепленных на ней четырех ножей. Зазор между фильерной плитой и ножами — 3-5 мм.

Червяк имеет переменный диаметр, размеры которого определяются технологическим режимом. Цилиндр снабжен рубашкой, в которую подается пар или охлаждающая вода. В нижней части цилиндра под загрузочной воронкой имеется отверстие для отвода отжатой воды.

Перед вакуумной зоной имеется кольцевой зазор, который регулируется при помощи осевого перемещения корпуса подшипников вместе с червяком.

Устройство для улавливания мелких частиц каучука, уносимых с парами из вакуумной зоны, представляет собой вращающийся червяк с глубокой нарезкой. В цилиндре имеются отверстия для соединения с вакуумной камерой и вакуумным насосом и выходное отверстие, заканчивающееся фильерой.

В ФРГ выпускаются двухчервячные машины для каучуков. Червяки вращаются во встречном направлении с одинаковой скоростью. Цилиндр машины — многосекционный, снабженный паровыми рубашками. Загрузочная воронка в нижней части имеет щели для отвода воды. Между секциями цилиндра установлены устройства для регулирования давления.

Одночервячные машины, применяемые в двухстадийном процессе обезвоживания, выпускаются фирмами «Крупп» (ФРГ) и «Андерсен» (США).

5.3 Сушка каучука

Окончательное высушивание растворных каучуков в основном осуществляют термомеханическим способом. Влагу каучука удаляют в червячных сушильных машинах (экспандерах) за счет механического отжима, так и за счет быстрого испарения ее при сбросе давления (рис. 5.4). Теплота в червячной машине передается каучуку за счет превращения механической энергии в тепловую через корпус машины от теплоносителя.

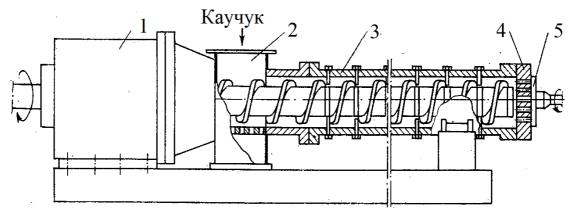


Рисунок 5.3 – Червячная сушильная машина-экспандер: 1 – опорный узел; 2 – загрузочная часть; 3 – червячная часть; 4 – головка; 5 – нож

Червячная сушильная машина входит в состав линии выделения и обезвоживания каучука. Работа машины проводится при следующих параметрах. Влажность каучука на входе – не более 15 %, на выходе – не более 1 %. Температура каучука на входе – 70-80 °C, перед фильерной головкой – 130-170 °C, на выходе – 100-130 °C. Корпус машины состоит из двух половин – первой и второй по ходу каучука. Первая половина охлаждается водой, вторая обогревается паром. Давление пара в рубашке – до 1,75 МПа, температура – до 230 °C.

При производительности 8 т/ч мощность электродвигателя составляет $1150~\mathrm{kBt}$, наружный диаметр червяка — $350~\mathrm{mm}$. Частота вращения червячного вала — $250\text{-}1000~\mathrm{muh}^{-1}$.

Машина состоит из следующих основных узлов: рама, опорный узел, загрузочная часть, червячный вал, корпус, фильерная головка, ножевая головка, система смазки.

Рама — сварная конструкция из швеллеров, на которой монтируются все узлы машины. Опорный узел представляет собой литую конструкцию, в которой на трех подшипниках монтируется полая гильза. Два радиальных роликовых подшипника служат опорой червячного вала. Третий упорный подшипник воспринимает осевую нагрузку червячного вала, возникающую при работе машины. В полую часть гильзы вводится конец червячного вала. Крутящий момент передается с вала на гильзу через шпонку.

Загрузочная часть выполняется литой с вваренной внизу решеткой для слива отжатой воды и крепится болтами к раме и корпусу. Корпус является основной технологической частью машины и состоит из двух половин, которые соединяются фланцами. В каждой половине корпуса устанавливаются гильзы из износостойкого материала. Обе части корпуса снабжены рубашка-

ми для подачи охлаждающей воды или пара. Смесительные болты, вставленные в стенки корпусов, предназначены для перемешивания каучука и предотвращения его вращения вместе с червяком.

Фильерная головка устанавливается на выходе каучука из машины и представляет собой диск со сквозными отверстиями, в которые вставляются мундштуки (фильерные втулки). Через них выходит каучук. Часть отверстий может быть заглушена пробками в зависимости от производительности машины. Кроме того, в головке имеются два щелевых отверстия для выхода каучука, сечения которых изменяются задвижками, соединенными посредством реечной передачи с пневматическим следящим приводом. Фильерные втулки при износе легко заменяются.

