

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Инженерно-физический факультет
Кафедра химии и химической технологии
Направление подготовки 18.03.01 – Химическая технология
Направленность (профиль) образовательной программы Химическая техноло-
гия природных энергоносителей и углеродных материалов

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой

_____ Ю.А. Гужель
«_____» _____ 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза

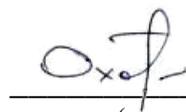
Исполнитель
студент группы 618-об



(подпись, дата)

М.Д. Суханов

Руководитель
доцент, канд. техн. наук



(подпись, дата)

Г.Г. Охотникова

Консультант по
безопасности
жизнедеятельности
доцент, канд. техн. наук



(подпись, дата)

А.В. Козырь

Нормоконтроль
Профессор, д-р хим. наук



(подпись, дата)

Т.А. Родина

Благовещенск 2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет Инженерно-физический
Кафедра Химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
_____ Ю.А. Гужель
« ____ » _____ 20__ г.

З А Д А Н И Е

К выпускной квалификационной работе студента Суханова Максима Дмитриевича

1. Тема выпускной квалификационной работы: «Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза» утверждена Приказом от 30.04.2020 г № 810-уч
2. Срок сдачи студентом законченной работы 04.07.2020 г.
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: Производительность установки – 40 тыс. т/год. Годовое время работы установки – 335 дней. Литературные данные
4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по процессу пиролиза, производству и переработке тяжелой смолы пиролиза. Характеристика сырья и готовой продукции. Обоснование схемы переработки тяжелой смолы пиролиза, ее описание. Составление материального и теплового баланса установки. Технологический расчет оборудования – адиабатический реактор полимеризации непрерывного действия. Конструктивный расчет реактора. Оценка воздействия предлагаемой технологии на окружающую среду.
5. Перечень материалов приложения: Технологическая схема установки. Чертеж реактора.
6. Консультанты по выпускной квалификационной работе Козырь А. В., канд. техн. наук, доцент; раздел «Безопасность и экологичность производства»
7. Дата выдачи задания 13.05.2020 г

Руководитель выпускной квалификационной работы: Охотникова Галина Генриховна, доцент, канд. техн. наук, доцент

Задание принял к исполнению 13.05.2020 г.



РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит: страниц 74, рисунков 5, таблиц 6, формул 63, источников 50, приложение 1.

ПИРОЛИЗ, ТЯЖЕЛАЯ СМОЛА ПИРОЛИЗА, НАФТАЛИН, НЕФТЕПОЛИМЕРНЫЕ СМОЛЫ, МЕХАНИЗМ ПИРОЛИЗА, НЕФТЯНОЙ ПЕК, САЖА, КОКС, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, РЕАКТОР, НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС, РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ, АДИАБАТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР, ТЕПЛООБМЕННИК

Цель работы – разработать технологию переработки тяжелой смолы пиролиза.

В работе рассмотрены процесс пиролиз, области применения и технологии переработки тяжелой смолы пиролиза, основные требования безопасности на предприятии и воздействие на окружающую среду адиабатического реактора.

В процессе выполнения работы была предложена технологическая схема процесса синтеза темной нефтеполимерной смолы каталитической полимеризацией, составлен материальный и тепловой баланс адиабатического реактора идеального вытеснения непрерывного действия, выполнен технологический расчет аппарата.

					ВКР.161873.180301.ПЗ			
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза	Лит.	Лист	Листов
Разраб.		Суханов М.Д.				У	3	74
Пров.		Охотникова Г.Г.				АмГУ ИФФ гр. 618-об		
Н. контр.		Родина Т.А.		24.06.2020				
Утв.		Гужель Ю.А.						

СОДЕРЖАНИЕ

Нормативные ссылки	6
Определения, обозначения, сокращения	8
Введение	9
1 Литературный обзор	11
1.1 Процесс пиролиз	11
1.1.1 Химизм процесса	11
1.1.2 Факторы влияющие на процесс	15
1.1.3 Описание технологической схемы процесса	17
1.2 Тяжелая смола пиролиза	19
1.2.1 Физико-химические свойства тяжелой смолы пиролиза	19
1.2.2 Направления использования тяжелой смолы пиролиза	20
1.3 Характеристика методов синтеза нефтеполимерных смол	21
1.3.1 Инициированная полимеризация	23
1.3.2 Термическая полимеризация	25
1.3.3 Каталитическая полимеризация	27
1.3.4 Сравнение различных методов синтеза НПС	32
2 Технологическая часть	35
2.1 Характеристика сырья и продуктов	35
2.2 Технологическая схема и её описание	35
2.3 Материальный баланс	37
2.4 Тепловой баланс	39
2.5 Расчет адиабатического реактора полимеризации идеального вытес-	41
нения непрерывного действия	
2.5.1 Расчет геометрических размеров реактора	43

					ВКР.161873.180301.ПЗ							
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза			<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>		
Разраб		Суханов М.Д.						У	4	74		
Пров.		Охотникова Г.Г.						АмГУ ИФФ гр. 618-об				
Н. контр.		Родина Т.А.		21.06.2020								
Утв.		Гужель Ю.А.										

2.5.2	Гидравлический расчет	44
2.5.3	Механический расчет	48
3	Безопасность и экологичность производства	50
3.1	Основные требования безопасности на предприятии к химически- опасным веществам, занятым в переработке тяжелой смолы пиролиза	50
3.1.1	Меры и средства обеспечения пожаровзрывобезопасности	50
3.1.2	Меры по предотвращению и ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций и их последствий	51
3.1.3	Правила хранения химической продукции и обращения с ней при погрузочно-разгрузочных работах	52
3.2	Воздействие на окружающую среду адиабатического реактора полимеризации в условиях аварийной и безаварийной эксплуатации	54
3.2.1	Прогноз воздействия объекта при возможных авариях	55
	Заключение	66
	Библиографический список	68
	Приложение А	74

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						5
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей бакалаврской работе использованы ссылки на следующие стандарты и нормативные документы:

ТУ 2451-183-72042240-2013 Смола пиролизная тяжелая. Технические условия

ГОСТ 10704-91 Трубы стальные электросварные прямошовные. Сортамент
ГОСТ Р 52630-2012 Сосуды и аппараты стальные сварные. Общие технические условия

ГОСТ 9940-81 Трубы бесшовные горячедеформированные из коррозионно-стойкой стали

СП 12.13130.2009 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности

ГОСТ Р 51330.11-99 Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 12. Классификация смесей газов и паров с воздухом по безопасным экспериментальным максимальным зазорам и минимальным воспламеняющим токам

ГОСТ Р 51330.5-99 Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 1510-84 Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования

Приказ Минприроды России № 273 Об утверждении методов расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе

					ВКР.161873.180301.ПЗ			
<i>Изм</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		Суханов М.Д.				У	6	74
<i>Пров.</i>		Охотникова Г.Г.				АмГУ ИФФ гр. 618-об		
<i>Н. контр.</i>		Родина Т.А.		24.06.2020				
<i>Утв.</i>		Гужель Ю.А.						

ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений
СНиП 23-01-99 Строительная климатология

					ВКР.161873.180301	Лист
						7
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей бакалаврской работе применяются следующие термины с соответствующими определениями:

АОС – алюминийорганическое соединение;

ДЭАХ – диэтилалюминийхлорид;

ВКПВ – высокий концентрационный предел воспламенения;

НКПВ – нижний концентрационный предел воспламенения;

НПС – нефтеполимерная смола;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ППР – планово-предупредительный ремонт

ТИБА – триизобутилалюминий;

ТСП – тяжелая смола пиролиза;

ТЭА – триэтилалюминий.

					ВКР.161873.180301.ПЗ							
<i>Изм</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза			<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>		
<i>Разраб.</i>		Суханов М.Д.						у	8	74		
<i>Пров.</i>		Охотникова Г.Г.						АмГУ ИФФ гр. 618-об				
<i>Н. контр</i>		Родина Т.А.		24.06.2020								
<i>Утв.</i>		Гужель Ю.А.										

ВВЕДЕНИЕ

Проблема расширения сырьевой базы в газо- и нефтехимической промышленности все больше набирает обороты [1]. В следствии этого большое распространения находит разработка технологий переработки тяжелых нефтяных остатков. Тяжелая смола пиролиза обладает рядом уникальных свойств, среди которых выделяются высокая степень ароматичности и уникальный химическим составом, что делает её незаменимым сырьём для производства ароматических углеводородов. Эти и другие свойства способствуют упрощению технических решений её переработки, а также убирает необходимость в использовании таких технологических операций, как очистка смолы и продуктов ее переработки от серо-, азот- и кислородсодержащих соединений. При этом необходимо заметить, что, на сегодняшний день, тяжелая смола пиролиза зачастую используется в качестве котельного топлива, что делает такой способ утилизации крайне неэффективным и экологически не безопасным.

Целью бакалаврской работы является разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза на основании анализа и систематизации результатов отечественных научных и инженерных исследований зарубежного опыта.

Для реализации поставленной цели необходимо:

- 1) изучить научные издания отечественного и зарубежного опыта по соответствующей теме;
- 2) ознакомиться с уже имеющимися технологиями переработки тяжелой смолы пиролиза;
- 3) разработать/предложить на основании уже существующих, технологию переработки тяжелой смолы пиролиза;
- 4) выполнить расчет основного оборудования;

					ВКР.161873.180301.ПЗ			
<i>Изм</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		Суханов М.Д.				У	9	74
<i>Пров.</i>		Охотникова Г.Г.				АмГУ ИФФ		
<i>Н. контр.</i>		Родина Т.А.		24.06.2024		гр. 618-об		
<i>Утв.</i>		Гужель Ю.А.						

- 5) выполнить графическое изображение технологической схемы и основного аппарата переработки тяжелой смолы пиролиза;
- 6) рассмотреть экологические аспекты предлагаемой технологии.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						10
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Процесс пиролиз

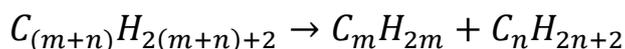
В настоящее время пиролиз является базовым процессом, на основе которого создаются низшие олефиновые углеводороды. Сырьем для пиролиза служат как газообразные, так и жидкие вещества [2]. Для данного процесса характерными факторами являются высокие температуры и малое время контакта между реагентами. Основным продуктом процесса является этилен, для его максимального выхода следует использовать такие легкие вещества как этан, пропан, бутан. Такое сырье может быть добыто непосредственно на промыслах вместе с попутным и природным газом.

После распада Советского союза на территории России из 14 нефтехимических комплексов осталось 22 установки пиролиза, суммарно мощность составляет от 30 до 450 тыс. т/год. На четырех комплексах по разным причинам эти установки выведены из эксплуатации. В настоящее время на территории России установки пиролиза действуют на 10 предприятиях, их суммарная мощность 2,6 млн. т/год. В ближайшее время намечен ввод в эксплуатацию этиленовой установки на Новорунгоиском газохимическом комплексе мощностью 400 тыс. т/год.

1.1.1 Химизм процесса

Как известно, продуктами пиролиза служат ненасыщенные углеводороды. Их стабильность достигается путем повышения температур, что нельзя сказать о парафинах [3]. Если рассматривать в качестве примера этилен, то для его стабильности необходима температура равная 750 °С. Для сравнения термодинамики вероятных способов образования олефинов, рассмотрим два варианта:

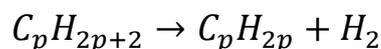
1) Распад молекул исходного парафина:



					ВКР.161873.180301.ПЗ			
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза	Лит.	Лист	Листов
Разраб.		Суханов М.Д.				У	11	74
Пров.		Охотникова Г.Г.				АмГУ ИФФ		
Н. контр.		Родина Т.А.		24.06.2020		гр. 618-об		
Утв		Гужель Ю.А.						

$$\Delta G_T^0 = 75200 - 142T \text{ (кДж/моль)}$$

2) Дегидрирование:



$$G_T^0 = 125400 - 142T \text{ (кДж/моль)}$$

Можно сделать вывод, что представленные реакции эндотермические и протекают с увеличением объема. Смещение равновесия в сторону расщепления сырья и образования олефинов осуществляется благодаря таким факторам как давление и температура. Первое необходимо увеличить, второе – понизить. В случае протекания крекинга со значительной скоростью при температуре равной 700 °С, реакции дегидрирования будут заметны тогда, когда температура процесса достигнет 800 °С – 850 °С.

Если смотреть с экономической точки зрения, то для понижения давления углеводородов целесообразно разбавлять исходную смесь водяным паром. К плюсам разбавления можно отнести снижение коксообразования и удельного количества тепла, требуемого обеспечить нагрев труб в самом реакторе.

К минусам относятся затраты энергии, обеспечивающая нагрев до необходимой температуры, расходы на реконструкцию размеров печи.

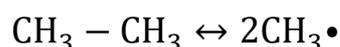
Расход водяного пара напрямую зависит от молекулярной массы исходного вещества, обычно приходится 0,25 – 1 т на тонну сырья.

Как известно, в процессе пиролиз возможно протекание не только первичных реакций, но и вторичных. К ним относятся: изомеризация парафинов, циклизация и дегидроциклизация олефинов; циклизация диенов; полимеризация олефинов и диенов; конденсация ароматических углеводородов. Протекание этих реакций происходит с выделением тепла, поэтому они возможны при повышенном давлении и низких для пиролиза температурах.

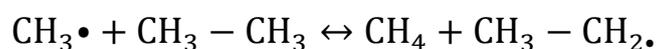
					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						12
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Процесс аналогично крекингу осуществляется по радикально-цепному механизму. Данный механизм сопровождаются стадиями инициирования, продолжения и обрыва цепи [4].

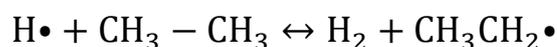
В качестве примера рассмотрим этан. В данном случае происходит распад молекулы C_2H_6 по связи C–C на два метильных радикала:



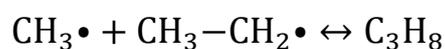
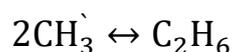
далее идёт передача цепи:



и ее продолжение:



Обрыв цепи заключается в рекомбинации радикалов:

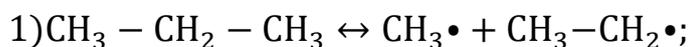


Для пиролиза этана характерно, что цепь распада ведет радикал H^* , а радикал CH_3^* образуется в очень небольших количествах только на стадии инициирования.

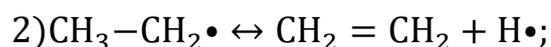
					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						13
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

В случае пиролиза пропана на стадии продолжения цепи большую роль играют как радикал Н•, так и метильный радикал СН₃•.

