

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: Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным методом производительностью 600 тыс. т/год

Исполнитель студентка группы 1107-об	_____	В.А.Трифорова
	(подпись, дата)	
Руководитель доцент, канд. техн. наук	_____	Г.Г. Охотникова
	(подпись, дата)	
Консультант: по безопасности жизнедеятельности доцент, канд. техн. наук	_____	А.В. Козырь
	(подпись, дата)	
Нормоконтроль проф., док. хим. наук	_____	Т.А. Родина
	(подпись, дата)	

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 Трифоновой Виктории Андреевны

1. Тема выпускной квалификационной работы: ««Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным методом производительностью 600 тыс. т/год» утверждена Приказом от 09.04.2025 г» 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: Производительность установки по полиэтилену – 600 тыс. т/год. Годовое время работы установки – 8000 часов. Литературные данные. Техническая документация, нормативная и иная документация, статистические данные.

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по производству полиэтилена. Анализ методов производства полиэтилена. Характеристика сырья и готовой продукции установки полимеризации. Обоснование технологической схемы производства полиэтилена, ее описание. Составление материального баланса установки, теплового баланса реактора. Технологический расчет оборудования. Безопасность и экологичность производства.

5. Перечень материалов приложения: Технологическая схема установки получения полиэтилена.

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: Охотникова Галина Генриховна, доцент, канд. техн. наук, доцент

Задание принял к исполнению 18.04.2025 г.

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 80 с., 10 рисунков, 8 таблиц, 35 источников, приложение.

ЭТИЛЕН, ПОЛИЭТИЛЕН, КАТАЛИЗАТОР, ПЕТЛЕВОЙ РЕАКТОР, ТЕПЛООБМЕННИК, ДЕГАЗАТОР, СУСПЕНЗИЯ

Объектом исследования является производство полиэтилена высокой плотности.

Цель работы заключается в разработке технологии получения полиэтилена суспензионным методом с проектной производительностью 600 тыс. т/год.

В результате исследования были рассмотрены способы получения полиэтилена при различном давлении, химизм и механизм реакций полимеризации, варианты применяемых катализаторов, изучены структура и поточная схема производства полиэтилена высокой плотности, составлена технологическая схема производства и выполнены расчеты основного и вспомогательного оборудования. Исследованы риски, связанные с эксплуатацией установки производства полиэтилена: рассчитана зона поражения при внештатной ситуации, определен перечень ключевых опасностей и предложены меры по их минимизации.

					ВКР.764411.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	Недокум.	Подпись	Дата	Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным мето- дом производительностью 600 тыс.т/год	Лит.		
Разраб.	Трифонов В.А.					у	3	80
Пров.	Охотникова Г.Г.					АмГУ ИКиИН 1107-об		
Реценз.								
Н.контр.	Родина Т.А.							
Зав.каф.	Гужель Ю.А.							

СОДЕРЖАНИЕ

Определения, обозначения, сокращения	6
Введение	7
1 Литературный обзор	8
1.1 История процесса производства полиэтилена	8
1.2 Общие сведения о полиэтилене	9
1.3 Физико-химические основы процесса	12
1.3.1 Химизм, механизм и кинетика реакций	12
1.3.2 Влияние основных параметров на процесс	18
1.3.3 Варианты применяемых катализаторов	21
1.4 Сырьё производства полиэтилена	25
1.5 Существующие способы производства полиэтилена	27
1.5.1 Полимеризация этилена при высоком давлении	27
1.5.2 Полимеризация этилена при среднем давлении	30
1.5.3 Полимеризация этилена при низком давлении	31
1.6 Аппаратурное оформление процесса	35
2 Технологическая часть	41
2.1 Характеристика сырья	41
2.2 Характеристика готовой продукции	45
2.3 Описание технологической схемы	47
2.4 Материальный баланс установки	52
2.5 Тепловой баланс реактора	53
2.6 Технологический расчет основного и вспомогательного оборудо- вания	56
2.6.1 Расчет реактора полимеризации	56
2.6.2 Расчет подогревателей суспензии	59

					ВКР.764411.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	Недокум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Трифонов В.А.				<i>Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным мето- дом производительностью 600 тыс.м³/год</i>	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Охотникова Г.Г.					у	4	80
Реценз.						АмГУ ИКиИН 1107-об		
Н.контр.	Родина Т.А.							
Зав.каф.	Гужель Ю.А.							

2.6.3	Расчет сепаратора высокого давления	60
2.6.4	Расчет дегазатора	61
2.6.5	Расчет циркуляционного насоса реактора полимеризации	62
2.6.6	Расчет конденсатора	66
3	Безопасность и экологичность производства	67
3.1	Расчет зоны поражения при внештатных ситуациях	68
3.2	Последствия внештатной ситуации для человека и окружающую среду	71
3.3	Меры по защите и обеспечению безопасности производства	72
	Заключение	75
	Библиографический список	76
	Приложение	80

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей бакалаврской работе применяют следующие термины с соответствующими определениями:

АОС – алюминийорганическое соединение

ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности

ММР – молекулярно-массовое распределение

ОЗХ – общезаводское хозяйство

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПП – полипропилен

ПЭ – полиэтилен

ПЭВД – полиэтилен высокого давления

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ПЭНД – полиэтилен низкого давления

СИЗ – средства индивидуальной защиты

ТЭАЛ – триэтилалюминий

					ВКР.764411.180301.ПЗ						
Изм.	Лист	Недокум.	Подпись	Дата							
Разраб.	Трифорова В.А.				Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным мето- дом производительностью 600 тыс.м/год			Лит.	Лист	Листов	
Пров.	Охотникова Г.Г.							у		6	80
Реценз.								АмГУ ИКиИН 1107-об			
Н.контр.	Родина Т.А.										
Зав.каф.	Гужель Ю.А.										

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилен – это универсальный и высоко востребованный полимер, который занимает лидирующую позицию на мировом рынке полимерных материалов. На его долю приходится около 60 % глобального спроса на полимеры. Это обусловлено уникальными свойствами полиэтилена, такими как высокая устойчивость к механическим повреждениям, отличные диэлектрические характеристики, морозостойкость, а также долговечность делают его незаменимым в широком спектре применений. Этот полимер получил распространение практически во всех сферах: от производства сельскохозяйственных и технических пленок до изготовления труб, тар и упаковки для пищевой промышленности. Производство полиэтилена непрерывно развивается, предлагая всё новые решения для обеспечения растущих потребностей рынка. Особенно заметным является рост производства полиэтилена в России. В последние годы отечественная промышленность демонстрирует успехи в увеличении объемов выпуска продукции, где большую часть занимает полиэтилен высокой плотности. Это связано не только с развитием технологий и большим спросом, но и со стремлением российских производителей выйти на лидирующие позиции на мировом рынке.

Цель работы заключается в разработке технологии получения полиэтилена суспензионным методом с проектной производительностью 600 тыс. т/год.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить и проанализировать научную и техническую литературу;
- рассчитать материальный и тепловой балансы установки;
- разработать технологию производства полиэтилена суспензионным методом и представить ее в виде чертежа технологической схемы;
- выполнить технологические расчеты основного оборудования;
- изучить производственные риски и способы предотвращения.

					ВКР.764411.180301.ПЗ			
Изм	Лист	Недокум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Трифонов В.А.				Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным методом производительностью 600 тыс.т/год	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Охотникова Г.Г.					У	7	80
Реценз.						АмГУ ИКиИН 1107-об		
Н.контр.	Родина Т.А.							
Зав.каф.	Гужель Ю.А.							

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 История процесса производства полиэтилена

Современный мир сложно представить без полиэтилена, но его путь начался в стенах научных лабораторий. Первые решающие шаги были сделаны в 1933 – 1936 годах. Именно в этот период две группы ученых, работая независимо друг от друга, сумели осуществить синтез нового материала. В Великобритании химики Эрик Фосетт и Реджинальд Гибсон провели эксперименты, в ходе которых им удалось получить полиэтилен. Практически одновременно, в Советском Союзе, исследователь Андрей Иванович Динцес также добился успеха в синтезе этого полимера. Ключевыми условиями для протекания реакции полимеризации газа этилена были экстремальные параметры: высокая температура около 200 °С и давление, достигавшее 98 МПа. Интересно, что научные работники эмпирически установили необходимость присутствия в реакционной смеси небольшого количества кислорода, который выступал в роли инициатора процесса [1].

Полученное в лабораториях соединение быстро показало свой потенциал, что привело к следующему важному этапу. Уже в 1938 году, всего через пару лет после первых успешных синтезов, в Англии было запущено первое в мире индустриальное производство полиэтилена высокого давления. Новый материал оказался настолько востребованным благодаря своим уникальным изоляционным и защитным свойствам, что производство начало стремительно расширяться.

Однако настоящая революция в технологии произошла в середине 1950-х годов XX века. Немецкий химик Карл Циглер и его коллега Джулио Натта совершили прорывное открытие. Они создали принципиально новые каталитические системы (известные как катализаторы Циглера-Натта). Эти катализаторы кардинально скорректировали процесс, позволив проводить полимеризацию этилена при значительно более мягких условиях – уже при давлении, близком к атмосфер-

					ВКР.764411.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	Недокум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Трифонов В.А.				Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным мето- дом производительностью 600 тыс. т/год	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Охотникова Г.Г.					у	8	80
Реценз.						АмГУ ИКиИН 1107-об		
Н.контр.	Родина Т.А.							
Зав.каф.	Гужель Ю.А.							

ному, и более низких температурах. Этот метод, названный полимеризацией при низком давлении, стал основой для производства нового типа материала – полиэтилена высокой плотности (HDPE или ПЭВП). Этот синтетический полимер обладал улучшенными механическими и термическими характеристиками по сравнению со своим предшественником, что немедленно открыло перед ним огромные перспективы в самых разных отраслях.

Параллельно развивались и другие технологии. Так, в начале 1960-х годов, американские исследователи компания Phillips Petroleum разработали и внедрили в производство еще один тип высокоэффективного катализатора, созданного на основе оксидов металлов переменной валентности (оксида хрома на носителе) для получения полиэтилена при низком давлении, предлагая альтернативный технологический путь.

Значение этих инноваций трудно переоценить. Внедрение катализаторов Циглера-Натта и Phillips не только удешевило процесс и сделало его безопаснее. Оно позволило не только тонко управлять свойствами конечного полиэтилена такими как плотность, молекулярная масса, степень кристалличности, но и кардинально расширило спектр его использования. Производство стало более гибким и масштабируемым.

Уже к 1970-м годам, всего через несколько десятилетий после первых промышленных партий, полиэтилен (во всех его модификациях: высокого давления – LDPE/ПЭВД, низкого давления – HDPE/ПЭВП, а позже и линейного низкой плотности – LLDPE/ПЭНП) преобразился в абсолютного лидера среди производимых синтетических полимеров. Его глобальное использование в упаковке, строительстве, сельском хозяйстве, медицине, электротехнике и быту сделало полиэтилен не просто символом химического прогресса XX века, а необходимым материалом, без преувеличения изменившим наш повседневный мир и ставшим основой для бесчисленных передовых технологий [2].

1.2 Общие сведения о полиэтилене

Полиэтилен (ПЭ) представляет собой термопластичный полимер, относящийся к классу полиолефинов, синтезируемый путем полимеризации мономера

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						9
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

этилена (C_2H_4). Это один из наиболее широко производимых пластиков в мире, существующий в нескольких основных модификациях, отличающихся структурой цепи и свойствами.

По внешнему виду полиэтилен – это обычно белое или полупрозрачное воскообразное вещество, демонстрирующее уникальный комплекс физико-химических характеристик. В сравнении с полипропиленом, полиэтилен (особенно его высокоплотная модификация, ПЭВП) обладает более высокой плотностью ($0,94 - 0,97 \text{ г/см}^3$ для ПЭВП против $0,90 - 0,91 \text{ г/см}^3$ для ПП), но при этом часто уступает в жесткости, термостойкости и твердости. Ключевым преимуществом ПЭ является его исключительная химическая инертность. Он демонстрирует высокую стойкость к действию кислот, щелочей, солевых растворов и многих полярных растворителей даже при повышенных температурах, что делает его незаменимым для работы в агрессивных средах, таких как химические производства или транспортировка реагентов. При комнатной температуре ПЭ не растворяется в большинстве органических растворителей, но может набухать в ароматических углеводородах (бензол, толуол) или хлорированных растворителях (трихлорметан, тетрахлорэтан), особенно при нагревании.

Механические свойства полиэтилена варьируются в зависимости от типа. ПЭВП характеризуется высокой прочностью на разрыв ($20 - 32 \text{ МПа}$), жесткостью и ударопрочностью даже при низких температурах (до минус 50°C). ПЭНП отличается значительно большей гибкостью, эластичностью и ударной вязкостью, но меньшей прочностью на разрыв ($8 - 20 \text{ МПа}$) и термостойкостью. Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) занимает промежуточное положение, сочетая хорошую прочность с высокой эластичностью. Все типы ПЭ обладают очень низким водопоглощением (менее $0,01 \%$ за 24 часа), что делает их идеальными для влажной среды. Технологичность переработки (экструзия, литье под давлением, выдувное формование) способствует широкому применению – от пленок и упаковки до труб и емкостей. Однако износостойкость ПЭ, особенно ПЭНП, невысока, что ограничивает его использование в условиях интенсивного абразивного износа [1, 2].

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		10

Химическая стабильность ПЭ сохраняется в контакте с широким спектром веществ, включая разбавленные и концентрированные минеральные кислоты (соляная, серная до 70 %, фосфорная), щелочи любых концентраций, соли, спирты, альдегиды, кетоны, растительные и животные масла. Разрушающее действие оказывают сильные окислители: концентрированная азотная кислота, хлорсульфоновая кислота, галогены (особенно в газообразной форме) и их концентрированные растворы. Например, концентрированная (95 % – 98 %) серная кислота при комнатной температуре воздействует на ПЭ слабо, но при нагревании выше 60 °С – 70 °С вызывает постепенную деструкцию. Подобным образом действует и 50 % азотная кислота при повышенных температурах.

ПЭВП сохраняет стабильность при контакте с агрессивными средами до (60 °С – 80 °С), ПЭНП – до (50 °С – 60 °С). В ароматических и хлорированных углеводородах ПЭ набухает при комнатной температуре и может растворяться при нагревании выше 80 °С – 100 °С.

Структура макромолекулы полиэтилена представляет собой длинную цепь, состоящую из атомов углерода с двумя атомами водорода у каждого. Однако ключевое различие между основными типами (ПЭНП и ПЭВП) заключается в степени разветвленности цепи. ПЭНП имеет значительное количество длинных и коротких боковых ответвлений, что препятствует плотной упаковке цепей, снижая кристалличность (45 % – 60 %), плотность и температуру плавления. ПЭВП имеет минимальное количество коротких ответвлений, что позволяет цепям упаковываться плотно, обеспечивая высокую степень кристалличности (70 % – 90 %), плотность и температуру плавления (125 °С – 137 °С). ЛПЭНП синтезируется с помощью металлоценовых катализаторов, что позволяет контролировать длину и количество ответвлений, достигая оптимального баланса прочности и эластичности [4]. Мировое производство полиэтилена составляет свыше 100 млн т/год (по данным на 2024 г.). Крупнейшими производителями являются компании Dow Chemical(США), ExxonMobil(США), INEOS(Великобритания). Среди российских лидеров по производству полиэтилена можно выделить «ЗапСибНефтехим» (1,5 млн т/год), «Ставролен» (350 тыс. т/год) и «Казаньоргсинтез» (660 тыс. т/год).

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						11
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

Основные сегменты потребления: упаковка (около 55 % – 60 % всего объема), производство труб и фитингов (10 % – 12 %), товары народного потребления и бытовая техника (8 % – 10 %), сельское хозяйство (пленки – 7 %).

Полиэтилен, является доминирующим компонентом пластиковых отходов, составляя примерно 48 % от общего объема полимерного мусора, что напрямую связано с его массовым использованием в упаковке и одноразовых изделий.

Переработка ПЭ в основе своей представляет механический рециклинг (дробление, грануляция), применяемый к чистым отходам ПЭ (особенно ПЭВП) и позволяющий производить вторичные гранулы для пищевой тары и стройматериалов. Однако эффективность ограничена необходимостью тщательной сортировки по типам полиэтилена, чувствительностью материала к деградации при многократной переработке (снижение прочности, пожелтение) и УФ-воздействию в процессе эксплуатации. Загрязненные или композитные материалы требуют более сложных методов: химического рециклинга (пиролиз, газификация) или энергетической утилизации.

Развитие инфраструктуры сбора, сортировки и технологий глубокой очистки вторичного ПЭ является критически важным направлением для снижения экологического следа этого незаменимого материала [2].

