

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

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра химии и химической технологии
Направление подготовки 18.03.01 – Химическая технология
Направленность (профиль) образовательной программы Химическая
технология природных энергоносителей и углеродных материалов

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
_____ Ю.А. Гужель
«___» _____ 20__ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Исследование методов снижения сырьевых потерь полимерного
производства

Исполнитель
студент группы 1107-об

(дата, подпись)

А.В. Колгунов

Руководитель
доцент, канд. техн. наук,

(дата, подпись)

Ю.А. Гужель

Консультант по безопасности
жизнедеятельности
доцент, канд. техн. наук

(дата, подпись)

А.В. Козырь

Нормоконтроль
проф., док. хим. наук

(дата, подпись)

Т.А. Родина

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

Институт компьютерных и инженерных наук
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 Колгунова Андрея Витальевича

1. Тема выпускной квалификационной работы: «Исследование способов снижения сырьевых потерь полимерного производства» утверждена Приказом от 03.04.2025 г № 878-уч.
2. Срок сдачи студентом законченной работы 19.06.2025 г.
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: Температура в реакторе полимеризации этилена – 70-75 °С, давление – 150-300 МПа. Температура в реакторе полимеризации пропилена – 70-80 °С, давление – 1 МПа. Литературные данные. Технологическая документация, нормативная и иная документация.
4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по процессам полимеризации и ее технологическим процессам. Характеристика источников сырьевых потерь в производстве полиэтилена и полипропилена. Описание технологических схем производства полимеров. Описание способов снижения сырьевых потерь. Обоснование предлагаемых решений. Безопасность и экологичность производства.
5. Перечень материалов графической части: Технологические схемы процесса производства полиэтилена и полипропилена.
6. Консультанты по выпускной квалификационной работе Козырь А.В., канд. техн. наук, доцент – раздел «Безопасность и экологичность производства».
7. Дата выдачи задания 18.04.2025 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Гужель Юлия Александровна, канд. техн. наук, доцент

Задание принял к исполнению 18.04.2025 г.

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 58 с., 2 таблицы, 5 рисунков, 37 источников.

ПОЛЭТИЛЕН, ПОЛИПРОПИЛЕН, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС, СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ, РАСЧЕТ.

В работе рассмотрен процесс полимеризации, виды сырьевых потерь и методы их минимизирования, рассмотрены вопросы безопасности и экологии при внедрении технологии.

Целью исследования является анализ существующих методов снижения сырьевых потерь в производстве основных полимеров, оценка их эффективности и разработка рекомендаций для практического внедрения. Работа базируется на изучении технической литературы, нормативных документов и практического опыта предприятий отрасли.

В процессе работы проанализированы современные методики производства полимеров их сырьевые потери и способы их снижения

Данное исследование способствует повышению экономической эффективности и экологической безопасности полимерного производства, что актуально для развития химической промышленности в целом.

					<i>ВКР.333899.180301.ПЗ</i>		
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>			
<i>Разраб.</i>		<i>Колгунов А.В.</i>			<i>Исследование методов снижения сырьевых потерь полимерного производства</i>		
<i>Провер.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>					
<i>Н. контр.</i>		<i>Родина Т.А.</i>					
<i>Утверд.</i>		<i>Гужель Ю.А.</i>					
					<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
					<i>У</i>	<i>3</i>	<i>58</i>
					<i>АмГУ ИКиИН 1107-об гр.</i>		

СОДЕРЖАНИЕ

Введение		6
1. Литературный обзор		7
1.1 Полимеризация и её виды		7
1.1.1 Радикальная полимеризация		8
1.1.2 Ионная полимеризация		12
1.1.3 Катионная полимеризация		14
1.1.4 Анионная полимеризация		16
1.2 Способы проведения полимеризации		19
1.2.1 Полимеризация в массе		19
1.2.2 Полимеризация в растворе		20
1.2.3 Полимеризация в суспензии		22
1.2.4 Полимеризация в твердой и газообразной фазе		26
1.3 Источники сырьевых потерь		29
2. Технологическая часть		30
2.1 Сырьевые потери в производстве полиэтилена высокого давления		30
2.1.1 Технология получения полиэтилена высокого давления		30
2.1.2 Источники потерь этилена		33
2.1.3 Способы минимизации потерь этилена		35
2.1.4 Обоснование предлагаемого решения		36
2.2 Сырьевые потери в производстве полипропилена		43
2.2.1 Технология получения полипропилена		43
2.2.2 Источники потерь пропилена		45
2.2.3 Способы минимизации потерь пропилена		47
2.2.4 Обоснование предлагаемого решения		48

					ВКР.333899.180301.ПЗ						
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Исследование методов снижения сырьевых потерь полимерного производства				Лит.	Лист	Листов
Разраб.		Колгунов А.В.							У	4	58
Провер.		Гужель Ю.А.							АмГУ ИКиИН 1107-об гр.		
Н. контр.		Родина Т.А.									
Утверд.		Гужель Ю.А.									

3. Безопасность и экологичность производства	50
3.1 Анализ взрывоопасности производства полимеров	50
3.1.1 Характеристики взрывоопасности этилена	50
3.1.2 Количественная оценка последствий аварийных взрывов	50
3.2 Нормативно-правовое обеспечение безопасности	51
3.3 Комплексная система противоаварийной защиты	52
3.4 Аварии на полимерных производствах	53
3.5 Экологический контроль и санитарно-гигиенические требования	53
Заключение	54
Библиографический список	55

ВВЕДЕНИЕ

Современное полимерное производство включает в себя выпуск широкого спектра материалов, таких как полиэтилен высокого и низкого давления, полипропилен, которые находят применение в различных отраслях промышленности. Одной из ключевых задач в этой сфере является снижение сырьевых потерь, поскольку они напрямую влияют на себестоимость продукции, экономическую эффективность производства и экологическую безопасность. Потери сырья возникают на различных этапах технологического процесса – от подготовки и очистки мономеров до полимеризации, отделения непрореагировавших газов и обработки готовой продукции.

Целью исследования является анализ существующих методов снижения сырьевых потерь в производстве основных полимеров, оценка их эффективности и разработка рекомендаций для практического внедрения. Работа базируется на изучении технической литературы, нормативных документов и практического опыта предприятий отрасли.

Для достижения целей необходимо решить следующие задачи

- 1) Провести системный анализ основных источников сырьевых потерь в производстве полимеров
- 2) Изучить современные технологические методы и оборудование, направленные на снижения потерь
- 3) Разработать рекомендации по оптимизации технологических режимов и внедрению инновационных методов.

					ВКР.333899.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Исследование методов снижения сырьевых потерь полимерного производства	Лит.	Лист	Листов
Разраб.		Колгунов А.В.				У	6	58
Провер.		Гужель Ю.А.				АмГУ ИКиИН 1107-об гр.		
Н. контр.		Родина Т.А.						
Утверд.		Гужель Ю.А.						

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полимеризация и её виды

Полимеризация – процесс получения высокомолекулярных соединений путем многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру растущей цепи.

В зависимости от числа мономеров в реакционной среде можно выделить гомополимеризацию, когда полимеризуется один мономер, и сополимеризацию, когда в процессе полимеризации участвует два и более мономеров.

Способность мономеров к полимеризации определяется термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамическая возможность полимеризации определяется условием :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0, \quad (1)$$

где G – энергия Гиббса , кДж;

H – энтальпия, кДж;

T – температура, К ;

S – энтропия, кДж/К.

Термодинамическая возможность протекания полимеризации определяется изменением как энтальпии, так и энтропии системы, причем вклад энтропийного члена будет изменяться с температурой реакции. Однако термодинамическая возможность полимеризации зависит и от её кинетической разрешимости. Кинетическая разрешимость реакции определяется эффективностью катализатора, условиями протекания реакции, растворителем, температурой и т. д.

В зависимости от природы активного центра и механизма роста цепи полимеризацию подразделяют на радикальную и ионную [1].

					ВКР.333899.180301.ПЗ					
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						
Разраб.		Колгунов А.В.			Исследование методов снижения сырьевых потерь полимерного производства			Лит.	Лист	Листов
Провер.		Гужель Ю.А.						У	7	58
Н. контр.		Родина Т.А.								
Утверд.		Гужель Ю.А.						АмГУ ИКиИН 1107-об гр.		

1.1.1 Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация представляет собой процесс образования полимера посредством свободно-радикального механизма, при котором молекулы мономера последовательно присоединяются к растущему макрорадикалу. В настоящее время этот метод синтеза составляет около 75 % мирового производства полимеров.

Основными промышленными продуктами, получаемыми радикальной полимеризацией, являются полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ) а также различные сополимеры. Широкое применение данного способа объясняется его низкой чувствительностью к примесям и условиям среды, что выгодно отличает его от ионных методов полимеризации, а также избирательностью ряда мономеров к радикальному механизму.

Инициаторы играют ключевую роль в запуске радикальной цепной реакции. Они распадаются с образованием свободных радикалов, которые начинают цепь полимеризации. Выбор инициатора зависит от требуемой температуры и растворимости:

- 1) редокс-системы применяют при комнатной или пониженной температуре,
- 2) персульфаты – при 40 °С – 70 °С,
- 3) диазосоединения – при 50 °С – 70 °С,
- 4) пероксид бензоила – при 80 °С – 95 °С.

Инициаторы могут быть водорастворимыми (пероксид водорода, персульфаты, редокс-системы) или растворимыми в органических растворителях (пероксид бензоила, азоинициаторы).

Инициирование – образование первичных радикалов путем распада инициатора и их присоединение к мономеру с образованием мономерного радикала.

Рост цепи – последовательное присоединение молекул мономера к – растущему радикалу.

Обрыв цепи – прекращение роста радикала с образованием стабильных макромолекул [2].

В процессе полимеризации наблюдается полидисперсность по длине макромолекул. Кроме того, использование полифункциональных инициаторов и мономеров позволяет получать сшитые или звездообразные полимеры, расширяя возможности контроля над структурой и свойствами конечного продукта [2].

Рост цепи в радикальной полимеризации представляет собой многократное присоединение молекул мономера к активному радикальному центру, что ведет к увеличению длины макромолекулы. Обрыв цепи происходит в результате гибели активного центра, которая может быть вызвана взаимодействием с другим радикалом, примесями или вследствие молекулярной перестройки. При столкновении двух радикалов возможны два варианта реакции: рекомбинация, при которой радикалы соединяются, или диспропорционирование, в ходе которого один радикал отдает водород другому, образуя две стабильные молекулы. Обрыв цепи может случиться на любом этапе роста макрорадикала, что приводит к появлению полимеров с различной длиной цепей и, как следствие, к полидисперсности полученного материала. Кроме того, цепи могут прерываться при взаимодействии с ингибиторами – веществами, которые замедляют или останавливают полимеризацию. Для предотвращения нежелательного самопроизвольного полимерного процесса при хранении мономеров в них добавляют ингибиторы в малых концентрациях, обычно от 0,1 % до 1 % по массе, что обеспечивает стабильность мономерной смеси и предотвращает преждевременное образование полимера [2].

Передача цепи в радикальной полимеризации представляет собой процесс переноса активного радикального центра с растущей цепи на молекулу мономера, полимера, растворителя или другие вещества. Такие реакции передачи, наряду с реакциями обрыва цепи, относятся к процессам ограничения роста полимерной цепи [3].

В результате передачи цепи происходит уменьшение средней молекулярной массы полимера, что выражается формулой

$$P=v_p/(v_o+v_{пер}) \quad (2)$$

где v_p , v_o и $v_{пер}$ – скорости роста, обрыва и передачи цепи соответственно.

Именно благодаря контролю передачи цепи удастся регулировать молекулярную массу и распределение полимерных молекул [4].

На процесс радикальной полимеризации существенно влияют такие факторы, как температура и давление. Повышение температуры приводит к увеличению констант скоростей всех элементарных стадий реакции, однако наиболее заметное влияние оказывается на стадию инициирования, поскольку энергия активации этой стадии значительно выше, чем у других. Суммарная энергия активации полимеризации определяется по формуле:

$$E_a=0,5 \cdot E_{ин}+(E_p-0,5 \cdot E_o) \quad (3)$$

где $E_{ин}$ – энергия активации инициирования,

E_p – энергия активации роста цепи;

E_o – энергия активации обрыва цепи.

