

В.Г. Кочетков, В.Ф. Каблов

**ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ
ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРОВ**

Волгоград
2017

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. 14, табл. 2, библиограф. 27 назв.

ISBN 978-5-9948-2760-4

© Волгоградский государственный
технический университет, 2017

© Волжский политехнический

Содержание

Введение	4
1 Общие вопросы получения полимеров	5
2 Полимеризация в растворе	11
2.1 Дезактивация катализатора	12
2.2 Аппараты дегазации каучуков	16
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 потребительскому качеству каучука	64
9.1 Санитарно-токсикологическая, пожаротехническая и экологическая 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 обуславливает 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 пятидесятих годов двадцатого века два ученых – немецкий Карл Циглер и итальянский Джулио Натта получили Нобелевскую 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 *катионный* (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 *n*-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 алкохолятами. 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 иницируется галогенидами металлов, трифторид, алкилгалогенидами металлов (в основном алюми-

ния). 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 °С). 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 – формальдегидсульфокислотной 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 тринарийфосфат 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 количество эмульсионных сополимеров бутадиена и стирола (в РФ - α -метилстирол). Большое внимание уделено экологическим проблемам, что привело к существенным изменениям в составе инициирующих систем и добавок. В зависимости от температуры проведения процесса

(5 °С и ниже, 40-50 °С) 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, стоппирование 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.

Девазация 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 молекулярно-массовых характеристик и микроструктуры полимера. Решение этих двух взаимосвязанных задач осуществляется правильным выбором условий, применяемых на каждой стадии процессов и их аппаратным 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 стоимость.

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 лопасти. 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.

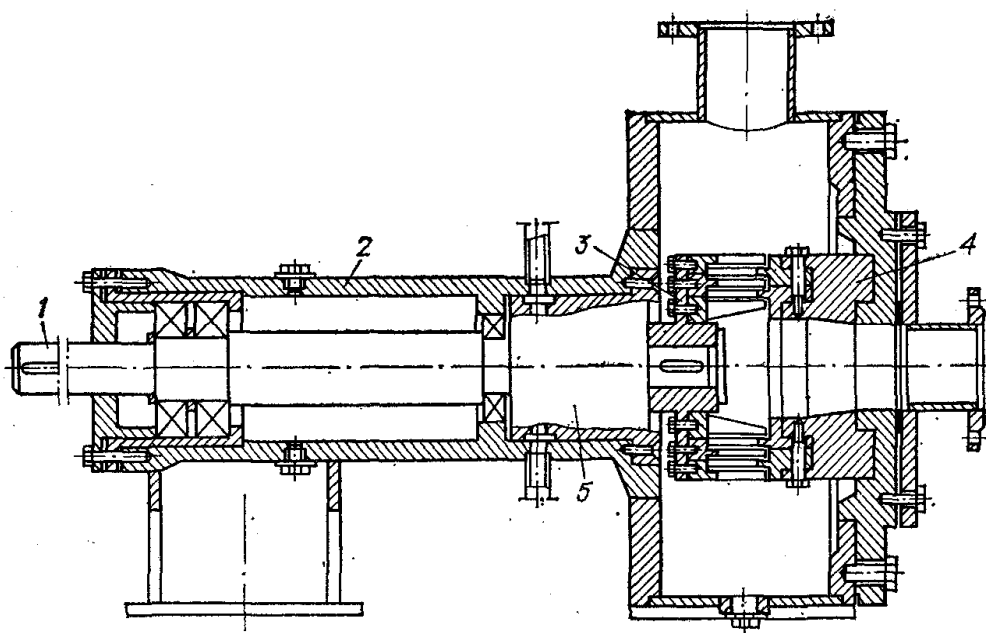


Рисунок 2.1 – Роторно-пульсационный аппарат:
1 – вал; 2 – станина; 3 – ротор; 4 – статор; 5 – двойное торцевое уплотнение

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).