1.3 Физико-химические основы процесса

1.3.1 Химизм, механизм и кинетика реакций

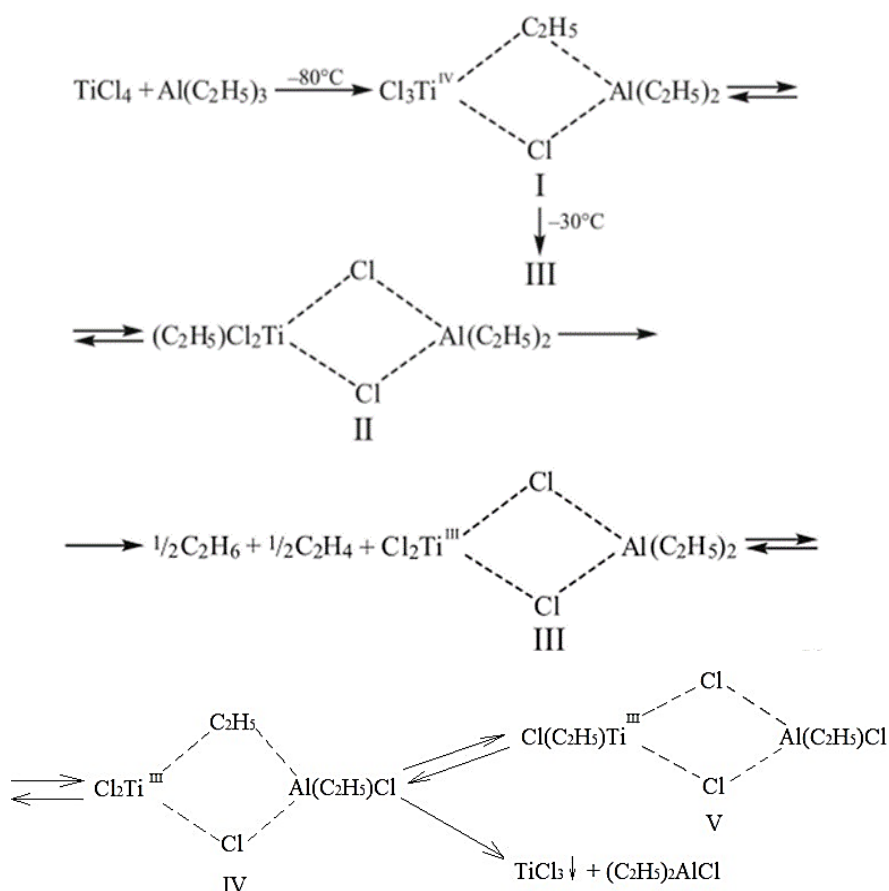
Синтез полиэтилена высокой плотности осуществляется посредством ионно-координационного механизма. В отличие от радикальной гомолитической полимеризации, данный процесс характеризуется гетеролитической природой преобразования молекул мономера в повторяющиеся звенья полимера. Основной особенностью ионной полимеризации является разделение на три ключевых этапа: формирование активных центров, последовательное присоединение молекул мономера к этим центрам (рост цепи) и обрыв цепи, связанное с обрывом или дезактивацией активных центров.

Процесс осуществляется с применением катализаторов стереоспецифической полимеризации, включающих в свой состав органические соединения метал-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						12
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

лов I – III групп периодической таблицы, а также их комплексы с соединениями переходных металлов IV – VII групп. Характерной чертой данных каталитических систем является формирование комплекса катализатор – мономер, что предвещает гетеролитический разрыв связи в мономере на стадии роста цепи. Первые катализаторы такого типа были представлены системой $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_4$, впервые описанной К. Циглером и впоследствии детально изученной Дж. Наттом. Формирование иницирующих центров происходит вследствие взаимодействия соединений переходных металлов с металлоорганическими соединениями. В ходе этого процесса образуются комплексы, содержащие связь «переходный металл – углерод», формирующуюся в результате алкилирования атома переходного металла металлоорганическими соединениями. Эти открытия легли в основу современных технологий получения полиэтилена низкого давления, обеспечивая высокую степень контроля за структурой и свойствами конечного полимера.

Протекающие между компонентами катализатора превращения на примере классической системы Циглера-Натта можно представить в виде схемы:



Превращения первичного комплекса I существенно зависят от температурного режима. При достижении температуры 80 °С происходит обратимая изомеризация, сопровождающаяся образованием σ -связи Ti – C (комплекс II). При температуре выше 30 °С реакции приводит к восстановлению TiIV до TiIII с выделением равных количеств этана и этилена. Комплекс III также подвергается дальнейшей изомеризации, переходя в комплекс IV, а затем в V, где конечное соединение характеризуется наличием σ -связи Ti – C. Все указанные комплексы (I–V) обладают способностью выступать в роли инициаторов процесса полимеризации. Конечными продуктами химических преобразований в данной системе являются нерастворимый TiCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$.

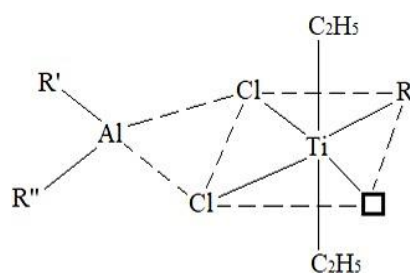
Ключевыми параметрами, оказывающими влияние на полимеризацию с участием переходных металлов, выступают электроотрицательность металла и стабильность связи «металл – углерод». Металлы IV – VI групп периодической таблицы (Ti, V, Cr), обладающие электроотрицательностью 1,54, 1,63 и 1,66 соответственно. Связь переходный металл – углерод обычно стабильна только при низких температурах [2, 3].

Рассмотрим растворимый комплекс (цикло- C_5H_5)₂Ti (R) Cl–R' (R'') AlCl:

где C_5H_5 – цикlopентадиенильный радикал; R – алкил;

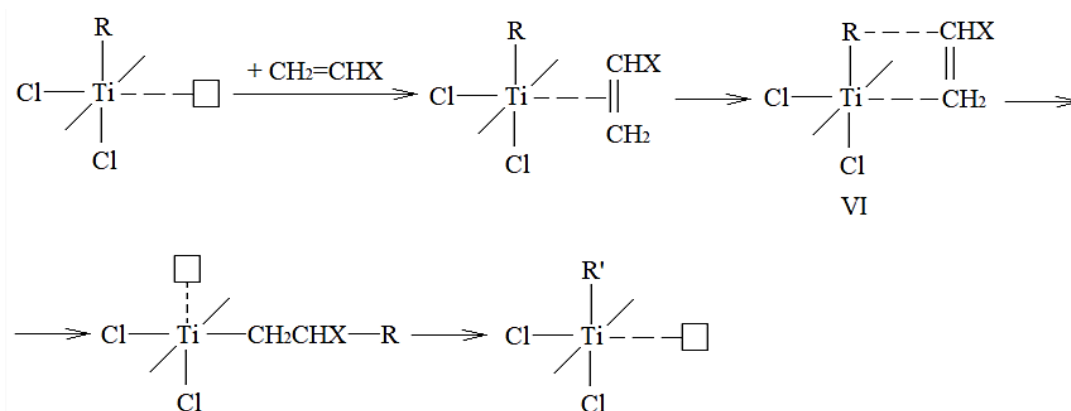
R' и R'' – алкил или хлор;

□ – вакантное место в координационной сфере атома титана.



В исходной структуре атом титана демонстрирует тетраэдрическое строение, оставаясь координационно ненасыщенным. При взаимодействии с соединениями алкилалюминия образуются мостиковые трехцентровые связи, связывающие атомы титана и алюминия. Эти взаимодействия приводят к изменению конфигурации титана с тетраэдрической на октаэдрическую, где атом титана заним-

ает центральное положение в октаэдре. При этом одна из вершин октаэдра остается свободной, что позволяет координировать молекулу мономера. Процесс роста полимерной цепи, включающий координацию молекулы олефина на атоме титана, описывается соответствующей схемой.

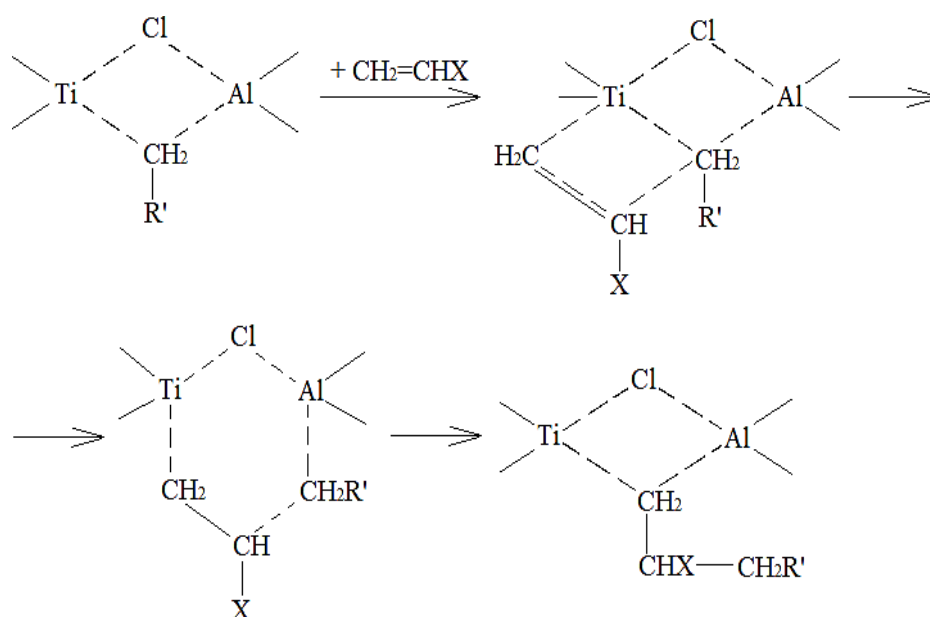


Согласно данному механизму, после координации мономера происходит перенос алкильной группы, что приводит к образованию соединения со связью типа R–мономер (комплекс VI).

При этом происходит восстановление вакантной орбитали, однако её пространственная ориентация изменяется относительно исходного состояния. Присоединение следующей молекулы мономера к этому соединению способствует формированию синдиотактической последовательности в полимерной цепи. Для образования изотактической структуры требуется, чтобы полимерная цепь вернулась в начальное положение, сопровождаясь восстановлением исходной вакантной орбитали [3].

Помимо описанного монометаллического механизма роста цепи существует альтернативный биметаллический подход, который предполагает участие обоих атомов металла в комплексе на всех этапах роста цепи. В рамках этого механизма молекула мономера координируется по полярной связи титан – углерод, после чего встраивается в цепь через промежуточное шестичленное состояние VI. Несмотря на наличие стадии миграции цепи при обмене её с вакантной позицией, монометаллический механизм считается более предпочтительным с точки зрения энергетической эффективности. Динамика начальной стадии ионной полимеризации определяется скоростным соотношением процессов инициирования

и роста цепей. При высокой скорости инициирования активные центры вовлекаются в процесс практически одновременно. В противовес этому, медленное инициирование приводит к постепенному увеличению концентрации активных центров по мере протекания полимеризации.



Кинетические особенности полимеризации в гетерогенных системах (включающих три фазы: газообразный мономер, жидкий растворитель и твердый катализатор) осложнены влиянием ряда физических процессов, таких как абсорбция газообразного мономера жидкой фазой и последующая диффузия растворённого мономера к поверхности твёрдого катализатора. Для таких систем характерна линейная зависимость скорости полимеризации от массы катализатора или площади его активной поверхности. Однако возникающие отклонения от линейной зависимости, как правило, объясняются действием вышеуказанных факторов.

Изучение кинетики полимеризации в гетерогенных системах проводится при условии достижения равновесия между газовой и жидкой фазами, а также обеспечения эффективного перемешивания реакционной смеси. Поляризационный процесс рассматривается как совокупность адсорбции мономера и металлоорганического соединения из раствора на активной поверхности соединения переходного металла. Этот процесс характеризуется двумя константами взаимодействия: константой адсорбции мономера (K_M) и константой адсорбции металлоор-

ганического соединения (K_A). В дальнейшем адсорбированные вещества принимают участие в реакциях роста, передачи или завершения цепи.

Ограничение роста полимерной цепи может быть вызвано процессами её передачи на переходный металл катализатора или взаимодействием с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, такими как водород, вода или спирты. Эти механизмы обуславливают особенности кинетики полимеризации и влияют на структуру образующегося полимера.

Каталитические комплексы I – V, обладающие различным уровнем активности, способны инициировать процесс полимеризации. В зависимости от условий, скорость полимеризации может изменяться во времени, увеличиваясь либо снижаясь, что отражается на молекулярно-массовом распределении полученного продукта. Это приводит к формированию полимеров с широкой вариацией молекулярных масс.

Процесс, представленный кривой 1, иллюстрирует полимеризацию с участием крупных частиц катализатора на рисунке 1.1, которые состоят из агрегированных мелких кристаллов. Под воздействием растущих полимерных цепей происходит механическое разрушение больших частиц катализатора, их дробление на более мелкие фрагменты, что приводит к увеличению количества и суммарной поверхности активных частиц. Это, в свою очередь, вызывает рост скорости реакции вплоть до достижения её стабильного уровня.

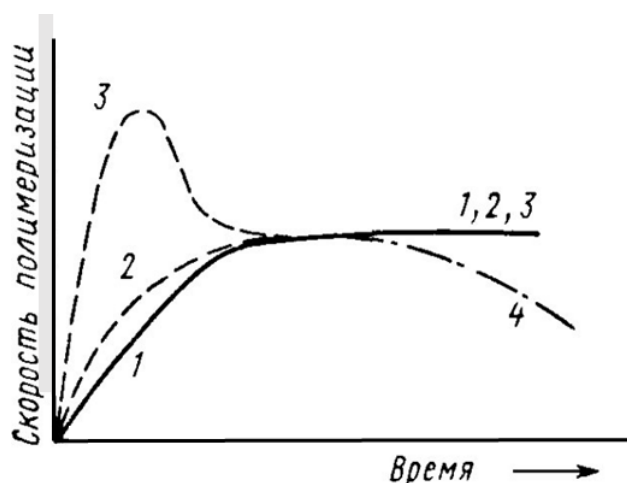


Рисунок 1.1 – Типичные кинетические кривые полимеризации на гетерогенных системах Циглера-Натта

При предварительном измельчении катализатора временной интервал, необходимый для достижения стационарного режима полимеризации, значительно сокращается, что отражается на поведении системы, представленном кривой 2. В случае некоторых процессов можно наблюдать резкий рост скорости полимеризации, за которым следует её уменьшение до стабильного уровня (кривая 3). Это явление может быть связано с реализацией полимеризационных реакций на различных типах активных центров, включая растворимые. Часть этих центров быстро исчерпывает свою активность, после чего скорость полимеризации снижается до значения, характерного для стандартного гетерогенного процесса.

В ряде случаев за достижением постоянной скорости реакции может последовать её постепенное уменьшение, как показано на кривой 4. Такое поведение системы обычно обусловлено двумя основными факторами: началом разложения катализатора, что характерно для процессов при повышенных температурах, либо возникновением диффузионных ограничений.

Последнее связано с замедлением транспорта молекул мономера к активным центрам катализатора из-за образования плотного слоя полимера, покрывающего поверхность катализатора.

Дополнительно, следует отметить, что влияние диффузионных барьеров становится более заметным при высоких степенях конверсии мономера, поскольку толщина полимерного слоя увеличивается, что ещё больше замедляет доступ мономера. Таким образом, детальное понимание механизма действия катализаторов, их физико-химических свойств и факторов, влияющих на стабильность их работы, имеет решающее значение для оптимизации процесса полимеризации и управления свойствами получаемого продукта [3, 4].

1.3.2 Влияние основных параметров на процесс полимеризации

Соотношение алюминийорганического соединения (АОС) и четыреххлористого титана (TiCl_4) играет ключевую роль в эффективности процесса получения полимеров. Увеличение выхода полиэтилена при повышении мольного соотношения АОС: TiCl_4 до определённого значения объясняется несколькими факторами. Во-первых, алюминийорганическое соединение взаимодействует с примес-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						18
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

ями, содержащимися в исходном сырье, связывая их и снижая их влияние на процесс. Во-вторых, изменения состава каталитического комплекса, возникающие при варьировании данного соотношения, способствуют достижению оптимальных условий для формирования связи Ti – C, которая играет важную роль в механизме роста цепи. Зависимость выхода полимера от мольного соотношения АОС:TiCl₄ представленная на рисунке 1.2 остаётся характерной независимо от алкилирующей способности алкилалюминия. Выход полиэтилена влияют параметры алкильной группы, поскольку они определяют абсолютные значения выхода при одном и том же соотношении реагентов. Важно отметить, что при фиксированной концентрации алюминийорганического соединения выход полимера возрастает с увеличением концентрации TiCl₄.

Дополнительно стоит упомянуть, что тип алкилалюминия влияет на структурные свойства каталитических комплексов, что может быть связано с их пространственным расположением и способностью инициировать рост полимерной цепи. Выбор компонентов каталитической системы и их оптимальные соотношения определяют не только выход полиэтилена, но и его молекулярно-массовое распределение. Этот аспект играет важную роль для получения полиэтилена с требуемыми свойствами, включая его плотность, прочность и термостойкость.