Ножевая головка крепится в центральном резьбовом отверстии фильерной головки и предназначена для резки выходящего каучука на гранулы.

Привод вала червячной машины осуществляется от электродвигателя через гидромуфту и редуктор.

Червячный вал состоит из гладкого вала со шпоночным пазом и насаженных на вал червячных втулок.

Крошка каучука, предварительно отжатая на отжимной машине до влажности 15 %, поступает в загрузочный бункер, захватывается витками червяка и транспортируется в рабочую зону машины. Каучук при движении разогревается от диссипации энергии привода в теплоту, а также за счет передачи теплоты от паровой рубашки. Вода, содержащаяся в каучуке, находится в перегретом состоянии на протяжении всего периода движения через рабочую часть машины. При этом давление, создаваемое витками червячного вала, выше давления паров перегретой воды. Наличие воды в каучуке интенсифицирует теплопередачу от рубашки к каучуку. Пар подводится также к фильерной головке. Температура каучука на выходе из рабочей части может достигать 200 °C.

При выходе каучука из фильерной головки происходит сброс давления, вода мгновенно превращается в пар, и каучук становится почти сухим. Быстрое превращение воды в пар при выходе каучука из отверстий фильерной головки делает жгуты каучука пористыми. Температура каучука при этом снижается до 100-130 °C, а влажность до 0,5-1,0 %. Жгуты режутся ножами на гранулы для удобства дальнейшей транспортировки каучука.

Одними из важнейших факторов, влияющих на степень сушки (т.е. на качество готовой продукции), являются ММ, ММР, пласто-эластические свойства каучука (пластичность, хладотекучесть), рН водной вытяжки. Кроме того, на эффективность сушки и производительность установки также большое влияние оказывает размер (конструкция) и количество фильер.

Для увеличения производительности червячной машины используется

вибрационное воздействие на полимер. Наиболее распространенным способом воздействия является установка в головке машины специального поршня, совершающего возвратно- поступательное движение с амплитудой 10-20 мм и частотой 5-50 Гц. Производительность при этом может быть увеличена на 30-40 %. Конечная влажность каучука также уменьшается на 20-40 %. Производительность и конечная влажность являются функциями частоты колебаний.

Возбуждаемые в полимере при вибрационном воздействии колебания затухают по мере удаления от источника колебаний. Если глубина проникновения колебаний меньше размеров головки червячной машины, преимущества вибрационного воздействия теряются. Поэтому виброприставка должна располагаться как можно ближе к фильерной головке червячной машины.

Закономерности работы и расчет червячной машины приведены в [16].

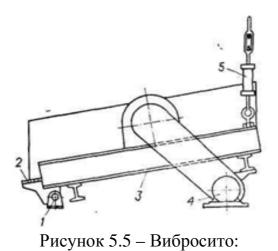
5.4 Вибрационные машины

К вибрационным машинам, используемым в промышленности СК, относятся вибросито, вибротранспортирующий лоток, виброподъемник, вибросушилка. Работа их основана на перемещении сыпучего материала по вибрирующей поверхности, совершающей периодические колебания. В промышленности СК применение вибрационных машин особенно целесообразно, так как крошка каучука при транспорте сплошным слоем слипается. Вибрационное перемещение является единственным эффективным способом транспорта.

Поступательное движение частицы при вибротранспорте возможно вследствие того, что плоская поверхность вибротранспортера совершает колебания под некоторым углом $0^{\circ} < \alpha < 90^{\circ}$ к горизонту. Вторым необходимым условием транспорта является наличие силы трения частицы о плоскость.

Вибросито предназначено для отделения серума при коагуляции эмульсионных каучуков в виде крошки или циркуляционной воды при сушке растворных каучуков от крошки каучуков.

Вибросито состоит из нижней опорной рамы 3 с подвесками 5, сита 2, эксцентрикового привода 4 и поддона (рис. 5.5).



1 – шарнирная опора; 2 – сито; 3 – рама сита; 4 – привод; 5 – пружинная подвеска

Сварная металлическая рама из швеллеров служит основанием. Передний ее конец шарнирно закреплен на фундаменте, задний подвешивается к металлоконструкции на амортизирующих подвесках 5. Рама 3 наклонена к горизонтали под углом 10^{-0} . К верхней части рамы крепится поддон с отверстиями для отвода воды. Сито состоит из металлического каркаса, открытого с передней стороны для выброса крошки каучука. На каркасе с помощью натяжных пластин устанавливается сетка из нержавеющей стали с отверстиями 1,6 х1,6 мм. Каркас сита с помощью пружин подвижно крепится к опорной раме вибросита. Боковые стенки каркаса закреплены во фланцах эксцентриковой части приводного вала. При вращении вала сито получает колебательные движения. Приводной вал вращается в подшипниках качения внутренних и внешних. С двух сторон на вал насажены маховики – дебалансы. Регулированием расположения утяжеленной части дебаланса обеспечивается спокойная работа агрегата без ненужной вибрации в горизонтальном направлении. На выходной конец вала насаживается шкив привода вибросита.