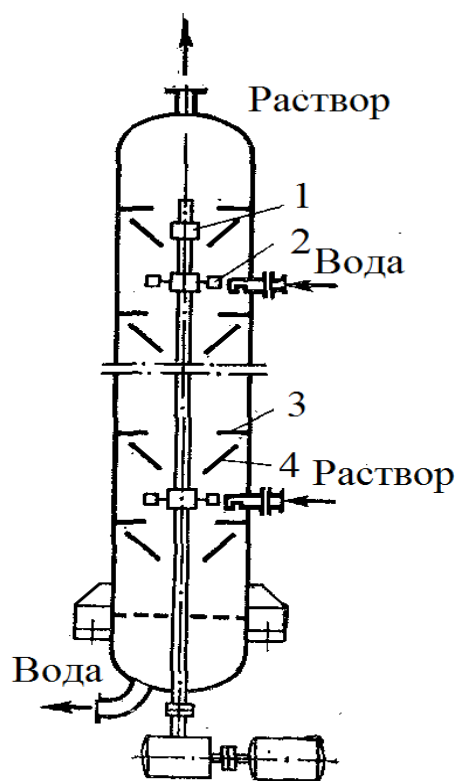


Рисунок 2.2 – Отмывная колонна:

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 м³ раствора расходуется около 0,5 м³ 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 никеля 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 термоокислительной деградации и стоимости его.

2.2 Аппараты дегазации каучуков

Процесс дегазации каучуков, полученных растворной полимеризацией, 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 повышением температуры скорость дегазации повышается, но может начинаться термическая деструкция каучука, которая ухудшит качество каучука);
- давление (при температуре выше 100 °С процесс ведут под давлением);
- продолжительность;
- pH среды в дегазаторе;
- пласт - эластические свойства полимера;

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 стиромали).

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

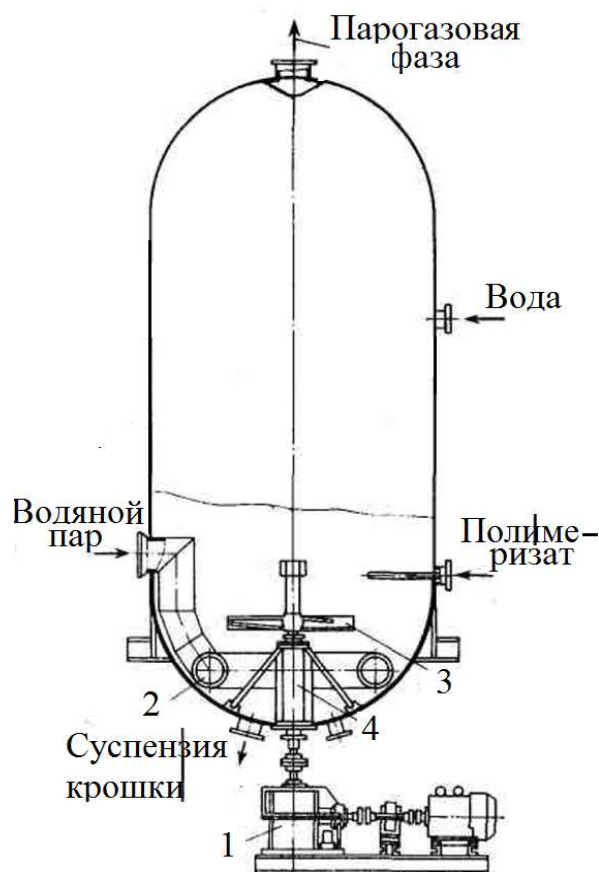


Рисунок 2.4 – Емкостный дегазатор:

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.