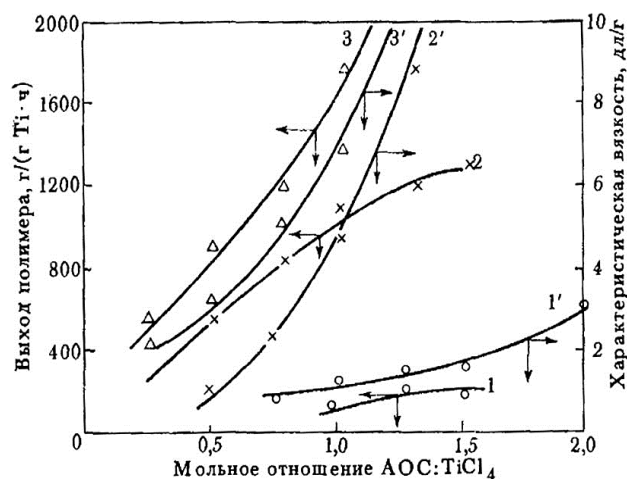
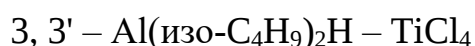
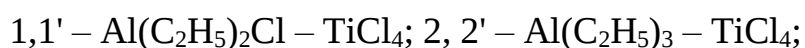


Рисунок 1.2 – Зависимость выхода (1, 2, 3) и характеристической вязкости (1', 2', 3') полиэтилена от мольного соотношения АОС: TiCl₄ для различных каталитических систем:



Также важна концентрация смешиваемых компонентов катализатора которая играет критическую роль в эффективности процесса полимеризации. Применение разбавленных растворов приводит к снижению скорости реакции из-за связывания катализатора присутствующими в растворителе примесями. В случае использования более концентрированных растворов возникают сложности с точной дозировкой компонентов, а также трудности в поддержании стабильного температурного режима, что обусловлено значительным выделением тепловой энергии в ходе реакции. Основные параметры процесса полимеризации этилена, определяющие его скорость, включают температуру реакционной зоны, концентрацию мономера, состав и концентрацию катализатора, а также продолжительность контакта мономера с катализатором.

При увеличении концентрации катализатора в пределах от 0,5 до 1,2 г/л выход полимера на 1 г катализатора остаётся неизменным. Однако при превышении данного диапазона наблюдается снижение относительного выхода полимера, обусловленное ограниченной возможностью полного исчерпания катализатора. В свою очередь, уменьшение концентрации катализатора ниже определённого порогового значения приводит к резкому увеличению его расхода на единицу массы полимера и, при критически низких значениях концентрации, к остановке процесса полимеризации. Пороговая концентрация катализатора варьируется в зависимости от содержания вредных примесей в реакционной среде и соотношения компонентов катализаторной системы. Рост концентрации мономера в растворителе, который сопровождается увеличением давления от 0,1 до 1,0 МПа, приводит к линейному увеличению скорости полимеризации. Однако при дальнейшем росте давления увеличение скорости замедляется, что связано с насыщением системы. Температурный режим также оказывает значительное влияние на процесс. Увеличение температуры способствует ускорению реакции, однако при приближении к температуре кипения растворителя скорость полимеризации начинает снижаться из-за уменьшения растворимости этилена в растворителе.

Продолжительность контакта этилена с катализатором напрямую влияет на степень исчерпания последнего, что приводит к повышению выхода полимера на

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		20

единицу массы катализатора. Однако увеличение времени контакта сопровождается снижением средней скорости процесса, что отрицательно сказывается на производительности реактора. Более того, для обеспечения увеличенного времени контакта может потребоваться масштабирование реактора, что приведёт к усложнению конструкции и увеличению затрат.

Таким образом, для оптимизации процесса полимеризации необходимо учитывать баланс между концентрацией компонентов катализатора, температурными условиями, давлением и временем контакта реагентов. Только точная настройка этих параметров позволяет достичь высокой эффективности и качества конечного продукта, удовлетворяющего требованиям промышленного использования [4].

Время и температура смешения компонентов катализатора до подачи в реакционную среду этилена также влияют на состав катализатора и, следовательно, на его активность при полимеризации этилена. Эта зависимость представлена на рисунке 1.3.

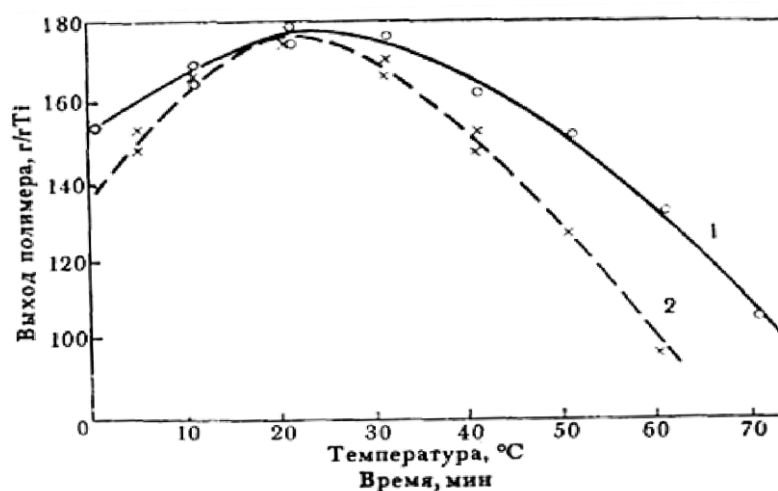


Рисунок 1.3 – Зависимость выхода полиэтилена от температуры при продолжительности комплексообразования 20 минут (1) и времени комплексообразования при 25 °C (2)

1.3.3 Варианты применяемых катализаторов

Катализатор является ключевым элементом в процессе полимеризации этилена, определяя не только кинетику реакции, но и фундаментальные характерист-

ики получаемого полимера. В суспензионном методе производства ПЭВП, где полимеризация протекает в инертной углеводородной среде (чаще всего гексане или изобутане) при температурах 70 °С – 90 °С и давлениях 5 – 40 атм, выбор каталитической системы оказывает решающее влияние на молекулярную массу (ММ), молекулярно-массовое распределение (ММР), плотность, морфологию частиц и, как следствие, на технологические и эксплуатационные свойства конечного продукта. Среди наиболее значимых катализаторов, применяемых в промышленности для данного метода, выделяются системы Циглера-Натта, хромовые (оксидные) и металлоценовые катализаторы. Каждая из этих систем обладает уникальными особенностями и позволяет получать полимеры с определенным набором характеристик [4, 5].

1. Катализаторы Циглера-Натта (Ziegler-Natta, Z-N)

Катализаторы Циглера-Натта представляют собой гетерогенные системы на основе соединений переходных металлов IV – VI групп (преимущественно титана) в сочетании с металлоорганическими соединениями металлов I – III групп. В суспензионном производстве ПЭВП наиболее широко используются высокоактивные катализаторы 4-го поколения на основе хлорида магния ($MgCl_2$) в качестве носителя, на поверхность которого нанесен $TiCl_4$. Модификаторы (доноры электронов – внутренние и внешние эфиры, сложные эфиры, силоксаны) играют критическую роль, контролируя стереоспецифичность и активность. Активность современных Z–N катализаторов чрезвычайно высока, достигая десятков килограмм ПЭ на грамм катализатора. Это позволяет минимизировать остаточное содержание катализатора в полимере и отказаться от дорогостоящих стадий его дезактивации и отмывки. Основное влияние Z–N катализаторов на свойства ПЭВП заключается в их способности производить полимеры с широким ММР (показатель полидисперсности M_w/M_n обычно в диапазоне 5 – 15). Такое распределение обеспечивает отличную перерабатываемость полимера в расплаве и хорошие физико-механические свойства изделий. Z-N катализаторы обладают высокой гибкостью в регулировании молекулярной массы (через температуру реакции, концентрацию водорода) и плотности (через введение сомономеров, таких как гекс-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						22
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

ен-1 или бутен-1). Они позволяют получать широкий спектр марок ПЭВП – от жестких трубных и литевых марок с высокой плотностью до более эластичных материалов средней плотности для выдувного формования [4, 5].

2. Хромовые (Оксидные) Катализаторы (Phillips)

Хромовые катализаторы, исторически одни из первых промышленных систем для ПЭВП, основаны на оксиде хрома(VI), нанесенном на высокопористый носитель (силикагель, алюмосиликат). Перед запуском в полимеризацию катализатор активируется при высоких температурах (500 °C – 800 °C) в потоке воздуха, что приводит к образованию активных хромовых центров. Уникальной особенностью этих катализаторов является их способность к «самоочистке» реактора. Частицы полимера, растущие на прочном нерастворимом носителе, не склонны к налипанию на стенки реактора, что обеспечивает длительную работу без остановок на чистку. Получаемый на хромовых катализаторах ПЭВП характеризуется очень узким ММР ($M_w/M_n \approx 5-8$) и высокой плотностью даже без добавления сомономеров, что обусловлено специфическим механизмом роста цепи. Это обеспечивает материалу превосходную экологическую стойкость (медленное растрескивание под напряжением), высокую прочность на разрыв и твердость. Однако регулировка свойств хромовых катализаторов менее гибкая по сравнению с Z-N. Введение сомономеров для снижения плотности происходит менее эффективно, а контроль молекулярной массы в основном осуществляется температурой. Хромовые катализаторы традиционно доминируют в производстве мартенситно-кристаллических марок ПЭВП для труб большого диаметра, высокопрочных пленок и емкостей, где критичны долговременная прочность и стойкость к растрескиванию.

3. Металлоценовые Катализаторы (Single-Site Catalysts, SSC)

Металлоценовые катализаторы представляют собой относительно новое поколение гомогенных или иммобилизованных систем, основанных на комплексах металлов группы IV (цирконий, гафний, титан) с лигандами. Их ключевое отличие – наличие единственного типа активных центров. Это обеспечивает получаемому ПЭВП экстремально узкое ММР ($M_w/M_n \approx 2-3$) и высокую равномерность

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						23
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

сть распределения сомономеров по цепям и между цепями. В суспензионном процессе металлоцены часто иммобилизуют на носители (аналогично Z-N) для контроля морфологии частиц. Полиэтилен, полученный на металлоценовых катализаторах (mPE, mHDPE), обладает уникальным сочетанием свойств: высокой прозрачностью, превосходной ударной вязкостью (даже при низких температурах), отличной свариваемостью и герметизирующей способностью. Узкое ММР обеспечивает быстрое плавление и низкую вязкость расплава при высоких скоростях сдвига, что облегчает переработку, но может снижать стабильность расплава при экструзии. Основное применение mHDPE – высокотехнологичные пленки (тонкие, прочные, барьерные), упаковка для продуктов, медицинские изделия, требующие высокой чистоты и стабильности, а также марки с исключительной ударопрочностью. Недостатками металлоценов являются их высокая стоимость, чувствительность к ядам (особенно серы и кислорода), требующая тщательной очистки сырья, и необходимость использования дорогих сокатализаторов (метилалюмоксаны, MAO, или борорганические соединения). Также получение полимеров с очень высокой молекулярной массой на металлоценах технологически сложнее [5].

Выбор катализатора для суспензионного производства ПЭВП является стратегическим решением, напрямую определяющим как технологические параметры процесса (активность, устойчивость работы реактора, требования к чистоте сырья), так и рыночное позиционирование конечного продукта. Катализаторы Циглера-Натта остаются основой отрасли благодаря своей универсальности, высокой активности и способности производить широкий ассортимент марок с оптимальным балансом перерабатываемости и свойств. Хромовые катализаторы незаменимы для получения специфических марок с высочайшей экологической стойкостью и плотностью, критичных для ответственных применений, таких как напорные трубы. Металлоценовые системы открывают доступ к полимерам с уникальными свойствами (узкое ММР, равномерное распределение сомономеров, высокая ударная вязкость, чистота), востребованным в высокотехнологичных се-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						24
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

гментах, несмотря на более высокую стоимость и технологическую сложность. Постоянное совершенствование всех трех типов катализаторов направлено на повышение активности, селективности, расширение диапазона контролируемых свойств полимера и снижение себестоимости процесса, обеспечивая дальнейшее развитие производства ПЭВП суспензионным методом. Понимание специфики каждого типа катализатора позволяет целенаправленно проектировать процесс полимеризации для получения ПЭВП с точно заданными эксплуатационными характеристиками. Сравнительная характеристика катализаторов представлена в таблице 1.1

Таблица 1.1 – Сравнительная характеристика катализаторов

Параметр	Катализаторы Циглера-Натта	Хромовые катализаторы	Металлоценовые катализаторы
Тип активных центров	Множественные, гетерогенные	Множественные, гетерогенные	Единичные, гомогенные
Узкость ММР	Широкое (5 – 15)	Узкое (5 – 8)	Очень узкое (2 – 3)
Распределение сомомера	Неравномерное	Неравномерное	Идеально равномерное
Активность катализатора (кг ПЭ/г кат)	30000	5000	10000
Чувствительность к ядам(O_2, H_2O, CO, S)	Умеренная требует очистки сырья	Умеренная требует очистки сырья	Высокая строгие требования к чистоте сырья
Типичные марки	Трубные, литьё, выдувные ёмкости, плёнки, тара	Трубы большого диаметра, выдувные ёмкости, плёнки	Высокопрочные плёнки, медицинские изделия

1.4 Сырьё производства полиэтилена

Мономером для синтеза полиэтилена служит этилен – бесцветный горючий газ со слабым характерным запахом. Его температура кипения составляет минус 103,7 °С, а температура плавления равна минус 169,2 °С. Благодаря высокой стабильности молекулы и отсутствию склонности к самопроизвольной полимеризации в обычных условиях, этилен может транспортироваться и храниться длительное время без введения ингибиторов [6]. В мировой промышленности основными источниками этилена для производства полиэтилена являются продукты парового крекинга углеводородного сырья (нафта, газойль, этан, пропан, бутан), а

также газы нефтепереработки (крекинг-газы); значительная доля приходится на газы пиролиза, выделяемые при коксовании угля. Для осуществления процессов полимеризации требуется этилен высокой чистоты, свободный от примесей, вступающих каталитическими ядами. К таким примесям относятся: оксид углерода(II), диоксид углерода, сероводород, меркаптаны, карбонилсульфид, кислород, вода (влага), ацетилен, а также соединения мышьяка, фосфина и арсина. Наличие ацетилена особенно критично, так как он способен сшивать цепи полимера или встраиваться, ухудшая свойства конечного продукта.

Для достижения требуемой степени чистоты этилен подвергают многостадийной очистке, включающей абсорбционные, адсорбционные (например, на молекулярных ситах или оксиде алюминия) и каталитические методы (гидрирование ацетилена, гидродесульфуризация) для удаления указанных соединений; особое внимание уделяется глубокой осушке. Присутствие насыщенных углеводородов-разбавителей, таких как этан и метан, обычно не оказывает ингибирующего влияния на основные процессы полимеризации этилена и может присутствовать в регламентированных пределах в зависимости от конкретной технологии; их часто относят к балластным компонентам сырьевого газа, требования к максимально допустимому содержанию которых регламентируются техническими условиями для мономера.

Качественные характеристики сырьевого этилена для производства полиэтилена, согласно ГОСТ 25070-2013 «Этилен. Технические условия» [7] и требований компаний-лицензиаров [8], приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристика сырьевого этилена

Содержание	Единица измерения	ГОСТ 25070-2013	Компании- лицензиары
1	2	3	4
Этилена	% по объему	> 99,9	> 99,95
Пропилена	% по объему	< 0,005	0,005 – 0,010
Метан + этан	ppm по объему	< 0,1	< 0,1
Ацетилен	% по объему	< 0,001	< 0,0001
Диеновых углеводородов	% по объему	< 0,0005	0,001 – 0,002

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4
Диоксид углерода	% по объему	< 0,001	< 0,00001
Оксид углерода	% по объему	< 0,0005	< 0,00001
Серосодержащие соединения в пересчете на серу	мг/м ³	< 1	< 1
Вода	% по массе	< 0,001	0,0001 – 0,0050
Метанол	ppm по объему	< 0,001	< 0,00003
Аммиак	% по объему	< 0,0001	–
Кислород	% по объему	< 0,0002	< 0,00001

В случае, когда качество сырья не соответствует требованиям компаний-лицензиаров, уже на стадии проектирования производства потребуются разработка дополнительного оборудования и установок для доочистки сырья, а также стандартизация аналитических методик определения примесей и каталитических ядов в сырье, используемом для производства полиэтилена.

1.5 Существующие способы производства полиэтилена

1.5.1 Полимеризация этилена при высоком давлении

Основным методом промышленного производства полиэтилена высокого давления (ПЭВД) является свободно-радикальная полимеризация этилена.

Процесс осуществляется в массе при температуре от 190 °С до 300 °С и давлении в диапазоне 150 – 350 МПа [9]. Этот способ получил широкое распространение благодаря своей эффективности и возможности использования установок непрерывного действия, которые обеспечивают различную производительность, отвечающую потребностям производства.

Технологический процесс начинается с подачи этилена. Этилен поступает из хранилища или установки газоразделения под давлением 1 – 2 МПа и при температуре 10 °С – 40 °С в ресивер (аппарат предварительного смешивания) 1. На этом этапе в поток этилена добавляется возвратный этилен низкого давления, а также инициатор реакции – кислород. Полученная смесь проходит сжатие компрессором промежуточного давления 2 до 25 – 30 МПа, после чего соединяется с

потоком возвратного этилена промежуточного давления. Затем смесь сжимается компрессором реакционного давления 3 до 150 – 350 МПа и направляется в реактор 4, где происходит непосредственно процесс полимеризации. Принципиальная технологическая схема установки синтеза ПЭВД представлена на рисунке 1.4.