6 Дегазация жидких каучуков

«Жидкие», или низкомолекулярные каучуки, представляют собой подвижные массы — от натуральных масел до густых масс типа меда, битума. Большинство их получают полимеризацией в растворе по ионному или ионно-координационному механизму. В силу своих специфических свойств, процессы выделения имеют свои особенности и оборудование.

6.1 Пленочные дегазаторы

Пленочные дегазаторы применяются для дегазации жидких каучуков. Отгонка растворителя в тонкой пленке полимера является наиболее эффективным методом. На рисунке 6.1 представлен пленочный дегазатор.

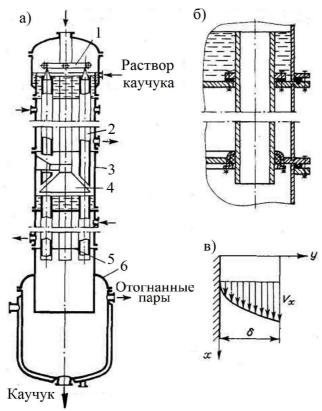


Рисунок 6.1 – Пленочный дегазатор:

а – общий вид; б – крепление контактных трубок: в – профиль скоростей в гравитационной пленке; 1 – паровой коллектор; 2 – контактные трубки; 3 – корпус; 4 – направляющий диффузор; 5 – трубная решетка; 6 – обогреваемый куб

В пленочном дегазаторе пар подводится к контактным трубкам 2 по паровому коллектору 1. Раствор каучука вводится в кольцевой канал, из которого перетекает на трубную решетку и попадает в трубки 2. Стекая по стенкам трубок 2, каучук контактирует с паром и дегазируется. Контактные трубки закреплены в двух трубных решетках. В межтрубное пространство подается пар. Аппарат работает под вакуумом. Внутренний диаметр контактных трубок 100 мм, длина 2-3 м.

Конструкция пленочного аппарата должна предусматривать равномерное распределение раствора каучука по стенкам трубок, для чего трубки устанавливаются строго вертикально. Верхний их срез при этом строго горизонтален. Для равномерного подвода ко всем трубкам жидкость течет по ряду лабиринтных ходов. Поскольку пленка каучука движется в ламинарном режиме, диффузия растворителя из нее затруднена. Поэтому контактные трубки имеют разрывы с диффузорами 4, в которых достигается перемешивание каучука. Затем на следующем ряду контактных трубок формируется новая пленка каучука. По сравнению с длинными контактными трубками, 3-4 ряда коротких трубок позволяют значительно интенсифицировать процесс. Крепление контактных трубок в трубных решетках показано на рисунке 6.1 б. Один конец трубок закреплен в сальнике, что позволяет компенсировать температурные удлинения.

Интенсификация работы пленочных аппаратов может быть достигнута путем турбулизации газовой или жидкой фазы. Турбулизации газовой фазы можно достигнуть установкой по оси трубки спиральных завихрителей, а турбулизации жидкой фазы — путем создания на стенках трубки искусственной шероховатости или путем перемешивания пленки вращающимся ротором.

Другая разновидность пленочного аппарата – роторный дегазатор, применяемый также для дегазации жидких каучуков (рис. 6.2).

Раствор каучука подается в аппарат и размазывается по его стенкам ротором. Зазор между корпусом и лопастями ротора составляет 1-3 мм. Необходимо стремиться к минимальной величине зазора, однако сложность центровки ротора и невозможность выдержать правильную цилиндрическую форму корпуса при его сварке и сборке заставляют работать при сравнительно большой величине зазора. Частота вращения ротора 200 мин⁻¹. Диаметр аппарата 0,6 м, длина 6 м. Нагрев каучука осуществляется глухим паром через стенку аппарата. Для ускорения процесса дегазации аппарат работает под вакуумом.

При дегазации полимеров, обладающих относительно высокой ММ (динамической вязкостью 500 Па·с и более) роторно-пленочные аппараты дополняются принудительной выгрузкой.