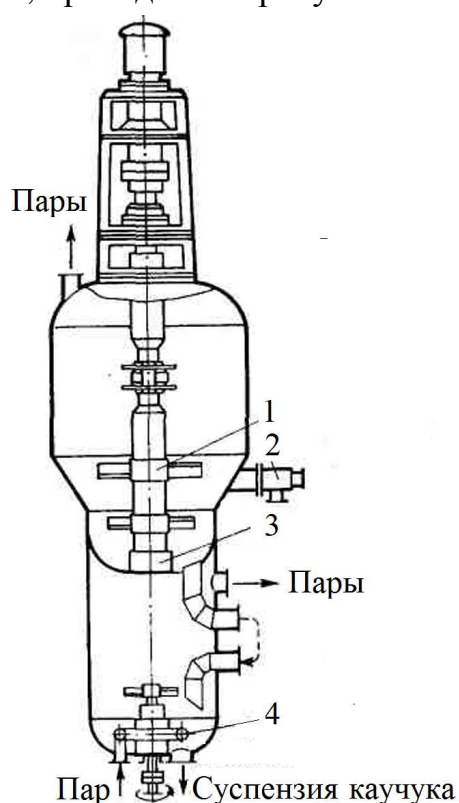


Рисунок 2.5 – Двухступенчатый дегазатор:

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 глубокими тарелками показан на рисунке 2.6.

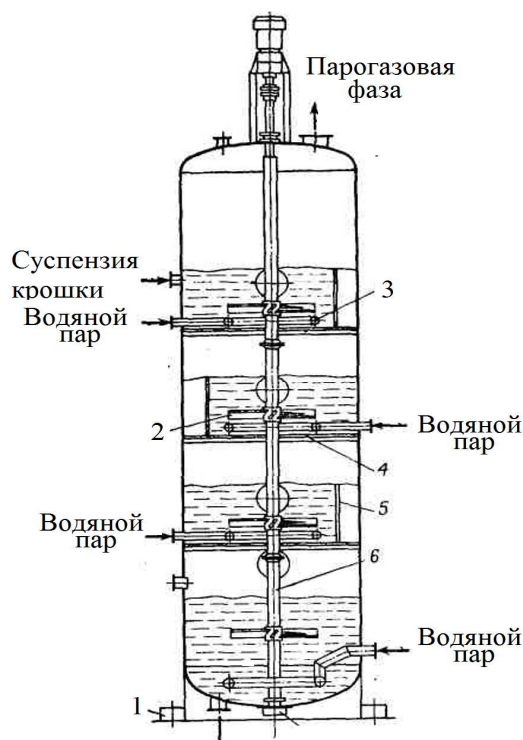


Рисунок 2.6 – Тарельчатый дегазатор:

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).

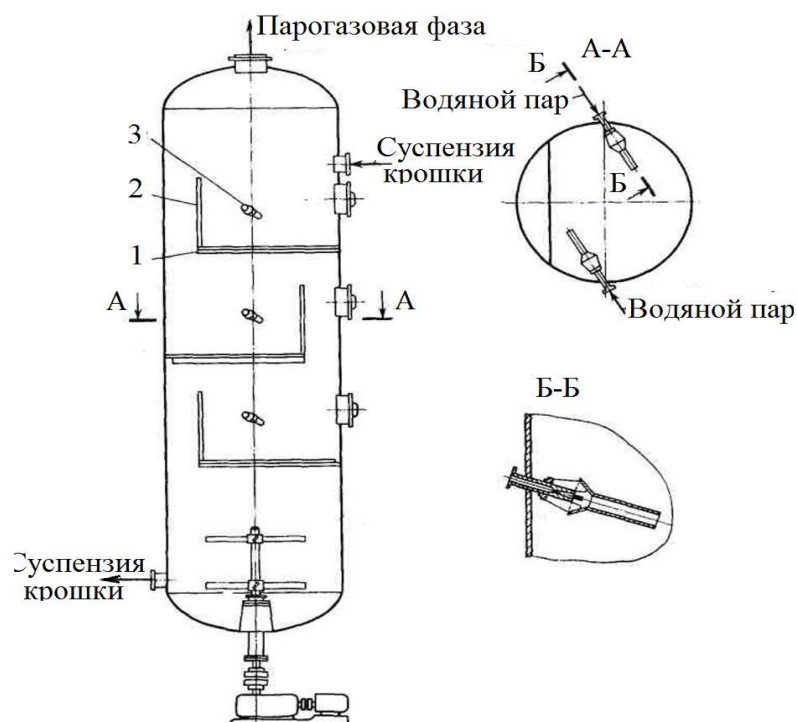


Рисунок 2.7 – Секционный дегазатор с инжекторами:
1 – тарелка; 2 – сливная перегородка; 3 – инжектор

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.