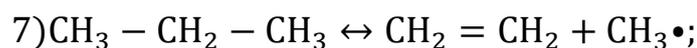
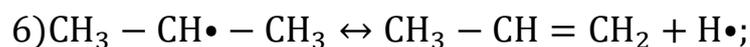
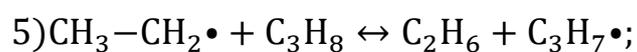
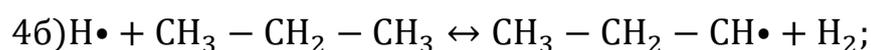
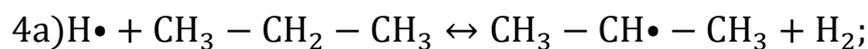
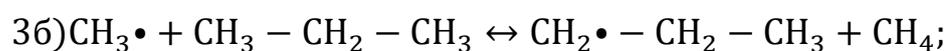
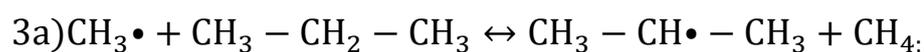
Инициирование:



Реинициирование заключается в быстром распаде этильного радикала:



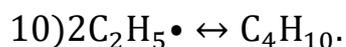
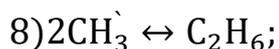
Продолжение цепи, в результате которого могут образоваться изо- или н-пропильный радикалы:



Радикалы Н• и СН₃• ведут цепь распада дальше.

Обрыв цепи протекает по реакциям:

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						14
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		



Соответствие состава продуктов можно наблюдать только на начальных этапах процесса.

1.1.2 Факторы, влияющие на процесс

Максимальный выход олефинов можно достичь благодаря использованию в качестве сырья – парафиновых углеводородов, главным образом, нормального строения. Наличие ароматических углеводородов неблагоприятно сказывается на процессе пиролиза, из-за склонности к реакциям поликондсации, что обеспечивает повышенное коксообразование.

Реакции дегидрирования и отщепления боковых цепей для замещенных нафтеновых углеводородов имеют две крайности: в первом случае приводит к реакциям уплотнения, что также характерно для ароматических углеводородов; во втором случае происходит крекинг боковых цепей, что приводит к образованию олефинов.

Для фракционного состава наблюдается следующая зависимость: чем тяжелее сырье, тем меньше выход олефинов, при этом повышается коксообразование. Но пиролиз более тяжелого сырья осуществляется при мягких условиях, что вызывает увеличение побочных продуктов. Этан и пропан являются наиболее благоприятным сырьем для получения этилена.

Что касается ароматических углеводородов, то можно выделить их термодинамическую стабильность в условиях пиролиза.

Ароматические углеводороды в промышленных условиях пиролиза термодинамически стабильны по ароматическому кольцу, а также подвержены реакциям расщепления или замещения боковых групп.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						15
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

В таблице 1 представлены выходы некоторых продуктов пиролиза в зависимости от сырья [5].

Таблица 1 – Выход некоторых продуктов пиролиза различного углеводородного сырья на современных промышленных печах

в процентах

Продукты	Сырье пиролиза			
	Этан	н-Бутан	Прямогонный бензин	Атмосферный газойль
Водород	3,5	1,3	1,0	0,7
Метан	4,3	21,6	16,1	11,5
Ацетилен	0,3	0,9	0,8	0,3
Этилен	48,0	37,8	30,3	25,0
Этан	39,4	5,1	3,5	3,4
Пропилен	1,3	17,3	14,9	14,5
Дивинил	1,1	3,6	5,2	5,1
Бутены	0,3	1,5	3,7	3,9
Углеводороды C ₅	0,3	0,3	3,2	3,4
Бензол	0,6	2,5	6,7	7,1
Тяжелая смола	0,1	0,6	5,2	9,1

На основе анализа таблицы 1 можно сделать вывод, что такое сырье, как прямогонный бензин и атмосферный газойль, включает в себя следующие углеводородные классы: н-парафиновые, изопарафиновые, нафтеновые. При пиролизе вышеуказанных углеводородных классов, наблюдается наибольший выход этилена, метана, дивинила, соответственно.

Основными факторами, имеющими существенное влияние на глубину процесса пиролиза, являются время контакта, температура и парциальное давление.

От времени контакта зависит выход целевых продуктов: чем выше время контакта, тем больше вторичных реакций. Следовательно, для обеспечения максимального выхода целевых продуктов, необходимо малое время контакта (обычно оно варьируется от 0,1 до 5 секунд).

Зная принцип Ле-Шателье, можно сказать, что при понижении давления в реакционной зоне, увеличивается объем целевых первичных реакций. Поэтому целесообразно проводить пиролиз при давлениях от 0,1 до 0,4 МПа.

Для уменьшения парциального давления углеводородного сырья используют разбавление водяным паром. Чем выше молекулярная масса сырья, тем больше расход водяного пара.

Оптимальными температурами для разложения вышеуказанных углеводородных классов являются 800 °С – 900 °С. Однако реакции разложения начинаются уже при температуре 610 °С – 660 °С.

Согласно уравнению Аррениуса, с повышением температуры увеличивается скорость реакций пиролиза. Но помимо первичных реакций, также увеличивается скорость вторичных реакций. Более того, высокая температура процесса способствует увеличению концентрации продуктов, что приводит к дальнейшему их разложению.

Если изобразить график зависимости выхода продуктов пиролиза от температуры, можно увидеть кривую, которая проходит через максимум с увеличением температуры. Каждое вещество имеет свой максимум при какой-то определённой температуре.

Для процесса пиролиз характерны «этиленовый» и «пропиленовый» режимы. Они обусловлены регулированием факторов процесса для достижения максимального выхода этилена или пропилена, в зависимости от того, что нужно получить. Так, например, для достижения максимального выхода этилена, необходимо достичь минимального времени контакта (0,1 – 0,3 секунды) и температуры 850 °С – 900 °С. Также не стоит забывать и про соотношение водяной пар/сырье (парциальное давление), которое приводит к значительному уменьшению коксообразования и увеличению выхода олефинов.

1.1.3 Описание технологической схемы процесса

На сегодняшний день существует только один промышленный метод пиролиза, который осуществляется в трубных печах. Опираясь на исторические факты, можно заметить, как прогрессировал данный метод: мягкий режим работы установок уступил тяжелому режиму. Температура процесса с 780 °С – 800 °С увеличилась до 840 °С – 930 °С, а время контакта наоборот сократилось: с 0,5 – 1 секунд до 0,05 – 0,2 секунд. Такой режим работы позволил увеличить выход этилена.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						17
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Рассмотрим принципиальную технологическую схему установки пиролиза бензина (Приложение А) [2].

С помощью насоса 1 бензин поступает в теплообменник 2 для нагрева до температур 80 °С – 100 °С. Нагрев бензина осуществляется за счет тепла тяжелого масла, которое рециркулирует по схеме. Затем нагретый бензин подается в конвекционную камеру печи 3. Смесь сырья и водяного пара, требуемого для разбавления, нагревается до температур 600 °С – 650 °С, и затем направляется в радиантную камеру печи.

Сам процесс пиролиза осуществляется в трубном пространстве радиантной камеры печи, на выходе из которой температура составляет 840 °С – 930 °С. Продукты, образовавшиеся в процессе реакции отправляются в закалочно-испарительный аппарат (ЗИА) 4, где происходит прекращение реакции, за счет быстрого понижения температуры процесса. В паросборник 5, расположенный на ЗИА поступает нагретая в конвекционной камере печи, очищенная вода.

После охлаждения в ЗИА до температур 350 °С – 400 °С продукты пиролиза поступают на узел дозакалки 6, где осуществляется впрыск масла. В данном узле происходит охлаждение продуктов до 200 °С. Затем продукты пиролиза поступают в колонну фракционирования 7. Данная колонна орошается легким маслом. С верха фракционирующей колонны выходит смесь, состоящая из газа, паров легкой смолы и водяного пара. Отходящее с низа колоны 7 тяжелое масло, через насос 8, фильтр 9 и котел-утилизатор 10 поступает в узел дозакалки 6.

Затем тяжелое масло проходит теплообменник 2 и поступает в среднюю часть колонны первичного фракционирования. Основное количество тяжелого масла отводят в емкость. Отходящие пары из колонны 7 направляются в колонну промывки 12, где конденсируются легкая смола и большая часть водяного пара. Газ пиролиза, отходящий с верха колонны, поступает в отделение компримирования. Смесь, выходящая с низа колонны 12, поступает в водоотделитель 13. Часть легкой смолы поступает на орошение колонны 7, а вода подается на орошение колонны 12.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						18
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1.2 Тяжелая смола пиролиза

На производствах, выпускающих этиленовую продукцию, в качестве побочного продукта в процессе пиролиза выпускается тяжелая смола пиролиза (ТСП).

Анализируя имеющийся отечественный опыт в области пиролиза, на основании опубликованных материалов, было установлено, что за год на трех крупных предприятиях получено до 40 тыс. т ТСП [6].

Тяжелая смола пиролиза – это смесь конденсированных алкил- и алкенилароматических углеводородов с двумя и более циклами, олигомеров алкенилароматических углеводородов и некоторого количества асфальтенов и других высокомолекулярных соединений [7].

1.2.1 Физико-химические свойства тяжелой смолы пиролиза

Компонентный состав тяжелой смолы пиролиза, полученный на предприятии ООО «Томскнефтехим» представлен в таблице 2 [8].

Таблица 2 – Компонентный состав тяжелой смолы пиролиза

Компоненты	Массовая доля, %	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
Метилбензол	~3	150/50	3
Этилбензол		150/50	4
Диметилбензол		150/50	3
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)		30/10	3
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)		30/10	3
Этенилбензол		30/10	3
Инден	~15	-	-
Метилинден		-	-
Алкилнафталины в т.ч.:	~50	50	4
Нафталин		20	4
Метилнафталин		20	4
Алкилаценафтены: аценафтены	~5	10	3
Алкилафенафтены: фенафтены	~10	0,8	2
Алкилдифенилы: дифенил	~5	10	3
Алкилантрацены: антрацен	~2	-	-
Пирен	~0,5	0,03	1
Бензпирен	~44 мкг/г	0,00015	1

Физико-химические свойства и групповой углеводородный состав тяжелой смолы пиролиза, получаемой на предприятии ООО «Томскнефтехим» представлены в таблице 3.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						19
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Таблица 3 – Физико-химические свойства тяжелой смолы пиролиза

Наименование показателей	Значение показателей
Плотность, г/см ³	1,0642
Коксуемость, % масс.	10,8
Содержание серы, % масс.	0,14
Фракционный состав:	
- температура Н.К., °С	195
- 5 % перегоняется при, °С	213
- 10 % перегоняется при, °С	216
- 20 % перегоняется при, °С	226
- 30 % перегоняется при, °С	245
- 40 % перегоняется при, °С	271
- 50 % перегоняется при, °С	332
- 60 % перегоняется при, °С	368
- 70 % перегоняется при, °С	396
- 72 % перегоняется при, °С	400
Групповой углеводородный состав, % масс.:	
-парафино-нафтеновые углеводороды	4,5
-ароматические углеводороды, в т.ч.:	63,4
легкие	1,9
средние	7,8
тяжелые	54,3
- смолы, в т.ч.:	16,9
бензольные	13,9
спиртобензольные	3,0
- асфальтены	15,2
Вязкость кинематическая, сСт при 80 °С	11,7

1.2.2 Направления использования тяжелой смолы пиролиза

Существует множество направлений переработки ТСП, но наиболее изученным является получение продуктов «нефтеполимерной смолы» (НПС) [9 – 16]. Нефтеполимерные смолы составляют основу клеящихся продуктов, лакокрасочных материалов, резиновых изделий и входят в состав для печатной краски

Ценность НПС обусловлена следующими свойствами: светостойкостью, химической стойкостью, теплостойкостью, водонепроницаемостью, хорошей растворимостью в органических растворителях, совместимостью с синтетическими плёнкообразователями. Нефтеполимерные смолы – полимеры, полученные в процессе полимеризации жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов [17].

Тяжелая смола пиролиза является перспективным сырьём для производства полициклических ароматических углеводородов. Также из ТСП могут быть выде-

лены и полициклические ароматические углеводороды, наиболее ценными из которых являются фенентрен и аценафтен, применяемые при получении полимерных смол, синтетических волокон, а также красителей. ТСП может служить отличным сырьём для производства технического углерода – сажи.

На основании вышеизложенных направлений переработки ТСП, можно составить схему основных направлений (рисунок 1).



Рисунок 1 – Основные направления переработки тяжелой смолы пиролиза

Проведя анализ направлений использования ТСП, можно выделить, что наиболее перспективными направлениями исследования будут являться:

- анализ существующих технологий переработки;
- разработка новых технологий;
- повышение эффективности уже существующих технологий;
- синтез поверхностно-активных веществ из тяжелой смолы пиролиза.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

1.3 Характеристика методов синтеза нефтеполимерных смол

На сегодняшний день существует три основных метода получения НПС: термическая, инициированная и каталитическая полимеризация [18]. В России часто используемыми методами являются термическая и радикальная полимеризация. Технологическая схема синтеза НПС может быть, как периодической, так и непрерывной. Далее рассмотрим каждый из методов отдельно.

1.3.1 Инициированная полимеризация

Как известно, радикальная полимеризация состоит из трех стадий, протекающих последовательно [19]:

- инициирование;
- рост цепи;
- обрыв цепи.

В стадии инициирования можно наблюдать две реакции. Первая из которых, способствует образованию свободных радикалов, а вторая – соединению данного радикала с молекулой мономера.

Стадия роста цепи включает в себя последовательное добавление молекул мономера к возбуждающим частицам растущей цепи. При каждом таком добавлении наблюдается появление нового радикала той же природы. Затем наступает момент, когда происходит разрушение цепи вследствие бимолекулярной реакции между радикалами.

Уравнение скорости реакции полимеризации имеет вид:

$$v_p = k_p [m] (v_i / 2k_0)^{1/2} \quad (1)$$

где v_k и v_n – скорости реакции роста и инициирования цепи соответственно;

k_0 – константы скорости реакции роста и обрыва цепи соответственно;

$[m]$ – концентрация мономера.

Наиболее широко используемыми в настоящее время инициаторами являются окислительно-восстановительные системы персульфаты в качестве окисли-

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						22
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

телей и, содержащие ионы валентного металла или тиосульфаты, которые изменяются в качестве восстановителя (таблица 4) [20].

Инициаторы полимеризации, прежде всего, должны быть доступными соединениями, а также устойчивыми при комнатной и пониженных температурах, но разлагаться с образованием радикалов с заметной скоростью при температурах до 150 °С.

Таблица 4 – Важнейшие инициаторы радикальной полимеризации

Инициатор	E _{расп} , кДж/моль	A _{расп} , с ⁻¹	Температура, °С для t _{1/2}		
			0,1 ч.	1 ч.	10 ч.
Бис(2-этилгексил)пероксидкарбонат	122,45	1,83·10 ¹⁵	83	64	47
Пероксид лаурила	123,37	3,92·10 ¹⁴	99	79	61
2,2'-Азобис(изобутиронитрил)	130,23	2,89·10 ¹⁵	101	82	64
Пероксид бензоила	122,35	6,94·10 ¹⁵	113	91	71
трет-Бутил пероксидбензоат	151,29	2,23·10 ¹⁶	142	122	103
Пероксид кумила	152,67	9,24·10 ¹⁵	153	132	112
Ди-трет-бутил пероксид	153,46	4,20·10 ¹⁴	164	141	121
Гидропероксид кумила	-	-	253	193	159
Гидропероксид трет-Бутила	-	-	231	199	171
Дициклогексилпероксидкарбонат	123,88	9,14·10 ¹⁴	73	56	40
3,4-Диметил-3,4-дифенилгексан	180,32	1,45·10 ¹⁴	254	226	201
2,3-Диметил-2,3-дифенилбутан	230,19	7,34·10 ¹⁴	284	259	237

Наиболее универсальной характеристикой является период полураспада инициатора t_{1/2}, значения которого для многих инициаторов приведено в таблице 4. Обычно для инициирования полимеризации используют инициаторы, период полураспада которых соизмерим с продолжительностью процесса.