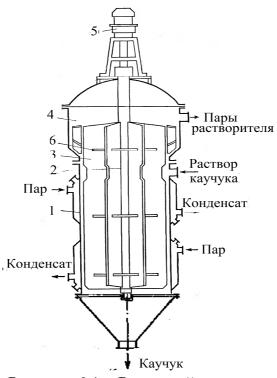


Рисунок 6.1 – Роторный дегазатор: 1 – корпус; 2 – вал; 3 – лопасть ротора; 4 – верхняя секция; 5 – привод; 6 – распорная планка

К достоинствам роторных аппаратов следует отнести: возможность переработки высоковязких жидкостей в тонкой пленке благодаря размазывающему действию ротора; возможность переработки нестойких в термическом отношении продуктов, так как время пребывания продуктов в аппарате мало; большую интенсивность теплообмена; малое гидравлическое сопротивление. Недостатками являются: наличие вращающихся частей, что усложняет эксплуатацию; затраты мощности на привод ротора; необходимость уплотнений (сальников) специальной конструкции, необходимость оборудования для создания вакуума и некоторых других.

7 Основы безопасной эксплуатации оборудования дегазации каучу-ков

Для предотвращения подсоса воздуха из атмосферы цеха усреднительные емкости, в которые поступает раствор полимера, и водные дегазаторы работают под избыточным давлением 127-147 кПа. В усреднителях раствор полимера находится под азотной подушкой с давлением 147-157 кПа, поддерживаемым системой двух клапанов, установленных на коллекторе «дыхания» усреднителей. Первая ступень дегазации, в которой идет образование крошки, работает под избыточным давлением до 147 кПа, а вторая ступень, в которой протекает диффузионный процесс удаления растворителя, – под давлением 167 кПа. Для предотвращения слипания крошки каучука и образования агломератов в дегазатор первой ступени подается раствор антиагломератора.

Основными нарушениями в работе системы дегазации могут быть следующие: большое содержание органических веществ в циркуляционной воде и крошке; увеличение давления в системе дегазации; завышение или занижение уровня температуры в обеих ступенях. Для ликвидации этих нарушений принимаются меры в соответствии с действующими инструкциями в цехе. В случае аварийного режима, т. е. при обнаружении в воздухе рабочих помещений концентрации органических продуктов $\geq 0,4\%$ (об.) или при пожаре в помещении, а также при прекращении подачи охлаждающей воды, пара, электроэнергии и воздуха КИП, поступают в соответствии с планом ликвидации аварийных ситуаций (ПЛАС) в цехе.

8 Окончательная обработка синтетических каучуков

После выделения и сушки для придания товарного вида и упаковки синтетические каучуки подвергают обработке.

Жидкие каучуки упаковывают в металлические бочки, в которые вставляют полиэтиленовые мешочки для исключения прилипания каучука. Наиболее распространенны упаковки массой от 30 до 200 кг в зависимости от типа продукта. Наименее вязкие полимеры (типа масел) загружаются в железнодорожные (или авто) цистерны.

Обработка твердых каучуков производится по двум схемам:

- лента каучука, снятая с листовальных вальцов, нарезается в пластины, которые складываются в кипу 660x350x120, массой 30 кг;
- крошка взвешивается, брикетируется на гидравлических прессах в кипу 650x350x180, массой 30 кг, упаковывается в полиэтиленовый, а затем в контейнера или поддоны (бумажный мешок).

Кипы упаковываются в контейнеры вместимостью $450~\rm kr$ или различные поддоны – $900~\rm kr$.

Технологическая линия формования и упаковки каучука в кипы включает следующие основные машины:

- червячную машину для пластикации каучука и формования его в ленту;
 - валковую машину для формования листов каучука;
 - охлаждающий конвейер;
- резательную машину для нарезки пластин из ленты каучука и укладки пластин в кипу;
 - машину для упаковки кип в полиэтиленовую пленку;
- машину для упаковки кип в бумажные трех (шести)слойные мешки (внутренний слой ламинированный для избежания налипания бумаги к каучуку);
 - мешкозашивальную машину;
 - контрольные весы;
 - маркирующую машину.

Технологическая линия формования и упаковки каучука в брикеты включает следующие основные машины:

- брекетировочный пресс для автоматического формования крошки каучука в брикеты;
 - передаточный стол;
 - ленточный конвейер с металлодетектором;
 - оберточную машину;
 - упаковочную машину для упаковки брикетов каучука, обернутых в

полиэтиленовую пленку, в бумажные трехслойные мешки;

- -мешкозашивательную машину;
- контрольные весы;
- маркирующую машину.

После обработки твердых каучуков, брикеты поступают на склад в брикетоукладочную машину. Брикеты укладывают в деревянные или металлические контейнеры по 15 штук. Кипы упаковываются в контейнеры, вместимостью 450 кг или различные поддоны — 900 кг. Ранее, широкое распространение имела упаковка брикетов только в шестислойные ламинированные бумажные мешки.