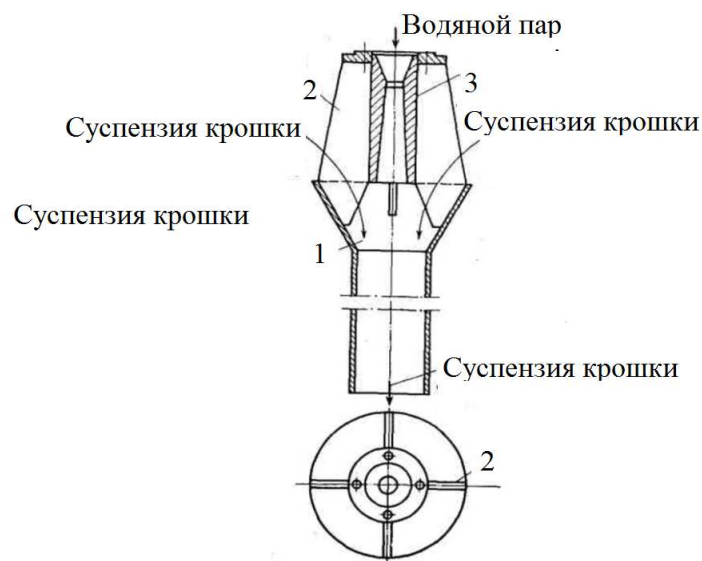


Рисунок 2.8 – Инжектор:
1 – смесительная камера; 2 – ребро; 3 – сопло

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

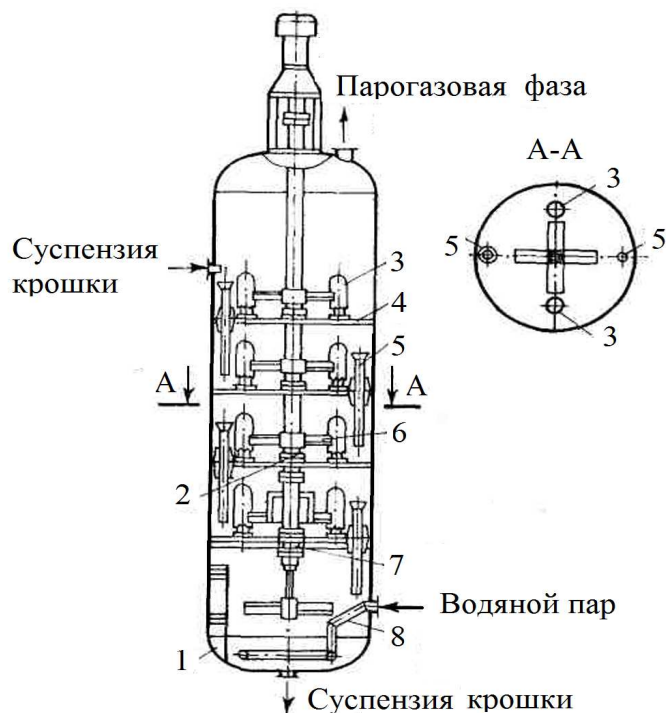


Рисунок 2.9 – Тарельчатый дегазатор с колпачковыми тарелками:
1 – отражательная перегородка; 2 – торцовое уплотнение; 3 – колпачок;
4 - тарелка; 5 – переливная труба; 6 – мешалка; 7 – подпятник; 8 - барботер

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.