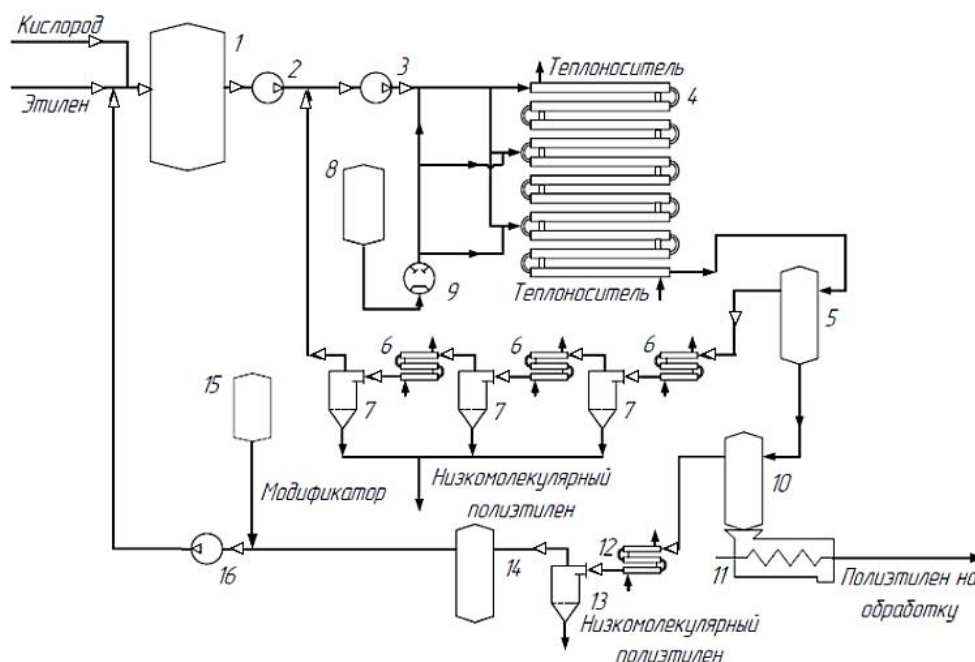


Рисунок 1.4 – Принципиальная технологическая схема установки синтеза ПЭВД:

1, 14 – ресиверы этилена; 2 – компрессор промежуточного давления; 3 – компрессор реакционного давления; 4 – трубчатый реактор; 5 – отделитель промежуточного давления; 6, 12 – холодильники; 7, 13 – циклоны; 8 – емкость для инициатора; 9 – дозировочный насос; 10 – отделитель низкого давления; 11 – экстрадер; 15 – емкость для модификатора; 16 – бустерный компрессор

Для активации реакции, помимо кислорода, могут быть использованы пероксидные инициаторы, которые вводятся в реакционную смесь с помощью насоса 9 перед поступлением в реактор. Полимеризация этилена осуществляется в реакторе при температуре 200 °С – 320 °С. Реакторы, применяемые в данном процессе, бывают двух типов: трубчатые и автоклавные. На приведенной принципиальной схеме показан трубчатый реактор, однако выбор типа реактора зависит от специфических требований к процессу и характеристик конечного продукта.

кта. Образовавшийся в реакторе расплавленный полиэтилен вместе с непрореагировавшим этиленом (конверсия этилена в полимер 10 % – 30 %) непрерывно выводится из реактора через дросселирующий клапан и поступает в отделитель промежуточного давления 5, где поддерживается давление 25 – 30 МПа и температура 220 °С – 270 °С. При этих условиях происходит разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена. Расплавленный полиэтилен из нижней части отделителя вместе с растворенным этиленом через дросселирующий клапан поступает в отделитель низкого давления 10. Этилен (возвратный газ промежуточного давления) из отделителя 5 проходит систему охлаждения и очистки (холодильники 6, циклоны 7), где происходит ступенчатое охлаждение до 30 °С – 40 °С и выделение низкомолекулярного полиэтилена, и затем подается на всасывание компрессора реакционного давления 3. В отделителе низкого давления 10 при давлении 0,1– 0,5 МПа и температуре 200 °С – 250 °С из полиэтилена выделяется растворенный и унесенный механически этилен (возвратный газ низкого давления), который через систему охлаждения и очистки (холодильник 12, циклон 13) поступает в ресивер 14, а кондиционный полиэтилен проходит в экструдер 11 где полиэтилен плавится и под давлением проталкивается через формующее отверстие, принимая заданную форму. Из ресивера сжатый бустерным компрессором 16 возвратный газ низкого давления (с добавленным в него при необходимости модификатором) направляется на смешение со свежим этиленом. Этот метод производства полиэтилена высокого давления отличается высокой стабильностью и эффективностью, что делает его ключевым этапом в создании качественного полимера, применяемого в различных отраслях. Кроме того, возможность изменения параметров процесса позволяет получать материал с заданными свойствами, что особенно важно для удовлетворения потребностей современной промышленности [10].

Основными преимуществами метода производства в трубчатом реакторе перед автоклавным являются: большая простота обслуживания реактора, меньшая загрязненность полимера. Автоклавный же процесс отличается более компактной аппаратурой и меньшей полидисперсностью получаемого полимера.

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						29
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

1.5.2 Полимеризация этилена при среднем давлении

Полимеризацию этилена осуществляют в растворителе (бензин, ксилолы и др.) проводят при давлении 3,5 – 7,0 МПа и температуре около 140 °С. Применяют окислы металлов переменной валентности (хрома, молибдена, ванадия) на алюмосиликатном носителе [11].

Технологический процесс производства непрерывным способом состоит из следующих стадий: подготовка сырья и катализаторов, полимеризация этилена, отделение катализатора и его регенерация, концентрирование раствора полиэтилена, выделение из раствора и гранулирование ПЭ, регенерация растворителя.

Этилен должен быть тщательно очищен, так как примеси (вода, кислород, окись и двуокись углерода) являются катализаторными ядами. Приготовление катализатора заключается в пропитке алюмосиликата водным раствором хромового ангидрида, сушке и прогреве при 500 °С – 550 °С в токе сухого воздуха. Такому же прогреву подвергается катализатор при регенерации.

Принципиальная схема производства полиэтилена при среднем давлении приведена на рисунке 1.5.

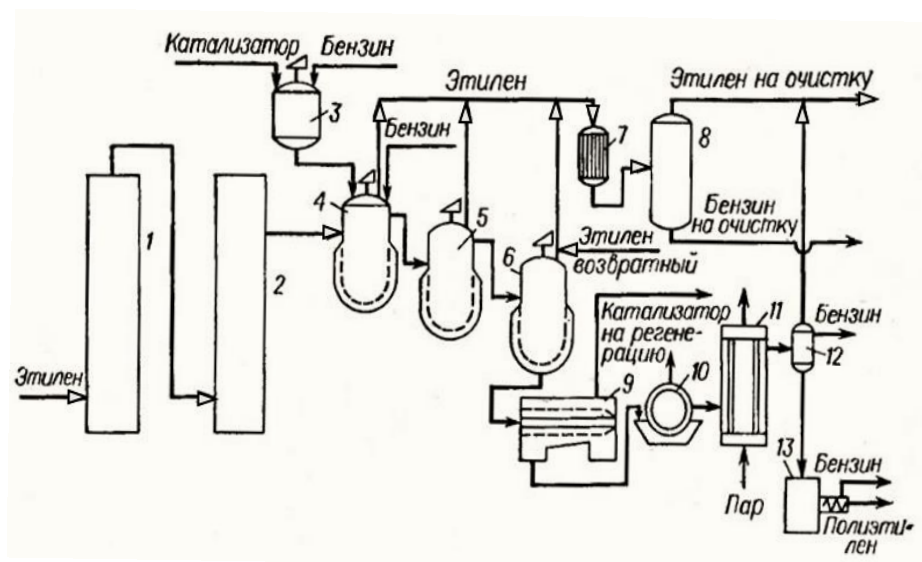


Рисунок 1.5 – Технологическая схема полимеризации этилена при среднем давлении:

- 1, 2 – колонны для очистки этилена; 3 – смеситель; 4, 5, 6 – полимеризаторы;
7 – холодильник; 8, 12 – сепараторы; 9 – центрифуга; 10 – фильтр;
11 – концентратор; 13 – экструдер-гранулятор

Очистка этилена от катализаторных ядов осуществляется в колоннах 1 и 2, откуда этилен поступает в полимеризатор 4, в который вводятся растворитель – бензин и суспензия катализатора в бензине, приготовленная в смесителе 3. Этилена и бензин вводятся подогретыми до 120 °С. Далее реакционная смесь последовательно проходит полимеризаторы 4, 5 и 6.

Полимеризаторы представляют собой автоклавы объемом по 16 м³ с турбинными мешалками. Концентрация полимера возрастает от 8 % в первом реакторе до 18 % – 20 % в последнем. Съем теплоты осуществляется за счет испарения парогазовой смеси (бензина и этиленом), которая охлаждается в холодильнике 7, а затем направляется на разделение в сепаратор 8, после очистки этилен и бензин возвращаются в цикл. Раствор полиэтилена отделяется от катализатора на центрифуге 9 и фильтре 10. Катализатор направляется на регенерацию, а раствор полиэтилена в концентратор 11. Давление в концентраторе снижается до 1 МПа, что способствует интенсивному испарению бензина и выделению растворенного этилена. Выделение полиэтилена из раствора происходит в сепараторе-дегазаторе 12, из которого суспензия полимера поступает в приемную камеру экструдера-гранулятора 13. Здесь заканчивается удаление бензина и ПЭ подвергается грануляции. Гранулы охлаждаются и упаковываются в бумажные или полиэтиленовые мешки. Основные преимущества полимеризации при среднем давлении состоят в меньшей токсичности и безопасности оксихромового катализатора по сравнению с металлоорганическими, а также в возможности многократного использования катализатора после регенерации. Недостаток заключается в трудности полной очистки полимера от остатков катализатора, а также применении большого количества растворителя.

1.5.3 Полимеризация этилена при низком давлении

Полимеризация этилена протекает при давлении 0,15 – 0,2 МПа и температуре 70 °С – 80 °С в атмосфере азота в присутствии катализаторов Циглера-Натта в суспензии с растворителем (изобутан, гептан, гексан). Процесс начинают с приготовления катализаторного комплекса $Al(C_2H_5)_2Cl \cdot TiCl_4$ смешением бензиновых растворов диэтилалюминийхлорида и четыреххлористого титана в смесителе 1.

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						31
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

Принципиальная схема производства полиэтилена низкого давления приведена на рисунке 1.6.

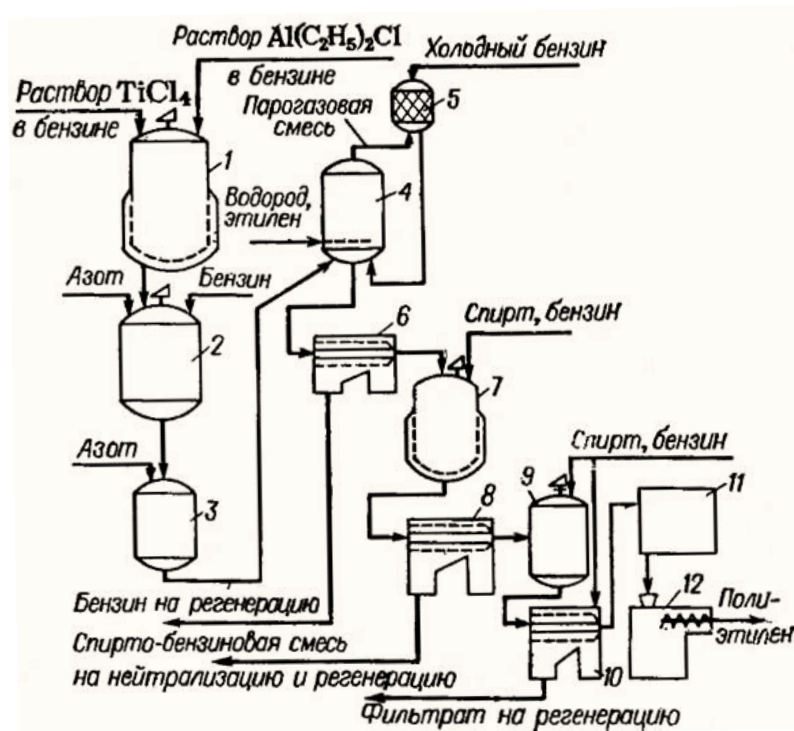


Рисунок 1.6 – Технологическая схема полимеризации этилена при низком давлении:

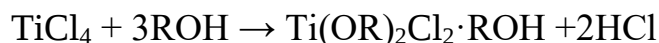
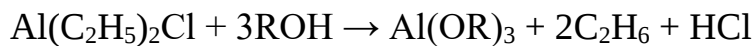
1 – смеситель; 2 – аппарат для разбавления; 3 – промежуточная емкость; 4 – полимеризатор; 5 – скруббер; 6, 8, 10 – центрифуги; 7 – аппарат для разложения; 9 – аппарат для промывки; 11 – сушилка с кипящим слоем; 12 – экструдер-гранулятор

В аппарате 2 катализаторный комплекс разбавляется бензином до концентрации 1 кг/м^3 . Суспензия катализаторного комплекса через промежуточную емкость 3 подается насосом в реактор-полимеризатор 4, куда вводится также смесь этилена с водородом – регулятором молекулярной массы полимера. Полимеризация протекает в течение примерно 6 ч [12].

Конверсия этилена составляет около 98 %. Теплота реакции полимеризации снимается за счет интенсивного испарения бензина и уноса части этилена. Парогазовая смесь охлаждается в скруббере 5, орошаемом холодным бензином. Полученная суспензия полиэтилена поступает из реактора на центрифугу 6, откуда бензин

откуда бензин отводится на регенерацию, а отжатый полимер передается в аппарат для разложения 7, в котором происходит разложение остатков катализаторного комплекса метиловым или изопропиловым спиртом.

При обработке катализаторного комплекса спиртом происходят следующие реакции:



Образующиеся продукты разложения растворимы в спиртах и спирто-бензиновых смесях. Из аппарата 7 суспензия полиэтилена поступает на центрифугу 8, откуда спирто-бензиновая смесь передается на нейтрализацию метилатом натрия и далее на регенерацию. Полиэтиленовая паста промывается в аппарате 9 спирто-бензиновой смесью. Окончательная промывка полимера проводится на центрифуге 10 регенерированным растворителем или водой. Отжатый полиэтилен поступает на сушку в кипящем слое горячим азотом, а затем – на грануляцию. Полимеризация этилена на оксихромовых катализаторах может протекать как в среде углеводородного инертного растворителя, так и в газовой фазе в зависимости от температуры процесс может осуществляться в суспензии или растворе.

На рисунке 1.7 представлена схема получения ПЭНД на оксихромовых катализаторах с применением петлевого реактора, где теплосъем осуществляется за счет циркуляции воды в рубашке реактора. Реактор работает при давлении 2–3 МПа и температуре 65 °С – 110 °С. Циркуляционное перемешивающее устройство позволяет равномерно распределять катализатор в трубчатом реакторе, выравнивать температуру по всему реактору и отводить тепло к стенкам реактора.

Из полимеризатора полимер, растворитель и непрореагировавший мономер выводятся в испаритель-дегазатор 4, работающий при нормальном давлении. Здесь удаляется мономер и испаряется почти весь растворитель. После холодильника конденсат растворителя попадает в циркуляционный контур и снова в реактор. Полимеризация этилена при низком давлении значительно проще в аппаратурном оформлении и дает более высокую конверсию, чем при высоком давлении, но имеет следующие недостатки: необходимость применения большого количес-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						33
Изм.	Лист	Нэдокум.	Подп.	Дата		

тва растворителей и их регенерации; применение легко взрывающегося катализатора и необходимость его синтеза [13].

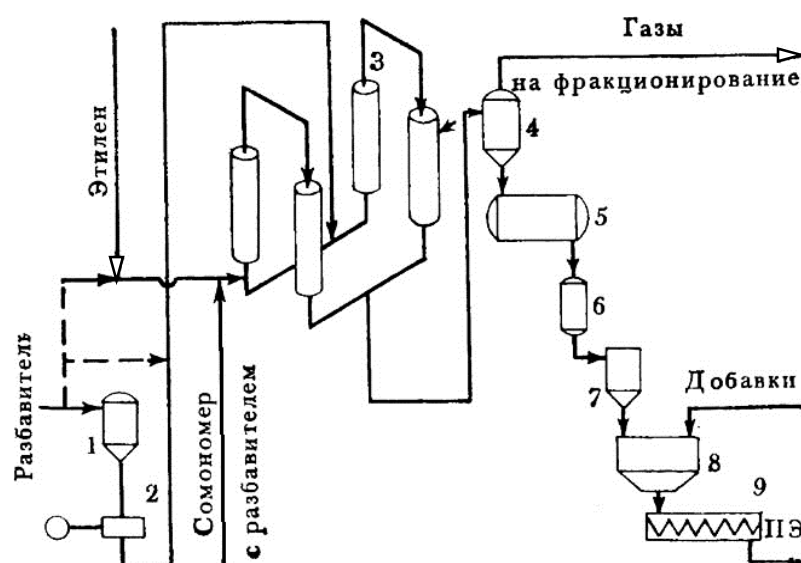


Рисунок 1.7 – Принципиальная технологическая схема получения полиэтилена полимеризацией в суспензии:

1 – емкость для разбавления катализатора; 2 – насос для дозировки катализатора; 3 – петлевой реактор; 4 – испаритель-дегазатор; 5 – сушилка; 6 – аппарат для продувки ПЭ азотом; 7 – питающий резервуар для экструдера; 8 – смеситель; 9 – экструдер

Далее в таблице 1.3 показана сравнительная характеристика, представленных выше способов производства полиэтилена.