Погрузка контейнеров в железнодорожные вагоны и автомашины осуществляют с помощью автопогрузчиков.

9 Общие требования стандартов и спецификаций к потребительскому качеству каучука

Существуют группы потребительских свойств товарного каучука, достаточно общие для всех его типов, независимо от химических и технических характеристик полимера. Это требования к упаковке, маркировке, массе брикетов, общим условиям поставки, хранении, стабилизации каучуков, их однородности и т.д.

Требования к упаковке, маркировке и массе брикетов в зарубежных стандартах на каучук выше, чем в отечественных. Фирмы, особенно потребители, строго ограничивают температуру размягчения каучука (не более $87 - 115^{\ 0}$ С), толщину (0,04-0,07), не допуская двухслойной упаковочной полиэтиленовой пленки. Это важно, поскольку пленка перерабатывается вместе с каучуком на оборудовании заводов-потребителей, и она должна плавиться при достаточно низкой температуре, не давая инородных включений в резиновой смеси.

Качеству упаковки, таре (контейнеры), а также четкости, ясности и выразительности маркировки придается очень серьезное значение. Некоторые фирмы даже настаивают, чтобы при разрезании брикета на две половины каждая из половин имела необходимые сведения о производителе и типе каучука.

При маркировке брикетов указывают дату изготовления каучука.

Для покупаемого в России каучука спецификации допускают колебания массы брикетов ± 1 кг, в зарубежных стандартах: ± 0.5 или ± 0.6 кг.

Однородность каучука исключительно важна для потребителя, однако ее очень трудно достигнуть при изготовлении. В отечественных и зарубежных стандартах по однородности и чистоте товарного каучука обычно подчеркивается необходимость отсутствия в каучуке посторонних примесей и включений твердого окисленного полимера (т.е. структурированного каучука). Однородность каучука оценивают по допустимым колебаниям вязкости по Муни ± 1 -3 ед., напряжении при 300 % удлинении — ± 1 ,5 МПа. В отличие от зарубежной документации на каучук, в отечественной присутствует показатель «разброс вязкости внутри партии».

За рубежом стабилизации каучука, как полупродукта, придается меньшее значение, чем в Российской Федерации и странах СНГ. Обусловлено это тем, что основной акцент перенесен на стабилизацию резин и изделий. За рубежом более широко используют неокрашивающие, малотоксичные стабилизаторы фенольного типа. Окрашивающие стабилизаторы применяются, как правило, для маслонаполненных каучуков.

В зарубежных спецификациях зачастую отсутствует термин «гаран-

тийный срок хранения». В некоторых спецификациях имеется важное требование, чтобы поставка была осуществлена не ранее, чем через 12 дней со времени изготовления каучука, в течение которого каучук становится более стабильным по комплексу свойств и не позже 12 месяцев со дня изготовления. В основном срок поставки каучуков колеблется от 8 до 12 месяцев.

9.1 Санитарно-токсикологическая, пожаротехническая и экологическая безопасность

Существует большое разнообразие в отражении этих вопросов в зарубежной НТД. В некоторых стандартах фирм они отсутствуют, в некоторых – вопросы безопасности каучука отражены в «листах безопасности». Основные цели листов безопасности в том, что они дают предписание по обеспечению максимальной безопасности продукции и полную информацию об опасности материала. В них указаны:

- наименование фирмы-изготовителя, торговое название, химическая формула, выпускная форма, цвет, запах;
- физические характеристики и технические данные по безопасности с указанием температуры плавления, плотности, вязкости, растворимости в средах, рН значений, температуры воспламенения, возгорания и взрыва, термического разложения, наличия опасных реакций;
 - условия безопасности при транспортировке;
 - предостерегающие указания для маркировки;
- средства и меры защиты, хранения и обращения с продуктом с указанием общетехнических мер личной защиты, правил рабочей гигиены, защиты от пожаров и взрывов, правил уничтожения;
- действия при несчастных случаях и пожарах с указанием средств тушения, правил первой помощи;
- токсикологические характеристики с указанием детальных доз при приеме внутрь, действия на глаза, кожу;
 - экологические характеристики с указанием класса опасности по воде;
 - другие указания.

В отечественной документации показатели безопасности должны быть обязательными, в то время как ряд технических характеристик могут быть рекомендуемыми.

10 Технические требования стандартов и спецификаций

Физические, химические и технические характеристики каучуков, включаемые в спецификации, но не всегда строго нормируемые зависят как от типа каучука, так и от конкретной фирмы.

Общими для разных типов синтетических каучуков являются: вязкость по Муни, содержание летучих веществ и зольность.