Для виниловых мономеров значения E_p варьируются от 15 кДж/моль до 24 кДж/моль, E_o – от 6 кДж/моль до 13 кДж/моль, а $E_{ин}$ достигает 79 кДж/моль – 119 кДж/моль. Это указывает на то, что повышение скорости полимеризации при возрастании температуры в основном связано с ускорением стадии инициирования. Увеличение скорости инициирования ведет к росту концентрации свободных радикалов в системе, что, в свою очередь, сокращает длину как кинетической, так и материальной цепи полимера [4].

Кроме того, поскольку концентрация активных центров входит в уравнение скорости роста цепи в первой степени, а в уравнение скорости обрыва – в квадрате, повышение температуры вызывает более значительный рост скорости обрыва по сравнению со скоростью роста. Это приводит к уменьшению средней длины полимерных цепей и влияет на молекулярно-массовое распределение полимера.

С повышением температуры скорость радикальной полимеризации увеличивается, однако при этом наблюдается снижение молекулярной массы образующегося полимера.

Это связано с тем, что повышение температуры ускоряет все элементарные стадии реакции, в особенности стадию инициирования, что приводит к увеличению концентрации свободных радикалов и, как следствие, к более частому обрыву цепей, сокращая их длину. В то же время повышение давления обычно способствует не только увеличению скорости, но и степени полимеризации. Например, при увеличении давления в 1000 раз относительно атмосферного скорость полимеризации стирола возрастает примерно в десять раз, а степень полимеризации удваивается. Это объясняется значительной разницей молярных объемов мономера и полимера: при переходе от мономера к полимеру объем системы уменьшается на 20 % – 25 % из-за образования новых химических связей, и согласно принципу Ле Шателье повышение давления стимулирует реакцию, сопровождающуюся сокращением объема, то есть процесс роста полимерных цепей [5].

Концентрация инициатора оказывает важное влияние на кинетику полимеризации: с увеличением концентрации инициатора скорость реакции возрастает, однако молекулярная масса получаемого полимера уменьшается, что описывается законом «квадратного корня». Это связано с тем, что большее количество инициаторов создает больше активных центров, что ведет к более частому обрыву цепей и, соответственно, к уменьшению их длины. Аналогично, повышение концентрации мономера способствует увеличению скорости полимеризации и средней степени полимеризации, поскольку большее количество мономерных молекул доступно для присоединения к растущим радикалам [4].

Особое значение имеет так называемый гель-эффект (эффект Тромсдорфа), проявляющийся при радикальной полимеризации мономеров в массе или в концентрированных растворах. По мере протекания реакции вязкость системы возрастает на несколько порядков (обычно 4 – 5), что соответствует примерно 15 % – 25 % превращению мономера. При достижении такой степени конверсии скорость полимеризации резко увеличивается, что приводит к снижению скорости обрыва цепей и ускорению роста полимерных молекул.

Этот эффект особенно характерен для полимеризации метилметакрилата и играет важную роль в промышленном синтезе полимеров.

Степень превращения, при которой проявляется гель-эффект, а также его интенсивность зависят от химической природы мономера, температуры реакции и присутствия растворителей. Все эти факторы влияют на вязкость реакционной смеси: при снижении вязкости гель-эффект ослабевает или вовсе не проявляется, особенно если полимеризация проводится в растворе, где молекулы мономера и полимера имеют большую подвижность и меньше ограничены в диффузии [4].

1.1.2 Ионная полимеризация

Ионная полимеризация – это процесс синтеза полимеров, в котором активными центрами, запускающими цепную реакцию, выступают ионы. В отличие от радикальной полимеризации, инициаторами здесь служат катализаторы, которые запускают полимеризацию, но сами не включаются в состав конечного продукта, тогда как в радикальной полимеризации фрагменты инициатора становятся частью полимерной цепи в виде концевых групп. Ионная полимеризация, как и радикальная, является цепным процессом, включающим стадии инициирования, роста и прекращения цепей, однако имеет ряд отличительных особенностей. Во-первых, энергия активации реакций ионной полимеризации значительно ниже, что позволяет проводить эти процессы при более низких, иногда даже отрицательных температурах, обеспечивая более мягкие условия синтеза. Во-вторых, если радикальная полимеризация может осуществляться в различных средах – в массе, растворе, эмульсии или суспензии, – то ионные процессы преимущественно проводят в растворах, где легче контролировать реакцию и свойства получаемого полимера. Наконец, обрыв цепи в ионной полимеризации принципиально отличается от радикальной: он не происходит при столкновении двух «живых» цепей, поскольку эти цепи заряжены одноименно и отталкиваются друг от друга, что обеспечивает «живость» ионных цепей и возможность контролируемого роста полимера [6].

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

В ионной полимеризации обрыв полимерных цепей происходит при взаимодействии «живых» цепей с различными частицами, которые могут присутствовать в реакционной среде – это катализаторы, растворители или специально введённые вещества. В ряде случаев обрыв цепей значительно затруднен или вообще не происходит, в результате чего после полного расхода мономера образуется полимер, состоящий из «живых» цепей. Такая особенность позволяет при добавлении новой порции того же мономера возобновить процесс полимеризации, а при введении другого мономера – получать блок-сополимеры с заданной структурой.

Ионная полимеризация способствует формированию стереорегулярных полимеров, многие из которых обладают высокой упорядоченностью и ценными физико-химическими свойствами. Кроме того, спектр мономеров, способных к полимеризации по ионному механизму, шире, чем при радикальной полимеризации: помимо виниловых мономеров и диенов, сюда входят и некоторые циклические соединения. В промышленности ионной полимеризацией получают такие важные полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полибутадиен и полиформальдегид [7].

Если инициирование роста полимерной цепи происходит за счёт положительно заряженного карбокатиона, такой процесс называют катионной полимеризацией. В случае, когда рост цепи обеспечивается отрицательно заряженным карбанионом, речь идёт об анионной полимеризации. К ионным методам также относят полимеризацию, в которой мономер координируется на поверхности катализатора, выполняющего роль матрицы, обеспечивающей воспроизведение полимерной цепи с определённой пространственной упорядоченностью звеньев. Обычно такие реакции протекают в гетерогенной системе, где твёрдый неорганический или органометаллический катализатор взаимодействует с жидким органическим мономером. Ионная полимеризация, как правило, протекает быстрее радикальной и приводит к получению полимеров с более высокой молекулярной массой [7].

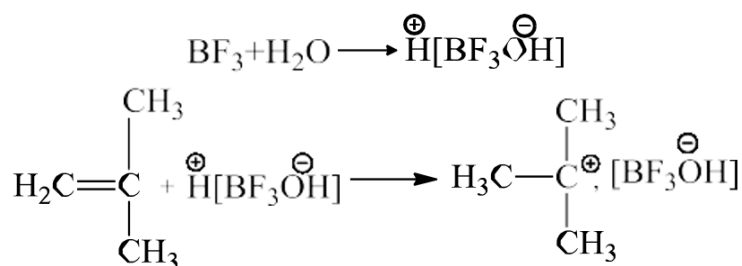
Благодаря возможности контролировать «живость» цепей и стереорегулярность, ионные методы полимеризации обеспечивают широкий спектр возможностей для создания полимеров с уникальными свойствами и высокой технологической ценностью [7].

1.1.3 Катионная полимеризация

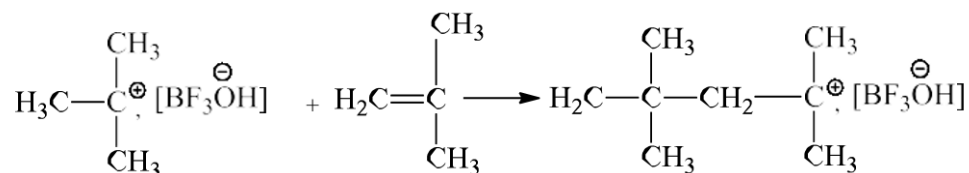
Катионная полимеризация протекает с участием мономеров, которые обладают определёнными структурными особенностями, способствующими стабилизации положительно заряженного карбокатионного активного центра. К таким мономерам относятся виниловые и диеновые соединения с электронодонорными заместителями у двойной связи, например, изобутилен ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), α -метилстирол, изопрен и другие. При увеличении электронодонорного характера заместителей активность мономера в катионной полимеризации возрастает. Кроме того, катионная полимеризация возможна для карбонильсодержащих соединений, таких как формальдегид, а также для гетероциклических мономеров, у которых происходит раскрытие цикла, например, окиси олефинов.

В качестве катализаторов катионной полимеризации применяют различные электроноакцепторные соединения. К основным группам катализаторов относятся протонные кислоты (например, H_2SO_4 , H_3PO_4 , CF_3COOH , HCl , HClO_4), а также апротонные кислоты – кислоты Льюиса, включающие соединения типа BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 и другие галогениды металлов. Кроме того, катионную полимеризацию инициируют галогены и межгалогенные соединения (I_2 , ICl , IBr), соли карбония (PhC^+ с анионами Cl^- , SbCl_6^-), соли оксония (RO^+ с анионами $\text{BF}_3(\text{OH})^-$, SbCl_6^-), а также алкилпроизводные металлов, например R_3Al и R_2Zn . Катализаторы Фриделя-Крафтса, являющиеся сильными электроноакцепторами, проявляют максимальную активность в присутствии небольших количеств сокатализаторов, таких как следы воды, которые способствуют образованию протонов (H^+), необходимых для запуска реакции. Энергия активации катионной полимеризации обычно не превышает 63 кДж/моль (около 15 ккал/моль), что обеспечивает высокую скорость протекания реакции [4].

К примеру, полимеризация изобутилена под воздействием BF_3 завершается за считанные секунды при температуре минус $100\text{ }^\circ\text{C}$, приводя к образованию полимера с чрезвычайно высокой молекулярной массой. Общепринятый механизм катионной полимеризации предполагает формирование комплексного соединения катализатора и сокатализатора, обладающего свойствами сильной кислоты.

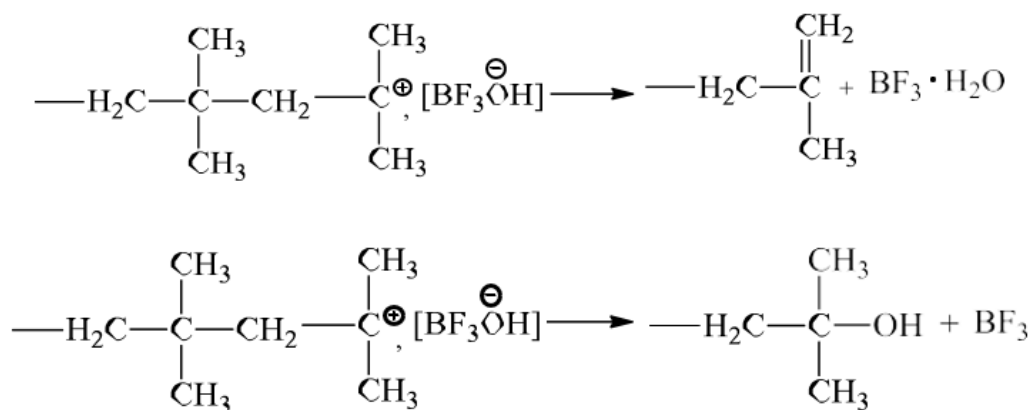


На стадии иницирования протон присоединяется к молекуле мономера, и образуется ионная пара:



В процессе катионной полимеризации на конце растущей цепи постоянно находится карбокатион, который стабилизируется противоионом. Этот ион взаимодействует с очередной молекулой мономера, обеспечивая последовательное присоединение звеньев. За счёт поляризации мономера происходит строгое присоединение по схеме «голова к хвосту», поскольку альтернативный тип присоединения невозможен, что гарантирует химическую регулярность структуры полимерной цепи. Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов исключён из-за их электростатического отталкивания. Превращение «живой» катионной цепи в «мертвый» полимер происходит в результате перестройки ионной пары, когда кинетическая подвижность макроиона снижается из-за увеличения его размера [8].

В этом случае образуется нейтральная молекула полимера с двойной связью на конце, а исходный комплекс катализатор–сокатализатор регенерируется, что позволяет поддерживать активность каталитической системы. Такой механизм способствует высокой контролируемости процесса и формированию полимеров с упорядоченной и стабильной структурой



Катализатор может многократно инициировать рост цепи полимера, поэтому уже малые его количества будут эффективны для проведения процесса полимеризации.