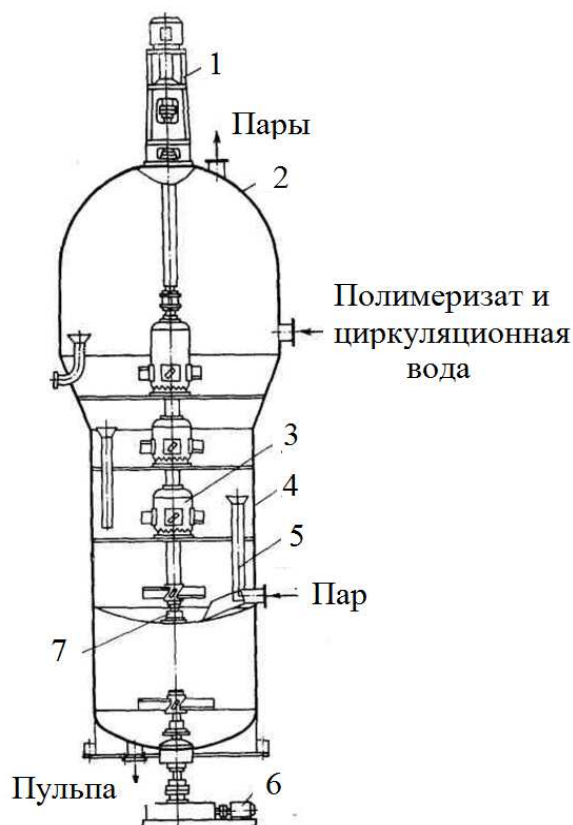


Рисунок 2.10 – Совмещенный дегазатор:

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 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако вывод из аппарата пульпы с температурой $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ мог бы привести к сильному парообразованию и большим потерям теплоты. Для утилизации 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 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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

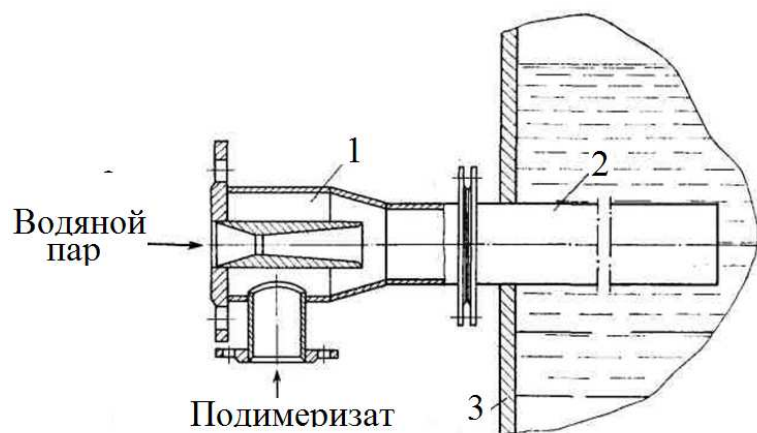


Рисунок 2.11 – Инжектор-крошкообразователь:
1 — крошкообразователь; 2 — труба; 3 — корпус аппарата