Таблица 1.3 – Сравнительная характеристика

Критерий	ПЭВД	ПЭСД	ПЭНД
Давление, МПа	150 – 350	3,5 – 7,0	0,15 – 0,2
Температура, °С	190 – 300	около 140	70 – 80
Катализатор	Нет	Циглера–Натта Металлоценовые, Оксихромовые	Циглера–Натта Оксихромовые
Молекулярная структура полимера	Разветвленная	Линейная	Линейная
Плотность, кг/м ³	910 – 930	930 – 950	940 – 970
Фазы	Газовая и жидкая	Жидкая и суспензионная	Суспензионная и газовая

1.6 Аппаратурное оформление

В промышленности используются реакторы полимеризации трех типов: змеевиковый, автоклавный, петлевой. Реактор с перемешивающим устройством представляет собой цилиндрический аппарат, изготовленный из монолитного толстой, стали, что обеспечивает его способность выдерживать высокие давления и механические нагрузки. Для эффективного перемешивания реакционной смеси устройство оснащено винтовой мешалкой, приводимой в движение экранированным электродвигателем, что предотвращает воздействие внешних факторов на его работу.

Данный тип конструкции, представленный на рисунке 1.8 способствует равномерному перемешиванию компонентов и минимизирует образование застойных зон внутри реактора.

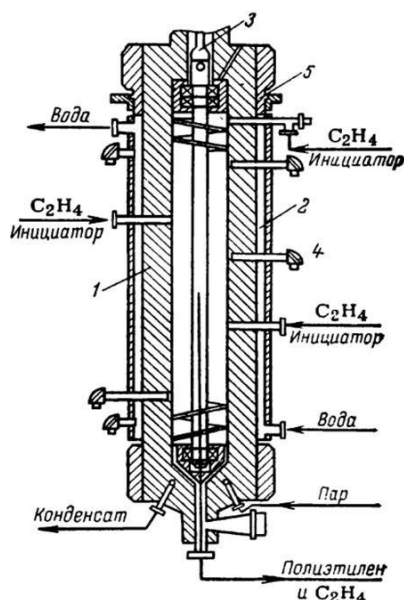


Рисунок 1.8 – Реактор с перемешивающим устройством:

- 1 – корпус реактора; 2 – охлаждающая рубашка; 3 – мешалка; 4 – термопары;
5 – затвор

Аппарат дополнительно оборудован охлаждающей рубашкой, сквозь которую организовано спиральное движение охлаждающей среды – воды или воздуха. Это решение позволяет поддерживать оптимальный температурный режим в реакционной зоне и эффективно отводить избыточное тепло, выделяющееся в результате экзотермических реакций. Такая система охлаждения играет ключев-

ую роль в предотвращении перегрева и деградации катализаторов, что особенно важно для поддержания стабильности процесса. Особое внимание уделено герметизации аппарата. Верхняя и нижняя крышки реактора снабжены специализированными самоуплотняющимися затворами, которые оборудованы металлическими кольцевыми прокладками – обтюраторами. Уникальное свойство этих уплотнителей заключается в том, что при увеличении давления в системе металл обтюратора подвергается пластической деформации, что позволяет заполнить все потенциальные неплотности. Это обеспечивает высокую надежность герметизации даже при экстремальных условиях эксплуатации. Следует отметить, что конструкция реактора позволяет адаптироваться под различные процессы, включая полимеризацию в суспензионной, газофазной или жидкофазной среде. Современные модификации включают возможность мониторинга и автоматического регулирования параметров процесса с использованием цифровых систем управления. Такие усовершенствования повышают эффективность работы реактора, его производительность и позволяют минимизировать вероятность ошибок, связанных с человеческим фактором [14].

Петлевые реакторы представляют собой одну из наиболее эффективных и широко используемых технологий в процессе производства полиэтилена и полипропилена. Принципиальная схема петлевого реактора представлена на рисунке 1.9.

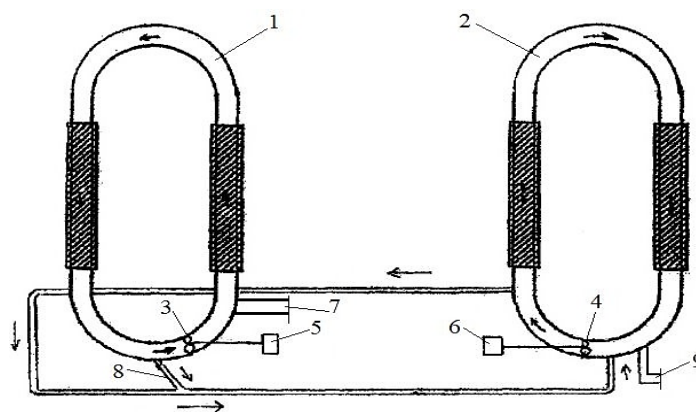


Рисунок 1.9 – Петлевой реактор:

1 – первый реактор; 2 – второй реактор; 3, 4 – аксиальный насос; 5, 6 – мотор; 7 – входной патрубок; 8 – отводящий трубопровод; 9 – отводящий патрубок

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		36

Они обеспечивают проведение полимеризации в одном реакторе или в последовательности нескольких таких реакторов, что позволяет регулировать параметры процесса и получать продукцию с заданными характеристиками. Основной особенностью данного типа реакторов является непрерывная циркуляция суспензии полимера, которая поддерживается насосом для обеспечения однородности дисперсии твёрдых полимерных частиц в жидкой реакционной среде. Суспензия полимера выводится из реактора для последующего концентрирования, что позволяет увеличить содержание твёрдых компонентов в смеси. Этот процесс обычно осуществляется с использованием колонн для отстаивания, расположенных на выходе из петлевого реактора. Эти колонны функционируют на основе порционного извлечения продукта, что обеспечивает эффективное отделение и концентрацию суспензии. Концентрированная суспензия направляется в расширительный резервуар, где происходит удаление избытка растворителя и непрореагировавших мономеров. В итоге полимер оседает на дно резервуара в твёрдом виде, что облегчает его дальнейшую обработку и использование.

Для производства олефиновых полимеров и сополимеров с заданным составом и свойствами часто используется второй петлевой реактор. В него поступает суспензия из первого реактора, что позволяет продолжить процесс полимеризации при изменённых технологических условиях, например, при другой температуре, давлении или составе катализаторной системы. Это гарантирует возможность создания материала с уникальными характеристиками, оптимальными для различных промышленных применений. В нормальных условиях работы системы заранее установленные параметры давления в трубопроводах между реакторами обеспечивают непрерывный поток суспензии из одного реактора в следующий. Такая конфигурация позволяет не только поддерживать стабильность процесса, но и повысить его эффективность за счёт оптимального распределения реагентов. Следует также подчеркнуть, что использование петлевых реакторов отличается высокой гибкостью и универсальностью, что делает их подходящими для получения полимеров с широким спектром свойств [15].

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						37
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

Компоненты каталитической системы, такие как катализаторы, сокатализаторы, водород и мономеры, поступают в петлевой реактор через специализированную подающую линию 7. Внутри первого петлевого реактора (реактор 1) суспензия полимера постоянно циркулирует благодаря циркуляционному насосу 3, который приводится в движение двигателем 5. Это обеспечивает равномерное распределение твердых полимерных частиц в жидкой реакционной среде и способствует стабильности процесса. Одновременно с этим часть суспензии непрерывно выводится из реактора через отводящий трубопровод 8 и направляется в соединительный трубопровод, связывающий два петлевых реактора.

Согласно предлагаемой конфигурации, часть суспензии из второго петлевого реактора (реактор 2) отводится и транспортируется по трубопроводу в область, примыкающую к первому реактору. Здесь трубопровод изгибается, охватывая нижнюю часть первого реактора, после чего смесь возвращается обратно во второй петлевой реактор. Для обеспечения движения суспензии по трубопроводу и непрерывной её циркуляции в пределах второго реактора используется насосное устройство 4, создающее гидростатическое давление. Это давление не только поддерживает стабильность перемещения полимерной суспензии, но и способствует эффективному смешиванию компонентов. Отвод полиолефиновой суспензии из второго петлевого реактора осуществляется через трубопровод 9, после чего она поступает в расширительный резервуар. В резервуаре происходит разделение твердого полимера и жидкой фазы, включающей остатки мономеров и растворителя. Отделённые твёрдые частицы оседают на дно резервуара, что облегчает их последующую обработку.

Следует также подчеркнуть, что использование последовательных петлевых реакторов повышает гибкость технологического процесса, позволяя адаптировать параметры каждого этапа для получения полимеров с заранее заданными характеристиками [16].

Реактор змеевикового типа представляет собой конструкцию, выполненную в виде спирального змеевика, состоящего из толстостенных цельн натянутых труб с внутренним диаметром, варьирующимся от 36 до 50 мм, и толщиной стенок

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		38

в пределах 17 – 20 мм. Секции труб соединены между собой с помощью изогнутых элементов, называемых калачами, что обеспечивает стабильность конструкции и непрерывность потока реакционной смеси. Для поддержания оптимального температурного режима каждая секция труб и калачей снабжена водяной рубашкой, предназначенной для нагрева или охлаждения посредством циркулирующей под давлением воды или другой теплоносительной среды. Объем реакционной зоны такого типа реактора варьируется от 175 до 200 литров и может быть увеличен для адаптации к требованиям процесса. Общий вид змеевикового реактора приведен на рисунке 1.10.

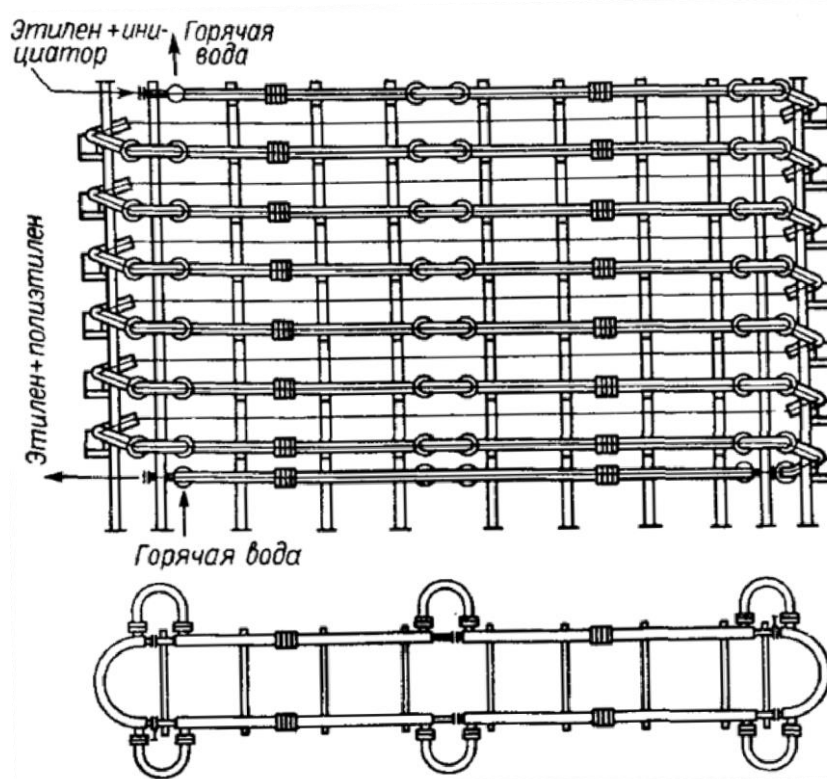


Рисунок 1.10 – Змеевиковый реактор

Особенностью змеевикового реактора является его конструкция, которая позволяет реализовать режим идеального вытеснения. Это значит, что весь поток этилена, поступающий в реактор, проходит через него за одинаковый промежуток времени, что должно способствовать получению полимера с более узким молекулярно-массовым распределением. Однако на практике процесс сопровождается рядом факторов, которые могут усложнить достижение этого эффекта. Среди них неравномерность распределения кислорода, большая его часть расходуется в нач-

альной зоне реакции, и изменение температуры вдоль длины реакционной области. Эти факторы приводят к получению полиэтилена с более широким молекулярно-массовым распределением, чем ожидается теоретически.

Стоит отметить, что использование змеевиковых реакторов обладает рядом преимуществ, таких как компактность конструкции и высокая теплопередача благодаря непосредственному контакту с рубашкой охлаждения или нагрева. Однако процесс требует точного контроля температуры и подачи кислорода для минимизации побочных реакций и достижения стабильности молекулярных характеристик полиэтилена.

Дополнительно следует подчеркнуть, что внедрение автоматизированных систем управления параметрами реакции, таких как температура, давление и распределение реагентов, позволяет существенно повысить эффективность работы змеевиковых реакторов. Это обеспечивает не только улучшение качества получаемого полимера, но и снижение энергетических затрат на проведение процесса, что делает такие реакторы востребованными на современных установках [17].

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						40
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

В таблице 2.1 представлена характеристика сырья и готовой продукции установки производства полиэтилена [18].

Таблица 2.1 – Характеристика сырья готовой продукции

Наименование сырья, материалов, полупродуктов	Показатели, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели
1	2	3
Сырье		
Этилен	Этилен, % по объему, не менее	99,95
	Метан, % по объему, не менее	по балансу
	Этан, % по объему, не менее	по балансу
	Аргон, % по объему, не менее	по балансу
	Азот, % по объему, не менее	по балансу
	Водород, см ³ /м ³ , не более	5
	Ацетилен, см ³ /м ³ , не более	1
	Углеводороды C ₃ и выше, см ³ /м ³ , не более	3
	Пропадиена, см ³ /м ³ , не более	3
	Окись углерода, см ³ /м ³ , не более	0,1
	Двуокись углерода, см ³ /м ³ , не более	0,1
	Кислород, см ³ /м ³ , не более	0,1
	Вода, см ³ /м ³ , не более	0,1
	Сернистые соединения, см ³ /м ³ , не более	1
	Метанол, см ³ /м ³ , не более	0,3
	Кислородсодержащие соединения, см ³ /м ³ , не более	0,5
	Аммиак, см ³ /м ³ , не более	0,5
	Азотистые соединения, см ³ /м ³ , не более	0,1
	Мышьяк, см ³ /м ³ , не более	0,03
	COS, см ³ /м ³ , не более	0,02
	Меркаптаны, см ³ /м ³ , не более	0,1
	Водород, % по объему, не менее	99,99
	Фосфин, см ³ /м ³ , не более	0,03
	Содержание масла, мг/кг, не более	—

					ВКР.764411.180301.ПЗ			
Изм	Лист	Недокум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Трифорова В.А.				Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным методом производительностью 600 тыс.т/год	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Охотникова Г.Г.					у	41	80
Реценз.						АМГУ ИКиИН 1107-об		
Н.контр.	Родина Т.А.							
Зав.каф.	Гужель Ю.А.							

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
Водород	Метан, см ³ /м ³ , не более	100
	Азота, см ³ /м ³ , не более	0,01
	Ацетилен, см ³ /м ³ , не более	5
	С ₂ и выше, см ³ /м ³ , не более	20
	Аммиак, см ³ /м ³ , не более	0,1
	Азотистые соединения, см ³ /м ³ , не более	0,1
	Кислород, см ³ /м ³ , не более	0,5
	Оксись углерода, см ³ /м ³ , не более	0,2
	Сера, мг/кг, не более	1
	Вода, см ³ /м ³ , не более	0,5
	Водород, % по массе, не менее	99,0
Бутен-1	Массовая доля бутена-2, %, не более	1
	Изомеры С ₄ , мг/кг, не более	по балансу
	Ацетилен, мг/кг, не более	5
	Пропадиена, мг/кг, не более	5
	Бутадиен-1,3, мг/кг, не более	50
	Бутадиен-1,2, мг/кг, не более	5
	Массовая доля С ₁ -С ₃ , %, не более	0,1
	Циклопентадиен, мг/кг, не более	0,05
	Ацетальдегид, мг/кг, не более	5
	Метанол, мг/кг, не более	5
	МТБЭ, мг/кг, не более	3
	Оксись углерода, мг/кг, не более	1
	Двуокись углерода, мг/кг, не более	2
	Аммиак, мг/кг, не более	5
	Азотистые соединения мг/кг, не более	5
	Кислород, мг/кг, не более	1
	Вода, мг/кг, не более	20
	Сернистые соединения мг/кг, не более	1
	Пероксиды, мг/кг, не более	1
	Водород, мг/кг, не более	50
	Массовая доля азота и аргона, %, не более	0,1
	Хлориды, мг/кг, не более	1
Гексен-1	Гексен-1, % по массе, не менее	99
	Массовая доля н-альфа олефинов, %, не менее	99
	Массовая доля С ₆ , %, не менее	99,9
	Массовая доля парафинов, %, не более	0,3

Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата

ВКР.764411.180301.ПЗ

Лист

42

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
	Пероксид (активный O ₂), мг/кг , не более	1
	Окись углерода, мг/кг , не более	1
	Двуокись углерода, мг/кг , не более	1
	Спирты (-ОН), мг/кг , не более	5
	Ароматические УВ, мг/кг , не более	0,2
	Бензол, мг/кг , не более	1
	Аммиачные соединения (NH ₃), мг/кг, не более	5
	Кислород, мг/кг , не более	1
	Вода, мг/кг , не более	25
	Гексадиен-1,3, мг/кг , не более	10
	Сернистые соединения (H ₂ S), мг/кг , не более	1
Изобутан	Хлориды, мг/кг , не более	1
	Изобутана, % по массе , не менее	98,5
	Массовая доля н-бутана, %, не более	1
	Массовая доля пропана, %, не более	0,2
	Бутен-1, мг/кг , не более	97
	Бутадиен, мг/кг , не более	3
	Общее содержание C ₁ -C ₃ , мг/кг , не более	0,2
	Ацетилен, мг/кг , не более	0,5
	Содержание C ₅ и выше, мг/кг , не более	420
	Содержание ароматических углеводородов, мг/кг , не более	18
	Бензол, мг/кг , не более	1,3
	Спирты (-ОН), мг/кг , не более	6
	Водород, мг/кг , не более	9
	Аммиак, мг/кг , не более	1
	Кислород, мг/кг , не более	200
	Вода, мг/кг , не более	10
	Общее содержание серы, мг/кг , не более	30
	Окись углерода, мг/кг , не более	100
	Двуокись углерода, мг/кг , не более	100
	Общее содержание хлоридов, мг/кг , не более	1
	Бромное число, мг Br ₂ /кг, не более	300
	Карбонилы, мг/кг, не более	
	– Метилэтилкетон	5
	– Ацетальдегид	3