Вязкость по Муни при $100~^{0}$ С практически не отличается друг от друга тех образцов, которые определяются по разным стандартам (ГОСТ, ИСО, АСТМ), поскольку различие в методиках определения вязкости сводится лишь к небольшим различиям в подготовке проб.

Содержание летучих веществ по методикам ИСО и АСТМ несколько выше, чем при определении по стандарту ГОСТ. Причина такого отличия обусловлена сушкой образцов до постоянной массы по методикам ИСО и АСТМ и использованием в этих методиках термостата с воздухообменом.

Содержание золы, полученной по методикам ИСО ГОСТ, АСТМ, практически одинакова.

Для сополимеров нормировано содержание второго сомономера, для маслонаполненных каучуков — содержание масла либо сольвентного (сольвент в переводе с латинского «растворяющий») экстракта. Сольвент — это смесь веществ: ароматические углеводороды — 56 %, из которых непредельные циклические углеводороды составляют — 44 %, остальное нафтены и парафины. В спецификациях часто указывают для информации номинальную величину плотности каучука и микроструктуру (цис-; 1,2-звенья). В некоторых спецификациях и документах последние показатели являются нормируемыми.

Анализ сравниваемых документов России (ТУ, стандартов), международной организации по стандартизации (ИСО), Американского общества испытаний и материалов (АСТМ) показывает преимущества российской методологии, которые заключаются в следующем:

- содержание полного набора определяемых показателей, норм на эти показатели и методов их определения;
- исключение многовариантности методов, которая характерна как непосредственно для стандартов ИСО 2476 и АСТМ 3189, так и дополняющих их других методических стандартов;
- в значительно большей степени, чем в стандартах ИСО и АСТМ, конкретизируются и прорабатываются методические вопросы анализов и испытаний: количество параллельных определений, допустимые расхождения результатов таких определений, правила округлении и т.д.

Это делает российскую методологию более тщательной и достоверной,

а российские документы более удобны для практической работы в условиях повседневного заводского контроля выпускаемой продукции.

Однако, несмотря на это за последние 15-20 лет российские производители каучука из-за преобладающего экспортного характера действия предприятий, вынуждены трансформировать свои стандарты на международные.

Как правило, для определения качества каучуков используют также характеристики стандартных вулканизатов и в ряде случаев, особенно у фирмпотребителей, вулканизационные характеристики резиновых смесей. Определение характеристик вулканизатов предусмотрено также стандартами ИСО.

Для понимания и наглядности в таблице 10.1 представлены типичные качественные сравнительные и нормированные показатели на готовую продукцию – каучуков общего назначения – СКД-2, СКИ-3, и других современных типов.

Таблица 10.1 – Основные качественные показатели каучуков

·	Едини- Стан- Тип каучука								
Показатели									
	цы из-	дарт ис-	СКД-2	СКД-Н	ДССК-	СКИ-3			
	мерения	пытания	Марка 2	Группа 1	2545M	Группа 1			
1	2	3	4	5	6	7			
Свойства каучуков									
Вязкость по Муни	ед. Му- ни	ГОСТ	48,4	40-50	40-60	75-85			
		ИСО	48,1						
		ACTM	48,1						
Разброс вязкости по Муни внутри партии	ед. Му- ни	ГОСТ	4	5	5	8			
Потеря массы при-	%	ГОСТ	0,31	0,5	0,5	0,6			
		ИСО	0,89	1,0					
сушке, не более		ACTM	0,92	1,0					
Manager	%	ГОСТ	0,14	0,5	0,3	0,5			
Массовая доля золы, не более		ИСО	0,14	0,5					
		ACTM	0,13	0,5					
Пластичность по Карреру	y.e.	ГОСТ	0,4	0,4-0,5	0,5	Не опр.			
Хладотекучесть, не более	мм/ч	ГОСТ	10	20	20	Не опр.			
Массовая доля анти- оксиданта	%	ГОСТ	0,4-0,8	0,6-1,0	0,15-0,3	0,15 и бо- лее			
Массовая доля масла	%	ТУ	-	-	26-29	-			
Вулк	анизационі	ные характо	еристики ре	зиновых смо	есей				
Максимальный кру- тящий момент	Нм	ГОСТ	-	факульта- тив.	факуль- татив.	не норм			
		ИСО	1,07						
		ACTM	1,14						