1.1.4 Анионной полимеризация

Анионная полимеризация – это процесс, при котором растущая полимерная цепь представляет собой отрицательно заряженный ион (анион). В качестве катализаторов в таких реакциях выступают вещества основного характера, включая щелочные металлы и их производные, такие как амиды, алкоголяты и металлоорганические соединения элементов I и II групп Периодической системы, например комплексы натрия с нафталином. Механизм анионной полимеризации включает несколько стадий: инициирование, рост цепи, обрыв и передачу цепи, что характерно для цепных реакций.

Инициирование – это формирование активного центра полимеризации, которое зависит от природы катализатора и условий проведения реакции. В простейших случаях рост цепи происходит за счёт последовательного присоединения молекул мономера к макроаниону, как, например, при полимеризации, инициируемой амидом натрия [9].

В процессе полимеризации структура цепи регулируется так, что мономер присоединяется с той стороны углеродного атома, у которого электронная плотность минимальна, что обеспечивает определённую направленность и упорядоченность роста полимера.

Особенностью анионной полимеризации является высокая степень контроля над молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением полимера, что достигается за счёт низкой скорости обрыва цепей. В ряде случаев обрыв практически отсутствует, и цепи остаются «живыми», то есть способны инициировать дальнейшую полимеризацию при добавлении новой порции мономера, что позволяет получать блок-сополимеры с заданной структурой. Обрыв цепи обычно происходит только при взаимодействии с протонсодержащими примесями, такими как вода или кислоты, которые могут быть введены специально для завершения реакции.

Принципиальной особенностью анионной полимеризации является возможность протекания процесса без обрыва и передачи цепи при определённых условиях, что приводит к образованию так называемых «живых» полимеров. В таких полимерах активные центры на концах цепей сохраняются даже после полного расхода мономера и могут оставаться стабильными в течение длительного времени. Для поддержания «живости» цепей необходимо соблюдать ряд условий: относительно низкие температуры, отсутствие протонодонорных веществ (спиртов, аминов, воды и других), а также инертную атмосферу, исключаящую взаимодействие с кислородом и влагой.

Безобрывная полимеризация характерна для систем, где в качестве катализаторов используются металлы или арилметаллические соединения, а мономерами выступают неполярные непредельные углеводороды, такие как стирол и диены. Реакции, которые приводят к прекращению роста полимерных цепей, называются реакциями ограничения цепи. В различных системах обрыв цепи обычно происходит через перенос гидрид-иона (H^-) на противоион или мономер: первый механизм характерен для полимеризации этилена, второй – для акрилонитрила [9].

При наличии растворителя возможна также передача цепи через растворитель и мономер, что влияет на молекулярно-массовое распределение полимера.

В промышленности анионная полимеризация широко применяется для производства различных материалов, включая синтетические каучуки, полиамиды, полимеры формальдегида, этиленоксида, силоксанов и других высокотехнологичных продуктов. Особое значение имеет координационно-ионная полимеризация, которая позволяет получать стереорегулярные полимеры с упорядоченной трёхмерной кристаллической структурой. Такие полимеры отличаются высокой температурой плавления и низкой растворимостью, что делает их востребованными в различных областях техники и промышленности, где требуются материалы с повышенной термической и химической стойкостью.

Стереорегулярные полимеры получают из α -олефинов, диенов и некоторых полярных мономеров посредством координационно-ионной полимеризации – каталитического процесса, при котором перед разрывом связи в мономере сначала формируется координационный комплекс между мономером и катализатором. Наиболее широко применяются три типа комплексных катализаторов, среди которых особое значение имеют катализаторы Циглера–Натта. Эти катализаторы обеспечивают высокую стереоспецифичность, что позволяет получать полимеры с упорядоченной стереорегулярной структурой. Катализаторы Циглера–Натта представляют собой комплексные соединения, возникающие при взаимодействии органических соединений металлов I–III групп Периодической системы с солями переходных металлов IV–VIII групп. В промышленности обычно используют комплексы алкилалюминия или алкилгалогенидов в сочетании с галогенидами титана.

Главным преимуществом катализаторов Циглера–Натта является возможность варьирования их состава, что позволяет гибко регулировать каталитическую активность и степень стереоспецифичности, адаптируя процесс под конкретные требования. Эти каталитические системы широко применяются для полимеризации неполярных олефинов, таких как этилен и пропилен, а также диенов, например бутадиена и изопрена .

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		18

При низком давлении с их помощью получают полиэтилен с высокой степенью кристалличности, что существенно улучшает эксплуатационные характеристики материала.

Кроме катализаторов Циглера–Натта, в координационно-ионной полимеризации используются также π -аллильные комплексы переходных металлов и оксидно-металлические катализаторы, которые расширяют возможности синтеза полимеров с различной структурой и свойствами [10].

1.2 Способы проведения полимеризации

В зависимости от физических условий процессов полимеризацию проводят в массе, в растворе, в суспензии, в эмульсии, а также в твердой и газообразной фазах. Все мономеры могут быть полимеризованы различными способами, но в промышленных условиях наиболее эффективными для того или другого мономера являются один или два способа.

1.2.1 Полимеризация в массе

В методе полимеризации в массе мономер находится в жидком состоянии, в котором растворяют инициатор и агент передачи цепи для контроля молекулярной массы полимера либо стабилизатор. Полученная смесь тщательно перемешивается для обеспечения эффективного массопереноса и теплообмена. Иницирование реакции может осуществляться как за счёт добавления химического инициатора, так и под воздействием ультрафиолетового или радиационного облучения. Если полимер растворяется в мономере, реакционная система является гомогенной, и в конце процесса получают концентрированный раствор или расплав полимера. В случае, когда полимер не растворим в мономере, система становится гетерогенной, и полимер выделяется в виде отдельной жидкой или твердой фазы [11].

К основным преимуществам полимеризации в массе относятся высокая чистота получаемого полимера, обусловленная отсутствием загрязнений, которые могли бы вноситься растворителями, применяемыми в других методах; исключение стадий выделения и сушки полимера, что упрощает технологический процесс.

Также возможность получения полимерных изделий сразу в готовом виде, не требующем дополнительной механической обработки, таких как листовое органическое стекло, бильярдные шары или шахматные фигуры.

Однако данный метод имеет и ряд существенных недостатков. В процессе полимеризации вязкость системы значительно увеличивается из-за накопления полимера, что затрудняет перемешивание и способствует формированию полимеров с высокой молекулярной массой. Кроме того, высокая экзотермичность реакции и проявление гель-эффекта осложняют отвод тепла, что требует тщательного контроля температурного режима. Эти факторы ограничивают широкое промышленное применение полимеризации в массе, хотя данный способ успешно используется для синтеза таких полимеров, как полиэтилен, полистирол и полиметилметакрилат.

В этих случаях эффективность отвода тепла обеспечивается обрывом процесса на ранних стадиях или проведением полимеризации в несколько стадий.

1.2.2 Полимеризация в растворе

Полимеризация в растворе представляет собой метод, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в растворённом состоянии. В зависимости от растворимости катализатора и образующегося полимера реакционная система может быть как гомогенной, так и гетерогенной. В качестве растворителей обычно используют инертные алифатические или ароматические углеводороды, которые не взаимодействуют с мономером и инициатором полимеризации. Температурный режим процесса варьируется в пределах, при которых мономер и растворитель остаются жидкими; например, катионную полимеризацию изобутилена проводят при минус 100 °С. При высоких температурах процесс часто ведут под избыточным давлением, чтобы избежать испарения реакционной смеси. Концентрация мономера в растворе может значительно изменяться [12].

В промышленности полимеризация в растворе применяется для всех видов ионной и координационно-ионных полимеризаций, включая синтез стереорегулярных каучуков, полиэтилена низкого давления, полипропилена.

Радикальная полимеризация в растворе экономически менее выгодна по сравнению с полимеризацией в массе или в дисперсных водных системах, поэтому её используют преимущественно в случаях, когда конечный продукт применяется в виде раствора или когда другими методами невозможно получить требуемый полимер (например, полиакрилаты, поливинилацетат, пенополистирол, политетрафторэтилен) .

Процесс в промышленности проводят в аппаратах с мешалками, циркуляционными насосами или другими устройствами для перемешивания; реже используют трубчатые или колонные реакторы. Непрерывные процессы обычно реализуют в каскадах последовательно соединённых проточных реакторов. Для обеспечения стабильного температурного режима применяют теплообмен через рубашку аппарата, а также предварительное охлаждение растворителя и мономера. При больших объёмах реакционной смеси внутри аппаратов устанавливают дополнительные охлаждающие элементы (змеевики, трубчатки, полые плиты). Эффективный отвод тепла достигается также за счёт испарения части растворителя с последующей конденсацией и возвратом в реактор.

После завершения реакции растворитель удаляют путём испарения под вакуумом или перегонки с водяным паром, а остатки катализатора нейтрализуют. Полученный полимер сушат под вакуумом или в кипящем слое.

Преимуществами полимеризации в растворе являются возможность точного контроля концентраций реагентов, температуры, структуры и состава гомо- и сополимеров, а также получение высоковязких полимеров. К недостаткам относятся необходимость отделения растворителя и сушки полимера, значительные капитальные затраты и энергозатраты, связанные с циркуляцией и регенерацией большого объёма растворителя .

Эффективное отведение тепла и точное поддержание нужной температуры процесса достигается за счёт частичного испарения растворителя в зоне реакции при его кипении. После конденсации растворитель возвращается обратно в реактор через внешний холодильник.

По окончании полимеризации растворитель удаляют путём испарения под вакуумом или перегонки с водяным паром, а остатки катализатора нейтрализуют. Полученный полимер сушат в вакууме или в кипящем слое.

К преимуществам полимеризации в растворе относятся возможность точного контроля концентраций реагентов, температуры, структуры и состава гомо- и сополимеров, а также получение полимеров с высокой вязкостью. Инертный растворитель облегчает управление теплоотводом и вязкостью реакционной смеси.

К недостаткам метода относятся необходимость отделения и сушки полимера, значительные капитальные и энергетические затраты, связанные с циркуляцией и регенерацией большого объёма растворителя. Кроме того, растворитель может участвовать в передаче цепи, что осложняет получение полимеров с высокой молекулярной массой, а также существует риск загрязнения полимера остатками растворителя и примесями.

1.2.3 Полимеризация в суспензии

В промышленности суспензионная полимеризация применяется для обработки водонерастворимых мономеров, которые диспергируют в воде в виде мелких капелек. Эти капли стабилизируют с помощью защитных коллоидов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и интенсивного перемешивания. Размер капелек зависит от скорости перемешивания, соотношения мономера и воды, а также от типа и концентрации стабилизатора. Инициаторы, растворимые в мономере, запускают полимеризацию внутри каждой капли, рассматриваемой как отдельный микрореактор. Кинетика реакции в каплях практически не отличается от полимеризации в массе.

Основные преимущества суспензионного метода заключаются в том, что водная дисперсионная среда обеспечивает эффективный отвод тепла, что облегчает контроль температуры процесса.

Кроме того, благодаря малому размеру капель можно контролировать длину полимерных цепей, что приводит к получению полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. Полимер формируется в виде гранул или сферических частиц, которые легко отделяются от воды фильтрацией и промывкой для удаления остатков ПАВ. Гранулированный полимер удобно перерабатывать методами литья под давлением или растворения для производства адгезивов и других изделий.

Однако существенным недостатком суспензионной полимеризации является необходимость удаления остатков стабилизаторов, которые загрязняют сточные воды и требуют дополнительной очистки. Технология представляет собой полунепрерывный процесс с несколькими этапами – подготовкой реакционной смеси, собственно полимеризацией и выделением продукта. Обычно процесс проводится в реакторах объемом от 12 м³ до 50 м³ с мешалкой и системой охлаждения. Например, при суспензионной полимеризации стирола мономер суспендируют в деминерализованной воде с использованием стабилизаторов эмульсии, а инициатор растворяют в каплях мономера, где и происходит реакция. Температура постепенно повышается с 35 °С до 125 °С под давлением в течение 8 ч – 14 ч. Полученный полимер выделяют центрифугированием, промывают и сушат [13].

Суспензионная полимеризация по кинетике близка к полимеризации в массе, но благодаря водной среде значительно упрощается отвод тепла и перемешивание компонентов. Этот метод широко используется для производства специальных марок полимеров, таких как пенополистирол, и позволяет получать высококачественные продукты с контролируемыми свойствами.

Эмульсионная полимеризация, являющаяся разновидностью свободнорадикальной полимеризации, также применяется для получения водных дисперсий полимеров. В этом методе мономер диспергируют в водной фазе с помощью эмульгаторов или ПАВ, а также защитных коллоидов и буферных растворов для поддержания стабильности и постоянства pH [13].