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
Катализаторы		
Хромовый катализатор (хром на окиси кремния) С-24340	Массовая доля Сг и соединений хрома (III), %	1
	Массовая доля соединений кремния, %	90
Хромовый катализатор ЕР30Х	Массовая доля синтетического аморфного кремния, %, более	85
	Массовая доля соединений хрома (III), %, менее	5
	Значение рН (5 % вещества в воде)	3-10
Хромовый катализатор Magnapore 963	Плотность (насыпная), кг/м³	400-600
	Температура плавления, °С, не менее	999
	Растворимость в воде, % по массе	частично растворим
Хромовый катализатор РD 11074	Массовая доля синтетического аморфного диоксида кремния, % по массе, более	86
	Массовая доля соединений хрома (III), % по массе, менее	2,5
	Значение рН (5% вещества в воде)	3-10
Катализатор Циглера МТ 2510 в гексане	Содержание хлора, г/кг	390±80
	Содержание титана, г/кг	160±43
	Содержание магния, г/кг	41±12
	Продуктивность, г ПЭ/г кат, не менее	15000
	Размер частиц катализатора D50, микрон	7±5
	Концентрация твердых веществ катализатора в углеводородах, % по массе, не менее	15
Катализатор Циглера МТ 4510 в гексане	Содержание хлора, г/кг	500±100
	Содержание титана, г/кг	130±41
	Содержание магния, г/кг	75±25
	Продуктивность, г ПЭ/г кат, не менее	14000
	Размер частиц катализатора D50, микрон	8±5
	Концентрация твердых веществ катализатора в углеводородах, % по массе, не менее	15
Катализатор Циглера МТ 2515 в гексане	Содержание хлора, г/кг	390±80
	Содержание титана, г/кг	160±43
	Содержание магния, г/кг	41±12
	Продуктивность, г ПЭ/г кат, не менее	21000
	Размер частиц катализатора D50, микрон	7±5

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
Катализатор Циглера МТ 6515 в гексане	Содержание хлора, г/кг	520±100
	Содержание титана, г/кг	130±41
	Содержание магния, г/кг	60±20
	Продуктивность, г ПЭ/г кат, не менее	18200
	Размер частиц катализатора D50, микрон	7±4
	Концентрация твердых веществ катализатора в углеводородах, % по массе, не менее	15
Сокатализаторы		
Триэтилалюминий	Содержание триэтилалюминия, % по массе, более	94
	Содержание трибутилалюминия, % по массе, менее	6
Триэтилборан в гексане	Массовая доля активного компонента (триэтилборана), % по массе	25
Добавки и реагенты		
Антистатик: Chemax X-997	Массовая доля основного вещества, %, не менее	50
	Содержание воды, % по массе, менее	1
	Цветность по шкале Гарднера, менее	5
	Значение pH (5 % раствор в пропаноле)	6-9
	Плотность, кг/м ³	620-830
	Растворимость в воде, % по массе	не растворим

2.2 Характеристика готовой продукции

Продукцией производства полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) является порошок полиэтилена высокой плотности различных марок. Средний размер частиц от 600 до 1000 мкм. Фактическая плотность полиэтилена 920 – 940 кг/м³. Насыпная плотность от 440 до 560 кг/м³ [19].

Порошок полиэтилена используется для производства гранулированного полиэтилена и не является товарным продуктом.

Сильные межмолекулярные связи наделяют полиэтилен высокой плотности следующими преимуществами:

- высокая твердость и ударопрочность;
- устойчивость к химически агрессивным веществам;
- биологическая стойкость;
- водо- и паронепроницаемость;

- отличные диэлектрические показатели;
- широкий объем рабочих температур;
- хорошая обрабатываемость и свариваемость;
- высокая износостойкость и абразивная стойкость;
- безопасность для человека и окружающей среды.

Материал устойчив к ударным и разрывающим нагрузкам, он является надежной преградой для влаги и пара. По механической прочности ПЭВП превосходит ПЭНП в два раза

Полиэтилен низкого давления не боится длительного воздействия органических и некоторых неорганических кислот, щелочей, солей, спиртов, жиров, минеральных и органических масел, обладает практически нулевым водопоглощением. Материал не испускает неприятных запахов и не выделяет токсичных соединений в процессе эксплуатации.

При горении материал выделяет углекислый газ, монооксид углерода (угарный газ), воду и незначительное количество сажи. Пропорции выделяемой углекислоты и угарного газа зависят от условий горения (доступ кислорода, вентилируемость и прочее).

Полиэтилен высокой плотности инертен к воздействию различных химических веществ, биологическое разложение длится долго и сопровождается выделением токсичных соединений [20].

Свойства порошка полиэтилена представлены соответственно в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Свойства порошка полиэтилена производимой марки

Показатели	Марка порошка полиэтилена LL6130
Сомономер	Гексен-1
Катализатор	Циглера-Натта (NCT)
Плотность расплава, кг/м ³	920
Индекс расплава (MI) 2,16, г/10 мин	3,0
Насыпная плотность после осаждения, кг/м ³	380
Удельная теплоёмкость Ср, кДж/(кг·°С)	2,05

Таблица 2.3 – Свойства порошка полиэтилена

Свойства порошка полиэтилена	Показатели
Насыпная плотность уплотненного порошка, кг/м ³	От 440 до 560
Эффективный угол внутреннего трения	От 30° до 50°
Угол трения о стенку силоса и вертикальные секции распределителя газа (углеродистая сталь)	От 10° до 25°
Угол трения о стенку силоса и вертикальные секции распределителя газа (нержавеющая сталь)	От 5° до 20°
Критический диаметр образования перемычек	От 100 до 300 мм
Размер и распределение частиц	Средний размер частиц (APS) = = 600 – 1000 мкм Крупные частицы > 1500 мкм: обычно 1 % (по объему) Мелкие частицы < 125 мкм: обычно 0,5 % (по объему)

2.3 Описание технологической схемы

Технологическая схема производства полиэтилена суспензионным методом представлена в Приложении.

Процесс производства полиэтилена высокой плотности является непрерывным процессом, в ходе которого осуществляется полимеризация этилена при наличии катализатора и сокатализатора в двух петлевых суспензионных реакторах. Реакция полимеризации является чрезвычайно экзотермичной (3350 кДж/кг).

Разбавитель (изобутан) действует в качестве теплоносителя для отвода тепла реакции к стенкам реактора и среды переноса массы, обеспечивая подачу этилена и гексена для реакции. Реакторы работают в диапазоне от 70 °С до 110 °С и под давлением 4,48 МПа на стороне нагнетания циркуляционного насоса реактора. Реакторы настроены на работу в параллельном или последовательном режиме в зависимости от производимой марки полиэтилена. Циркуляционные насосы реактора используются для поддержания катализатора и полимера во взвешенном состоянии в разбавителе изобутане. Система реактора состоит из двух петлевых трубчатых реакторов с восемью участками, которые обычно соединяю-

тся последовательно. Каждый реактор оснащается циркуляционным насосом и охлаждающими рубашками на вертикальных опорах для отвода тепла реакции.

Оборудование и средства контроля теплоносителя реактора являются важной частью реакционной системы. Каждая система теплоносителя состоит из, емкости для охлаждающего вещества, охладителей теплоносителя реактора, подогревателя теплоносителя реактора, насоса теплоносителя реактора, рубашки реактора и соответствующих трубопроводов и органов управления. Поскольку реакция является экзотермической, тепло, генерируемое полимеризацией этилена в полиэтилен, должно быть удалено для предотвращения чрезмерного повышения температуры в системе.

Теплоту реакции 3350 кДж/кг отводят из реактора через замкнутую циркуляционную систему. Хладагент (вода и этиленгликоль) с замкнутым контуром циркулирует через кольцевую область рубашки трубного контура противотоком к текучей среде реактора. Охладители хладагента были спроектированы таким образом, что при необходимости в будущем можно было бы добавить дополнительные пластины. Реактор А и реактор В имеют свою собственную систему охлаждения.

Важной характеристикой реактора является система гашения реакции и система замедления реакции. В системе гашения реактора предусмотрены две ёмкости гашения для каждого реактора (одна вверху и одна внизу). Для контроля соответствующего объёма жидкости гашения реакции на каждой ёмкости предусматривается датчик уровня. Азот является рабочей жидкостью реакции гашения. Иногда желательно снизить интенсивность реакции вместо того, чтобы полностью прекращать реакцию. Катализатор закупается и хранится в контейнере 1. Катализатор перекачивается давлением азота из контейнера в резервуары загрузки катализатора 2. Из резервуара загрузки дозируются в смесители (емкость с мешалкой) 3, куда подается безолифиновый изобутан, для приготовления раствора нужной концентрации. Далее приготовленный раствор насосом 4 подается в реакторы 5.

Также в реактор подается:

- Антистатик – антистатическое средство, обеспечиваемое для уменьшен-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						48
Изм.	Лист	№докум.	Подп.	Дата		

ения статических зарядов в реакторе, которые вызывают прилипание частиц полиэтилена к стенкам сосуда.

- Триэтилалюминий – поглотитель яда, используемый в качестве сокатализатора реакции для катализатора Циглера-Натта.
- Диэтилцинк (ДЭЦ) – поглотитель, используемый для удаления каталитических ядов перед пуском.

Очищенный этилен, проходя сепаратор компрессора 6, подают в компрессор 7, где сжимают до 5,2 МПа и подают в реакторы. Традиционная точка подачи этилена находится на выходе циркуляционного насоса реактора, так что концентрация этилена выше в самой высокой точке давления в реакторе. Это позволяет получить максимально возможную концентрацию этилена без насыщения жидкости реактора.

Реактор содержит смесь жидкости и полимера в форме мелких пухообразных фракций (200 – 800 микрон). В последовательном режиме инициируют полимеризацию в первом реакторе, где получают приблизительно 50 % полимера. Суспензию полимера из первого реактора непрерывно выгружают во второй реактор, где получают остаток полимерного продукта. Если условия в обоих реакторах одинаковы, получают мономодальный полиэтилен. В параллельном режиме условия в обоих реакторах поддерживают одинаковыми, получая один и тот же продукт. Различные реакторные условия в первом и втором реакторах позволяют получать бимодальный полиэтилен. Содержимое реактора из реакторов непрерывно переносят в нагреватели факельной линии 13 и камеру мгновенного испарения 17, где большая часть разбавителя испаряется из полимера в нагревателях факельной линии путем нагревания и снижения давления суспензии. Небольшое количество метанола из резервуара малой остановки 14 добавляется к эксплуатационным линиям мгновенного испарения. Метанол (называемый короткой остановкой) используется для завершения реакции полимеризации и нейтрализации сокатализатора. Твердые вещества полиэтилена отделяются от газа мгновенного испарения в камере 17. Газ мгновенного испарения выходит из камеры в циклон газа 20.

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						49
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

Газ поступает из циклона газа в фильтр 21 и через защитный фильтр 15 перед подачей в систему очистки рецикла. Затем порошок из камеры мгновенного испарения поступает в продувочную колонну 18. Захваченный порошок из циклона и фильтра также сбрасывается в продувочную колонну через специальные линии. Продувочная колонна обычно работает при давлении от 0,04 до 0,07 МПа в верхней части продувочной колонны.

Полимер в форме мелких порошкообразных фракций подаётся на смешивание и финишную обработку, в ходе которых вводятся небольшие порции химических присадок. Мелкие порошкообразные фракции расплавляются и смешиваются в экструдере, который извлекает расплав полимера через фильеру в подводный гранулятор для производства гранул. Экструдер тщательно перемешивает полимер для обеспечения надлежащего распределения присадок и однородности продукта.

Весь газ мгновенного испарения из защитных фильтров газа мгновенного испарения поступает в колонну дегексанизатора 22. Пары из колонны дегексанизатора поступают в конденсатор колонны 23, где происходит конденсация большей части пара. Приблизительно от 0 % до 5 % по массе пара, не сконденсированного, сжимается в верхнем компрессоре колонны 28 для подачи в колонну деэтанализатора 29. Жидкости из верхнего конденсатора самотеком поступают в Накопитель верхнего потока 26 колонны дегексанизатора, а затем возвращаются в колонну в виде орошения или перекачиваются в колонну деэтанализатора 29. Колонна дегексанизатора также получает свежий изобутан и свежий гексен.

Давление в сборнике верхней части колонны дегексанизатора 26 контролируется подачей пара в компрессор 28. Пары верхней части дегексанизатора проходят через приемный сепаратор компрессора 27 для удаления жидкостей из потока пара. Пары, выходящие из приемного сепаратора верхнего компрессора

27 колонны дегексанизатора, нагреваются в подогревателе верхнего компрессора колонны 23. Нагрев пара в подогревателе необходим для предотвращения конденсации паров внутри верхнего компрессора колонны 28 и для обеспечения того, чтобы температура газа на выходе компрессора была достаточно вы-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						50
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

сокой, чтобы растворимость углеводорода в масле была снижена. Температура на выходе должна составлять 115 °С.

Установка компрессора верхней части колонны дегексанизатора 28 повышает давление потока пара с 0,84 МПа до 2,24 МПа перед подачей в колонну деэтанизатора. Пары, выходящие из компрессора, поступают непосредственно в верхний паровой трубопровод колонны деэтанизатора.

Подачу жидкости в колонну деэтанизации предварительно нагревают с помощью теплообменника сырья колонны кубового продукта 25, а затем подогревают до температуры кипения с помощью подогревателя сырья колонны 23.

Деэтанизаторная колонна дает кубовый продукт, который представляет собой изобутан, свободный от олефинов. Поток, свободный от олефинов, охлаждается путем перекрестного обмена с теплообменником кубового продукта колонны деэтанизации 25, а затем охлаждением водой в охладителе изобутана, свободного от олефинов 23, перед отправкой в аппарат очистки 33. Свободный от олефинов изобутан затем используют для приготовления суспензии катализатора или направляют в резервуар свободного от олефинов изобутана 34. Резервуар перекачивается до давления реактора для использования в реакторах А и В в качестве промывки циркуляционных насосов реактора и первичного разбавителя изобутана для реактора А.

Изобутан из аккумулятора колонны дегексанизатора подается в колонну деэтанизатора 29, где удаляется этан и любые более легкие компоненты, такие как водород, азот и кислород. Рециркулированный изобутан удаляют в виде жидкости на стороне колонны деэтанизатора. Рецикловый изобутан будет поступать из колонны деэтанизации через охладитель 23, через аппарат для обработки рециклового изобутана 30 и в резервуар рециклового изобутана 31. Очиститель удаляет метанол, добавленный с помощью коротких остановочных насосов 16, чтобы нейтрализовать катализатор и сокатализатор, а также любую влагу, которая может попадать в свежее сырье. Рециркуляция изобутана способствует рециркуляции части этилена, поскольку он будет содержать до приблизительно 5 % по массе этилена. Рецикловый изобутан используют в качестве разбавителя для реа-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						51
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

ктора В. Свежий гексен затем перекачивается в колонну дегексанизатора 22, которая работает при давлении 0,92 МПа. Свежий гексен подают в колонну дегексанизатора. Продукт гексена получают на стороне пара из колонны дегексанизатора перед конденсацией, сушкой в установке обработки гексена 36. Гексен подается насосами подачи гексена в реактор А и/или реактор В в зависимости от типов смол и катализаторов.