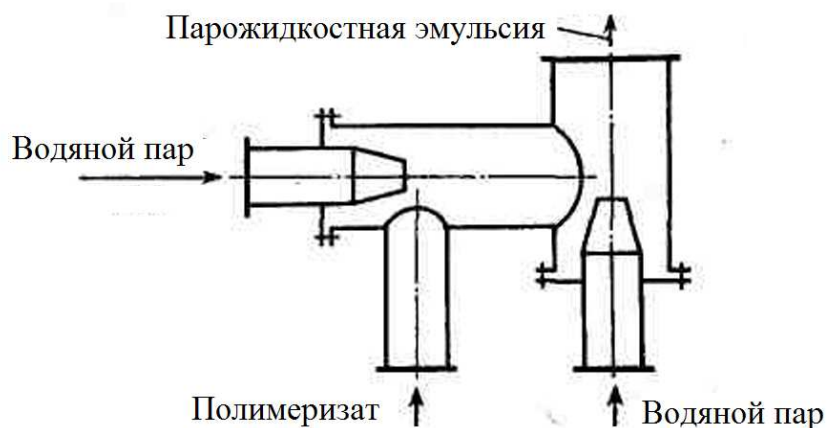


Рисунок 2.12 – Схема двухступенчатого инжектора-крошкообразователя

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 крошкообразователь, 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 МПа и температурой не ниже 200 °С. Они являются распылительными устройствами со скоростью движения пара 100-150 м/с. Несмотря на малое время пребывания полимеризата в инжекторе, испарение растворителя из капель полимеризата происходит быстро, и весь процесс образования крошки эластомера длится около 40 с.

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

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

Расход теплоты на нагрев каучука и подогрев циркуляционной воды:

$$Q_3 + Q_4 = G_k c_k (t_k - t_n) + G_b c_b (t_k - t_1)$$

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:

$$G_2 = G_p [P_n M_p / P_r M_r]$$

Общий расход пара с учетом теплотерь (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_n , t_k — начальная и конечная температуры; t_1 — температура циркуляционной воды на входе в дегазатор, r_p — теплота испарения растворителя; P_n , P_r — парциальные давления водяного пара и паров растворителя; M_n , M_r — молекулярные массы воды и растворителя.

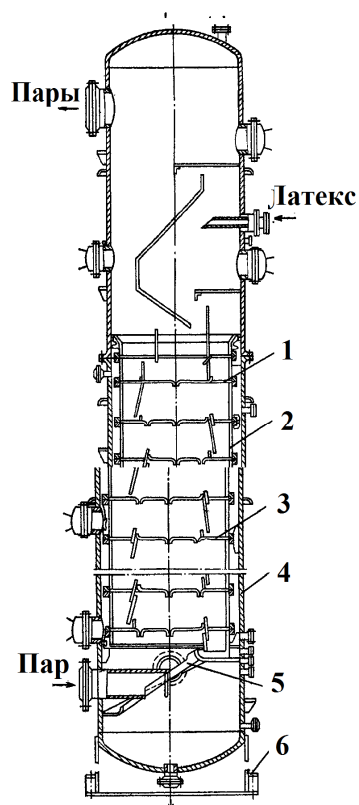
Однако по ходу процесса дегазации парциальное давление паров растворителя над смесью постоянно уменьшается.

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

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

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 в растворе каучука.

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



Дегазированный латекс

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].

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 °С, который разбрызгивают на его стенки через отверстия и собирают в нижней части (поддерживается определенный уровень рассола).

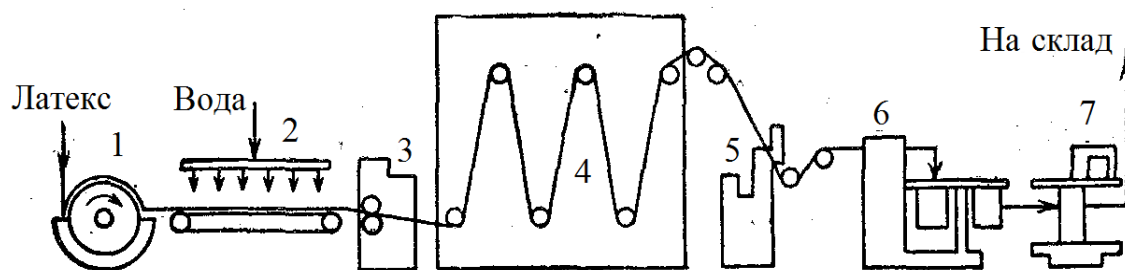


Рисунок 3.6 – Схема установки для коагуляции латекса вымораживанием: 1 – вымораживающий барабан; 2 – промывное устройство; 3 – отжимные валки; 4 – сушилка; 5 – жгутовальная машина; 6 – резательно-упаковочная машина; 7 – машина для заправки мешков