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23

В качестве эмульгаторов используют анионные, катионные и неионные соединения, которые снижают поверхностное натяжение на границе раздела мономер–вода, облегчая эмульгирование. В образующейся эмульсии присутствуют различные частицы: молекулярный раствор эмульгатора в воде (непрерывная фаза), мономерные капли, латексные частицы с мономером и полимерными цепями, а также пустые и наполненные мономером мицеллы. Если мономер частично растворим в воде, то в водном растворе эмульгатора присутствует и молекулярно растворимый мономер, что влияет на динамику полимеризации и свойства получаемого материала. На рисунке 1 представлена эмульсионная полимеризация.

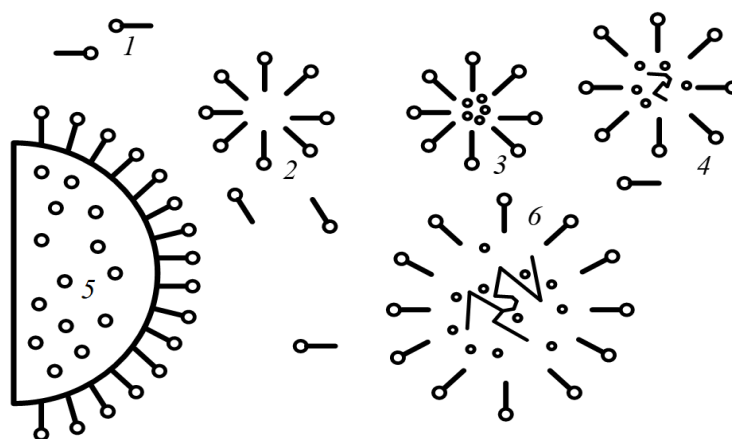


Рисунок 1 – Изображение частиц при эмульсионной полимеризации:

1 – раствор эмульгатора в воде; 2 – пустая мицелла; 3 – мицелла с мономером; 4 – мицелла с растущей цепью; 5 – капля мономера; 6 – латексная частица с мономером и полимерными цепями.

В эмульсионной полимеризации в качестве инициаторов применяют водорастворимые соединения, такие как персульфаты, гидропероксиды и редокс-системы. Поскольку мономер не растворим в воде, молекулы инициатора остаются в водной фазе и не проникают в капли мономера. Полимеризация начинается на поверхности мицелл, где сосредоточен инициатор, и постепенно распространяется внутрь мицелл.

В процессе реакции мономер внутри мицелл расходуется, и для поддержания реакции он дополнительно поступает из капель мономера. Рост полимерной цепи продолжается до тех пор, пока в мицеллу не попадёт другой радикал, который прерывает цепь. По мере накопления полимера макромолекулы агломерируют, образуя крупные частицы, окружённые слоем эмульгатора.

На определённом этапе всей реакции эмульгатор полностью переходит из мицелл в слой, адсорбированный на поверхности полимерных частиц. Мономер продолжает диффундировать из капель в набухшие полимерные частицы, и по завершении полимеризации образуются мелкие частицы полимера, стабилизированные эмульгатором и равномерно распределённые в водной фазе – такую дисперсию называют латексом. Латекс может использоваться как готовый продукт, например, в адгезивах и красках, либо из него выделяют полимер путём разрушения эмульсии с помощью электролитов, высушивания или замораживания.

Механизм эмульсионной полимеризации достаточно сложен и зависит от растворимости мономера и инициатора в воде и мономере, соотношения компонентов, типа и концентрации эмульгатора и других факторов. В отличие от полимеризации в растворе, при эмульсионном методе макромолекулы полимера находятся внутри латексных частиц, равномерно распределённых в водной фазе. Это позволяет получать высокомолекулярные полимеры с молекулярной массой свыше 10^6 , которые невозможно использовать в растворах из-за слишком высокой вязкости, поскольку в латексе вязкость остаётся низкой.

К преимуществам эмульсионной полимеризации относятся лёгкость регулирования теплоотвода, высокая скорость реакции и получение полимеров с большой молекулярной массой. Кроме того, продуктом процесса является латекс, который можно использовать без дополнительного выделения полимера, что упрощает технологию. Высокомолекулярные латексы обладают низкой вязкостью, что облегчает их перемешивание и транспортировку.

Среди недостатков метода – неизбежное загрязнение полимера остатками эмульгаторов и других компонентов системы, а также сложности с удалением этих веществ из сточных вод. В тех случаях, когда конечным продуктом не является латекс, требуется дополнительная стадия выделения полимера, что усложняет технологический процесс [14].

1.2.4 Полимеризация в твердой фазе

При полимеризации мономеров в твердом состоянии, будь то кристаллическое или стеклообразное, молекулы мономера жёстко зафиксированы в пространстве, что значительно ограничивает их подвижность и оказывает существенное влияние на кинетику процесса и структуру образующихся макромолекул. Для запуска таких твердофазных реакций обычно применяют γ -излучение или ускоренные электроны. Переход от мономерного кристалла к полимеру сопровождается изменениями межмолекулярных расстояний, которые превращаются в длины химических связей, а также перестройкой пространственной ориентации мономерных звеньев.

Существует два основных сценария развития твердофазной полимеризации. В первом случае структура кристалла мономера напрямую определяет структуру получаемого полимера – так происходит, например, при полимеризации сопряжённых диацетиленов или триоксана. Во втором случае полимер формируется как отдельная фаза в дефектах кристаллической решётки, что приводит к разрушению исходного кристалла и образованию аморфной полимерной фазы, как это наблюдается при полимеризации акриламида в твердой фазе. Если параметры кристаллической решётки совпадают с геометрией макромолекул, решётка может направлять ориентацию и строение растущих цепей, что называется топотактическим механизмом. Такой механизм характерен для твердофазной полимеризации некоторых циклических мономеров с раскрытием цикла, например, триоксана, γ -пропиолактона, 2,5-дистирилпиразина и бис-(*n*-толуолсульфоната)-2,4-гександиола.

Некоторые мономеры способны внедряться в полости кристаллической решётки другого вещества, формируя упорядоченные пространственные ряды или слои. Например, молекулы мочевины и тиомочевины в присутствии виниловых и диеновых мономеров (в частности, 2,3-диметил-1,3-бутадиена) образуют гексагональные кристаллы с каналами, заполненными линейными цепочками мономеров. При радиационном иницировании в таких канальных комплексах происходит полимеризация, сохраняющая особенности топотактического механизма. Преимуществами твердофазной полимеризации являются возможность получения полимеров с высокой молекулярной массой и более упорядоченной структурой по сравнению с полимеризацией в воде или расплаве. К недостаткам относятся необходимость защиты персонала от радиационного воздействия и сравнительно низкая скорость реакции.

Полимеризация в газовой фазе представляет собой процесс, при котором мономер находится в газообразном состоянии, а продукт формируется в виде твердой дисперсной или жидкой фазы. Скорость реакции зависит от диффузии мономера из газовой фазы к активным центрам роста цепи в конденсированной фазе, а также от растворимости и сорбции мономера полимерной фазой и удельной поверхности частиц катализатора, нанесённых на твердый носитель в гетерогенных системах. Рост цепей может происходить как непосредственно в газовой фазе с последующей агрегацией макромолекул, так и внутри частиц полимера.

Для многих систем наблюдается отрицательное значение эффективной энергии активации полимеризации, что связано с уменьшением концентрации мономера, адсорбированного или растворённого в полимерных частицах, при повышении температуры. Отсутствие передачи цепи приводит к снижению её роли и увеличению средней молекулярной массы полимера. Теплообмен в газофазной полимеризации определяется теплопередачей от твердых полимерных частиц к газу и зависит от отношения поверхности частиц к их объёму.

Ранее из-за сложности управления теплоотводом широкое применение получила только газофазная полимеризация этилена при высоком давлении (90–280 МПа), протекающая по свободно-радикальному механизму с использованием инициаторов – пероксидов. В таких условиях плотность газообразного мономера вблизи критической точки приближается к плотности жидкости, и реакционная масса представляет собой раствор полимера в мономере. Впоследствии газофазная полимеризация получила развитие в псевдосжиженном слое с использованием высокоэффективных металлоорганических катализаторов, нанесённых на твердые носители, например силикагель. В реактор непрерывно или периодически вводят катализатор и газообразный мономер под давлением 1 МПа – 3 МПа, создавая псевдосжиженный слой частиц катализатора. В ходе реакции частицы катализатора увеличиваются в размере, оседают и периодически удаляются из реактора. Мономер циркулирует по системе; реактор – выносной холодильник – компрессор, обеспечивая эффективный отвод тепла. Степень превращения мономера за один проход составляет 2 % – 3 %, поэтому объем реактора при производительности 80 тыс – 100 тыс. тонн в год достигает до 610 м³. Для улучшения процесса в некоторых реакторах применяют дополнительные перемешивающие устройства.

Главными преимуществами газофазной полимеризации являются отсутствие растворителей и разбавителей, что упрощает последующую обработку продуктов, а также возможность получать крупные частицы полимера размером около 0,3–0,5 мм, которые можно сразу использовать для переработки без этапа грануляции. По этому способу промышленно производят полиэтилен высокой плотности, сополимеры этилена с высшими олефинами, близкие по свойствам к полиэтилену низкой плотности, и полипропилен.

Кроме того, газофазную привитую сополимеризацию применяют для поверхностной модификации волокон и пленок, предварительно активируемых УФ-облучением или излучением высокой энергии, а также окислением, что создаёт активные центры для полимеризации на поверхности материалов [15].

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		28

1.3 Источники сырьевых потерь полимерного производства

В современном полимерном производстве одной из ключевых задач является минимизация сырьевых потерь, поскольку эффективность использования мономеров напрямую влияет на экономическую и экологическую составляющие процесса. Источники таких потерь могут быть разнообразными и связаны как с особенностями технологических стадий, так и с конструктивными и эксплуатационными характеристиками оборудования. К основным причинам относятся утечки мономеров и растворителей через уплотнительные узлы и соединения, неполное разделение фаз в сепараторах и газоотделителях, адсорбция и удержание сырья на внутренних поверхностях аппаратов, а также побочные химические реакции, приводящие к образованию нежелательных продуктов и снижению выхода целевого полимера.

Особое внимание уделяется этапам компримирования и транспортировки мономеров, где высокие давления и температуры создают условия для микротечей и деградации сырья. Кроме того, процессы отделения непрореагировавших мономеров от полимерного продукта зачастую сопровождаются потерями из-за недостаточной эффективности сепарации и рекуперации. Накопление полимерных отложений на стенках реакторов и трубопроводов ухудшает теплопередачу и гидродинамику, что также косвенно влияет на сырьевые потери.

Понимание и системный анализ этих источников потерь является необходимой основой для разработки методов их минимизации, что позволит повысить общую производительность и устойчивость производства.

Далее в технологической части работы рассматривается процесс получения полиэтилена высокого давления, где подробно анализируются конкретные участки, подверженные сырьевым потерям. Рассматриваются особенности подачи и сжатия этилена, его частичная полимеризация в трубчатом реакторе, а также системы отделения и рециркуляции непрореагировавшего мономера.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Сырьевые потери производства полиэтилена высокого давления

Для эффективного выявления и минимизации сырьевых потерь в производстве полиэтилена высокого давления необходимо детально рассмотреть сам технологический процесс его получения. Понимание последовательности стадий, условий проведения реакций и особенностей оборудования позволяет выявить ключевые участки, на которых возникают основные потери этилена. В следующем подразделе будет представлен обзор технологии получения полиэтилена высокого давления, что создаст основу для последующего анализа источников потерь и разработки методов их снижения.

2.1.1 Технология получения полиэтилена высокого давления

Технологический процесс производства полиэтилена высокого давления (ПЭВД) включает несколько ключевых этапов: смешивание этилена с инициатором и возвратным газом, сжатие этилена, собственно полимеризацию, отделение непрореагировавшего этилена от полиэтилена, гранулирование и выгрузку готового продукта, на рисунке 2 схема получения ПЭВД. Свежий этилен с чистотой не менее 99,9 % из хранилища 1 подается под давлением 0,8 МПа – 1,2 МПа вместе с возвратным этиленом из отделителя низкого давления 8 в смеситель 2, где он смешивается с инициатором – кислородом в концентрации 0,002 % – 0,006 % (об.). Затем смесь направляется в многоступенчатый компрессор первого каскада 3. Этилен, сжатый до давления 25 МПа – 30 МПа, поступает в смеситель 4, где объединяется с возвратным этиленом из отделителя высокого давления 7, после чего при температуре 40 °С – 45 °С направляется в компрессор второго каскада.