Распространенным способом образования радикалов для инициирования полимеризации является термический распад инициаторов, соединения которых должны иметь энергию диссоциации связей равной 100 – 160 кДж/моль. Веществами, которые удовлетворяют таким требованиям, являются пероксиды, применяющиеся в качестве источника радикалов. Остальные же соединения либо недостаточно доступны, либо недостаточно стабильны.

Широкое распространение нашли следующие виды пероксидов:

1. ацилпероксиды (пероксид бензоила);

2. алкилпероксиды (пероксиды изопропилбензола и трет-бутила);
3. гидропероксиды (гидропероксиды трет-бутила и изопропилбензола);
4. сложные эфиры перокислот (трет-бутил-пербензоат).

В качестве инициаторов наиболее распространен 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН).

Использование пероксидов в качестве инициаторов обусловлено их термодинамической устойчивостью. На скорость разложения инициаторов существенное влияние оказывает химическое строение пероксидов. Используемые в качестве инициаторов пероксиды, могут быть двух видов: малостойкие и среднестойкие. В первом случае используется молекулярный кислород, где инициирование полимеризации будет происходить после их полного разложения. Во втором – атомарный кислород, при этом скорость распада этих пероксидов близка к скорости полимеризации.

В присутствии гидропероксида начало реакций обусловлено действием свободных радикалов, образующихся в результате разложения гидропероксидов: скорость разложения гидропероксида намного ниже, чем скорость полимеризации. Распад пероксидов с образованием радикалов происходит не только в результате термического разложения при низких температурах, но и при действии, особенно на гидропероксиды, катионов переходных металлов (окислителей и восстановителей).

В промышленных условиях пероксид бензойной кислоты, динитрил азобис-изомасляной кислоты, изопропилбензолгидроксид, ди-трет-бутилпероксид используются в качестве инициаторов в производстве синтетических смол, а также для синтеза полимерных смол, сырьем которых является фракция продуктов пиролиза при 130 °С – 165 °С или 130 °С – 190 °С.

Из тяжелой смолы получают темные нефтеполимерные смолы. В этом случае, в присутствии солей кобальта или никеля осуществляют продувку сырья воздухом при температуре равной 120 °С – 130 °С [21]. Использование токсичных солей является недостатком метода.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						24
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1.3.2 Термическая полимеризация

Остатки жидких продуктов пиролиза, с температурой выкипания 190 °С – 200 ° называют тяжелой смолой пиролиза, которая является сырьем для синтеза темных НПС [22]. Также тяжелая смола пиролиза является основой для производства темной стирольно-инденовой смолы. Синтез такой смолы может осуществляться либо в полимеризационном кубе при температуре 220 °С – 230 °С и при атмосферном давлении, либо с прокачкой исходного сырья через змеевик печи, где оно нагревается до 240 °С – 320 °С.

Для предотвращения коксообразования в печи рекомендуется подавать значительное количество (до 20 % в расчете на исходное сырье) водяного пара, Указанная технология синтеза обеспечивает невысокий выход темной НПС (до 28 %). При этом использование для нагревания сырья открытого огня или прокачки через змеевик печи обуславливают повышенное содержание в смоле глубоко заполимеризовавшихся углеводородов типа коксовых включений.

В качестве сырья для получения НПС предложено использовать легкое масло пиролиза керосина или другого нефтяного сырья. Кубовый остаток ректификации легкого масла подвержен термической полимеризации. Температура размягчения полимерной массы после очистки тяжелого растворителя должна быть равной от 60 °С до 120 °С. Кубовые остатки следует отправлять на термополимеризацию, температура которой составляет выше 200 ° С. По истечении 8 часов растворитель, используемый для производства технического углерода, очищается горячим паром. Образовавшийся осадок в процессе очистки растворителя представляет собой темную нефтеполимерную смолу [23].

Один из способов получения темных НПС осуществляется термической полимеризацией при заданной температуре равной 180 °С – 200 ° С и при атмосферном давлении. После чего реакционная масса с выходом 30 % – 35 % продувается воздухом [24]. При реализации данного метода выход целевых продуктов невелик. Помимо этого, недостатками являются – высокая температура и продолжительность процесса.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						25
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Анализируя французский патент 1965 года, установлено, что полимеризация фракции с температурой кипения 20 °С – 280 °С осуществляется при температуре равной 290 °С – 310 °С, давлении – 1,5 МПа, продолжительности процесса – два часа. Затем готовый полимер поступает на очистку водяным паром при температуре 270 °С. Выход смолы при данном методе составляет 55,6 %, а температура размягчения – 160 °С.

Согласно [19] можно установить такие зависимости:

1) при постоянном времени процесса, при повышении температуры полимеризации до 250 °С, повышается выход полимера.

2) При постоянной температуре, с увеличением времени процесса полимеризации до 5 ч, повышается выход полимера.

Данные зависимости представлены на рисунке 2.

Но при последующем повышении температуры и продолжительности полимеризации происходит снижение выхода НПС за счет её частичной деструкции.

На рисунке 3 изображена зависимость выхода темной НПС от температуры разгонки. Отсюда следует вывод, чем жёстче температурные условия, тем выше температура размягчения НПС, и ниже её выход.

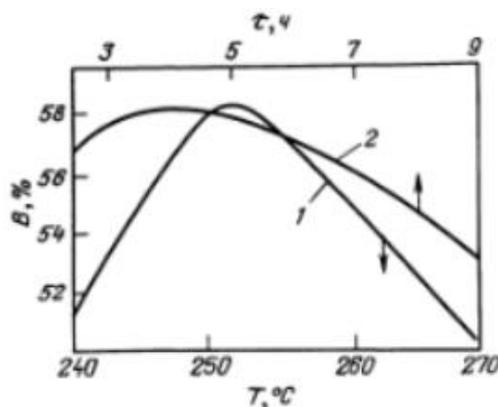


Рисунок 2 – Зависимость выхода НПС (В) от температуры (Т) и продолжительности (t) полимеризации ТСП:

1 – при времени полимеризации 5 ч.; 2 – при температуре полимеризации 250 °С.

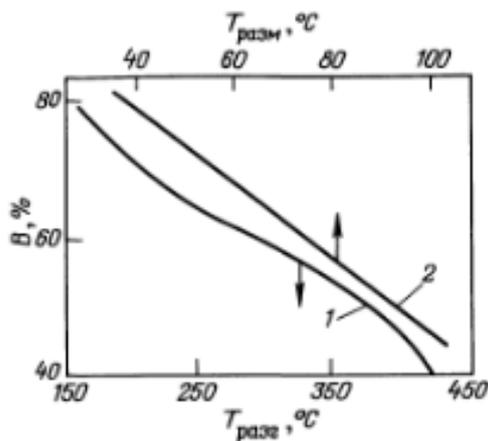


Рисунок 3 – Зависимость выхода темной НПС (В) от температуры разгонки полимеризации $T_{разг}$ (1) и от температуры размягчения смолы $T_{разм}$ (2).

Опираясь на историческую практику, было выявлено, что вышеупомянутый процесс использовался при синтезе НПС пиропласта [19]. Оптимальными условиями синтеза смолы являются: температура 245 °C – 250 °C, давление 0,4 МПа, продолжительность 5 ч. При этом выход НПС составляет 58 %. Недостатком данного способа является необходимость поддержания высокой температуры и проведение процесса под давлением.

1.3.3 Каталитическая полимеризация

Данный метод состоит из таких стадий, как осушка сырья, полимеризация и отстой продукта, нейтрализация полимеризата и его промывка, отгонка от полимеризата жидких углеводородов [19].

При проведении полимеризации применяемые катализаторы, должны иметь электроноакцепторные свойства. К таким катализаторам относят: протонные кислоты (H_2SO_4 , HCl , HBr , HF), алкилпроизводные металлов – катализаторы Циглера-Натта (R_3Al , R_2Zn); апротонные кислоты – катализаторы Фриделя-Крафтса ($AlCl_3$, BF_3 , AlB_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$).

Несмотря на широкое применение серной кислоты в процессе полимеризации, от нее вынуждены были отказаться, из-за негативного влияния на цвет получаемых НПС и сложности удаления ее из полимеризата высокомолекулярных сульфокислот и эфиров. Присутствие катализатора Циглера-Натта в синтезе НПС

позволяет проводить процесс в мягких условиях, при этом, получающиеся стереорегулярные полимеры, обладают высокими значениями теплостойкости и механической прочности, в отличие от катализаторов, указанных выше.

Перед проведением синтеза, катализатор могут наносить на твердый носитель, который влияет на его активность, в зависимости от размеров частиц носителя (чем меньше, тем активнее катализатор). Но при этом, слишком маленькие частицы увеличивают гидравлическое сопротивление слоя катализатора.

Наибольшее применение нашел катализатор Фриделя-Крафтса в связи с тем, что галогениды металлов образуют с мономером карбокатион активный центр, рост цепи протекает в результате присоединения мономера к карбокатиону с последующей его регенерацией.

Все катализаторы Фриделя-Крафтса требуют присутствия сокатализатора-донора протона, которым может быть вода, органическая кислота и даже углеводород. Так, изобутилен, полимеризуется в присутствии сухого BF_3 только в присутствии минимального количества воды.

Также необходимо заметить, что природа катализатора играет большую роль в процессе полимеризации. Так, например, в присутствии AlCl_3 , полимеризация протекает мгновенно, а в присутствии SnCl_4 , скорость полимеризации пропорциональна концентрации катализатора. В зависимости от вида катализатора получают полимеры с теми или иными свойствами. Так, при полимеризации мономеров фракции C_5 с использованием в качестве катализатора хлорида алюминия, часть сопряженных диенов подвергается циклизации и образуется смола с высокой температурой плавления и низким содержанием двойных связей. Если в качестве катализатора вместо AlCl_3 взять фторид бора, то полимеризация сопряженных диенов протекает с образованием пастообразной смолы линейной структуры, обладающей высокой реакционной способностью. Комплексы AlCl_3 с фенолами, алифатической карбоновой кислотой, альдегидами, простыми эфирами или с алкилалюминием позволяют получать смолы с реакционной способностью, равной таковой AlCl_3 с повышенными адгезионными свойствами. Это объясняется

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						28
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

тем, что указанные комплексы не только влияют на молекулярно-массовое распределение полимера, но и позволяют получить смолу с различной структурой.

Катализатор $AlCl_3$ и каталитические комплексы на его основе, обладает рядом преимуществ по сравнению с другими известными катализаторами: он доступен и имеет невысокую стоимость, благодаря ему обеспечиваются высокие выходы целевых продуктов и скорость полимеризации, позволяет использовать в качестве исходного сырья продукты пиролиза с широкими пределами кипения и получать тугоплавкие смолы.

Однако сухой хлорид алюминия трудно дозировать и нельзя применять в непрерывном процессе. Кроме того, безводный хлорид алюминия, взаимодействуя с влагой воздуха, легко гидролизуется, в результате чего снижается его каталитическая активность и образуются комки. В процессе гидролиза происходит также выделение газообразного хлороводорода, что вызывает повышенную коррозию аппаратуры и ухудшают условия труда. Значительно более удобно использовать хлорид алюминия в виде жидких комплексов с ароматическими углеводородами. Такие комплексы легче хранить и дозировать, кроме того они легко образуют эмульсии с реакционной смесью, что делает их значительно более активными, чем хлорид алюминия. Однако хлорид алюминия очень плохо растворим в ароматических углеводородах (менее 1%), и жидкие комплексы с ароматическими углеводородами образуются только в присутствии таких соединений, как хлороводород, вода или хлоралканы. Добавление воды способствует образованию комплекса только до определенного соотношения H_2O и $AlCl_3$, дальнейшее увеличение количества воды приводит к постепенному разложению комплекса и при мольном отношении воды и хлорида алюминия, равном примерно 1:1, происходит полное его разложение. Поэтому при проведении каталитической полимеризации в присутствии $AlCl_3$ очень важно предварительно готовить каталитический комплекс.

После окончания процесса полимеризации дальнейший контакт катализатора с реакционной массой является нежелательным и в большинстве случаев необходимы нейтрализация полимеризата и удаление нейтрализующего агента.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						29
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Эти стадии синтеза НПС имеют большое значение для качества получаемых смол. Так, при плохом отделении катализатора и нейтрализующего агента ухудшается цвет смолы, увеличивается ее зольность. Полимеризат обычно нейтрализуют раствором гидроксида натрия или соды [25], отделяя отработанный раствор путем отстаивания. В процессе нейтрализации возможно образование эмульсий, медленно разрушаемых при отстаивании, что приводит к повышению зольности получаемых смол и к значительным потерям ценных продуктов с отработанными растворами. Во избежание эмульгирования полимеризата при нейтрализации его раствором NaOH предлагается предварительно очищать полимеризат адсорбцией с помощью отбеливающих глин от соединений, которые в процессе обработки гидроксидом натрия могут образовывать поверхностно-активные вещества [26]. После отделения адсорбента в центрифуге проводят окончательную нейтрализацию полимеризата слабым раствором гидроксида натрия или соды. Предварительная обработка полимеризата отбеливающими глинами позволяет значительно сократить время отстоя после нейтрализации.

Для очистки нефтеполимерной смолы от остатков катализатора Фриделя-Крафтса в качестве адсорбентов могут быть использованы SiO_2 , Al_2O_3 , активный уголь. При этом полимеризат предварительно (или одновременно) обрабатывают аммиаком, после чего отфильтровывают от адсорбента и отгоняют непрореагировавшие углеводороды. Для очистки жидких полимеров, полученных в среде ароматических или алифатических углеводородов в присутствии AlCl_3 и комплексов AlCl_3 с углеводородами, от следов AlCl_3 полимеры фильтруют через слой сухого NaCl . При проведении промывок щёлочью или водой рекомендуется кипятить продукт полимеризации с промывочной жидкостью.

Изучив зарубежный патент США 1974 года [27], установлен еще один метод удаления катализатора. После завершения процесса отделенный полимеризат, промывают горячей водой и раствором соды до достижения нейтральной реакции. Важным моментом является – отстой от воды после каждой промывки. Необходимо повторять до полного расслоения. Затем отслоенную часть отгоняют с

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						30
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

перегретым водяным паров. В результате отгоняется углеводородная часть и образуются смола.

Анализируя различные методы очистки катализатора [19] определен еще один способ, при котором остаток, полученный при отгонке полимеризата, обрабатывают 8 – 10-кратным количеством спирта. Для обработки используют этаноловый или изопропиловый спирт. В результате катализатор растворяется в определенном количестве спирта и отделяется от твердого полимера.

Согласно японскому патенту 1976 года [28] катализатора следует промывать раствором гидроксида натрия. На 800 масс. ч. полимеризата добавляют 500 масс. ч. 30 % раствора NaOH. После отделения слоя воды, оставшийся углеводородный слой необходимо промыть два раза водой и нагреть до температуры равной 180 °С – 190 °С.