2.4 Материальный баланс установки

При заданной производительности установки по гранулированному полиэтилену $G_{пэ} = 600000$ т/год, на основании методики проводим расчет [21], принимаем число часов работы в году $Z = 8000$ часов и находим часовую производительность, кг/ч:

$$G_{п} = \frac{G_{пэ} \cdot 1000}{Z} = \frac{600000 \cdot 1000}{8000} = 75000 \text{ кг/ч} \quad (1)$$

С учетом получения некондиционного полимера на стадии экструзии необходимо получить порошка ПЭ:

$$75000 \cdot 1,001 = 75075 \text{ кг/ч}$$

Количество потерь полимера на стадии экструзии:

$$75075 - 75000 = 75 \text{ кг/ч}$$

С учетом потерь мелкодисперсного порошка на стадии дегазации (0,09 %) необходимо получить порошка ПЭ:

$$75075 \cdot 1,0009 = 75142,57 \text{ кг/ч}$$

Количество потерь полимера на стадии дегазации:

$$75142,57 - 75075 = 67,57 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс установки ПЭВП представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Материальный баланс установки

Приход				Расход			
Вещество	% масс.	кг/ч	т/год	Вещество	% масс.	кг/ч	т/год
1	2	3	4	5	6	7	8
Этилен:	99,500	81981,20	718155,31	Порошок ПЭВП:	91,200	75142,57	658248,91
этилен	99,950	81940,20	717796,15	товарный	99,810	75000,00	600000,000

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8
этан	0,050	40,99	359,07	на потери экструзии	0,100	75,00	657,00
Водород:	0,020	16,48	144,36	на потери дегазации	0,090	67,57	591,91
Гексен:	0,200	164,79	1443,56	Катализатор	0,090	74,15	649,55
С ₆ , не менее	99,000	163,14	1429,11	Отходящие газы:	8,710	7176,45	62865,70
>С ₆ ,	1,000	1,65	14,45	этилен	18,300	1313,29	11504,42
Изобутан:	0,090	74,15	649,55	изобутан	23,810	1708,71	14968,30
изобутан	98,500	73,03	639,74	водород	21,350	1532,17	13421,81
н-бутан	1,000	0,74	6,49	этан	12,480	895,62	7845,63
пропан	0,200	0,37	3,234	гексан	15,72	1128,14	9882,51
Катализатор Циглера МТ 2510	0,096	79,10	692,92	бутен	8,34	598,52	5264,640
ТЭА:	0,004	3,30	28,87				
триэтилалю- миний	95,000	3,13	27,43				
трибутила- люминий	5,000	0,16	1,443				
Газы про- дукции:	0,090	74,15	649,55				
азот	99,500	73,78	646,31				
водяной пар	0,500	0,37	3,25				
ИТОГО:	100,000	82393,17	721764,13	ИТОГО:	100,000	82393,17	721764,13

2.5 Тепловой баланс реактора

Расчет теплового баланса реактора позволяет определить количество тепла, которое необходимо отвести из реактора [22]. В схеме с растворителем тепло отводится через стенку реактора и с помощью теплообменных элементов, в которых циркулирует охлаждающая вода; целью расчета теплового баланса в этом случае является определение необходимой поверхности теплообмена и количества охлаждающей воды. Для определения количества необходимой деминерализованной воды для охлаждения реакторов рассчитаем тепловые потоки реактора.

$$Q_1 + Q_2 + Q_{\text{хр}} = Q_3 + Q_{\text{п}} + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{пот}}, \quad (2)$$

где Q_1 – тепловой поток этилена на реакцию;

Q_2 – тепловой поток водорода;

$Q_{\text{хр}}$ – тепловой эффект химической реакции;

Q_3 – тепловой поток уходящего газа;

$Q_{\text{п}}$ – тепловой поток порошка;

$Q_{\text{исп}}$ – тепловой поток испарившейся деминерализованной воды;

$Q_{\text{пот}}$ – теплопотери.

Приход тепла с этиленом:

$$Q_1 = G_1 \cdot c_1 \cdot T_1 + G_э \cdot c_э \cdot T_1, \quad (3)$$

где G_1 – поток этилена на полимеризацию, кг/с;

c_1 – удельная теплоемкость этилена, равная 1528 Дж/(кг·К);

T_1 – температура этилена, с которой он поступает в реактор полимеризации, примем равной 38 °С (311К);

$G_э$ – поток этана в составе этилена, кг/с;

$c_э$ – удельная теплоемкость этана, равная 1729 Дж/(кг·К).

$$Q_1 = \frac{81940,20}{3600} \cdot 1528 \cdot 311 + \frac{40,99}{3600} \cdot 1729 \cdot 311 = 10820,24 \text{ кВт}$$

Тепловой поток, который поступает с водородом:

$$Q_2 = G_2 \cdot c_2 \cdot T_2, \quad (4)$$

где G_2 – поток водорода, кг/с;

c_2 – удельная теплоемкость водорода при 313 К, равная 15668,5 Дж/(кг·К);

T_2 – температура водорода, с которой он поступает в реактор полимеризации, примем равной 40 °С (313 К).

Малым содержанием азота в потоке водорода можно пренебречь.

$$Q_2 = \frac{16,48}{3600} \cdot 15668,5 \cdot 313 = 22,45 \text{ кВт}$$

Тепловой эффект реакции:

$$Q_{\text{хр}} = G_{\text{п}} \cdot q, \quad (5)$$

где $G_{\text{п}}$ – количество образующегося полиэтилена, кг/с;

q – тепловой эффект полимеризации, равный 3900 кДж/кг.

$$Q_{xp} = \frac{75142,57}{3600} \cdot 3900000 = 81404,45 \text{ кВт}$$

Тепловой эффект выходящего потока полиэтилена:

$$Q_{п} = G_{п} \cdot c_{пэ} \cdot T_{пэ}, \quad (6)$$

где $c_{пэ}$ – удельная теплоемкость полимера, Дж/(кг·К), равная 2450;

$T_{пэ}$ – температура полимера на выходе из реактора, К, равная 353.

$$Q_{п} = \frac{75142,57}{3600} \cdot 2450 \cdot 353 = 18051,96 \text{ кВт}$$

Теплопотери в окружающую среду принимаем 1 % от общего прихода (расхода):

$$Q_{пот} = 0,01 \cdot (10820,24 + 22,45 + 81404,45) = 922,47 \text{ кВт}$$

В зависимости от количества хладагента из реактора будет выходить поток газа ($T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C} = 353 \text{ К}$) со следующим тепловым потоком:

$$Q_3 = G_э \cdot c_э \cdot T_э + G_{изо} \cdot c_{изо} \cdot T_{изо} + G_{H_2} \cdot c_{H_2} \cdot T_{H_2} + G_{эт} \cdot c_{эт} \cdot T_{эт} + G_r \cdot c_r \cdot T_r + G_6 \cdot c_6 \cdot T_6 \quad (7)$$

$$Q_3 = (1313,29 \cdot 2,41 \cdot 353) + (1708,71 \cdot 1,667 \cdot 353) + (1532,17 \cdot 14,30 \cdot 353) + (895,62 \cdot 1,77 \cdot 353) + (1128,14 \cdot 2,2 \cdot 353) + (598,52 \cdot x \cdot 353) = 61804,7 \text{ кВт}$$

Теплота, затрачиваемая на испарение:

$$Q_{исп} = G_{п} \cdot r = 276 \cdot 41,55 = 11468,01 \text{ кВт}, \quad (8)$$

где r – удельная теплота парообразования, равная 276 кДж/кг.

Получившиеся значения сводим в таблицу 1.5.

Таблица 2.5 – Тепловой баланс реактора

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
Q_1	10820,24	11,73	Q_n	18051,96	19,57
Q_2	22,45	0,02	$Q_{исп}$	11468,01	12,43
Q_{xp}	81404,45	88,25	$Q_{пот}$	922,47	1,00
ИТОГО:	92247,14	100,00	Q_3	61804,7	67,00
			ИТОГО:	92247,14	100,00

2.6 Технологический расчет основного и вспомогательного оборудования

ния

2.6.1 Расчет реактора полимеризации

Исходные данные для расчета:

- вместимость – 159 м³;
- длина реакторной зоны – 67500 мм;
- диаметр наружный – 600 мм;
- расчетная температура среды – 150 °С.

Для нормальной работы данного вида реактора необходимо, чтобы объем порошка заполнял 70 % – 90 % объема реактора [23]. Это необходимо, чтобы обеспечивать хорошее перемешивание порошка. Примем для расчета значение 85 %. Тогда определим объем, занимаемый порошком:

$$V_{з.п} = 0,85 \cdot 159 = 135,2 \text{ м}^3$$

Время пребывания порошка в ректорах данного типа варьируется от 100 до 140 минут, произведем расчет при 110 минут. Объем, который будет занимать порошок при данном времени пребывания и заданной производительности по полимеру 75142,57 кг/ч рассчитывается по формуле:

$$V = \frac{G \cdot \tau}{\rho}, \quad (9)$$

где G – массовый расход полимера, кг/ч;

τ – время пребывания порошка в реакторе, ч;

ρ – плотность порошка в реакторе. Насыпная плотность полимера составляет 440 – 520 кг/м³. Примем значение 510 кг/м

$$V = \frac{75142,57 \cdot 110}{510 \cdot 60} = 270,12 \text{ м}^3$$

Таким образом, объема одного реактора не хватит, чтобы обеспечить требуемое время пребывания порошка для получения полимера нужной характеристики. Зная объем, который может занимать порошок для нормальной работы реактора, определим количество необходимых реакторов:

$$N = \frac{V}{V_{з.п}} \quad (10)$$

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						56
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

$$N = \frac{270,12}{135,2} = 1,99$$

Принимаем два реактора. Тогда один реактор будет заполнен порошком на следующий объем:

$$V = \frac{270,12}{2} = 135,1 \text{ м}^3$$

Что соответствует следующей загрузке реактора:

$$A = \frac{135,1}{159} \cdot 100 = 84,9 \%$$

Данное значение соответствует оптимальной работе реактора.

Диаметры штуцеров определяются из уравнения расхода по допустимой скорости потока:

$$d_{\text{шт}} = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{G}{\rho \cdot w}}, \quad (11)$$

где G – массовый расход полимера, кг/ч;

ρ – плотность среды, кг/м³;

w – скорость потока, м/с.

Массовый поток квенча для одного реактора составляет:

$$G_{\text{кв1}} = \frac{(63733,93 + 75142,57)}{2} = 69438,25 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 19,29 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Тогда массовый поток квенча в одну форсунку составляет:

$$G_{\text{кв}} = \frac{19,29}{10} = 1,93 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Также в форсунки подачи катализатора необходимо добавить поток катализатора:

$$G_{\text{кат}} = 1,93 + \frac{20}{3600} = 1,936 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Расход практически не увеличивается, поэтому можно принять форсунки одинакового диаметра. Также поступаем и с форсунками сокатализатора, так как расход каталитической системы незначителен. Плотность смеси при данных условиях составляет 401,63 кг/м³, плотностью каталитической системы ввиду ее

малого расхода можно пренебречь. Скорость потока примем 5 м/с. Тогда диаметр штуцеров равен:

$$d_{ш} = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{1,936}{401,63 \cdot 5}} = 0,035 \text{ м}$$

По рассчитанному значению диаметра принимаем стандартный диаметр по ГОСТ 16045-70, равный $d_{трш} = 40 \text{ мм}$ [24].

Подача газа рецикла осуществляется равномерно через 2 форсунки в реактор. Расход газа рецикла для одного реактора составляет 0,82 кг/с. Массовый расход газа в одну форсунку:

$$G_{рец1} = \frac{0,82}{2} = 0,41 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Массовый расход отходящих газов реактора составляет 7176,45 кг/ч.

Для одного реактора:

$$G_{отх} = \frac{7176,45}{2} = 3588,23 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 0,996 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Можно считать, что газ состоит полностью из этилена, так как малое содержание других газов не повлияет на размер штуцера. Скорость газа равна 10 м/с. Отходящие газы выходят из двух штуцеров, тогда массовый расход газа для одного штуцера будет составлять:

$$G_{отх1} = \frac{0,996}{2} = 0,498 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Определяем диаметр штуцера:

$$d_{ш} = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{0,498}{32,8 \cdot 10}} = 0,044 \text{ мм}$$

Оставляем стандартизованное значение $d_{трш} = 50 \text{ мм}$.

Порошок выгружается из реактора периодически, поддерживая необходимый уровень заполнения. Из-за разницы давления в реакторе порошок транспортируется с мгновенной скоростью. Выдерживается определенное время открытого клапана, чтобы обеспечить необходимую подачу порошка. Расход порошка составляет 75142,57 кг/ч или 20,87 кг/с. Примем скорость 20 м/с. Насыпную плот-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		58

ность примем 440 кг/м^3 , тогда:

$$d_{\text{ш}} = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{20,87}{440 \cdot 20}} = 0,055 \text{ мм}$$

На случай аварийной выгрузки порошка примем диаметр 60 мм. На выгрузку устанавливается два трубопровода – один на случай неисправности основного коллектора.

2.6.2 Расчет подогревателей суспензии

Расчет нагревателя включает в себя определение необходимой поверхности теплообмена и основные размеры аппарата [25].

Подогреватель представляет из себя вертикальный теплообменный аппарат типа «труба в трубе». Во внутренней трубе находится суспензия полиэтилена, в наружной – пар очень низкого давления равный 0,07 МПа.

Примем в качестве агента пар низкого давления (НД). Начальную температуру примем равной $115 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а конечную равной $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

По расчетам необходимо подать в наружную трубу 5797 кг/ч пара НД, а во внутреннюю трубу $82393,17 \text{ кг/ч}$ суспензии ПЭ. Таким образом, необходимо сконденсировать следующую часть:

$$G = \frac{5797}{82393,17} \cdot 100 = 7,03 \%$$

Теплота, которую нужно подвести:

$$Q = G \cdot q \quad (12)$$

где q – удельная теплота конденсации пара ОНД, равная 2300 кДж/кг .

$$Q = \frac{5797}{3600} \cdot 2300 = 3703,6 \text{ кВт}$$

Поверхность теплообмена определим из следующего соотношения:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{ср}}}, \quad (13)$$

где K – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт/м}^2 \cdot \text{град}$;

$\Delta t_{\text{ср}}$ – средний температурный напор, $^{\circ}\text{C}$.

Средний температурный напор определяется по формуле Грасгоффа:

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_{\text{м}}}{\ln \frac{\Delta t_6}{\Delta t_{\text{м}}}} \quad (14)$$

Для упрощения будем считать, что разбавитель состоит на 100 % из изобутана, так как содержание других компонентов незначительно и никак не повлияет на итоговый выбор теплообменника с нужной площадью теплообмена.

$$\Delta t_6 = T_1 - t_2 = 115 - 85 = 30,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{м}} = T_2 - t_1 = 110 - 75 = 35,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{35,0 - 30,0}{\ln \frac{35}{30}} = 32,43 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

На основании практических данных принимаем коэффициент теплопередачи $K = 750 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}}$

Тогда рассчитаем ориентировочную площадь теплообмена:

$$F = \frac{3703600}{750 \cdot 32,43} = 152,27 \text{ м}^2$$

2.6.3 Расчет сепаратора высокого давления

Можно считать, что в сепаратор поступает двухкомпонентная фаза, состоящая из порошка ПЭ и разбавителя.

Материальный поток линии составляет:

$$82393,17 - 2800 = 79593,17 \text{ кг/ч}$$

Определим требуемую производительность сепаратора по пару и по порошку.

Объемный расход определяется следующим образом:

$$V = \frac{G}{\rho}, \quad (15)$$

где G – массовый расход, кг/ч;

ρ – плотность среды, кг/м³.

В сепараторе отделяется порядка 10 % разбавителя. Плотность газообразного изобутана при 1,35 МПа и 82 °С составляет 2,620 кг/м³. Плотность порошка

ПЭ при этих же условия составляет 596 кг/м³. Требуемая производительность по газу составит:

$$V_{\Gamma} = \frac{79593,17 \cdot 0,15}{2,620} = 4556,86 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

Требуемая производительность по жидкости:

$$V_{\text{ж}} = \frac{79593,17 \cdot 0,85}{596} = 113,5 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

2.6.4 Расчет дегазатора

В дегазаторе происходит отдувка из порошка остаточного количества углеводородов продувочным газом. Первый продувочный газ вводится в верхнюю часть дегазатора и представляет собой смесь азота с газообразными легкими углеводородами. В нижнюю часть дегазатора подается чистый азот, при этом образуется высокоэффективная продувочная среда, в которой создается противоток и градиент продувки.

Колонна не имеет внутренних частей, за исключением газораспределителя внизу колонны. Поэтому высота колонны зависит от времени пребывания порошка в ней.

Для данной установки расчетное время пребывания составляет два часа и начинается на расстоянии 880 мм от основания газораспределителя (или на расстоянии 1950 мм от нижней касательной линии дегазатора). Эта линия известна как линия отсчета достаточной дегазации.

Необходимо поддерживать такой уровень в колонне, чтобы время пребывания составляло 2 часа. Последствием снижения уровня порошка является недостаточная дегазация.

Соотношение времени пребывания и производительности в цилиндрической части продувочной колонны определяется по следующей формуле:

$$t = \frac{S \cdot L}{V_{\Pi}}, \quad (16)$$

где S – площадь сечения колонны, м;

L – высота колонны, м;

V_{Π} – объемная производительность, м³/ч.

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						61
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

Для обеспечения безопасности в случае аварийных ситуаций, а также для гибкости технологического процесса при производстве разных сортов полимеров, проведем расчет высоты при времени пребывания порошка – 2,5 часа:

$$L = \frac{t \cdot V_{\Pi}}{S} = \frac{4 \cdot t \cdot G_{\Pi}}{\pi \cdot D^2 \cdot \rho}, \quad (17)$$

$$L = \frac{4 \cdot 2,5 \cdot 75142,57}{3,14 \cdot 3,5^2 \cdot 550} = 35,5 \text{ м}$$

2.6.5 Расчет циркуляционного насоса реактора полимеризации

Рассчитаем насос, предназначенный для циркуляции реакционной смеси и подачи в реактор [26].

Полный напор насоса находится по следующей формуле:

$$H = \frac{P_{\text{ВЫХ}} - P_{\text{ВХ}}}{\rho \cdot g} + H_r + h_{\Pi}, \quad (18)$$

где $P_{\text{ВЫХ}}$ и $P_{\text{ВХ}}$ – давления на нагнетающем и всасывающем патрубках соответственно, Па;

ρ – плотность смеси при 2,5 МПа и 82 °С, равная 402,44 кг/м³;

H_r – геометрическая высота или высота нагнетания. Зависит от того, на какую высоту необходимо перекачивать жидкость, то есть от расположения реактора относительно насоса. На предприятии насос и реактор находятся на одном уровне;

h_{Π} – потерянный напор на всасывающем и нагнетающем патрубках.