					ВКР.333899.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					
Разраб.		Колгунов А.В.			Исследование методов снижения сырьевых потерь полимерного производства	Лит.	Лист	Листов	
Провер.		Гужель Ю.А				У	30	58	
						АмГУ ИКуИН 1107-об гр.			
Н. контр.		Родина Т.А							
Утверд.		Гужель Ю.А							

Сжатие этилена осуществляется в поршневых компрессорах поэтапно, между ступенями которых газ проходит через холодильники для охлаждения и сепараторы, предназначенные для отделения смазочных материалов (вазелиновое и промышленное масло, глицерин), просачивающихся через уплотнения компрессоров [7].

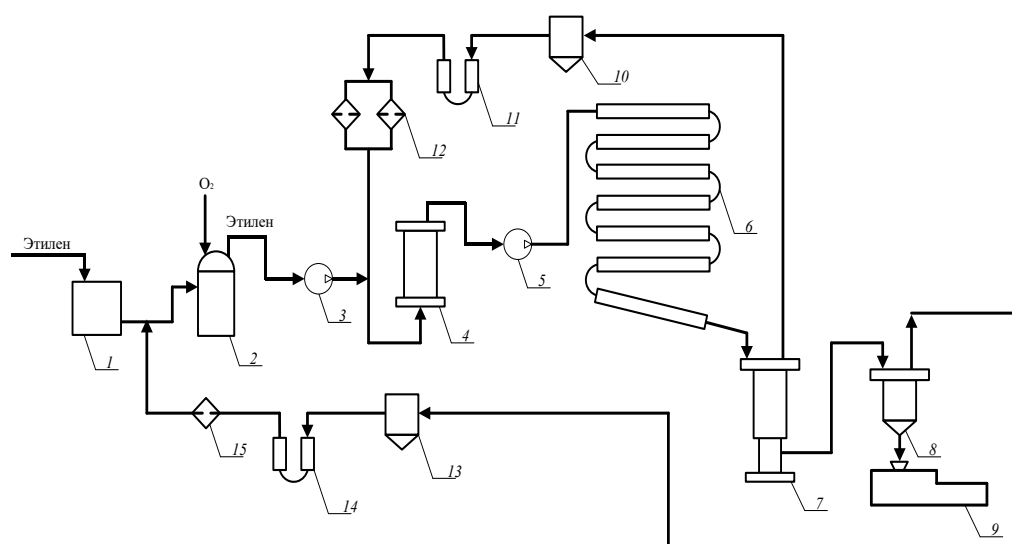


Рисунок 2 – Схема производства получения ПЭВД:

1 – хранилище этилена; 2 – смеситель этилена низкого давления; 3 – компрессор первого каскада; 4 – смеситель этилена высокого давления; 5 – компрессор второго каскада; 6 – трубчатый реактор; 7 – отделитель высокого давления; 8 – отделитель низкого давления; 9 – экструдер-гранулятор; 10, 13 – циклоны; 11, 14 – холодильники; 12, 15 – фильтры

Этилен, сжатый до давления 150 МПа – 300 МПа и нагретый до температуры 70 °С – 75 °С, поступает в трубчатый реактор 6, где может вводиться как в первую, так и в последующие зоны реактора. В процессе полимеризации в реакторе происходит лишь частичное превращение этилена около 10 % – 12 % при температуре 180 °С – 280 °С. Смесь расплавленного полиэтилена и непрореагировавшего этилена, нагретая до 260 °С – 280 °С, направляется в отделитель высокого давления 7, где давление снижается до 25 МПа.

В отделителе непрореагировавший этилен отделяется от расплава полиэтилена и возвращается в цикл через циклон 10, холодильник 11 и фильтр 12, после чего смешивается со свежим мономером. Расплав полиэтилена из нижней части отделителя 7 поступает в отделитель низкого давления 8, где давление понижается до 0,13 МПа – 0,18 МПа. Непрореагировавший этилен из этого отделителя возвращается в процесс после прохождения через циклон 13, холодильник 14, фильтр 15 и компрессор, который сжимает газ до давления 0,8 МПа – 1,2 МПа для повторного использования [7].

Расплавленный полиэтилен подается в экструдер с высокопроизводительным коротким червяком 9, где он продавливается через фильеры и затем режется вращающимся ротационным ножом на гранулы. Перед грануляцией в расплав могут вводиться различные специальные добавки, термостабилизаторы, антиоксиданты, красители и пигменты, что позволяет формировать разнообразный марочный ассортимент полиэтилена.

Трубчатый реактор состоит из последовательного соединения прямых труб с изогнутыми участками (калачами) и оснащен рубашками для обогрева. Нагрев реактора осуществляется перегретой водой с температурой 190 °С – 200 °С. В первой части реактора этилен подогревается до 180 °С – 200 °С, а во второй части при температуре 180 °С – 280 °С происходит собственно полимеризация. Повышение температуры во второй зоне связано с экзотермическим характером реакции, сопровождающейся выделением значительного количества тепла.

Для предотвращения накопления полиэтилена на внутренних стенках труб, что ухудшает теплопередачу, в трубчатом реакторе периодически проводят ступенчатое сбрасывание давления (так называемые «хлопки») с величиной перепада до 10 МПа – 15 МПа. Эта процедура способствует отделению налипшего полимера и поддержанию эффективного теплообмена в реакционной среде.

Производство полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в трубчатом реакторе сопряжено с рядом сырьевых потерь, обусловленных технологическими особенностями процесса и эксплуатацией оборудования.

Основные источники потерь включают утечки этилена на стадиях смешения и сжатия, загрязнение этилена смазочными материалами, низкую конверсию этилена в реакторе, потери непрореагировавшего этилена при рециркуляции, механические потери при грануляции и энергетические потери из-за частых сбросов давления («хлопков»). Рассмотрим подробно каждый из этих источников и методы их решения, а также приведём оценку экономического эффекта и минусы применяемых технологий [16].

2.1.2 Источники потерь этилена

Первым этапом в производстве полиэтилена высокого давления является подача свежего этилена высокой чистоты (не менее 99,9 %) из хранилища под давлением 0,8 МПа – 1,2 МПа, а также возвратного этилена из отделителя низкого давления. На данном этапе сырьевые потери этилена могут возникать из-за нескольких факторов. Во-первых, возможны утечки через уплотнительные узлы и соединения трубопроводов, особенно учитывая высокую подвижность и летучесть этилена. Во-вторых, неполное и неравномерное смешение с кислородом может привести к образованию локальных зон с повышенной концентрацией инициатора, что способствует нежелательным побочным реакциям и снижению выхода целевого продукта. Кроме того, избыточное содержание кислорода может вызывать раннее разложение мономера, что также приводит к потерям сырья еще до стадии полимеризации.

Далее смесь этилена направляется в многоступенчатый компрессор первого каскада, где давление газа повышается до 25 МПа – 30 МПа. Между ступенями сжатия этилен охлаждается в холодильниках, что необходимо для снижения температуры газа и предотвращения термического разложения. Также газ проходит через сепараторы, предназначенные для отделения смазочных масел, используемых в компрессорах (вазелиновое, промышленное масло, глицерин).

Потери этилена на этом этапе связаны с проникновением компрессорного масла в газовую фазу, что загрязняет мономер и снижает его качество.

Кроме того, уплотнительные узлы компрессоров, работающих при высоких давлениях, подвержены микротечам, которые становятся критичными с ростом давления и температуры. Эти микротечки приводят к постепенному утерянному количеству этилена, что негативно сказывается на экономической эффективности процесса [17]. После сжатия в первом каскаде этилен смешивается с возвратным газом из отделителя высокого давления и направляется во второй каскад компрессоров, где давление повышается до 150 МПа – 300 МПа, а температура поддерживается в диапазоне 70 °С – 75 °С.

Такие экстремальные условия создают повышенную вероятность утечек и деструкции мономера. Далее газовая смесь поступает в трубчатый реактор, где происходит частичная полимеризация этилена с конверсией около 10 % – 12 %. Несмотря на это, значительная часть мономера остается непрореагировавшей. Потери этилена в реакторе связаны с адсорбцией мономера на внутренних поверхностях труб, что снижает концентрацию активного сырья в реакционной зоне. Кроме того, полимерные отложения, налипающие на стенках реактора, ухудшают теплопередачу, что требует периодических ступенчатых сбросов давления (так называемых хлопков). Эти сбросы сопровождаются выбросом газа, в том числе этилена, что также является источником сырьевых потерь.

Выходящая из реактора смесь расплава полиэтилена и непрореагировавшего этилена поступает в отделитель высокого давления, где давление снижается до 25 МПа. В этом аппарате происходит отделение непрореагировавшего этилена от полимера. Однако процесс разделения не является идеальным: часть этилена остается растворенной в расплаве полиэтилена, а мелкие капли или частицы полимера могут механически уноситься с газовой фазой. Эти факторы приводят к потерям мономера, который либо уносится с отходящим газом, либо задерживается в полимерном продукте, снижая выход и качество сырья. Далее расплав полиэтилена направляется в отделитель низкого давления, где давление снижается до 0,13 МПа – 0,18 МПа.

Непрореагировавший этилен, отделенный на этой стадии, проходит систему очистки и охлаждения, включающую циклон, холодильник, фильтр и компрессор, после чего возвращается в цикл для повторного использования. Несмотря на это, потери этилена на данном этапе обусловлены неполной конденсацией и очисткой газа, а также возможными утечками в оборудовании низкого давления, что снижает общую эффективность возврата мономера и увеличивает расход сырья.

Детальный анализ технологической цепочки производства полиэтилена высокого давления выявил ключевые участки, на которых происходят основные сырьевые потери этилена.

Эти потери связаны как с конструктивными особенностями оборудования например, уплотнительными узлами компрессоров и сепараторов, так и с физико-химическими процессами, такими как адсорбция мономера на внутренних поверхностях реактора и неполное разделение фаз.

2.1.3 Способы минимизации потерь этилена

Утечки этилена через уплотнительные узлы и соединения трубопроводов на этапе подачи свежего и возвратного этилена в смеситель с инициатором. Для снижения этих потерь предлагается модернизация уплотнений реакторных систем, включающая замену традиционных лабиринтных уплотнений на комбинированные системы. В зонах высокого давления устанавливаются графитовые плавающие кольца с зазором 0,03 – 0,07 мм, обеспечивающие минимальные утечки и высокую износостойкость. Дополнительно применяются многоступенчатые газодинамические уплотнения с подпором инертного газа (азота), которые эффективно блокируют утечки этилена [18]. Важным элементом модернизации является внедрение автоматизированных систем контроля, включающих датчики утечек с точностью до 1 ppm (например, Siemens Ultramat 23 рисунок 3) и системы регулировки перепада давлений «газ-масло» в реальном времени с использованием регулирующих клапанов (например, Fisher GX рисунок 4).



Рисунок 3 – Siemens Ultramat 23.



Рисунок 4 – Fisher GX.

2.1.4 Обоснование предлагаемого решения

Исходные данные для расчёта

Для моделирования взяты параметры типового поршневого компрессора 4ГМ40-1,2/250-2500 [19].

- 1) Рабочая среда: этилен (молекулярная масса 28,05 г/моль);
- 2) Производительность: 1,21 м³/мин при нормальных условиях;
- 3) Давление всасывания: 24,5 МПа;
- 4) Давление нагнетания: 245 МПа;
- 5) Температура газа на входе: 40 °С;

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ВКР.333899.180301.ПЗ

Лист

36

6) Частота вращения: 320 об/мин.

Геометрия лабиринтного уплотнения.

1) Число зубцов: 10;

2) Высота зубца: 3 мм;

3) Ширина зубца: 2 мм;

4) Зазор: 50 [20] мкм для алюминия, 30 [20] мкм для графита;

5) Диаметр вала: 200 мм.

Физико - механические свойства материалов расписаны в таблице 1.

Таблица 1 – Физико - механические свойства материалов

Показатель	Алюминий	Графит
Плотность, кг/м ³	2700	1800
Модуль упругости, ГПа	70	10
Теплопроводность, Вт/(м·К)	160	120

Основная формула для расчета протечек через лабиринтное уплотнение.