Продолжение таблицы 10.1

				продол	Kellile luo	лицы 10.1
1	2	3	4	5	6	7
Минимальный кру- тящий момент	Нм	ГОСТ	-			
		ИСО	3,93			
		ACTM	3,96			
Индукционный пери- од	мин	ГОСТ	-			
		ИСО	3,2			
		ACTM	3,2			
Оптимум вулканиза- ции	МИН	ГОСТ	-			
		ИСО	11,2			
		ACTM	11,0			
Упруго-прочн	остные свої	йства вулка	низатов, вр	емя вулкани	зации 35 м	ИИН
Условное напряжение при 300 % удлинении	МПа	ГОСТ	7,6	9,0	8,0	Не опр.
		ИСО	6,8			
		ACTM	6,9			
Условная прочность при растяжении	МПа	ГОСТ	19,3	19,5	16,0	23,0
		ИСО	15,1			
		ACTM	13,6			
Относительное удли- нение	%	ГОСТ	505	450	360	800
		ИСО	510			
		ACTM	510			
Эластичность по отскоку, не менее	%	ГОСТ	50	51	Не норм.	Не опр.

Следует понимать, что данные приведенные в таблице 10.1 отражают уровень лишь некоторых показателей качества, значения и методики определения которых гарантируются производителем в соответствии с согласованной в договорах — поставках потребителям нормативно-технической документацией (НТД – ГОСТ, ТУ, СТО или международные ИСО) или в отдельно прилагаемых к договорам спецификациям. Для разных типов каучуков они могут отличаться и использование их индивидуально.

Для всех типов каучуков существуют свои установленные законодательством НТД в виде пока сохраняющих действие государственных стандартов (ГОСТ), отраслевых или теперь предприятий (ТУ или СТО). В каждом из этих документов в обязательном порядке прописываются следующие разделы: общие сведения — на что распространяется НТД, как производится, где применяется, условное обозначение. Далее в технических требованиях устанавливаются показатели (в виде таблицы) с указанием на методики проведения анализа. Это или ссылка на другие НТД или на раздел приведенные в данном документе. Отдельно в этом же разделе зачастую устанавливаются показатели, которые определяются факультативно (т.е. показатель определяется и идет набор данных), но они не являются браковочными. Кроме того,

показываются гарантированные свойства продукта, которыми обладает каучук в силу используемой каталитической системы, технологии и т.д. К ним чаще всего относят микроструктуру (для монополимера), ММР, характер разветвленности, иногда содержание металлов и некоторые другие. Все это дает более полное понимание потребителю о возможности использования этого типа каучука для производства тех или иных изделий.

Для современных «неодимовых» синтетических каучуков — цисполибутадиена (СКД-H, СКД-HД, СКД-6,7), цис-полиизопрена (СКИ-5) очень важными характеристиками являются:

- MMP (индекс полидисперсности Mw/Mn,); для растворных сополимерных бутадиен-стирольных каучуков:
- содержание 1,2- звеньев в бутадиеновой части;
- доля связанного стирола;
- микроблочность стирола;

для всех типов каучуков:

- свойства резиновых смесей;
- вулканизационные характеристики, снятые на специальных приборах.

В следующих разделах описываются правила приема продукта, требования безопасности, методы испытания, если они только для этого вида каучука, требования к маркировке, упаковке, транспортировке и хранению. Описываются и условия представления гарантий сохранения качества на определенные сроки. Имеются приложения, в которых представляются справочные ссылки на необходимые НТД, возможно карта безопасности и другие материалы.

В целом вопросы качества и стабильности свойств каучука (как в прочем и любого другого промышленного товара) являются важнейшими на сегодня для потребителя, и в настоящее время этому устанавливается приоритет даже перед сроками поставок и стоимостью продукции.