В современной практике для получения темной НПС используется способ продувки ТСП воздухом при температуре 130 °С – 150 °С в присутствии алюминийорганических соединений (АОС): диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), триэтилалюминий (ТЭА), триизобутилалюминий (ТИБА). К недостаткам данного способа относится необходимость использования дорогостоящих инициаторов процесса. Автором патента [29] предложен способ устранения данного недостатка при проведении синтеза в мягких условиях в присутствии нетоксичных и недорогих инициаторов. Поставленная им задача достигается продувкой исходного сырья воздухом при температуре 130 °С – 150 °С в присутствии шламов – отходов производства диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ). Шламы состоят из диэтилалюминийгидрида, ДЭАХ, диизобутилалюминийхлорида, триизобутилалюминия, коллоидного алюминия и никеля, вазелинового масла и гидроксидов алюминия.

По заявлению автора, применение указанных соединений позволяет:

1) устранить необходимость использования токсичных солей металлов или дорогостоящих алюминийорганических соединений;

2) устранить стадию уничтожения отходов производства ДЭАХ, заключающуюся в разложении отходов водным раствором щелочи с последующей нейтрализацией кислых стоков и сжиганием газообразных продуктов разложения, таким

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						31
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

образом не допустить загрязнение окружающей среды;

3) проводить процесс при атмосферном давлении;

4) понизить унос углеводородов тяжелой смолы пиролиза за счет снижения температуры процесса и, соответственно, увеличить глубину превращения тяжелой смолы пиролиза в темную нефтеполимерную смолу и не допустить загрязнение окружающей среды.

Для достижения выхода темных полимерных смол в интервале от 64 % до 70 % осуществляют продувку воздухом при температуре 130 °С – 150 °С и концентрации алюминийорганического соединения в интервале 0,5 % – 1,5 %.

Известен ещё один способ синтеза НПС каталитической полимеризацией [19] при температуре 170 °С – 210 °С, давлении 0,3 – 0,7 МПа, в течение 1 – 4 ч. Технологическая схема каталитического процесса получения НПС состоит из реакторного узла и узла отгонки жидких углеводородов из смолы. Максимальный выход НПС с температурой размягчения 81 °С составляет 47 % и достигается на катализаторе с содержанием Cr_2O_3 – 22,4 масс %. Низкий выход НПС обусловлен низкой активностью алюмохромового катализатора в процессе реакции.

Еще один способ получения темной нефтеполимерной смолы, отличающийся от предыдущего заключается в использовании меньшего давления и времени реакции [30]. Температура процесса составляет 150 °С – 210 °С, давлении до 0,1 МПа, время реакции – 0,5 – 2 часа. Температура размягчения НПС составляет 80 °С – 95 °С, а выход – 43 – 58 масс % на исходное сырье.

Известен способ получения нефтеполимерной смолы с использованием жидких продуктов пиролиза (фракция C_9) [30], в основе которого предложен адiabатический реактор идеального вытеснения, с использованием катализаторного комплекса $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ [31]. Синтез проводится при давлении близком к атмосферному, степень превращения сырья при этом может достигать 0,993 при температуре $T = 115,82$ °С, и временем контакта равным 88,36 с.

1.3.4 Сравнение различных методов синтеза НПС

Анализ вышеизложенного позволяет заключить, что одним из перспективных направлений можно рассматривать использование тяжелой смолы пиролиза

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						32
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

с целью получения нефтеполимерной смолы. Это обусловлено большим содержанием в ней ароматических углеводородов, большим выбором её дальнейшего использования, а также тем, что данное направление переработки является наиболее изученным, что позволит в кратчайшие сроки полностью разработать технологию и включить её в производственный процесс для получения дополнительной прибыли.

Для оценки синтеза НПС используют критерий – выход продукта. Исходя из вышеизложенного и таблицы 5 [19] видно, что при каталитической полимеризации достигается максимальная конверсия всех мономеров.

Таблица 5 – Конверсия непредельных углеводородов фракции C₉

Мономер	Конверсия, %		
	Каталитическая	Инициированная	Термическая
Стирол	97,3	69,0	91,5
α-Метилстирол	94,7	36,5	31,0
Дициклопентадиен + винилтолуолы	99,2	24,8	90,4
Инден	96,7	38,3	60,5
Не идентифицированные непредельные углеводороды	97,2	55,2	39,9
Суммарная конверсия непредельных углеводородов	97,5	46,6	81,1

На втором месте можно рассмотреть термическую полимеризацию, основными достоинствами которой является простота технологического оформления процесса и отсутствие коррозионно-активных веществ [31]. При инициировании полимеризации можно достичь большого выхода светлой смолы с высокой молекулярной массой, но несмотря на это, при такой полимеризации наблюдается самая меньшая конверсия мономеров.

Сложность аппаратного оформления, коррозионная активность соинициаторов, необходимость отмывки реакционной массы от катализатора, все это недостатки каталитической полимеризации. Однако, схему синтеза НПС данным способом, как показывают работы последних лет, можно существенно модифицировать в направлении большей технологичности, экономичности и устранения

выделения коррозионно-агрессивных веществ. При всем при этом, каталитическая полимеризация обладает рядом преимуществ: невысокая температура, небольшая продолжительность процесса, отсутствие высоких давлений, а также возможность варьирования в широких пределах условий синтеза и свойств НПС. Исходя из этого, для дальнейшего расчета выбран способ синтеза нефтеполимерной смолы каталитической полимеризацией тяжелой смолы пиролиза. Данное решение также обусловлено доступностью сырья, пониженной токсичностью, отсутствием высоких температур и давлений, а также повышением экологичности производства, которое достигается за счет высокой селективности основной реакции и снижения количества образующихся побочных продуктов.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	<i>Лист</i>
						34
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья и продуктов

Физико-химические свойства, групповой углеводородный и компонентный составы тяжелой смолы пиролиза полученной на предприятии ООО «Томскнефтехим» представлены в таблицах 2 и 3.

Продуктами синтеза тяжелой смолы пиролиза являются:

- кубовый продукт колонны К-1, в состав которой входят антиоксиданты, смолистые и окисленные компоненты тяжелой смолы пиролиза;
- незаполимеризовавшиеся, в процессе синтеза ТСП, углеводороды или «сольвент нефтяной».

Целевой продукт – темная нефтеполимерная смола, выход которой составляет $\eta = 50 - 60 \%$, в зависимости от параметров процесса. Температура размягчения находится в интервале $68^\circ\text{C} - 76^\circ\text{C}$.

2.2 Технологическая схема и её описание

Для дальнейшего расчета была выбрана технологическая схема непрерывного получения нефтеполимерной смолы, предложенная Бондалетовым Владимиром Григорьевичем в его диссертации [30], в котором используется адиабатический реактор идеального вытеснения с применением катализатора $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, предложенной Ионовой Еленой Ивановной в её диссертации [32]. При этом данная схема используется для переработки жидких продуктов (фракции C_9). Суть разработки заключается в использовании в данной схеме в качестве сырья тяжелую смолу пиролиза. Что обусловлено возможностью применения в схемах разного сырья с изменением параметров процесса. Также данная схема отличается от других схем синтеза НПС каталитической полимеризацией относительной простотой оборудования, что является несомненным плюсом при её эксплуатации.

					ВКР.161873.180301.ПЗ			
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза	Лит.	Лист	Листов
Разраб.	Суханов М.Д.					У	35	74
Пров.	Охотникова Г.Г.					АмГУ ИФФ		
Н. контр.	Родина Т.А.		31.05.2020			гр. 618-об		
Утв.	Гужель Ю.А.							

Технологическая схема непрерывного получения темной нефтеполимерной смолы представлена на рисунке 4.

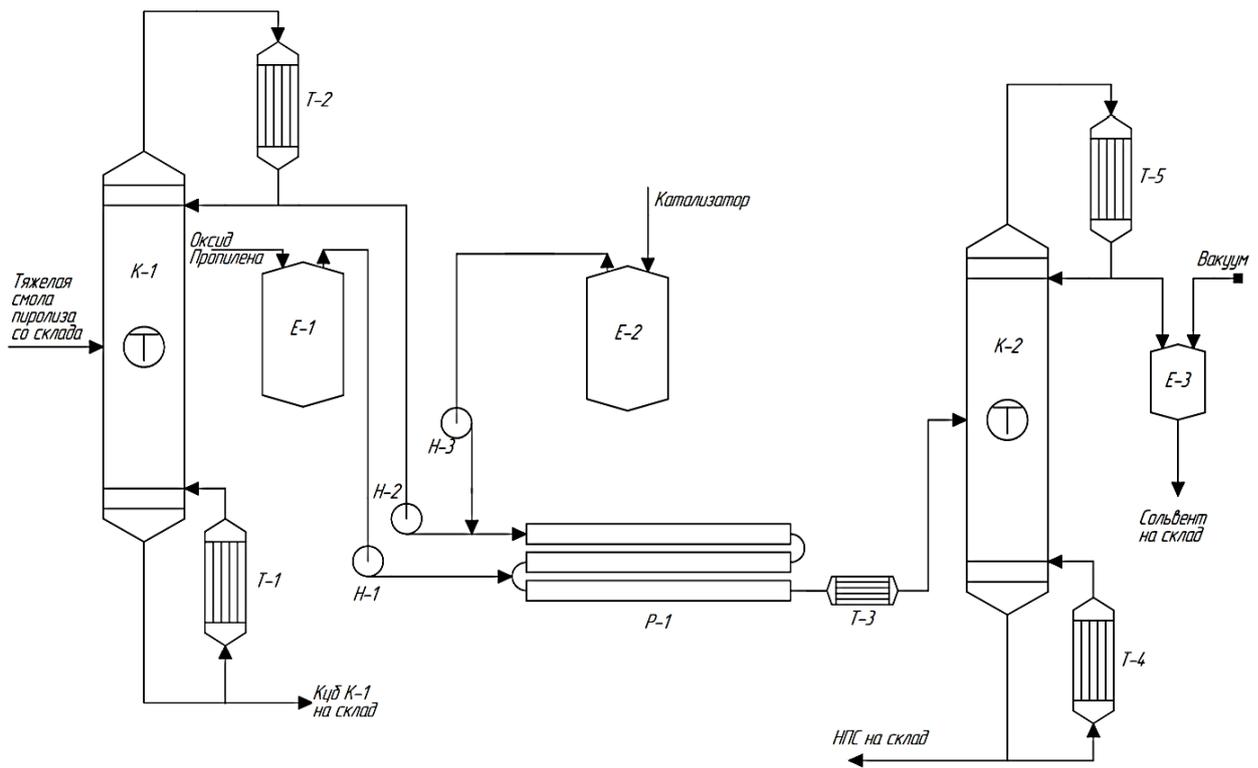


Рисунок 4 – Технологическая схема непрерывного получения темной нефтеполимерной смолы

Тяжелая смола пиролиза поступает в блок дистилляции, включающий в себя колонну К-1 и теплообменники Т-1,2, где происходит отделение от смолистых, окисленных компонентов и антиоксидантов. Затем насосом Н-2 тяжелая смола поступает в головную часть реактора Р-1. В эту же часть реактора через специальный турбулизатор, который применяется для эффективного смешения из емкости Е-2 насосом Н-3, подается катализатор $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ в гептане.

Из емкости Е-1 насосом Н-1 в среднюю часть реактора Р-1 подается дезактиватор каталитической системы – оксид пропилен (место ввода определяется расчетно по времени протекания реакции полимеризации). Длина дезактивационной части реактора Р-1 напрямую зависит от скорости протекания реакции.

Отходящие из хвостовой части реактора Р-1 продукты полимеризации поступают на нагрев в теплообменник Т-3, а затем поступают на среднюю тарелку

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						36
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ректификационной (дистилляционной) колонны К-2, в которой осуществляется отгон незаполимеризовавшихся и неактивных продуктов полимеризации. Верхректификационной колонны снабжен холодильником-дефлегматором Т-5, предусмотрена возможность орошения верхней части колонны К-2. Низ колонны снабжен кипятильником-подогревателем Т-4 для более полного удаления высококипящих компонентов НПС. Для снижения нагрузки на теплообменники Т-3-5 и для более полного удаления низкомолекулярных компонентов продуктов полимеризации, предусмотрена возможность соединения верха колонны К-2 с вакуумной линией.

Из куба колонны К-2 расплав смолы подается на грануляцию, а из сборника Е-3 незаполимеризовавшиеся углеводороды поступают в емкость для хранения и реализуются как «Сольвент нефтяной».

2.3 Материальные баланс

1. Определение времени работы установки [33]:

Для непрерывного процесса:

$$D = 365 - P, \quad (2)$$

где D – количество рабочих дней в году;

P – количество дней в году, отведенных на капитальный и другие виды ремонта, предусмотренного графиком планово-предупредительного ремонта (ППР) цеха, равное 30 дням.

$$D = 365 - 30 = 335 \text{ дней.}$$

2. Определение суточной (производительности цеха без учета потерь:

$$P_c^6 = \frac{N}{D} \quad (3)$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						37
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

где Π_c^6 – суточная производительность готового продукта без учета потерь, т/сут;

N – производительность готового продукта, равная 40000 т/год.

$$\Pi_c^6 = \frac{40000}{335} = 119,4 \text{ т/сут} = 4975,12 \text{ кг/ч.}$$

Определение суточной производительности цеха (Π) с учетом потерь продукта по стадиям:

$$\Pi_c^n = \frac{N}{D(1 - \frac{a}{100})}, \quad (4)$$

где a – общий процент потерь продукта по всем стадиям процесса, равный 1%.

$$\Pi_c^n = \frac{40000}{335 \cdot (1 - \frac{1}{100})} = 120,61 \text{ т/сут.}$$

3. Определение общей величины потерь продукта по всем стадиям:

$$\Pi = \Pi_c^n - \Pi_c^6 = 120,61 - 119,40 = 1,21 \text{ т/сут.} \quad (5)$$

4. Определение количества ТСП необходимого для получения НПС:

$$N_1 = N/x_A, \quad (6)$$

где x_A – степень превращения ТСП, равная 0,96.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						38
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$N_1 = 40000/0,96 = 41666,67 \text{ т/год} = 124,38 \text{ т/сут} = 5182,4 \text{ кг/ч}$ (на 1 моль НПС расходуется 1 моль ТСП).

2.4 Тепловой баланс

Тепловой эффект реакции q_p равен минус 434,78 кДж, теплоемкость реакционной смеси C_p равна 1,873 кДж/(кг·°С) при 170 °С.