Исходная модель рассматривает лабиринтное уплотнение как последовательность z дросселей (щелей, камер), через которые происходит истечение газа. Каждая ступень снижает перепад давления, что уменьшает суммарную протечку.

Общая формула для массового расхода газа через уплотнение (по формуле Сен-Венана с эмпирическим коэффициентом расхода μ) [21]:

$$m = \mu \cdot F \cdot z \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma}{\gamma - 1} \cdot P_1 \rho_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma}} \right]} \quad (4)$$

где m – массовый расход через уплотнение, кг/с;

μ – эмпирический коэффициент расхода (учитывает форму гребней и шероховатость);

F – площадь сечения щели (поперечное сечение зазора между гребнями);

z – число ступеней (гребней) лабиринта;

γ – показатель адиабаты газа (для этилена около 1,2);

P_1, P_2 – давления на входе и выходе уплотнения;

ρ_1 – плотность газа на входе.

Эта формула учитывает адиабатическое расширение газа при истечении и характерна для режимов до достижения критического перепада давления.

Расчет площади сечения щели F .

Площадь сечения щели рассчитывается как кольцевая щель

$$F = \pi \cdot D \cdot h \quad (5)$$

где D – диаметр вала (200 мм);

h – зазор между гребнями (50 мкм для алюминиевых уплотнений, 30 мкм для графитовых).

Коэффициенты расхода μ

Коэффициент μ зависит от материала и формы гребней:

Для алюминиевых уплотнений $\mu \approx 0,67$ (более гладкие, но с большим зазором)

Для графитовых $\mu \approx 0,72$ (за счет остроконечных гребней и меньшего зазора)

Распределение перепада давления по ступеням

Перепад давления $\Delta P = P_1 - P_2$ равномерно распределяется по числу гребней z :

$$\Delta P_i = \frac{\Delta P}{z} \quad (6)$$

Это приближение позволяет считать каждую ступень одинаковой по нагрузке.

Учет теплового расширения

Для определения изменения зазора h при работе учитывается тепловое расширение материала:

$$\Delta h = h_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (7)$$

где: h_0 – исходный зазор;

α – коэффициент теплового расширения материала (для алюминия $23,6 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}}$, для графита порядка $1 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}}$) [22];

Т изменение температуры в уплотнении.

Это позволяет корректировать площадь сечения щели F с учетом рабочих температур.

Численный расчет

Для компрессора с параметрами:

- 1) $D = 0,2 \text{ м};$
- 2) $h_{Al} = 50 \cdot 10^{-6} \text{ м};$
- 3) $h_{\text{графит}} = 30 \cdot 10^{-6} \text{ м};$
- 4) $z = 10;$
- 5) $P_1 = 245 \text{ МПа } P_2 = 24,5 \text{ МПа};$
- 6) $\gamma = 1,2;$
- 7) $\rho_1 = 1,5 \text{ кг/м}^3$ (примерно для этилена при данных условиях);
- 8) $\mu_{Al} = 0,67;$
- 9) $\mu_{\text{графит}} = 0,72.$

Площадь щели для алюминия:

$$F_{Al} = \pi \cdot 0,2 \cdot 50 \cdot 10^{-6} = 3,14 \times 10^{-5} \text{ м}^2$$

Для графита:

$$F_{\text{графит}} = \pi \cdot 0,2 \cdot 30 \cdot 10^{-6} = 1,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$$

Подставляя в формулу для массового расхода, получаем:

$$m_{Al} = 0,67 \cdot 3,14 \cdot 10^{-5} \cdot 10 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 1,2}{1,2-1} \cdot 245 \cdot 1,5 \left[\left(\frac{24,5}{245} \right)^{\frac{2}{1,2}} - \left(\frac{24,5}{245} \right)^{\frac{1,2+1}{1,2}} \right]}$$
$$= 0,021 \text{ кг/с}$$

$$m_{\text{графит}} = 0,72 \cdot 1,88 \cdot 10^{-6} \cdot 10 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 1,2}{1,2-1} \cdot 245 \cdot 1,5 \left[\left(\frac{24,5}{245} \right)^{\frac{2}{1,2}} - \left(\frac{24,5}{245} \right)^{\frac{1,2+1}{1,2}} \right]}$$
$$= 0,014 \text{ кг/с}$$

Расчитаем потери мощности:

$$P_{loss} = m \cdot w \quad (8)$$

w - удельной работы сжатия (адиабатическое сжатие)

$$w = \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot R \cdot T_1 \cdot \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (9)$$

$$w = \frac{1,2}{0,2} \cdot 296 \cdot 313 \cdot [10^{0,1667} - 1] = 261 \text{ кДж/кг}$$

$$P_{loss \text{ Al}} = m \cdot w = 0,021 \cdot 261000 = 5,5 \text{ кВт}$$

$$P_{loss \text{ графит}} = m \cdot w = 0,014 \cdot 261000 = 3,7 \text{ кВт}$$

Учесть дополнительные потери и поправочные коэффициенты

В реальных условиях потери мощности выше из-за: трения в зазоре (особенно при вращении вала), вихревых потерь и турбулентности, нагрева и теплопередачи, нелинейностей в геометрии уплотнения.

Эти факторы обычно учитываются поправочными коэффициентами (например, умножение на 3 – 4) на основании экспериментальных данных и практического опыта.

Принимаем коэффициент 3,4 для алюминия:

$$5,5 \cdot 3,4 \approx 18,7 \text{ кВт}$$

Для графита с меньшими потерями коэффициент может быть около 3,3:

$$3,7 \cdot 3,3 \approx 12,4 \text{ кВт}$$

Экономический эффект

При работе компрессора 8000 часов/год:

Экономия электроэнергии:

$$(18,7 - 12,4) \cdot 8000 = 50400 \text{ кВт /год}$$

Стоимость сэкономленной энергии:

$$50400 \cdot 0,12 = 6048 \text{ \$/год}$$

Срок окупаемости перехода на графитовые уплотнения при разнице стоимости 15000 \$:

$$T = \frac{15000}{6048} \approx 2,5 \text{ года} \quad (10)$$

Выводы

- 1) Графитовые уплотнения снижают утечки на 33 % благодаря меньшему зазору и улучшенным трибологическим свойствам.
- 2) Тепловая стабильность графита обеспечивает постоянство зазора в рабочих условиях.
- 3) Повышение КПД компрессора на 1,2 % даёт существенную экономию при непрерывном производстве.
- 4) Несмотря на высокую начальную стоимость, графитовые уплотнения окупаются за 2,5 года эксплуатации.

Перспективным направлением исследований остаётся разработка композитных материалов на основе графита с повышенной механической прочностью для экстремальных условий работы.

Технологические преимущества данного метода включают повышение чистоты этилена содержание масла снижается до ≤ 1 ppm по сравнению с прежними 10 ppm – 15 ppm, что улучшает качество конечного полиэтилена. Также обеспечивается стабильность процесса полимеризации – отклонение давления в реакторе сокращается до $\pm 0,5$ % вместо ± 3 %, что положительно сказывается на равномерности и контроле реакции [23].

Кроме того, износостойкость графитовых уплотнений с коэффициентом трения 0,05 – 0,1 позволяет увеличить межремонтный цикл с 6 до 24 месяцев, снижая затраты на техническое обслуживание и повышая надежность оборудования.

В трубчатом реакторе для полимеризации этилена высокого давления сырьевые потери связаны с адсорбцией этилена на внутренних поверхностях и налипанием полиэтиленовых отложений, ухудшающих теплопередачу и эффективность. Отложения возникают из-за частичной полимеризации мономера на стенках, снижая концентрацию активного этилена и вызывая потери сырья.

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		41

Для борьбы с этой проблемой промышленная практика предусматривает проведение периодических ступенчатых сбросов давления, так называемых "хлопков", при которых давление в реакторе резко снижается на 10 МПа – 15 МПа. Эти сбросы способствуют отделению налипшего полиэтилена от внутренних поверхностей труб, восстанавливая теплопередачу и улучшая условия полимеризации. Однако такие сбросы сопровождаются выбросом значительного объема газа, включая этилен, что само по себе является источником сырьевых потерь. Для минимизации этих потерь внедряются системы улавливания сброшенного газа с последующим возвратом его в производственный цикл. После сброса давления газовая смесь направляется в сепараторы, где отделяются капли жидкого полиэтилена и других примесей.

Далее газ охлаждается в холодильниках, что способствует конденсации тяжелых углеводородных фракций и влаги, улучшая качество возвращаемого этилена и предотвращая образование смол и отложений в оборудовании. После очистки газ сжимается многоступенчатыми компрессорами до давления, необходимого для подачи обратно в производственный цикл, что обеспечивает повторное использование мономера и снижает его расход

Кроме того, для снижения образования отложений и адсорбции этилена применяют специальные антипригарные покрытия на внутренних поверхностях трубчатого реактора. Эти покрытия уменьшают адгезию полиэтилена, способствуют более равномерному прохождению реакции и облегчают очистку оборудования.

Например, нанесение слоя двуокиси кремния для исключения закоксовывания внутри реакторов, известно из патента Великобритании и патента США. В частности в патенте США N 4099990 покрытие из двуокиси кремния получают путем термического разложения алкоксисилана в паровой фазе. Покрытие из двуокиси кремния уменьшает степень закоксовывания. Хотя любая некаталитическая поверхность может быть эффективной для уменьшения образования кокса [24].

Однако факторами, определяющими промышленное применение материала покрытия, являются соответствие коэффициента расширения слоя с коэффициентом теплового расширения металла, температура плавления материала покрытия, предел прочности, хрупкость, сцепляемость, износостойкость, стойкость к коррозии и т.п. С этой точки зрения пленки из двуокиси кремния имеют множество недостатков, главным образом из-за большого расхождения между коэффициентами теплового расширения двуокиси кремния и металлической основы. Регулярное техническое обслуживание реактора, включающее механическую очистку и промывку труб, также является важной мерой по снижению накопления отложений и потерь мономера.

2.2 Сырьевые потери производства полипропилена

Для эффективного выявления и минимизации сырьевых потерь в производстве полипропилена необходимо детально рассмотреть сам технологический процесс его получения. Понимание последовательности стадий, условий проведения реакций и особенностей оборудования позволяет выявить ключевые участки, на которых возникают основные потери пропилена. В следующем подразделе будет представлен обзор технологии получения полиэтилена высокого давления, что создаст основу для последующего анализа источников потерь и разработки методов их снижения.

2.2.1 Технология получения полипропилена

Непрерывный технологический процесс производства полипропилена (ПП) при низком давлении в «тяжелом» растворителе включает несколько ключевых этапов: приготовление катализатора, полимеризацию пропилена, выделение, промывку и сушку порошка полимера (рисунок 5). В одном из вариантов полимеризацию проводят в условиях, при которых полимер выпадает из реакционной смеси в виде порошка. В отличие от производства полиэтилена, температура реакции оказывает значительное влияние на свойства ПП: при повышенных температурах преимущественно образуется мягкий, каучукоподобный атактический полимер.

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		43

Катализаторный комплекс $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в соотношении 1:3 готовят в аппарате 1 путем смешения суспензии TiCl_3 с 5 % раствором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в бензине, после чего доводят концентрацию до нужного уровня добавлением бензина. Каталитическая система непрерывно подается в реактор 2, где поддерживается температура $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ и давление 1 МПа. При пребывании реакционной смеси в реакторе в течение 6 часов достигается конверсия пропилена около 98 %. Реактор оснащен мешалкой и рубашкой для поддержания необходимого температурного режима – нагрева и охлаждения. Пропилен подается в нижнюю часть реактора в виде смеси свежего и возвратного газа, а образующаяся суспензия полипропилена в бензине вместе с непрореагировавшим пропиленом непрерывно поступает в газоотделитель 3.