Библиографический список

- 1. Аксенов, В.И. Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах: монография /В.И. Аксенов, С.С. Галиев, Р.В. Аширов, И.Н.Тихомирова, Ю.М. Казаков, Д.А. Максимов, В.Ф. Каблов.-Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011.-322 с.
- 2. Седых, В.А. Технология производства каучуков растворной полимеризации [Текст]: учеб. пособие / В.А. Седых, А.В. Гусев, В.В. Разумов [и др.]; Воронеж. гос. технол. акад.- Воронеж: 2010.308 с.
- 3. Байзенбергер, Дж.А. Инженерные проблемы синтеза полимеров / Дж. А. Байзенбергер, Д.Х. Себастиан М.: Химия, 1988.-688 с.
- 4. Кирпичников, П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука / П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М Попова Л, Химия, 1986. 224 с.
- 5. Каблов, В.Ф. Методические рекомендации к дипломному проектированию: метод. указания / В.Ф. Каблов, В.П. Шабанова, М.П. Спиридонова; // РПК «Политехник» / ВПИ (филиал) ВолгГТУ, Волгоград, 2010.- 87 с.
- 6. Каблов, В.Ф. Методические рекомендации к курсовому проектированию: метод. указан. / В.Ф. Каблов, В.П. Шабанова, С.В. Туренко // РПК «Политехник», / ВПИ (филиал) ВолгГТУ, Волгоград, 2010.- 87с.
- 7. Шабанова, В.П. Процессы получения полимеров. Аппараты для полимеризации [Электронный ресурс]: учебное пособие/В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов //Сборник «Учебные пособия». Выпуск 1. Электрон. текстовые дан.(1 файл:1,24 МВ) Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2011г.
- 8. Шабанова, В.П. Общая химическая технология полимеров: учеб. пособие / В.П. Шабанова, И.Н. Хлобжева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ.- Волгоград, 2010.-97 с.
- 9. Шабанова, В. П. Методические рекомендации по безопасности жизнедеятельности при проектировании технологических процессов и производств: учеб. пособие /В.П.Шабанова, В.Ф. Каблов, А.Ю. Александрина, М.П. Спиридонова. ВолгГТУ, Волгоград: РПК "Политехник", 2007. 80 с.
- 10.Смирнов, Н.Н. Реакторы в химической промышленности / Н.Н. Смирнов М.: Высшая школа, 1980.- 72 с.
- 11. Синтетический каучук / Под ред. И.В.Гармонова.- 2-е изд., перераб.- Л.: Химия, 1983.- 560 с.
- 12.Соболев, В.М. Промышленные синтетические каучуки / В.М. Соболев, И.В. Бородина М., Химия,1977. -392 с.
- 13.Сутягин, В.М. Основы проектирования и оборудование производств полимеров: учеб. Пособие /В.М. Сутягин, А.А. Ляпков://, Томск: Изд. ТПУ, 2005. 392 с.

- 14. Рейсфельд, В.О. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука / В.О. Рейсфельд, В.С. Шейн, В.И. Ермаков: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. Л,: Химия, 1985. 264 с.
- 15. Рейсхфельд, В.О. Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков / В.О. Рейсхфельд, Л.Н. Еркова Л.: Химия, 1974. 440 с.
- 16.Ермаков, В.И. Инженерные методы расчета процессов получения и переработки эластомеров / В.И. Ермаков, В.С. Шейн, В.О. Рейхсфельд Л.: Химия, 1982.- 334 с.
- 17. Башкатов, Т.В. Технология синтетических каучуков / Т.В. Башкатов, Я.Л. Жигалин Л.: Химия, 1987.-360 с.
- 18.Игнатович. Э. Химическая техника. Процессы и аппараты /Э. Игнатович М.: Техносфера,2007.-652 с.
- 19. Технология резины: Рецептуростроение и испытания/ Под ред. Дика Дж. С; Пер. с англ. Под ред. Шершнева В.А.- СПб.: Научные основы и технологии, 2010.- 620 с.
- 20.Тимонин, А.С. Машины и аппараты химических производств: учеб. пособие для вузов/А.С.Тимонин, Б.Г.Балдин, В.Я.Борщев и др.; под ред. А.С.Тимонина.- М.: Химическое машиностроение, 2008.-Т.2- 871 с.
- 21. Тимонин, А.С. Основы конструирования и расчета химикотехнологического и природоохранного оборудования: справочник/ А.С. Тимонин. Калуга: Изд-во Н.Бочкаревой, 2002.- Т.1.- 852 с.
 - 22. Химическая энциклопедия 1-5 том Химическая энциклопедия.
- Т.3: Меди Полимерные: В 5 т. / Науч.- редакцион. совет изд-ва Сов. энциклопедия: А.М.Прохоров и др.; Гл. ред. И.Л. Кнуняц; Редкол. Ю.А.Золотов и др. 1992. 639с.
- 23. Энциклопедия полимеров М.: Советская энциклопедия, 1972.-Т.1.-1224c.; 1974.-Т.2.-1032C.; 1977.-Т.3.-1150 с.
- 24. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч.11.-СПб.: «Профессионал», 2006.-916 с.
- 25. Чернобыльский, И.И. Полимеризационные аппараты/ И.И. Чернобыльский, Б.Ш.Хайт Киев: Техника, 1968.-162 с.
- 26. Литвин О.Б. Основы технологии синтетических каучуков Москва: Химия, 1972. 526 с.
- 27.Крючков А.П. Общая технология синтетических каучуков Москва: Химия, 1969.-557 с.

Электронное учебное издание

Владимир Григорьевич Кочетков Виктор Федорович Каблов

ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2017 г. Поз. № 27. Подписано к использованию 26.12.2017. Формат 60х84 1/16. Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,0.

Волгоградский государственный технический университет. 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ. 404121, г. Волжский, ул. Энгальса, 42a.