Запишем общее выражение теплового баланса для установившегося процесса как равенство прихода $\sum Q_{пр}$ и расхода $\sum Q_{расх}$ тепла:

$$\sum Q_{пр} = \sum Q_{расх}. \quad (7)$$

При этом, суммарный тепловой приход будет определяться по формуле:

$$\sum Q_{пр} = Q_H \pm Q_p. \quad (8)$$

В адиабатическом процессе теплообмен реактора с окружающей средой не происходит и все тепло отводится с продукционной смесью, масса которой равна G (1,44 кг/с), средняя теплоемкость – C_p и температура – t_k :

$$\sum Q_{расх} = G \cdot C_p \cdot t_k. \quad (9)$$

Учитывая принцип аддитивности, в котором средняя массовая теплоемкость реакционной массы, поступающей в объем и выходящей из него, постоянна, получаем

$$Q_H = G \cdot C_p \cdot t_H, \quad (10)$$

где t_H – температура реакционной массы, поступающей в реактор, равная 170 °С.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						39
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$$Q_H = 1,44 \cdot 1,873 \cdot 170 = 458,51 \text{ кДж.}$$

Для любой простой реакции количество выделившегося или поглощенного в реакторе тепла Q_P будет пропорционально весовой концентрации продукта в выходящей смеси C_B или концентрации основного исходного вещества в поступающей смеси и степени его превращения $C_{A,0}$, которая равна $0,09 \text{ моль/м}^3$, x_a , т.е.

$$Q_P = G \cdot q_p \cdot C_B = G \cdot q_p \cdot C_{A,0} \cdot x_a, \quad (11)$$

где q_p – тепло реакции (процесса) на единицу массы целевого продукта.

$$Q_P = 1,44 \cdot (-434,78) \cdot 0,09 \cdot 0,96 = -54,09 \text{ кДж.}$$

Таким образом, суммарное уравнение теплового баланса будет иметь вид:

$$G \cdot C_p \cdot t_H \pm G \cdot q_p \cdot C_{A,0} \cdot x_a = G \cdot C_p \cdot t_K. \quad (12)$$

Преобразуя это уравнение, получаем характеристическое уравнение адиабаты:

$$\pm q_p \cdot C_{A,0} \cdot x_a = C_p \cdot (t_K - t_H). \quad (13)$$

Выразим из уравнения (12) температура реакционной массы, выходящей из реактора t_K , и получим:

$$t_K = t_H \pm (q_p \cdot C_{A,0} \cdot x_a) / C_p, \quad (14)$$

$$t_K = 170 + (-434,78 \cdot 0,09 \cdot 0,96) / 1,873 = 150 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Найдем $\sum Q_{\text{расх}}$ по уравнению (8):

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						40
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$$\sum Q_{\text{расх}} = 1,44 \cdot 1,873 \cdot 150 = 404,42 \text{ кДж.}$$

Проверим правильность проведенных расчетов по уравнению (6):

$$458,51 - 54,09 = 404,42,$$

$$404,42 \text{ кДж} = 404,42 \text{ кДж.}$$

2.5 Расчет адиабатического реактора полимеризации идеального вытеснения непрерывного действия

1. Расчет времени пребывания реагента

Для реакторов, работающих в условиях идеального вытеснения (например, трубчатки), объем реактора можно определить из соотношения [34]:

$$\tau = \frac{V_p}{W_0} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{|r_A|}, \quad (15)$$

где W_0 – объемная скорость потока, $\text{м}^3/\text{с}$;

$|r_A|$ – скорость образования вещества, равная $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$;

V_p – объем реактора.

Объемную скорость потока найдем по следующему уравнению [33]:

$$W_0 = \frac{W_{\text{сек}}}{\rho}, \quad (16)$$

где ρ – плотность тяжелой смолы пиролиза, равная $1064,2 \text{ кг/м}^3$,

$W_{\text{сек}}$ – массовый расход, равный $1,44 \text{ кг/с}$.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						41
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$$W_0 = \frac{1,44}{1064,2} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Найдем время пребывания реагента

$$\tau = 0,09 \cdot \int_0^{0,96} \frac{dx_A}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 6646 \text{ с}.$$

2. Расчет объёма реактора

Найдем объём реактора по формуле (6):

$$V_p = \tau \cdot W_0 = 6646 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} = 9,3 \text{ м}^3.$$

3. Определение объёма и времени пребывания катализатора

Объём катализатора находим по времени пребывания реагента τ в соответствии с уравнением:

$$V_{\text{кат}} = W_{\text{час}} \cdot \tau, \quad (17)$$

где $W_{\text{час}}$ – объёмный расход, равный 5,04 кг/час;

τ – время пребывания катализатора, ч.

По кинетическому уравнению реакции первого порядка определяем время пребывания в реакторе:

$$\frac{dx_A}{d\tau} = k \times (1 - x_A), \quad (18)$$

где k – константа скорости реакции, равная 0,8 ч⁻¹.

Отсюда

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						42
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$$\tau = \frac{1}{k} \int_0^{0,96} \frac{dx_A}{1-x_A} = \frac{1}{k} \cdot [\ln(1-0,96) - \ln(1-0)] = -\frac{-3,21}{2,8} = 1,146 \text{ ч.}$$

Тогда объём катализатора будет равным

$$V_{\text{кат}} = 5,04 \cdot 1,146 = 5,78 \text{ м}^3.$$

Объём оксида пропилена (дезактиватора катализатора) определяется по следующей формуле:

$$V_{\text{дез}} = V_{\text{кат}} / 1,1 = 5,78 / 1,1 = 5,25 \text{ м}^3. \quad (19)$$

2.5.1 Расчет геометрических размеров реактора

Площадь поперечного сечения реактора определяем из уравнения расхода:

$$f = W_0 / w, \quad (20)$$

где w – скорость течения среды, равная 0,219 м/с.

$$f = (1,4 \cdot 10^{-3}) / 0,219 = 0,0064 \text{ м}^2.$$

Найдем диаметр трубы реактора по формуле:

$$D = \sqrt{\frac{4 \times f}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0064}{3,14}} = 0,094 \text{ м.} \quad (21)$$

Необходимо выбрать трубу с диаметром, наиболее близкому к расчетному из сортамента. По данным [35] для бесшовных стальных труб из ряда с условным

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						43
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

диаметром $D_y = 100$ мм выбираем трубу с наружным диаметром $D_H = 108$ мм и толщиной стенки $s = 7$ мм. Тогда внутренний диаметр

$$D = D_H - 2s = 108 - 2 \cdot 7 = 94 \text{ мм.} \quad (22)$$

Определим длину рабочей зоны реактора [36]:

$$L = w \cdot \tau = 0,01 \cdot 7200 = 72 \text{ м.} \quad (23)$$

Определим длину дезактивационной зоны реактора:

$$L_{\text{дез}} = L / 1,1 = 65,45 \text{ м.} \quad (24)$$

Тогда общая длина реактора составит:

$$L_{\text{общ}} = L + L_{\text{дез}} = 72 + 65,45 = 137,45 \text{ м.} \quad (25)$$

2.5.2 Гидравлический расчет

1. Определение диаметра трубопровода

Средний диаметр трубопровода, м, определим по формуле [36]:

$$d_{\text{ср}} = (4 \times W_0 / (\pi \times w_1))^{0,5}, \quad (26)$$

где $V_{\text{ср}}$ – объемный расход жидкости, равный $\text{м}^3/\text{с}$;

w_1 – скорость движения жидкости в трубопроводе, равная $0,01$ м/с.

$$d_{\text{ср}} = (4 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} / (3,14 \cdot 0,01))^{0,5} = 0,422 \text{ м.}$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						44
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

2. Выбор стандартного диаметра трубопровода

Промышленность выпускает гостированный сортамент труб, среди которых необходимо выбрать с диаметром наиболее близким к расчетному. Обозначаются трубы $d_n \times \delta$, где d_n – наружный диаметр трубы, мм; δ – толщина стенки трубы, мм. При этом внутренний диаметр трубы $d_{вн} = d_n - 2 \cdot \delta$.

Размеры труб по [37] составляют следующий ряд, мм: 377 x 10; 426 x 11; 465 x 13; 820 x 10.

Согласно пункта 1 внутренний размер трубы 422 мм, тогда наружный размер $d_n = 422 + 2 \cdot 11 = 444$ мм. Наиболее близкая по размерам труба 465x13 мм. Гостированный внутренний диаметр 439 мм, поэтому эквивалентный диаметр примем $d_3 = 0,439$ м.

3. Уточнение скорости движения жидкости [33]

Выразим из уравнения скорость движения жидкости:

$$w = 4 \times W_0 / (\pi \times d_3^2) = 4 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} / (3,14 \cdot 0,439^2) = 0,009 \text{ м/с.} \quad (27)$$

4. Выбор материала трубопровода.

Для перекачивания коррозионноагрессивных продуктов применяют трубы из высококремнистых чугунов.

5. Определение потерь напора.

на всасывающей линии

$$h_{н1} = (\lambda \times \frac{l_1}{d_3} + \sum \xi_{1}) \times \frac{w^2}{2g}, \quad (28)$$

в нагнетательной линии:

$$h_{н2} = (\lambda \times \frac{l_2}{d_3} + \sum \xi_{2}) \times \frac{w^2}{2g}, \quad (29)$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						45
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

где λ – коэффициент трения, равный 0,031;

l_1, l_2 – длины трубопроводов на всасывающей и нагнетательной линии, равные 3 м и 15 м соответственно;

ξ_1, ξ_2 – коэффициент местного сопротивления на всасывающей и нагнетательной линии, равные 5,4 и 10,2 соответственно;

g – ускорение свободного падения, м/с².

Тогда

$$h_{п1} = (0,031 \cdot \frac{3}{0,439} + 5,4) \cdot \frac{0,009^2}{2 \cdot 9,81} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ м},$$

$$h_{п2} = (0,031 \cdot \frac{15}{0,439} + 10,2) \cdot \frac{0,009^2}{2 \cdot 9,81} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

Общие потери напора:

$$h_{п} = 2,3 \cdot 10^{-5} + 4,6 \cdot 10^{-5} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

6. Выбор насоса.

Определим полный напор:

$$H = P / (\rho \cdot g) + h + h_{п}, \quad (30)$$

где P – давление в аппарате, равное 0,1 МПа;

h – геометрическая высота подъема сырья, равная 15 м.

$$H = 0,1 \cdot 10^6 / (1064,2 \cdot 9,81) + 15 + 6,9 \cdot 10^{-5} = 24,58 \text{ м}.$$

Определим полезную мощность насоса:

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		46

$$N_{\pi} = W_0 \cdot \rho \cdot g \cdot H, \quad (31)$$

$$N_{\pi} = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1064,2 \cdot 9,81 \cdot 24,58 = 359 \text{ Вт} = 0,359 \text{ кВт.}$$

Определяем мощность двигателя на валу:

$$N_{\text{дв}} = N_{\pi} / (\eta_{\pi} \cdot \eta_{\text{н}}), \quad (32)$$

где η_{π} – коэффициент полезного действия привода, принимаем равным 1;

$\eta_{\text{н}}$ – коэффициент полезного действия насоса, принимаем равным 0,8.

$$N_{\text{дв}} = 0,359 / (1 \cdot 0,8) = 0,449 \text{ кВт.}$$

Определим мощность, потребляемую двигателем от сети:

$$N = N_{\text{дв}} / \eta_{\text{дв}}, \quad (33)$$

где $\eta_{\text{дв}}$ – коэффициент полезного действия двигателя, принимаем равным 0,8.

$$N = 0,449 / 0,8 = 0,561 \text{ кВт.}$$

Учитывая коэффициент запаса мощности $\beta = 1,5$, устанавливаем двигатель мощностью

$$N_{\text{уст}} = N \cdot \beta, \quad (34)$$

$$N_{\text{уст}} = 0,561 \cdot 1,5 = 0,842 \text{ кВт.}$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						47
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Выбираем центробежный насос марки X 8/30, производительностью 12,5 м³ /ч; максимальный напор 32 м; электродвигатель 4А100S2 – мощность 5,5 кВт, $\eta_{дв} = 0,85$, частотой вращения вала $n = 2900$ об/мин [38].

2.5.3 Механический расчет

1. Выбор материала труб

Принимаем сталь марки 08Х18Н10Т по [39].

Временное сопротивление по [40] $\sigma_B = 510$ Н/мм² = 51 кгс/мм².

Относительное удлинение по [40] $\sigma_T = 40$ Н/мм² = 4,1 кгс/мм².

2. Определим расчетную толщину обечайки [33]:

$$S = \frac{P \times D}{2 \times \phi \times [\sigma]_p - P} + C, \quad (35)$$

где S – расчетная толщина стенки;

P – внутреннее давление, $P = n \cdot P_{раб}$ ($n = 1,25$ или $1,50$), МПа;

$[\sigma]_p$ – допускаемое напряжение при растяжении;

ϕ – коэффициент прочности продольного сварного шва, равный 1;

C – прибавка на коррозию и возможное отклонение толщины листа, равная 6 мм;

D – внутренний диаметр обечайки, равный 94 мм.

Определим допускаемое напряжение при растяжении по формуле:

$$[\sigma] = \eta \cdot \sigma^*, \quad (36)$$

где η – поправочный коэффициент дл токсичной или взрывоопасной среды, равный 1;

σ^* – нормативное допускаемое напряжение, определяемое по меньшему значению из следующих формул:

$$\sigma^* = \sigma_T / n_T, \quad (37)$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						48
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$$\sigma^* = \sigma_B / n_B, \quad (38)$$

где n_T и n_B – соответствующие коэффициенты запаса прочности:
 $n_m \geq 1,5$ и $n_g \geq 2,6$.

$$\sigma^* = 40 / 1,5 = 26,67 \text{ МПа},$$

$$\sigma^* = 510 / 2,6 = 196,15 \text{ МПа}.$$

Тогда

$$[\sigma] = 1 \cdot 26,67 = 26,67 \text{ МПа}.$$

Можем определить расчетную толщину обечайки:

$$S = \frac{0,1 \cdot 1,25 \cdot 0,094}{2 \cdot 1 \cdot 26,67 - 0,1 \cdot 1,25} + 0,006 = 0,0062 \text{ м}.$$

3. Определим толщину стенки днища:

$$S = \frac{P \times D}{2 \times \varphi \times [\sigma]_p - 0,5 \times P} + C, \quad (39)$$

$$S = \frac{0,1 \cdot 1,25 \cdot 0,094}{2 \cdot 1 \cdot 26,67 - 0,5 \cdot 0,1 \cdot 1,25} + 0,006 = 0,0062 \text{ м}.$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						49
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

3 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

3.1 Основные требования безопасности на предприятии к химически-опасным веществам, занятым в переработке тяжелой смолы пиролиза

Тяжелая смола пиролиза относится к 4 классу опасности (малоопасным веществам) по степени воздействия на организм человека при внутрижелудочном пути поступления; гигиенические нормативы для смолы отсутствуют [8]. Оказывает раздражающее действие на кожный покров, слизистую оболочку глаз. Обладает кожно-резорбтивными свойствами. Пары веществ, выделяющиеся из смолы, при ингаляционном воздействии вызывают раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей, могут вызывать нарушение нормального функционирования центральной нервной системы, оказывают токсичное действие. Кумулятивные свойства отсутствуют.

3.1.1 Меры и средства обеспечения пожаровзрывобезопасности

ТСП – горючая жидкость. При нагревании может разлагаться с образованием токсичных газов и паров. При пожарах возможны ожоги и отравление газами.

Показатели пожаровзрывобезопасности [8]:

- температура вспышки – не ниже 75 °С;
- температура самовоспламенения: не ниже 400 °С;
- нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) – не менее 1,5 % об., высокий концентрационный предел воспламенения (ВКПВ) – не более 12 % об.;
- температурные пределы воспламенения в воздухе: нижний не ниже 80 °С, верхний не выше 140 °С.