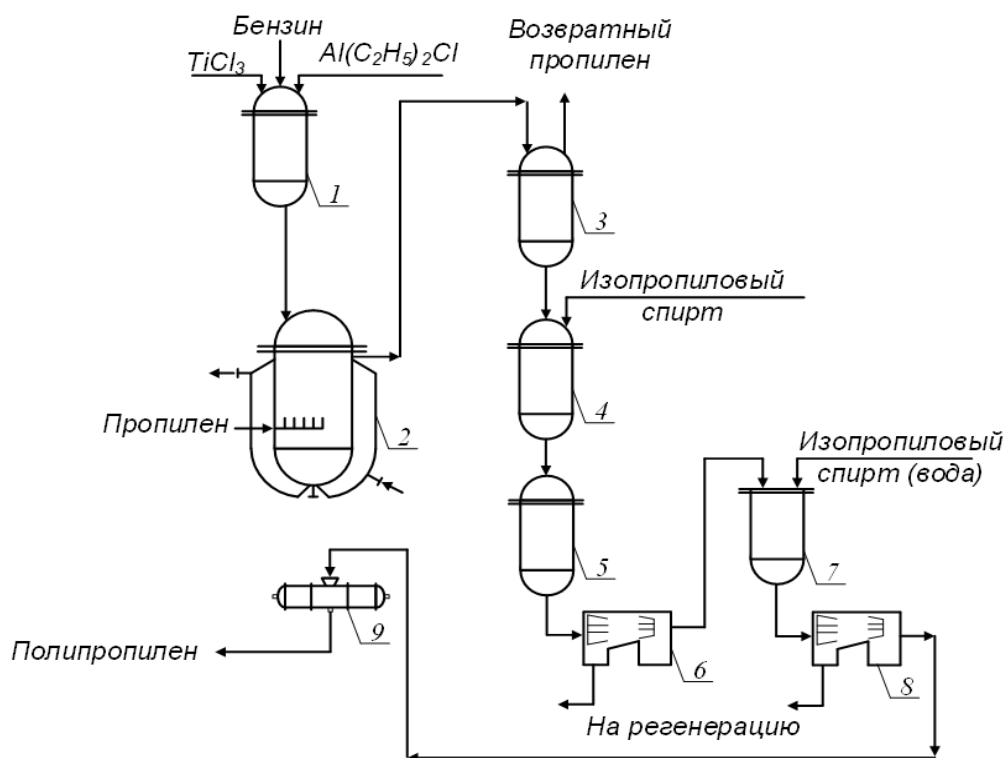


Рисунок 5 – Схема производства полипропилена:

1 – смеситель; 2 – реактор; 3 – газоотделитель; 4 – аппарат для разложения катализатора; 5 – сборник суспензии; 6, 8 – центрифуги; 7 – аппарат для промывки; 9 – сушилка

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ВКР.333899.180301.ПЗ

Лист

44

В газоотделителе при понижении давления пропилен выделяется из бензинового раствора и возвращается обратно в производственный цикл. Полученную суспензию разбавляют бензином до соотношения полимер:бензин 1:10 и направляют в аппарат 4 для разложения катализатора при температуре 50 °С – 60 °С с добавлением смеси изопропилового спирта и бензина в соотношении 25:75. Затем суспензия собирается в сборнике 5. В центрифуге 6 происходит отделение растворителя, после чего в аппарате 7 пасту полимера промывают изопропиловым спиртом и водой при температуре 40 °С – 50 °С. После фильтрации суспензии на центрифуге 8 пасту направляют на сушку в вакуум-гребковую сушилку 9, где процесс проходит при 95 °С до достижения влажности 0,1 %. Сухой порошок полипропилена затем поступает в отделение окончательной обработки для стабилизации и гранулирования.

Образующаяся суспензия полипропилена в гептане сначала поступает в аппарат, где происходит разложение катализатора с переводом его в растворимое соединение с помощью бутилового спирта. Затем суспензию направляют в аппарат для нейтрализации реакционной смеси раствором гидроксида калия в бутиловом спирте. После нейтрализации суспензию подают в центрифугу, где отделяют жидкую фазу и промывают полимер свежим гептаном. Отжатый полимер подвергают обработке острым паром для удаления остатков гептана, после чего промывают деминерализованной водой. Водную суспензию полипропилена отжимают до влажности 15 % – 20 % и сушат в барабанной сушилке с подачей горячего азота до остаточной влажности 0,2 %. Полученный порошок полимера затем направляют на стадии стабилизации, окрашивания и гранулирования.

2.2.2 Источники потерь пропилена

Первоначально пропилен подается в реактор в виде смеси свежего и возвратного газа, где происходит полимеризация при температуре 70 °С – 80 °С и давлении около 1 МПа.

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		45

На этом этапе потери мономера могут возникать из-за неполного смешения и неравномерного распределения катализаторного комплекса, что снижает эффективность конверсии и приводит к накоплению непрореагировавшего пропилена. Кроме того, часть пропилена может адсорбироваться на поверхностях оборудования или вступать в побочные реакции с остатками кислорода и примесей, что также уменьшает выход целевого продукта.

После реактора суспензия полипропилена с непрореагировавшим пропиленом и растворителем поступает в газоотделитель, где при снижении давления пропилен выделяется из бензина и возвращается в цикл. Однако процесс отделения не является полностью эффективным: часть пропилена остается растворенной в жидкой фазе или уносится с парогазовой смесью. Это приводит к потерям мономера, особенно если параметры давления и температуры не оптимизированы.

Далее суспензия разбавляется бензином и направляется в аппарат для разложения катализатора при 50 °С – 60 °С с добавлением смеси изопропилового спирта и бензина.

В процессе разложения образуются продукты, которые могут адсорбироваться на полимере или оставаться в растворителе, вызывая потери сырья и загрязнение конечного продукта. Неполное удаление катализатора и его остатков приводит к необходимости многократной промывки, что увеличивает расход растворителей и способствует дополнительным потерям пропилена.

На стадии отделения растворителя в центрифуге и промывки пасты полимера изопропиловым спиртом и водой происходят потери мономера с промывными растворами и парогазовыми выбросами. Неэффективное отделение растворителя и непрореагировавшего пропилена приводит к увеличению расхода сырья и снижению общей производительности. После фильтрования и отжима суспензия полимера поступает на сушку в вакуум-гребковую сушилку при температуре около 95 °С.

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		46

В процессе сушки происходит испарение остаточного растворителя и непрореагировавшего пропилена, часть которого уносится с вытяжным воздухом, что является значительным источником потерь. Недостаточная герметизация сушильного оборудования и отсутствие систем рекуперации паров увеличивают расход сырья и загрязнение окружающей среды.

2.2.3 Способы минимизации потерь пропилена

Оптимизация процесса подачи и смешения пропилена с катализатором. Для снижения потерь пропилена, связанных с неполным смешением и неравномерным распределением катализатора в реакторе, применяются современные системы дозирования и перемешивания. Использование аппаратов с высокоэффективными мешалками и инжекционными системами подачи мономера обеспечивает равномерное распределение пропилена и катализатора, повышая конверсию до 98 % и снижая накопление непрореагировавшего мономера. Контроль параметров температуры и давления в реакторе позволяет поддерживать оптимальные условия полимеризации, минимизируя побочные реакции и адсорбцию пропилена на внутренних поверхностях.

Повышение эффективности газоотделения и рекуперации пропилена.

В газоотделителях применяются многоступенчатые системы разделения фаз, включающие центробежные сепараторы, мембранные фильтры и холодильники с точным контролем температуры и давления. Использование мембранных технологий с селективным пропусканием пропилена позволяет значительно повысить степень его отделения от растворителя (бензина или гептана), снижая растворимость мономера в жидкой фазе. Криогенная конденсация и адсорбционные установки на цеолитах обеспечивают рекуперацию паров пропилена из отходящих газов, что позволяет возвращать в цикл до 99 % мономера и существенно сокращать потери.

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		47

Совершенствование разложения катализатора и очистки суспензии.

Для минимизации потерь пропилена при разложении катализатора и промывке суспензии применяются каскадные центрифуги с противоточным режимом промывки, что снижает расход растворителей и уменьшает адсорбцию мономера на остатках катализатора. Использование изопропилового спирта в оптимальных соотношениях и температурных режимах обеспечивает эффективное разрушение катализаторных остатков без избыточного расхода реагентов. Автоматизация контроля параметров процесса позволяет своевременно корректировать режимы для предотвращения потерь.

Для снижения утечек пропилена на всех стадиях производства внедряются современные уплотнительные системы с использованием высокопрочных материалов, устойчивых к химическому воздействию и высоким давлениям. Установка систем непрерывного мониторинга герметичности с применением ультразвуковых, акустических и газоанализирующих датчиков позволяет оперативно выявлять и устранять микротечи. Автоматизированные системы управления технологическими параметрами обеспечивают стабильность режимов и предотвращают аварийные ситуации, способствующие потерям сырья [25].

2.2.4 Обоснование предлагаемого решения

Предлагаемый метод оптимизации: установка адсорбционного блока для улавливания пропилена

Суть метода

Модернизация газоотделителя 3 путём добавления адсорбционной колонны с цеолитом NaX, способной улавливать остаточный пропилен из возвратного газа. Адсорбент регенерируется нагретым азотом, а восстановленный мономер возвращается в реактор.

В процессе производства полипропилена часть пропилена после реакции не превращается в полимер. В газоотделителе 3, где давление резко понижается, примерно 2 % пропилена не конденсируется и уходит с выбросами – это и есть основные сырьевые потери по мономеру.

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		48

Чтобы уменьшить потери, в поток возвратного газа после газоотделителя устанавливают адсорбционную колонну, заполненную цеолитом NaX. Этот материал способен эффективно захватывать молекулы пропилена из газовой смеси при комнатной температуре. Когда цеолит насыщается, его регенерируют – продувают горячим азотом, и весь собранный пропилен возвращают обратно в технологический цикл.

Расчёт эффективности

Исходные данные:

- 1) Производительность реактора: 1,21 м³/мин пропилена (нормальные условия);
- 2) Цикл работы: 6 ч/сутки · 300 дней/год = 1800 ч/год;
- 3) Стоимость пропилена: 1200 \$/т [26].

Текущие потери:

$$Q_{loss} = 1,21 \cdot 60 \cdot 1800 \cdot 0,02 = 2613,6 \text{ м}^3/\text{год} \quad (11)$$

$$m_{loss} = \frac{2613,6 \cdot 1,913}{1000} = 4,99 \text{ т/год} \quad (12)$$

1,913 кг/м³ – плотность пропилена при 25 °С [25]

После внедрения адсорбции (КПД 85 %):

$$m = 4,99 \cdot 0,85 = 4,24 \text{ т/год}$$

$$\text{Экономия} = 4,24 \cdot 1200 = 5088 \text{ \$/год}$$

Капитальные затраты:

– Адсорбер: 12000 \$ [27]

– Монтаж: 3000 \$

Итого: 15000 \$

$$T = \frac{15000}{5088} \approx 2,9 \text{ года} \quad (13)$$

Внедрение адсорбционного блока с цеолитом NaX для улавливания остаточного пропилена из возвратного газа эффективно снижает потери мономера, повышает сырьевую эффективность и уменьшает экологическую нагрузку за счёт сокращения выбросов.

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		49

3 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

3.1 Анализ взрывоопасности производства полимеров

Производство полиэтилена высокого давления представляет собой опасный производственный объект класса I по классификации Федерального закона № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов»¹⁰. Основную угрозу безопасности представляет этилен – горючий газ категории взрывоопасности ПВ согласно ГОСТ Р 51330.9-99, способный образовывать взрывоопасные смеси с воздухом в концентрациях от 2,7 до 36,0 об. % [28].

3.1.1 Характеристики взрывоопасности этилена

Согласно ГОСТ 25070-2013 «Этилен. Технические условия», этилен относится к 4 классу опасности по воздействию на организм с ПДК в воздухе рабочей зоны 100 мг/м³. Критическими параметрами взрывоопасности являются [28]:

- 1) Нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР):
2,7 об. % ;
- 2) Верхний концентрационный предел распространения пламени (ВКПР):
36,0 об. % ;
- 3) Температура самовоспламенения: 425 °С;
- 4) Минимальное взрывоопасное содержание кислорода при разбавлении азотом: 10 %;
- 5) Энергия зажигания: 0,07 МДж.

3.1.2 Количественная оценка последствий аварийных взрывов

В соответствии с Руководством по безопасности «Методика оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей», утвержденным приказом Ростехнадзора от 31.03.2016 № 137, проведен расчет зон поражения при гипотетической аварии с выбросом 500 кг этилена [29].

					ВКР.333899.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.		Колгунов А.В.			Исследование методов снижения сырьевых потерь полимерного производства			
Провер.		Гужель Ю.А						
Н. контр.		Родина Т.А						
Утверд.		Гужель Ю.А						
					Лит.	Лист	Листов	
					У	50	58	
					АмГУ ИКиИН 1107-об гр.			

Исходные данные для расчета:

- Масса этилена при аварии: 500 кг;
- Коэффициент участия во взрыве: 0,1 (10%);
- Теплота сгорания этилена: 47,2 МДж/кг;
- Плотность газа при НУ: 1,25 кг/м³.