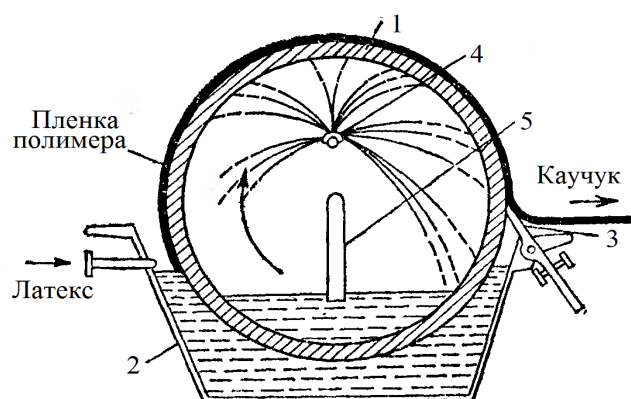


Рисунок 3.7 – Вымораживающий барабан:
1 – барабан; 2 – ванна; 3 – нож; 4 – штуцер для входа рассола; 5 – штуцер для выхода рассола

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 рас-
солом. Получаемая непрерывная лента каучука сначала передается на лен-
точное промывное устройство 2, где при температуре 30 °С промывается во-
дой, а затем поступает на отжимные валки 3 под давлением 0,1 МПа. Содер-
жание 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 °С, в последних зонах сушилки - 50 °С, время сушки 6 - 8 минут. Высу-
шенная пленка свертывается на жгутовальной машине 5, разрезается и упа-
ковывается в мешки на резательно-упаковочной машине 6. На машине 7
мешки зашивают.

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.

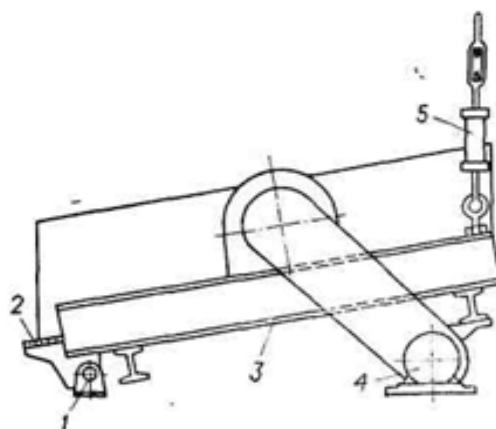


Рисунок 5.5 – Вибросито:

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° . 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 $1,6 \times 1,6$ 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.

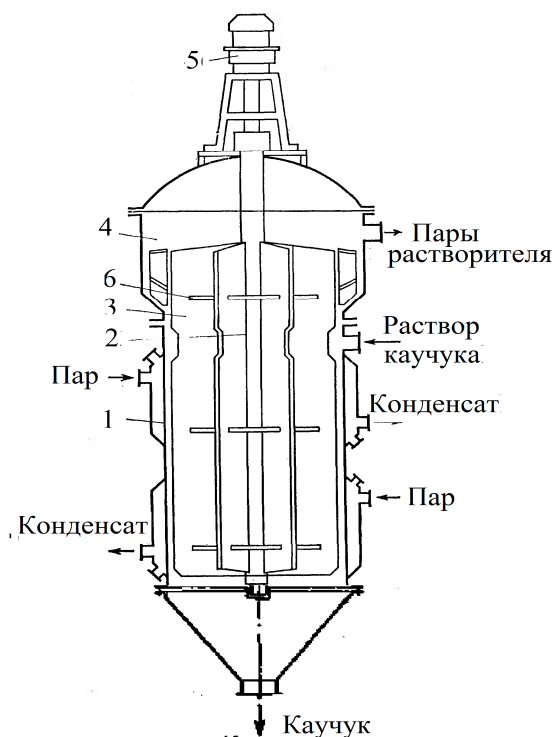


Рисунок 6.1 – Роторный дегазатор:

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.

полиэтиленовую пленку, в бумажные трехслойные мешки;

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

После обработки твердых каучуков, брикеты поступают на склад в брикетуюкладочную 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.