При горении в воздух выделяются оксиды углерода, сажа, содержащая бенз(а)пирен, и другие вредные вещества, которые оказывают на организм чело-

					ВКР.161873.180301.ПЗ			
<i>Изм</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
Разраб.		Суханов М.Д.				У	50	74
Пров.		Охотникова Г.Г.				АмГУ ИФФ гр. 618-об		
Н. контр.		Родина Т.А.		21.06.2020				
Утв.		Гужель Ю.А.						

века общетоксичное, сильно раздражающее, аллергическое и канцерогенное действие.

Пожар рекомендуется тушить следующими средствами:

- воздушно-механическая пена;
- порошковые огнетушители;
- углекислотные огнетушители ОУ;
- сухой песок;
- тонкораспыленная вода со смачивателями.

При этом запрещается использовать следующие средства тушения пожаров:

- компактные струи воды;
- вода со смачивателями ОП-7, ОП-10, НП-1;
- «скользящая вода» (водные растворы полиоксиэтилена);
- «вязкая вода» (водные растворы полимеров);
- водно-щелочные растворы.

При тушении пожара следует охлаждать емкости водой с максимального расстояния. Все работы со смолой проводят при соблюдении санитарных правил и правил по технике безопасности, принятых для работы с токсичными горючими веществами.

3.1.2 Меры по предотвращению и ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций и их последствий

При аварийных и чрезвычайных ситуациях необходимо выполнять следующие действия общего характера:

- изолировать опасную зону в радиусе не менее 50 м;
- в зону аварии входить в защитной одежде и дыхательном аппарате;
- удалить посторонних;
- соблюдать меры пожарной безопасности;
- не курить;
- оказать пострадавшим первую помощь.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						51
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

При возгорании аварийная бригада должна использовать огнезащитный костюм в комплекте с самоспасателем СПИ-20, маслобензостойкие перчатки, перчатки из дисперсии бутилкаучука, специальная обувь. Персоналу: воздушно-дыхательные аппараты в аварийных ситуациях и самоспасатели – для покидания зоны пожара.

Порядок действий при ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций:

- устранить течь с соблюдением мер предосторожности;
- перекачать содержимое и исправную емкость или в емкость для слива с соблюдением условий смешения жидкостей;
- при интенсивной утечке оградить земляным валом;
- проливы оградить земляным валом, собрать в сухие емкости, герметично закрыть;
- не допускать попадания вещества в водоемы, подвалы, канализацию.
- вещество откачать из пониженной местности с соблюдением мер пожарной безопасности;
- место разлива засыпать песком или другим сорбентом (в зимний период допустимо использовать в качестве сорбента снежные массы);
- собрать загрязнённый веществом сорбент в герметичную тару, срезать, поверхностный слой грунта с загрязнением и все вывезти в специально оборудованный объект размещения отходов для захоронения с соблюдением мер предосторожности;
- места срезов засыпать свежим слоем грунта;
- вызвать специалистов по нейтрализации.

3.1.3 Правила хранения химической продукции и обращения с ней при погрузочно-разгрузочных работах

В соответствии с [41] производство смолы по взрывопожарной и пожарной опасности относится к категории А. Категория и группа взрывоопасности смеси паров продукта с воздухом – ПА по [42] и Т1 по [43] соответственно. Пожарную концентрацию паров продукта в помещениях определяют с помощью стационарных автоматических сигнализаторов типа СТМ, СТХ [8].

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						52
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Электрооборудование и освещение должно быть во взрывозащищенном исполнении, оборудование и трубопроводы заземлены в соответствии с «Правилами устройства электроустановок».

При производстве продукта и работе с ним должны соблюдаться санитарные правила и правила по охране труда, а также требования по [44], обеспечивающие безопасную работу обслуживающего персонала: технологическое оборудование должно быть герметичным, не допускать попадания продуктов на кожу, в глаза, проглатывания.

Для защиты окружающей среды необходимо строгое соблюдение технологического режима. Герметизация коммуникаций и оборудования, тары, Устранение утечек. Исключается сброс продукта в водоемы и почву.

Смолу транспортируют по железным дорогам в специальных вагонах-цистернах грузоотправителя (грузополучателя) или арендованных (вид отправок – повагонная) в соответствии с «Правилами перевозок опасных грузов по железным дорогам» и «Правилами перевозок жидких грузов наливом в вагонах-цистернах и вагонах бункерного типа для перевозки нефтебитума», а также с учетом [45] (в соответствии с требованиями, установленными для нефтяной ароматики).

Требуется соблюдать условия по сохранению герметичности тары при перемещении продукта. Степень наполнения котлов вагонов-цистерн устанавливается в соответствии с «Правилами перевозок жидких продуктов наливом в вагонах-цистернах бункерного типа для перевозки нефтебитума» и не должна превышать грузоподъемность цистерны. Максимальная степень наполнения – 95 % (по объему). Максимальная температура смолы при наливе – 50 °С.

Смолу транспортируют в специальных вагонах-цистернах, которые должны отвечать следующим требованиям:

- материал котла – низколегированная или нержавеющая сталь;
- устройство для слива – универсальный сливной прибор;
- испытательное давление – не менее 0,4 МПа;
- устройство для сброса давления – предохранительно-впускной клапан.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						53
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Хранение ТСП осуществляется по [45] (в соответствии с требованиями, установленными для нефтяной ароматики). Температура хранения ТСП должна находиться в пределах от минус 50 °С до плюс 50 °С.

Гарантийный срок хранения при соблюдении условий транспортирования и хранения – 3 месяца со дня изготовления.

Возможность хранения смолы вместе с другими веществами определяется согласно [46]. Ее нельзя хранить с окислителями; веществами, способными к образованию взрывчатых смесей; самовозгорающимися и самовоспламеняющимися от воды и воздуха вещества; вещества, способными вызывать воспламенение; горючими веществами; сжиженными газами, кислотами, щелочами.

3.2 Воздействие на окружающую среду адиабатического реактора полимеризации в условиях аварийной и безаварийной эксплуатации

В процессе строительства и эксплуатации промышленные объекты воздействуют на различные компоненты среды [33]. К числу такого рода воздействий относят:

- нарушение территорий и почвенного слоя на участке, отведенном для строительства, вырубка леса и кустарников;
- нарушение водного режима территории, при рытье котлованов и водоотлива, изменение условий поверхностного стока, а также обводнение территории за счет утечек из водонесущих коммуникаций;
- использование поверхностных и подземных вод для водоснабжения объекта;
- загрязнение воздушного бассейна, территории, водной среды атмосферными выбросами предприятия, а также взвешенными веществами (пылью), поднимаемыми ветром с поверхности нарушенных земель, карьеров, золоотвалов, хранилищ вредных веществ;
- загрязнение водных объектов сбросом сточных вод;
- выбросы тепла, приводящие к повышению температуры воздуха, вод, изменению сроков ледостава, режимов паводков, образованию туманов;

					ВКР.161873.180301.ПЗ	<i>Лист</i>
						54
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

- воздействие шума, вибрации, света, электромагнитных и других видов физических воздействий на прилегающую территорию.

Эксплуатация установки, основным оборудованием которой является адиабатический реактор идеального вытеснения, в безаварийных условиях не оказывает негативного влияния на окружающую среду, за счет переработки и, при необходимости, утилизации или нейтрализации всех отходов, а также за счет герметичности всех аппаратов, которые входят в технологическую схему данной установки.

Основными факторами, снижающими достоверность экологических прогнозов, являются [33]:

- отсутствие точных данных о воздействии проектируемого объекта на среду и ее ответной реакции;
- несоответствие объемов, приводимых инженерно-экологических изысканий видам воздействия и параметрам затрагиваемой среды;
- кратковременность экологических наблюдений;
- несовершенство применяемых способов мониторинга;
- субъективность оценки получаемой информации.

В результате строительства в районе расположения объекта увеличивается техногенная нагрузка на среду, возрастает интенсивность использования природных ресурсов, меняются демографические условия, характер землепользования, условия ведения сельского хозяйства и другие параметры.

3.2.1 Прогноз воздействия объекта при возможных авариях

Основными причинами возникновения аварийных ситуаций на объектах различного назначения [33] являются нарушения технологических процессов на предприятиях, технические ошибки обслуживающего персонала, нарушения противопожарных правил, правил техники безопасности, отключение систем энергоснабжения, водоснабжения и водоотведения, стихийные бедствия, террористические акты и т.п.

Для оценки возможного воздействия произведем расчет загрязнения атмосферы выбросами одиночного наземного источника, который может появиться

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						55
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

при аварийной ситуации, а конкретно – при разрыве трубопровода диаметром 0,439 м, из которого выходит бенз(а)пирен с концентрацией 0,00015 г/м³. Рассматриваемая аварийная ситуация может иметь как техногенное, так и природное происхождение. Выбор вредного вещества для проведения расчета обусловлен его классом опасности (бенз(а)пирен – единственное вещество с 1 классом опасности в составе ТСП).

1. Определим максимальное значение приземной концентрации вредного вещества C_m , мг/м³, при выбросе газовой смеси из одиночного точечного источника с круглым устьем [47]:

$$C_m = \frac{A \times M \times F \times m \times n \times \eta}{H^2 \times \sqrt[3]{V_1 \times \Delta T}}, \quad (40)$$

где A – коэффициент, соответствующий неблагоприятным метеорологическим условиям, для Западной Сибири $A = 200$;

M – мощность выброса ВВ, г/с;

H – высота источника выброса (трубы), м;

V_1 – расход газовой смеси, равный 5,51 м³/с;

F – безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания вредных веществ в атмосферном воздухе равная 3 [47];

m и n – коэффициенты, учитывающие условия выхода газовой смеси из устья источника выброса;

η – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа местности, в случае ровной местности $\eta = 1$;

ΔT – разность между температурой, выбрасываемой газовой смеси $T_G = 150$ °С и температурой окружающего атмосферного воздуха T_B , определяемой, согласно требованиям [47], как средняя максимальная температура наиболее теплого месяца и составляющей для Тобольска 23,6 °С [48].

Расход газовой смеси определяем по формуле:

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						56
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$$V_1 = \frac{\pi \times D^2}{4} \times w_0, \quad (41)$$

где D – диаметр трубопровода;

w_0 – средняя скорость выхода газовой смеси из устья источника выброса, принимаемая равным 330 м/с [47].

$$V_1 = \frac{3,14 \times 0,439^2}{4} \times 330 = 49,92 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Мощность выброса M рассчитываем по следующей формуле:

$$M = C \cdot V_\phi, \quad (42)$$

где C – концентрация ВВ в газовой смеси, г/м³;

V_ϕ – фактический расход газовой смеси, определяемый по формуле:

$$V_\phi = V_n \times \frac{T + 273}{273}, \quad (43)$$

где V_n – расход газовой смеси, приведенный к нормальным условиям и равный 5,51 м³/с.

$$V_\phi = 5,51 \times \frac{150 + 273}{273} = 8,54 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Тогда

$$M = 0,00015 \cdot 8,54 = 0,001281 \text{ г/с}.$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						57
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

m и n определяем в зависимости от параметров по следующим расчетным формулам:

$$f = 1000 \times \frac{w_0^2 \times D}{H^2 \times \Delta T}, \quad (44)$$

$$v_M = 0,65 \cdot \sqrt[3]{\frac{V_1 \times \Delta T}{H}}, \quad (45)$$

$$v_M' = 1,3 \times \frac{w_0 \times D}{H}, \quad (46)$$

$$f_e = 800 \cdot (v_M')^3. \quad (47)$$

где H – высота, равная 2 м (для приземных источников).

$$f = 1000 \times \frac{330^2 \times 0,439}{2^2 \times 126,4} = 94555,18,$$

$$v_M = 0,65 \times \sqrt[3]{\frac{49,92 \times 126,4}{2}} = 9,53,$$

$$v_M' = 1,3 \times \frac{330 \times 0,439}{2} = 94,17,$$

$$f_e = 800 \times (94,17)^3 = 668 \cdot 10^6.$$

Определим коэффициент m по формуле:

$$m = \frac{1,47}{\sqrt[3]{f}}, \quad (48)$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	<i>Лист</i>
						58
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

$$m = \frac{1,47}{\sqrt[3]{94555,18}} = 0,032.$$

При $v_m \geq 2$, $n = 1$.

Рассчитаем максимальное значение приземной концентрации вредного вещества по формуле (50):

$$C_m = \frac{200 \cdot 0,001281 \cdot 3 \cdot 0,032 \cdot 1 \cdot 1}{2^2 \cdot \sqrt[3]{49,92 \cdot 126,4}} = 0,00033 \text{ мг/м}^3.$$

По [49] предельно допустимая концентрации (ПДК_{сс}) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений для бенз(а)пирена составляет $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³. Соответственно, рассчитанное значение приземной концентрации вредного вещества C_m при аварии будет превышать ПДК в 330 раз.

2. Определим расстояние X_m от источника выброса, на котором достигается максимальная концентрация вредного вещества C_m [50]:

Определим расстояние X_m от источника выброса, на котором приземная концентрация C_m при неблагоприятных метеорологических условиях достигает максимального значения C [50]:

$$X_m = \frac{5 - F}{4} \times d \times H, \quad (49)$$

где d – безразмерный коэффициент, при $f \geq 100$ определяется по формуле:

$$d = 16 \cdot \sqrt{v_m}, \quad (50)$$

$$d = 16 \times \sqrt{94,17} = 155,27.$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						59
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Тогда

$$X_M = \frac{5-3}{4} \cdot 155,27 \cdot 2 = 155,27 \text{ м.}$$

3. Определим опасную скорость ветра.

Определим опасную скорость ветра, м/с, при $f \geq 100$ по формуле:

$$u_M = 2 \cdot v_M, \quad (51)$$

$$u_M = 2 \cdot 94,17 = 48,34 \text{ м/с.}$$

4. Определим максимальное значение приземной концентрации вредного вещества с учетом скорости ветра.

Максимальное значение приземной концентрации вредного вещества $C_{ми}$, мг/м³, определяем по формуле:

$$C_{ми} = r \cdot C_M, \quad (52)$$

где r – безразмерная величина, определяемая в зависимости от отношения u/u_M , (u – скорость ветра, равная 4,1 м/с по [48]).

$$u/u_M = 0,08.$$

При $u/u_M \leq 1$ определяем значение r по формуле:

$$r = 0,67 \cdot \frac{u}{u_M} + 1,67 \cdot \left(\frac{u}{u_M}\right)^2 - 1,34 \cdot \left(\frac{u}{u_M}\right)^3, \quad (53)$$

$$r = 0,67 \cdot 0,08 + 1,67 \cdot (0,08)^2 - 1,34 \cdot (0,08)^3 = 0,065.$$

Тогда

$$C_{\text{ми}} = 0,065 \cdot 0,00033 = 0,000021 \text{ мг/м}^3.$$

5. Определим расстояние, на котором достигается максимальная концентрация вредного вещества с учетом скорости ветра.