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 2 – Результаты расчета зон поражения:

Зона поражения	Избыточное давление, кПа	Радиус зоны, м
Полное разрушение	100	7,7
Сильные разрушения	53	9,2
Средние разрушения	28	13,8
Слабые разрушения	12	23,0
Частичное остекление	3	53,6

Тропиловый эквивалент взрыва составляет 0,2 кг ТНТ. При плотности персонала в производственной зоне 0,1 чел/м² потенциальное количество людей в зоне средних разрушений может достигать 60 человек [29].

3.2 Нормативно-правовое обеспечение безопасности

Обеспечение безопасности производства полимеров регламентируется комплексом нормативных документов.

- 1) ГОСТ Р 12.3.047-2012 «Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля» [30];
- 2) ГОСТ 12.1.010-76 «Взрывобезопасность. Общие требования» [31];
- 3) СанПиН 4783-88 «Санитарные правила для производств синтетических полимерных материалов» [32];
- 4) НПБ 105-03 «Определение категорий помещений, зданий по взрывопожарной и пожарной опасности» [33];
- 5) ГОСТ Р 12.1.019-2009 «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты» [34].

3.3 Комплексная система противоаварийной защиты

В соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.010-76 [31] применяются следующие меры:

Первичные меры защиты:

- Герметизация технологического оборудования класса герметичности «А» согласно ГОСТ 9544-2005;
- Система азотной защиты для создания инертной атмосферы;
- Автоматические системы контроля концентрации газов с сигнализацией при достижении 20 % НКПР.

Системы противоаварийной защиты (ПАЗ):

- Быстродействующие отсечные клапаны с временем срабатывания менее 3 секунд;
- Система аварийного сброса давления через предохранительные клапаны;
- Факельная система для безопасного сжигания аварийных выбросов.

Электростатическая искробезопасность.

Согласно ГОСТ Р 12.1.019-2009 и требованиям ГОСТ 12.1.018, предотвращение электростатических разрядов обеспечивается:

- Заземлением всего технологического оборудования с сопротивлением не более 4 Ом;
- Поддержанием относительной влажности воздуха не менее 50%;
- Применением антистатических материалов и покрытий;
- Контролем скорости движения жидкостей в трубопроводах.

Системы мониторинга и раннего предупреждения:

- Стационарные газоанализаторы типа ГАНК-4 для непрерывного мониторинга концентраций;
- Портативные взрывометры;
- Автоматическую передачу данных в информационные системы предприятия;
- Системы оповещения при превышении 20 % НКПР и ПДК.

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		52

3.4 Аварии на полимерных производствах

Аварии на полимерных производствах:

Взрыв на ОАО «Ставролен» (2008 г.): 3 погибших, причина – нарушение технологического режима [35].

Авария на установке полимеризации «Тобольск-полимер»: 5 пострадавших с термическими ожогами, причина – неправильные действия персонала при запуске [36].

Основные причины аварий: 60 % – человеческий фактор, 25 % – отказы оборудования, 15 % – внешние воздействия.

Ключевые факторы риска.

Согласно международному опыту и российской практике, критическими являются:

Использование самовоспламеняющихся катализаторов (триэтилалюминий).

Высокие давления и температуры технологических процессов.

Образование статического электричества при транспортировке порошкообразных полимеров.

Возможность разгерметизации теплообменного оборудования.

3.5 Экологический контроль и санитарно-гигиенические требования

В соответствии с СанПиН 4783-88 осуществляется контроль:

- 1) ПДК этилена в воздухе рабочей зоны 100 мг/м³;
- 2) ПДК пропилена 200 мг/м³;
- 3) Полимерной пыли 10 мг/м.

Средства индивидуальной защиты:

Согласно отраслевым требованиям применяются [37]:

- Костюмы химической защиты 1-го типа при работе с катализаторами;
- Самоспасатели фильтрующие для защиты от токсичных газов;
- Антистатическая спецодежда и обувь;

Средства защиты органов дыхания с принудительной подачей воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данной дипломной работы был проведён всесторонний анализ источников сырьевых потерь в производстве основных полимеров – полиэтилена высокого давления и полипропилена. Выявлены ключевые технологические этапы, на которых происходят значительные потери мономеров и сырья, а также рассмотрены современные методы и технические решения, направленные на их минимизацию.

Результаты исследования показали, что комплексный подход, включающий оптимизацию технологических режимов, применение высокоэффективных каталитических систем, совершенствование оборудования для разделения и рекуперации мономеров, а также внедрение автоматизированных систем контроля и мониторинга, позволяет существенно повысить экономическую эффективность производства и снизить негативное воздействие на окружающую среду.

Разработанные рекомендации могут быть использованы для практического внедрения на предприятиях химической промышленности с целью повышения качества продукции, снижения производственных затрат и улучшения экологической безопасности.

Перспективным направлением дальнейших исследований является разработка новых каталитических систем с повышенной селективностью и стабильностью, а также интеграция цифровых технологий и искусственного интеллекта для более точного управления процессами и предотвращения сырьевых потерь.

					ВКР.333899.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.		Колгунов А.В.			Исследование методов снижения сырьевых потерь полимерного производства			
Провер.		Гужель Ю.А						
Н. контр.		Родина Т.А						
Утверд.		Гужель Ю.А						
					Лит.	Лист	Листов	
					У	54	58	
					АмГУ ИКиИН 1107-об гр.			

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Софьина, С. Ю. Технология полимеров : учеб. пособие / Софьина, С. Ю., Темникова, Н. Е., Русанова, С. Н. – Казань : Издательство КНИТУ, 2018. – 140 с.
- 2 Осипова, Г. В. Химия и физика полимеров: учеб. пособие / Осипова, Г. В. Беспалова, Г. Н. – Иваново : Ивановский государственный химико-технологический университет, 2010. – 132 с.
- 3 Электронный ресурс: <https://mplast.by/encyklopedia/radikalnaya-polimerizatsiya/> (дата обращения: 12.06.2025).
- 4 Карасёва, С. Я. Химия и физика полимеров: учеб. пособие. / Карасёва, С. Я., Сушкова, С. В., Дружинина, Ю. А. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2019. – 76 с.
- 5 Электронный ресурс: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44044489> (дата обращения: 12.06.2025).
- 6 Электронный ресурс: <https://studfile.net/preview/3542171/> (дата обращения: 12.06.2025).
- 7 Белокурова, А. П. Химия и технология получения полиолефинов : учеб. пособие / Белокурова, А. П., Агеева, Т. А. – Иваново : Ивановский государственный химико-технологический университет, 2011. – 125 с.
- 8 Каблов, В. Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами : моногр. / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал – Волгоград: ВолгГТУ, 2018. – 406 с.
- 9 Нуртдинов, С. Х. Цепные реакции в промышленности органического синтеза : учебн. пособие / Нуртдинов, С. Х. [и др.]. – Казань : Казанский гос. технологический университет, 2006. – 104 с.

					ВКР.333899.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					
Разраб.		Колгунов А.В			Исследование методов снижения сырьевых потерь полимерного производства	Лит.	Лист	Листов	
Провер.		Гужель Ю.А.				У	55	58	
						АмГУ ИКиИН 1107-об гр.			
Н. контр.		Родина Т.А.							
Утверд.		Гужель Ю.А.							

10 Усачева, Т. С. Общая химическая технология полимеров : моногр. / Усачева, Т. С. – Иванова : ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, 2006. – 60 с.

11 Хамитова, А. И. Основы органической химии. Органические полимерные материалы : учебн. пособие / Хамитова, А. И., Антонова, Л. В., Бусыгина, Т. Е. – Казань : Казанский гос. технологический университет, 2010. – 97 с.

12 Электронный ресурс: <http://elibrary.ru/item.asp?id=35220638> (дата обращения: 12.06.2025).

13 Закирова, Л. Ю. Химия и физика полимеров : учебн. пособие / Закирова, Л. Ю., Хакимуллин, Ю. Н. – Казань : Издательство КНИТУ, 2012. – 156 с.

14 Электронный ресурс: <https://mplast.by/encyklopedia/suspenzionnyiy-polistirol/> (дата обращения: 12.06.2025).

15 Крекалева, Т. В. Лабораторный практикум по дисциплине «Введение в химическую технологию полимеров» : учебн. пособие / Крекалева, Т. В., Кейбал, Н. А. – Волгоград : ВолгГТУ, 2022. – 79 с.

16 Николаев, А. Ф. Технология полимерных материалов : учебн. пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Химическая технология высокомолекулярных соединений" / Николаев, А. Ф. [и др.]. – СПб : Профессия, 2008. – 533 с.

17 Шнепп, В. Б. Конструкция и расчет центробежных компрессорных машин. / Шнепп, В. Б – М : Машиностроение, 1995. – 240 с.

18 Электронный ресурс: <https://karbon-group.ru/koltsa-grafitovyue> (дата обращения: 12.06.2025).

19 Электронный ресурс: <https://gesla.ru/porshnevye-kompressory-dlya-proizvodstva-polietilena.html> (дата обращения: 12.06.2025).

20 Электронный ресурс: <https://www.turbomachinerymag.com/view/the-use-of-thermoplastics-as-labyrinth-seal-material-in-centrifugal-compressors> (дата обращения: 12.06.2025).

21 Электронный ресурс: https://www.jafmonline.net/article_981_8c515d-00c59baa8a56404fc7218626df.pdf (дата обращения: 12.06.2025).

22 Электронный ресурс: <https://inner.su/services/tablitza-koeffitsientov-lineynogo-rasshireniya-materialov/> (дата обращения: 12.06.2025).

23 Электронный ресурс: <https://himagregat-info.ru/science/tekhnika/modernizatsiya-uplotnitelnykh-sistem-kholodilnykh-turboagregatov-v-proizvodstve-etilena/> (дата обращения: 12.06.2025).

24 Электронный ресурс: <https://patenton.ru/patent/RU2079569C1> (дата обращения: 12.06.2025).

25 Далин, М. А. Пропилен. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. Н. С. Зефирова. – М: Большая Российская энциклопедия, 1995.– 639 с.

26 Электронный ресурс: <https://proplast.ru/poly-index/PP/> (дата обращения: 12.06.2025).

27 Электронный ресурс: <https://zavodpem.ru/catalog/promyshlenny-adsorber/> (дата обращения: 12.06.2025).

28 ГОСТ 25070–2013. Этилен. Технические условия. – Взамен ГОСТ 25070 –87 ; введ. 2015 – 01– 01. – М. : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2015. – 6 с.

29 Радионова С.Г. Руководство по безопасности «Методика оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей» / Радионова С.Г. [и др.]. // Закрытое акционерное общество Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности. – 2015. – Вып. 15 : Сер. Декларирование промышленной безопасности и оценка риска – С. 30 – 36.

30 ГОСТ Р 12.3.047-2012. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля. – Взамен ГОСТ Р 12.3.047-99; введ. 2014-01-01. – М. : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2012. – 6 с.

31 ГОСТ 12.1.010-76. Взрывобезопасность. Общие требования. – Введ. 1978-01-01. – М. : Издательство стандартов, 1976. – 7 с.

32 Антонов Н.М. Сборник важнейших официальных материалов по санитарным и противоэпидемиологическим вопросам: в 7 т. / Антонов Н.М. [и др.]. – М. : МП «Рагог», 1991. – Т.1 : Санитарные правила и нормы. – 234 с.

33 НПБ 105-03. Определение категорий помещений, зданий по взрыво-пожарной и пожарной опасности. – Утв. приказом МЧС России от 18.06.2003 № 314; введ. в действие с момента опубликования; взамен НПБ 105-95, НПБ 107-97. – М. : ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. – 45 с.

34 ГОСТ Р 12.1.019-2009. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – Взамен ГОСТ Р 12.1.019-99; введ. 2011-01-01. – М. : Стандартиформ, 2010. – 26 с.

35 [Электронный ресурс]
: <https://www.rbc.ru/society/04/04/2008/5703cbcd9a79470eaf76a020> (дата обращения: 12.06.2025).

36 Идрисов, Р. Х. Аварии, произошедшие на установке полимеризации полипропилена / Идрисов, Р. Х., Юлкубаева, Р. Р. – Уфа : УГНТУ, 2022. – 6 с.

37 Федеральный закон от 21 июля 1997 г. № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» // Собр. законодательства Российской Федерации. – 1997. – № 30 (ч. I). – ст. 3548.

					ВКР.333899.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		58