Расстояние от источника выброса $X_{\text{ми}}$, м, определяем по формуле:

$$X_{\text{ми}} = p \cdot X_{\text{м}}, \quad (54)$$

где p – безразмерный коэффициент, при $u/u_{\text{м}} \leq 0,25$ равен 3.

$$X_{\text{ми}} = 3 \cdot 155,27 = 465,81 \text{ м.}$$

6. Определим приземную концентрацию загрязняющего вещества в атмосферном воздухе

$$C = S_1 \cdot C_{\text{м}}, \quad (55)$$

где S_1 – безразмерный коэффициент, определяемый при отношении $X/X_{\text{м}} < 1$ (X – расстояние от источника выброса, равное 20 м), по формуле:

$$S_1 = 0,125 \cdot (10 - H) = 1. \quad (56)$$

Тогда

$$C = 1 \cdot 0,00033 = 0,00033 \text{ мг/м}^3.$$

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						61
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

7. Определим приземную концентрацию загрязняющего вещества в атмосферном воздухе на расстоянии y от нормали к оси факела выброса

$$C_y = S_2 \cdot C, \quad (57)$$

где S_2 – безразмерный коэффициент, определяемый по формуле:

$$S_2 = \frac{1}{(1 + 5 \cdot t_y + 12,8 \cdot t_y^2 + 17 \cdot t_y^3 + 45,1 \cdot t_y^4)^2}, \quad (58)$$

$$t_y = \frac{u \cdot y^2}{x^2}, \quad (59)$$

где y – расстояние от нормали к оси факела выброса, равное 15 м.

$$t_y = \frac{4,1 \cdot 15^2}{20^2} = 2,31.$$

Тогда

$$S_2 = \frac{1}{(1 + 5 \cdot 2,31 + 12,8 \cdot 2,31^2 + 17 \cdot 2,31^3 + 45,1 \cdot 2,31^4)^2} = 0,4 \cdot 10^{-6}.$$

Получаем

$$C_y = 0,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,00033 = 0,13 \cdot 10^{-6} \text{ мг/м}^3.$$

8. Определим расстояние, при котором концентрация выбросов загрязняющего вещества будет соответствовать ПДК

Приземная концентрация вредных веществ C_k (мг/м³) в атмосфере по оси струи выброса на различных расстояниях x (м) от источника выброса при опасной скорости ветра u_m определим по формуле:

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						62
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$$C_K = S_k \cdot C_M, \quad (60)$$

где S_k – безразмерный коэффициент, который определяется в зависимости от отношения коэффициента F и X/X_M по приведенным ниже формулам, изменяя каждый раз значения x в обе стороны от X_M на величину ΔX , равную 50 м:

при $X/X_M \leq 1$:

$$S_k = 3(X/X_M)^4 - 8(X/X_M)^3 + 6(X/X_M)^2, \quad (61)$$

при $1 < X/X_M \leq 8$:

$$S_k = \frac{1,13}{0,13(X/X_M)^2 + 1}, \quad (62)$$

при $F > 1,5$ и $X/X_M > 8$:

$$S_k = \frac{1}{0,1(X/X_M)^2 + 2,47(X/X_M) - 17,8}, \quad (63)$$

Проведем расчеты концентраций загрязняющего вещества, результаты представим в виде таблицы (таблица 6).

Таблица 6 - Результаты расчета распределения концентрации загрязняющего вещества в зависимости от расстояния до источника выбросов

	X_K , м	X_K/X_M	S_k	C_K , мг/м ³
1	2	3	4	5
X_1	2	0,01288079	0,000978474	0,00000032290
X_2	5,27	0,03394088	0,006603086	0,00000217902
X_3	55,27	0,35596058	0,447588079	0,00014770407
X_4	105,27	0,67798029	0,898689498	0,00029656753
X_M	155,27	1	1	0,00033

1	2	3	4	5
X ₅	255,27	1,64403942	0,83618689645	0,00027594168
X ₆	405,27	2,61009854	0,59926607327	0,00019775780
X ₇	605,27	3,89817737	0,37977419644	0,00012532548
X ₈	855,27	5,50827591	0,22854399404	0,00007541952
X ₉	1155,27	7,44039415	0,13785984600	0,00004549375
X ₁₀	1505,27	9,69453211	0,06433396192	0,00002123021
X ₁₁	1905,27	12,2706898	0,03627711682	0,00001197145
X ₁₂	2355,27	15,1688671	0,02343206952	0,00000773258
X ₁₃	2855,27	18,3890642	0,01627690085	0,00000537138
X ₁₄	3405,27	21,931281	0,01183875063	0,00000390679
X ₁₅	4005,27	25,7955175	0,00889238257	0,00000293449
X ₁₆	4655,27	29,9817737	0,00684248869	0,00000225802
X ₁₇	5355,27	34,4900496	0,00536633919	0,00000177089
X ₁₈	6105,27	39,3203452	0,00427477927	0,00000141068
X ₁₉	6905,27	44,4726605	0,00345030768	0,00000113860
X ₂₀	7755,27	49,9469956	0,00281658948	0,00000092947
X ₂₁	8655,27	55,7433503	0,00232224284	0,00000076634

Построим график зависимости концентрации загрязняющего вещества в атмосфере от расстояния X_к (рисунок 5).

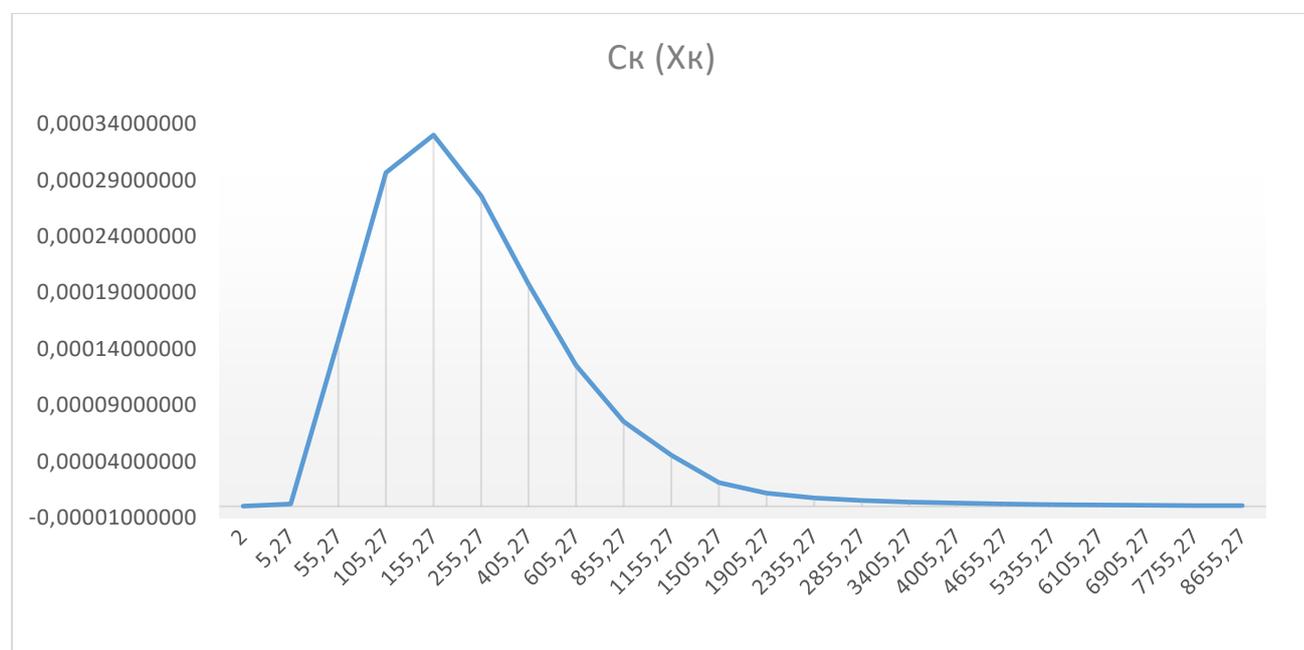


Рисунок 5 – Распределение концентрации C_к загрязняющих веществ в атмосфере в зависимости от расстояния X_к под струей точечного источника

Определим по графику значения $X_{к(ПДК)внутр.}$ (от X_1 до X_4) и $X_{к(ПДК)внешн.}$ (от X_5 до X_{21}) при $C_k = ПДК = 1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³. Получим $X_{к(ПДК)внутр.} = 3,2$ м, $X_{к(ПДК)внешн.} = 7191,59$ м.

Таким образом, было установлено, что в случае возникновения аварийной ситуации техногенного или природного происхождения, а конкретно – разрыва трубопровода с выходом из него бенз(а)пирена, максимальная приземная концентрация загрязняющего вещества будет составлять 0,00033 мг/м³, при этом зона загрязнения будет располагаться на расстоянии от 3,2 м до 7191,59 м от источника загрязнения. Это необходимо учитывать при проектировании объекта по переработке ТСП.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						65
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения бакалаврской работы, на основании анализа литературных источников, отечественного и зарубежного опыта в области использования процесса пиролиза и его продуктов, были изучены области применения тяжелой смолы пиролиза и её технологии переработки, в результате чего была разработана технология переработки тяжелой смолы пиролиза с целью получения темной нефтеполимерной смолы каталитической полимеризацией. В результате выполнения расчета был выбран основной аппарат установки – адиабатический реактор идеального вытеснения непрерывного действия.

В процессе выполнения бакалаврской работы были решены следующие задачи:

- 1) изучены отечественные и зарубежные научные издания по соответствующей теме;
- 2) проведен анализ уже имеющихся технологий переработки тяжелой смолы пиролиза;
- 3) предложена технология переработки тяжелой смолы пиролиза;
- 4) выполнен расчет основного оборудования:
 - внутренний диаметр труб реактора $D = 94$ мм, наружный диаметр труб реактора $D_n = 108$ мм;
 - общая длина трубчатого реактора составила 137,45 м, 72 м при этом является реакционной зоной реактора, а остальные 65,45 м являются зоной дезактивации катализатора;
 - температура процесса $T = 150$ °С – 170 °С;
 - давление в реакторе $P = 0,1$ МПа.
- 5) выполнены графические изображения технологической схемы и основного аппарата переработки тяжелой смолы пиролиза;

					ВКР.161873.180301.ПЗ							
<i>Изм</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза			<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>		
Разраб.		Суханов М.Д.						У	66	74		
Пров.		Охотникова Г.Г.						АмГУ ИФФ гр. 618-об				
Н. контр.		Родина Т.А.		21.06.2014								
Утв.		Гужель Ю.А.										

б) рассмотрены экологические аспекты предлагаемой технологии, проведен оценочный расчет воздействия объекта на окружающую среду.

Таким образом, в процессе выполнения бакалаврской работы, реализована поставленная цель и выполнены намеченные задачи.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						67
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Кричко А. А. Нефтепереработка и нефтехимия / А. А. Кричко, А. В. Лозовой, Т. А. Титова. – 1964. – № 11. – 18 с.

2 Лapidус А. Л. Газохимия: Учебник / А. Л. Лapidус, И. А. Голубева, Ф. Г. Жагфаров. – М.: ФГУП изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. Губкина, 2013 – 402 с.

3 Литвинцев И. Ю. Пиролиз – ключевой процесс нефтехимии / И. Ю. Литвинцев // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 12. – С. 21-28.

4 Адельсон С. В. Технология нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов / С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1985. – 608 с.

5 Пиролиз углеводородного сырья.: метод. указ. к лабораторным работам для обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология» / сост. И.В. Александрова; Филиал ТИУ в г. Тобольске. – Тюмень: Издательский центр БИК, ТИУ, 2017. – 32 с.

6 Лебедева М. А. Анализ и переработка тяжёлой смолы пиролиза / М. А. Лебедева, В. И. Машуков, А. К. Головки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 20. – С. 633-638.

7 Китонов Г. А. Экологические проблемы использования тяжелой смолы пиролиза на ОАО «Ангарский завод полимеров» / Г. А. Китонов // Молодежь и наука: сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярск [Электронный ресурс]. – Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2013. – Режим доступа: <http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/12254/s071-006.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

					ВКР.161873.180301.ПЗ							
<i>Изм</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>	Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза			<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>		
Разраб.		Суханов М.Д.						У	68	74		
Пров.		Охотникова Г.Г.						АмГУ ИФФ гр. 618-об				
Н. контр.		Родина Т.А.		21.06.2013								
Утв.		Гужель Ю.А.										

8 ТУ 2451-183-72042240-2013. Смола пиролизная тяжелая. Технические условия, РПБ № 70353562 24 32326. – введ. 2013.11.05. – Информационно-аналитический центр «Безопасность веществ и материалов»; М. : Росстандарт, 2013. – 18 с.

9 Бондалетова А. В. Исследование модифицированных нефтеполимерных смол в качестве агентов, воздействующих на реологические свойства нефти / А. В. Бондалетова [и др.] // Ползуновский вестник. – 2003. – № 3. – С. 139-143.

10 Юсевич А. И. Получение нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из тяжелой смолы пиролиза / А. И. Юсевич [и др.] // Труды БГТУ. – 2018. – № 1. – С. 147-153.

11 Федорова О. Ю. Окислительная модификация дициклопентадиенсодержащих нефтеполимерных смол / О. Ю. Федорова [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8 (часть 3). – С. 756-759.

12 Бондалетов В. Г. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол. / В. Г. Бондалетов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 3. – с. 106-112.

13 Бондалетова Л. И. Определение структуры нефтеполимерных смол, полученных на основе высококипящих фракций жидких продуктов пиролиза. / Л. И. Бондалетова [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – № 3. – С. 111-115.

14 Бондалетов В. Г. Разработка рациональных методов получения олигомерных продуктов из жидких продуктов пиролиза установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» / В. Г. Бондалетов [и др.] // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 48-50.

15 Ермизин К. В. Получение широкого ассортимента углеводородных олигомеров на основе кубовых продуктов колонны К-27 установки ЭП-300. / К. В. Ермизин [и др.] // Химическая промышленность. – 2009, Т. 86. № 6. – С. 35-44.

16 Леоненко В. В. Полимерные модификаторы для нефтяного битума из жидких продуктов пиролиза. / В. В. Леоненко [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997. – № 11. – С. 27-29.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						69
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

17 Ермаки А. А. Комплексная переработка остаточных продуктов процессов вторичной переработки нефти; Курс лекций для студентов специальности 1–48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и магистрантов специальности 1–48 80 05 «Химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ»/ А. А. Ермаки [и др.]. – Новополюцк: ПГУ, 2017. – 35 с.

18 Лесняк В. П. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций / В. П. Лесняк [и др.] // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – Минск: БГУ, 2008. – С. 204-245.

19 Думской Ю. В. Нефтеполимерные смолы / Ю. В. Думской. – М.: Химия, 1988. – 168 с.

20 Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.

21 Пат. 2158276 Российская федерация, МПК C08F 240/00. Способ получения темных нефтеполимерных смол / В. Г. Бондалетов [и др.]. – № 99124487/04 ; Заявл. 22.11.1999 ; Оpubл. 27.10.2000.

22 Пат. 149220 СССР, МПК C08F 2/06, C10G 67/04. Способ получения растворителей / Ю. Ф. Соков [и др.]. – № 732333 ; Заявл. 29.05.1961 ; Оpubл. 01.01.1962.

23 А. с. СССР 141160, МПК C10C 1/08. Способ переработки смолы пиролиза / А. А. Глазунов [и др.]. – № 692603 ; Заявл. 10.01.1961 ; Оpubл. 01.01.1961.

24 Пат. 2177483 Российская Федерация, МПК C08F 240/00. Способ получения темных нефтеполимерных смол / В. Г. Бондалетов [и др.]. – № 2001100221/04 ; Заявл. 03.01.2001 ; Оpubл. 27.12.2001.

25 А. с. СССР 72256, МПК C04B 38/02 Способ изготовления пористых материалов термической обработкой / И. И. Китайгородский. – № 37806 ; Заявл. 30.10.1940 ; Оpubл. 01.01.1948.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						70
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

26 А. с. СССР 1032002, МПК С09D 11/10. Краска для высокой или офсетной печати / В. П. Захарычев [и др.]. – № 3373063 ; Заявл. 04.01.1982 ; Оpubл. 30.07.1983.

27 Patent USA 357434 Modified hydrocarbon resins / Mathews; Glenn William (Lake Jackson, TX), Wing; Milton Silas (Lake Jackson, TX). – filed 23.05.1974.

28 Пат. 54-117591 Япония. – 1976.

29 Пат. 2231530 Российская Федерация, МПК С08F 240/00. Способ получения темных нефтеполимерных смол / Т.Г. Папиян, Н.Ф. Куцев. – Заявл. 06.12.2002 ; Оpubл. 27.06.2004.

30 Бондалетов В. Г. Комплексная переработка жидких продуктов пиролизных производств этилена и пропилена : автореф. дис.... докт. техн. наук / 02.00.13 / В. Г. Бондалетов. – Казань : изд-во Казан. нац. иссл. техн. ун-та, 2014. – 40 с.

31 Покровская С. В. Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: доклад 2-й научной конференции / С. В. Покровская, С. И. Хорошко. – Гродно, 1996. – С. 91 – 92.

32 Ионова Е. И. Олигомеризация непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$: автореф. дис.... канд. хим. наук / 02.00.06 / Е. И. Ионова, В. Г. Бондалетов. – Казань : изд-во Казан. нац. иссл. техн. ун-та, 2012. – 19 с.

33 Сутягин В.М. Основы проектирования и оборудование производств органического синтеза: Учебное пособие / В.М. Сутягин, В.В. Бочкарев. – Томск: изд-во ТПУ, 2009. – 188 с.

34 Петьков В.И. Химические реакторы: Электронное учебно-методическое пособие / В. И. Петьков, А. К. Корытцева. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 71 с.

35 Тимонин, А.С. Основы конструирования и расчета технологического и природоохранного оборудования. Справочник. В 3-х т. / А.С. Тимонин. – Калуга: Изд-во Н.Бочкаревой, 2002. Т.1 – 852 с.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						71
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

36 Ульянов В.М., Технологические расчеты машин и аппаратов химических и нефтеперерабатывающих производств. Примеры и задачи: Учебное пособие. / В.М. Ульянов, А.А. Сидягин, В.А. Диков. – Нижний Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2015. – 633 с.

37 ГОСТ 10704-91. Трубы стальные электросварные прямошовные. Сортамент. – Взамен ГОСТ 10704-76 ; введ. 1993-01-01. – Комитет стандартизации и метрологии СССР ; М. : Изд-во стандартов, 2003. – 20 с.

38 Насос химический Х 8/30 (Х 8/30а, Х 8/30б) [Электронный ресурс] / Оборудование инструменты материалы сырье. – Режим Доступа: <http://www.promglobal.ru/nasosnoe-oborudovanie/himicheskie-nasosy/gorizontal%27nye/nasos-h8-30.html>

39 ГОСТ Р 52630-2012. Сосуды и аппараты стальные сварные. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ Р 52630-2006 ; введ. 2013-04-01. – Госстандарт России ; М. : Изд-во стандартов, 2013. – 67 с.

40 ГОСТ 9940-81. Трубы бесшовные горячедеформированные из коррозионно-стойкой стали. Технические условия. – Взамен ГОСТ 9940-72 ; введ. 1983-01-01. – Комитет стандартизации и метрологии СССР ; М. : Изд-во стандартов, 1983. – 12 с.

41 Смолин И. М. Пособие по применению СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности / И. М. Смолин [и др.]. – М.: ВНИИПО, 2014. – 147 с.

42 ГОСТ Р 51330.11–99. Электрооборудование взрывозащищенное. Классификация смесей газов и паров с воздухом по безопасным экспериментальным максимальным зазорам и минимальным воспламеняющим токам. – введ. 2001-01-01. – Госстандарт России ; М. : Изд-во стандартов, 2001. – 12 с.

43 ГОСТ Р 51330.5-99. Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения. – введ. 2001-01-01. – Госстандарт России ; М. : Изд-во стандартов, 2001. – 27 с.

44 ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – введ.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						72
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1977-01-01. – Комитет стандартизации и метрологии СССР ; М. : изд-во стандартов, 1977. – 10 с.

45 ГОСТ 1510-84. Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение. – Взамен ГОСТ 1510-76. – введ. 1986-01-01. – Комитет стандартизации и метрологии СССР ; М. : Изд-во стандартов, 1986. – 29 с.

46 ГОСТ 12.1.004. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования. – Взамен ГОСТ 12.1.004-85. – введ. 1992-07-01. – Комитет стандартизации и метрологии СССР ; М. : Изд-во стандартов, 1992. – 48 с.

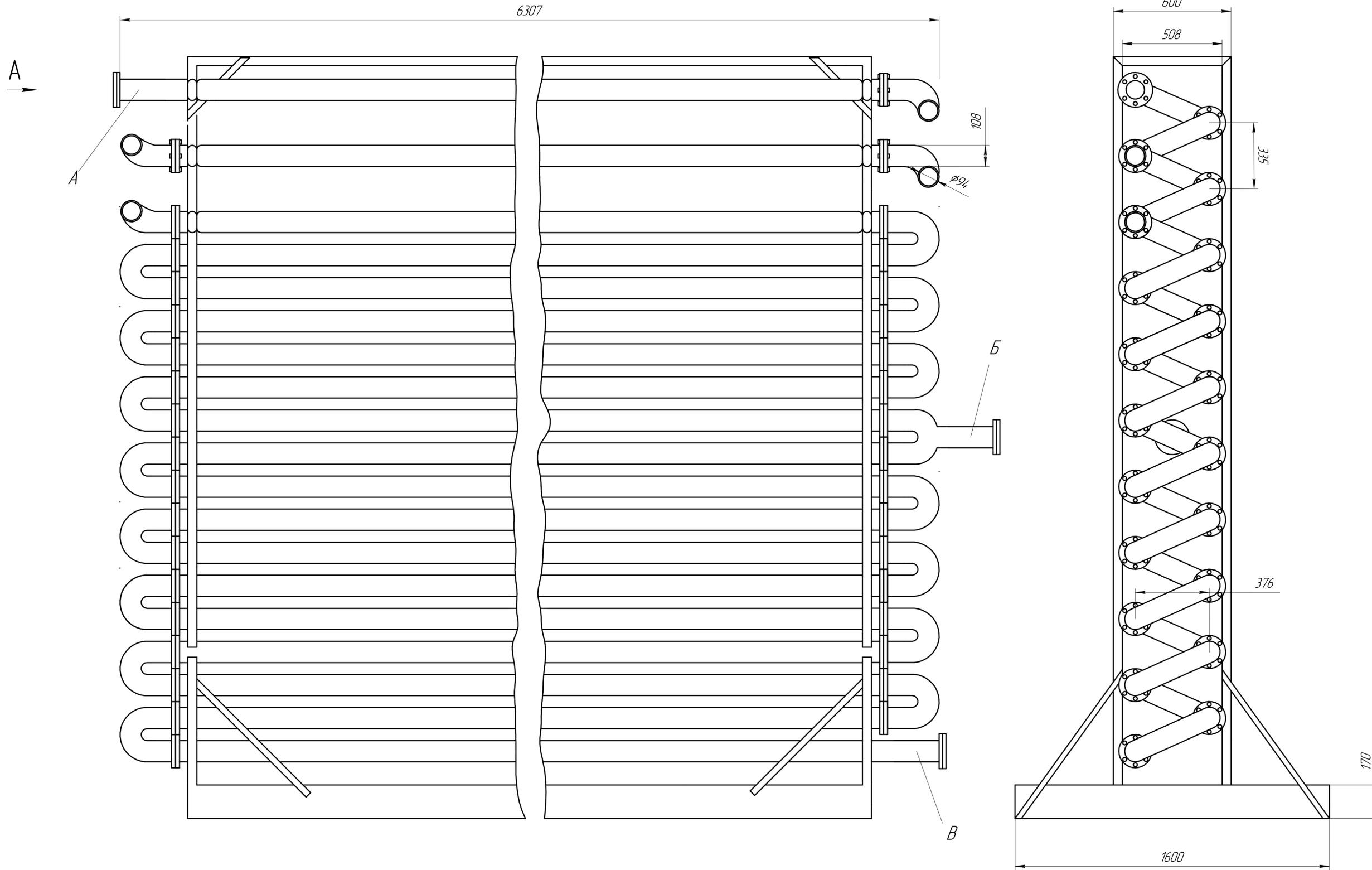
47 Приказ Минприроды России № 273. Об утверждении методов расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе. – Взамен ОНД-86. – введ. – 2017-06-06. – Министерство юстиции РФ ; М. : Изд-во стандартов, 2017. – 110 с.

48 СНиП 23-01-99. Строительная климатология. – Взамен СНиП 2.01.01-82 ; введ. 2000.01.01. – Госстрой России ; М. : Изд-во стандартов, 2000. – 139 с.

49 ГН 2.1.6.3492-17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. – введ. 2017-12-22. – Министерство юстиции РФ ; М. : изд-во Стандартов, 2017. – 63 с.

50 Буренин Н. С. Методическое пособие по расчету, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух / Н. С. Буренин [и др.]. – СПб. : ОАО «НИИ Атмосфера», 2012. – 224 с.

					ВКР.161873.180301.ПЗ	Лист
						73
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		



Техническая характеристика:

1. Аппарат предназначен для проведения каталитической полимеризации;
2. Общая длина труб составляет 132,45 м;
3. Температура в аппарате 150 °С - 170 °С;
4. Давление в аппарате 0,1 МПа.

Таблица штуцеров

Обозначение	Наименование	Кол.	Диаметр условный мм
A	Ввод тяжелой смолы пиролиза с катализатором	1	108
Б	Ввод оксида пропилена	1	108
В	Вывод продуктов реактора	1	108

				ВКР.161873.180301				
Изм.	Лист	№ док.	Подп.	Дата	Трубчатый адиабатический реактор. Чертеж общего вида	Лист	Масса	Масштаб
Разраб.	Суханов М.И.	И.И.				У		100:1
Проб.	Окопникова Г.И.	О.И.			Лист		Листов	1
Т.контр.								
Исполн.	Родина Т.А.	И.И.						АМГУ ИФФ
Утв.	Гужель В.А.	И.И.						618-0б
				Копировал	Формат А1			

Изд. № 001
Лист № 01
Взам. инв. № 01
Инд. № 01
Лист № 01
Лист № 01
Лист № 01

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

ОТЗЫВ

на бакалаврскую работу студента инженерно-физического факультета

Фамилия: Суханова

Имя: Максима

Отчество: Дмитриевича

Направление подготовки: 18.03.01 «Химическая технология»

Тема бакалаврской работы: Разработка технологии переработки тяжелой смолы пиролиза

1. Объем работы:

- количество листов дипломной работы – 74 стр.;
- количество рисунков и таблиц – 5 рисунков, 6 таблиц;
- число приложений – 1.

2. Соответствия содержания работы заданию (полное или неполное):

содержание бакалаврской работы в полной мере соответствует заданию.

Вопросы задания, не нашедшие отражения в работе:

вопросы задания в бакалаврской работе отражены в полном объеме.

Материалы, представленные в работе, непосредственно не связанные с темой и направленностью:

материалов, представленных в бакалаврской работе, непосредственно не связанных с темой, нет.

3. Достоинства бакалаврской работы:

предложена технологическая схема процесса синтеза темной нефтеполимерной смолы, составлен материальный и тепловой баланс реактора, выполнен его технологический расчет.

4. Недостатки бакалаврской работы:

серьезные недостатки в бакалаврской работе отсутствуют.

5. Степень самостоятельности, проявленная выпускником и характер ее проявления:

бакалаврская работа выполнена самостоятельно.

6. Масштабы и характер использования специальной литературы:

нормативные акты и специальная литература для решения поставленных задач использованы в достаточном объеме; проведен патентный поиск.

7. Достоинства и недостатки оформления текстовой части и графического материала:

текстовая часть и графический материал оформлены в соответствии с правилами оформления бакалаврских работ, с незначительными стилистическими ошибками.

8. Особенности общепрофессиональной и специальной подготовки выпускников:

при выполнении выпускной квалификационной работы М.Д. Суханов продемонстрировал высокий уровень профессиональной компетентности.

9. Практическая значимость (внедрение) результатов бакалаврской работы:

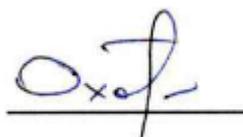
предложения, представленные в бакалаврской работе, могут быть внедрены и использованы в деятельности предприятия.

10. Общее заключение и предлагаемая оценка работы:

бакалаврская работа соответствует требованиям федерального государственного образовательного стандарта и заслуживает оценки «отлично», а Суханов Максим Дмитриевич – присвоения квалификации бакалавр по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

«30» июня 2020 г.

Руководитель



Г.Г. Охотникова



СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований

Проверка выполнена в системе Антиплагиат.ВУЗ

Автор работы	Суханов Максим Дмитриевич
Подразделение	группа 618-об
Тип работы	Выпускная квалификационная работа
Название работы	Суханов ВКР.pdf
Название файла	Суханов ВКР.pdf
Процент заимствования	1.83 %
Процент самоцитирования	0.00 %
Процент цитирования	7.18 %
Процент оригинальности	90.99 %
Дата проверки	08:16:31 23 июня 2020г.
Модули поиска	Модуль поиска ИПС "Адилет"; Модуль поиска "АмГУ"; Модуль выделения библиографических записей; Сводная коллекция ЭБС; Модуль поиска "Интернет Плюс"; Коллекция РГБ; Цитирование; Модуль поиска переводных заимствований; Модуль поиска переводных заимствований по eLibrary (EnRu); Модуль поиска переводных заимствований по интернет (EnRu); Коллекция eLIBRARY.RU; Коллекция ГАРАНТ; Коллекция Медицина; Диссертации и авторефераты НББ; Модуль поиска перефразирований eLIBRARY.RU; Модуль поиска перефразирований Интернет; Коллекция Патенты; Модуль поиска общеупотребительных выражений; Кольцо вузов
Работу проверил	Охотникова Галина Генриховна ФИО проверяющего
Дата подписи	23.06.2020 Подпись проверяющего

Чтобы убедиться в подлинности справки, используйте QR-код, который содержит ссылку на отчет.



Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего. Предоставленная информация не подлежит использованию в коммерческих целях.