Зависит от количества отводов, вентилях, задвижек и других фитингов, и арматуры. Точно рассчитать эту величину можно, зная расположение обвязки и количество арматуры на трубопроводах. Для расчетов примем значение 3 м.

Тогда необходимый напор насоса будет следующим:

$$H = \frac{4480000 - 4220000}{402,44 \cdot 9,81} + 0 + 3 = 68,86 \text{ м}$$

Полезная мощность насоса:

$$N_{\text{пол}} = V \cdot \rho \cdot g \cdot H \quad (19)$$

$$N_{\text{пол}} = 3,00 \cdot 378,44 \cdot 9,81 \cdot 68,86 = 766,93 \text{ кВт}$$

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						62
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

где V – объемный расход смеси, равный 3,00 м³/с.

Мощность насоса на валу:

$$N_L = \frac{N_{\text{пол}}}{\eta_n}, \quad (20)$$

где η_n – к.п.д. насоса.

$$N_L = \frac{766,93}{0,7} = 1095,6 \text{ кВт}$$

Мощность, потребляемая электродвигателем насоса:

$$N_{\text{дв}} = \frac{N_L}{\eta_{\text{пер}} \cdot \eta_{\text{дв}}}, \quad (21)$$

где $\eta_{\text{пер}}$ – к.п.д. передачи от электродвигателя;

$\eta_{\text{дв}}$ – к.п.д. двигателя. Примем $\eta_{\text{пер}} \cdot \eta_{\text{дв}} = 0,9$.

$$N_{\text{дв}} = \frac{1095,6}{0,9} = 1217,3 \text{ кВт}$$

Установочная мощность двигателя:

$$N_{\text{уст}} = \beta \cdot N_{\text{дв}} \quad (22)$$

Коэффициент запаса мощности β для $N_{\text{дв}}$ более 50 кВт равен 1,1.

$$N_{\text{уст}} = 1,1 \cdot 1217,3 = 1339,1 \text{ кВт}$$

Рассчитываем компрессор 7, предназначенный для подачи очищенного этилена в реактор.

Полный напор компрессора находится по следующей формуле:

$$H = \frac{P_{\text{вых}} - P_{\text{вх}}}{\rho \cdot g} + H_r + h_n, \quad (23)$$

где $P_{\text{вых}}$ и $P_{\text{вх}}$ – давление на нагнетающем и всасывающем патрубках соответственно, Па. Примем давление на всасывающем патрубке, равному давлению всей секции отпаривания – 3,3 МПа. Давление на выкиде примем 5,2 МПа;

H_r – геометрическая высота или высота нагнетания. Зависит от того, на какую высоту необходимо перекачивать жидкость, то есть от расположения ёмкости относительно компрессора. Возьмем высоту нагнетания, равную 10 м;

h_n – потерянный напор на всасывающем и нагнетающем патрубках. Зависит

от количества отводов, вентилях, задвижек и других фитингов, и арматуры. Точно рассчитать величину можно зная расположение обвязки и количество арматуры на трубопроводах. Для расчётов примем 2 м;

Тогда необходимый напор компрессора будет следующим:

$$H = \frac{5200000 \cdot 3300000}{550 \cdot 9,81} + 10 + 2 = 364 \text{ м}$$

Полезная мощность компрессора:

$$N_{\text{пол}} = V \cdot \rho \cdot g \cdot H, \quad (24)$$

где V – объемный расход этилена, равный $0,022 \text{ м}^3/\text{с}$.

$$N_{\text{пол}} = 0,022 \cdot 550 \cdot 9,81 \cdot 364 = 43,2 \text{ кВт}$$

Объемный расход определяется следующим образом:

$$V = \frac{G}{\rho}, \quad (25)$$

где G – массовый расход, кг/ч;

ρ – плотность среды при данных условиях, кг/м³.

Плотность жидкого этилена при 5 МПа и 50 °С составляет 550 кг/м³.

$$V = \frac{44587,04}{550} = 81,06 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Мощность компрессора на валу:

$$N_L = \frac{N_{\text{пол}}}{\eta_{\text{н}}}, \quad (25)$$

где $\eta_{\text{н}} = 0,7$ – к.п.д. компрессора.

$$N_L = \frac{43,2}{0,7} = 61,7 \text{ кВт}$$

Мощность, потребляемая электродвигателем компрессора:

$$N_{\text{дв}} = \frac{N_L}{\eta_{\text{пер}} \cdot \eta_{\text{дв}}}, \quad (26)$$

где $\eta_{\text{пер}}$ – к.п.д. передачи от электродвигателя;

$\eta_{\text{дв}}$ – к.п.д. двигателя. Примем $\eta_{\text{пер}} \cdot \eta_{\text{дв}} = 0,9$.

$$N_{\text{дв}} = \frac{61,7}{0,9} = 68,5 \text{ кВт}$$

Установочная мощность двигателя:

$$N_{уст} = \beta \cdot N_{дв} \quad (27)$$

Коэффициент запаса мощности β для $N_{дв}$ более 5 кВт равен 1,1.

$$N_{уст} = 1,1 \cdot 68,5 = 75,35 \text{ кВт.}$$

2.6.6 Расчет конденсатора

Расчет включает в себя определение необходимой поверхности теплообмена и основные размеры аппарата [27]. Примем в качестве хладагента воду. Начальную температуру примем равной 25 °С, а конечную равной 55 °С. Массовый поток, который перейдет в конденсированное состояние, равен 81981,20 кг/ч. Теплота, которую нужно отвести, чтобы сконденсировать газ:

$$Q_{конд} = Q_{кон} \cdot q_{этил}, \quad (28)$$

где $q_{этил}$ – удельная теплота конденсации этилена, равная 72,6 кДж/кг.

$$Q_{конд} = \frac{81981,20}{3600} \cdot 72,6 = 1653,28 \text{ кВт}$$

Определяем массовый расход хладагента (воды) на отвод тепла:

$$G_{вод} = \frac{Q_{конд}}{C_{вод} \cdot (t_1 - t_2)}, \quad (29)$$

где $C_{вод}$ – удельная теплоёмкость воды при данной температуре равна 4,184 кДж/кг·°С.

$$G_{вод} = \frac{1653,28}{4,184 \cdot (50 - 25)} = 8,59 \text{ кг/с}$$

Для определения поверхности теплообмена воспользуемся следующей формулой:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{ср}}, \quad (30)$$

где K – коэффициент теплопередачи, Вт/м² · °С;

$\Delta t_{ср}$ – средний температурный напор, °С.

Средний температурный напор определяется по формуле Грасгоффа:

$$\Delta t_{ср} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_m}{\ln \frac{\Delta t_6}{\Delta t_m}} \quad (31)$$

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		65

Температура входа в теплообменник: отходящий газ уходит с температурой 55 °С, значит температура входа будет тоже равна 55 °С.

Температура выхода из теплообменника будет такой же, как температура поступающего в реактор рециркулирующего газа – 36 °С.

В теплообменнике происходит охлаждение и частичная конденсация отходящего этилен из фильтров. Для упрощения будем считать, что газ состоит из этилена на 100 %, так как содержание других компонентов незначительно и никак не повлияет на итоговый выбор теплообменника с нужной площадью теплообмена.

$$\Delta t_6 = T_1 - t_2 = 55 - 36 = 19 \text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$\Delta t_m = T_1 - t_2 = 55 - 25 = 30 \text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{19 - 30}{\ln \frac{19}{30}} = 24,08 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

На основании практических данных для водяного конденсатора принимаем коэффициент теплопередачи $K = 350 \text{ Вт/м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}$.

Тогда рассчитаем ориентировочную площадь теплообмена:

$$F = \frac{899000 \cdot 1653,28 \cdot 10^3}{350 \cdot 24,08} = 196,17 \text{ м}^2.$$

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		66

3 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

Процесс производства полиэтилена суспензионным методом представляет собой технологически сложный процесс, сопровождающийся рядом потенциальных угроз для безопасности работников и окружающей среды. Высокий уровень риска связан с особенностями отдельных производственных этапов, применяемых реагентов и характеристиками оборудования, используемого в процессе. Установка по получению ПЭВП относится к опасным производственным объектам в связи с:

- обращением на установке воспламеняющихся газов (изобутан, этилен, бутен-1, водород, природный газ-топливо, этиленгликоль-хладагент), легковоспламеняющихся жидкостей (гексен-1);
- обращением на установке горючих жидкостей (минеральные, промышленные, гидравлические масла, смазочные масла, добавка для полимеризации Usopar 30);
- обращением на установке высокотоксичных и токсичных веществ (катализатор Циглера, активированный и неактивированный хромовый катализатор);
- обращением на установке самовоспламеняющихся веществ (сокатализатор ТЭАЛ);
- использованием на установке оборудования, работающего под давлением более 0,07 МПа [28].

При нормальной эксплуатации и должной герметичности аппаратов и трубопроводов, а также при соблюдении персоналом установленных норм технологического режима и правил промышленной безопасности, газовой и пожарной безопасности на установке не возникает условий, способствующих образованию взрывоопасных смесей паров и газов с воздухом, токсическому отравлению перс-

					ВКР.764411.180301.ПЗ							
Изм.	Лист	Недокум.	Подпись	Дата								
Разраб.	Трифонов В.А.				Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным мето- дом производительностью 600 тыс.т/год			Лит.	Лист	Листов		
Пров.	Охотникова Г.Г.							у		67	80	
Реценз.								АмГУ ИКиИН 1107-об				
Н.контр.	Родина Т.А.											
Зав.каф.	Гужель Ю.А.											

онала, возникновению загораний, пожаров. При нарушениях герметичности аппаратуры и трубопроводов, пропусков уплотнений насосов содержащиеся в системе углеводородные газы и пары могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси и являться источником загазованности. Одними из наиболее опасных продуктов, обращающихся на установке, с точки зрения взрывопожароопасности является ТЭАЛ который является металлоорганическим самовоспламеняющимся соединением [29].

Считаю необходимым уделить особое внимание защите людей и окружающей среды от внештатных ситуаций, связанных именно со взрывом этого вещества так как ТЭАЛ является токсичным и относится к 3-му классу опасности.

3.1 Расчёт зоны поражения при внештатных ситуациях

Проведём расчёт зоны поражения при взрыве изотермического хранилища с ТЭАЛ, в соответствии с методикой, приведенной в [30].

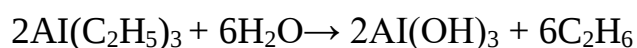
ТЭАЛ – это пиррофорное, которое при контакте с воздухом самовоспламеняется, а при контакте с водой происходит взрыв. Внештатная ситуация предполагает разрушение хранилища и выход ТЭАЛ в окружающую среду [31].

Основные опасности:

1. Взрыв (детонация или дефлаграция) при контакте с водой.
2. Пожар из-за самовоспламенения на воздухе.
3. Отравление (ПДК = 0,01 мг/м³)

Для расчета зоны поражения сосредоточимся на взрыве, так как это несёт наиболее разрушительный эффект. Предположим сценарий: разрушение хранилища приводит к контакту ТЭАЛ с водой (например, в результате тушения пожара или атмосферных осадков), что вызывает взрыв.

ТЭАЛ при контакте с водой разлагается по реакции:



Выделяется этан (C₂H₆) – горючий газ, который может образовать взрывоопасную смесь с воздухом. Однако в данном случае реакция протекает бурно, и возможно быстрое выделение большого объема газа, что может привести к физи-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		68

ческому взрыву (разрушение оборудования из-за высокого давления) или, при наличии источника зажигания, к взрыву газовоздушного облака [32].

Так как ТЭАЛ самовоспламеняется, то выделяющийся этан может воспламениться сразу, что приведет к взрыву облака газовоздушной смеси (ГВС). Расчет зоны поражения будем проводить для двух основных поражающих факторов:

1. Ударная волна (при взрыве облака ГВС).
2. Тепловое излучение (при возможном пожаре).

Исходные данные для расчёта:

- Приблизительная масса ТЭАЛ в хранилище равна 10 тонн;
- Молярная масса ТЭАЛ: 114,17 г/моль, этана: 30 г/моль;
- Удельная теплота сгорания этана: $Q_{\text{этан}} = 47,5 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$
- Удельная энергия взрыва тротила : $Q_{\text{ТНТ}} = 4,52 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$

1.Расчёт массы выделившегося этана

Из стехиометрии реакции получаем что масса этана на 1 кг ТЭАЛ равен:

$$m_{\text{этан}} = \frac{180}{228,34} \cdot 1000 = 788,4 \text{ г} = 0,7884 \text{ кг}$$

Следовательно, общая масса этана составит:

$$m_{\text{этан}} = 0,7884 \cdot M_{\text{ТЭАЛ}} = 0,7884 \cdot 10000 = 7884 \text{ кг}$$

2.Расчёт тротилового эквивалента взрыва ГВС

$$W_T = \frac{m_{\text{этан}} \cdot Q_{\text{этан}}}{Q_{\text{ТНТ}}} \quad (32)$$

$$W_T = \frac{7884 \cdot 47,5 \cdot 10^6}{4,52 \cdot 10^6} = 82,8 \text{ т}$$

3.Расчёт радиуса зоны поражения ударной волной

По методике найдём приведённый радиус по формуле:

$$R_0 = 28,8 \cdot \sqrt[3]{W_T} \quad (33)$$

$$R_0 = 28,8 \cdot \sqrt[3]{82,8} = 125,3 \text{ м}$$

Найдём избыточное давление ΔP на расстоянии R :

$$Z = \frac{R}{R_0}, \Delta P = \begin{cases} 0,076 \cdot Z^{-1} + 0,255 \cdot Z^{-2} + 0,65 \cdot Z^{-3}, Z \geq 1 \\ 0,086 \cdot Z^{-1} + 0,26 \cdot Z^{-2} + 0,6 \cdot Z^{-3}, 0,1 < Z < 1 \end{cases} \quad (34)$$

Расчётные зоны:

1. $\Delta P = 100$ кПа (полное разрушение зданий):

$$Z = 0,28, R = Z \cdot R_0 = 0,28 \cdot 125,3 = 35,1 \text{ м}$$

2. $\Delta P = 50$ кПа (сильные разрушения):

$$Z = 0,51, R = Z \cdot R_0 = 0,51 \cdot 125,3 = 63,9 \text{ м}$$

3. $\Delta P = 30$ кПа (средние разрушения):

$$Z = 0,75, R = Z \cdot R_0 = 0,75 \cdot 125,3 = 94,0 \text{ м}$$

4. $\Delta P = 20$ кПа (умеренные разрушения):

$$Z = 1,06, R = Z \cdot R_0 = 1,06 \cdot 125,3 = 132,8 \text{ м}$$

5. $\Delta P = 10$ кПа (слабые разрушения):

$$Z = 1,96, R = Z \cdot R_0 = 1,96 \cdot 125,3 = 245,6 \text{ м}$$

4. Расчёт зоны теплового поражения

Найдём диаметр и время существования огненного шара

$$D = 6,48 \cdot m_{\text{этан}}^{0,325} = 6,48 \cdot 7884^{0,325} = 99 \text{ м}$$

$$t = 0,852 \cdot m_{\text{этан}}^{0,26} = 0,852 \cdot 7884^{0,26} = 5,7 \text{ с}$$

Интенсивность теплового потока q на расстоянии R :

$$q = \frac{q_{\text{max}} \cdot D^2 \cdot t}{4 \cdot R^2} \quad (35)$$

где $q_{\text{max}} = 200$ тыс. Вт/м², $t = 1$

Для ожогов 1-й степени $q = 1600$ Вт/м²

$$R = \sqrt{\frac{q_{\text{max}} \cdot D^2}{4 \cdot q}} = \sqrt{\frac{200000 \cdot 99^2}{4 \cdot 1600}} = 553 \text{ м}$$

Для смертельных ожогов $q = 5000$ Вт/м²

$$R = \sqrt{\frac{q_{\text{max}} \cdot D^2}{4 \cdot q}} = \sqrt{\frac{200000 \cdot 99^2}{4 \cdot 5000}} = 313 \text{ м}$$

Таким образом при взрыве 10 тонн ТЭАЛ зона поражения ударной волной охватывает до 246 м, тепловым излучением до 553 м.

3.2 Последствия внештатной ситуация для человека и окружающей среды

Внештатная ситуация с взрывом хранилища ТЭАЛ катастрофически сказывается на всех аспектах производства полиэтилена суспензионным методом. Первичное воздействие приходится на технологическую цепочку: ТЭАЛ является ключевым компонентом каталитической системы Циглера-Натта, и его потеря парализует запуск реакторов полимеризации. Даже при частичном сохранении сырья, загрязнение продуктов взрыва (оксиды алюминия, углеродная сажа, токсичные углеводороды) делает оставшийся ТЭАЛ непригодным для синтеза катализатора, что требует полной остановки производства для дезактивации линий подачи.

Физические разрушения усугубят кризис: ударная волна (до 100 кПа в радиусе 35 м) повреждает цеха синтеза катализатора, смесительные узлы и насосные станции, а тепловое излучение (до 5000 Вт/м² в зоне 313 м) оплавляет трубопроводы, электрооборудование и системы автоматизации. Особо уязвимы реакторы полимеризации – даже при сохранении целостности корпусов, попадание абразивной пыли и сажи в суспензионную среду нарушает кинетику процесса, провоцируя неконтролируемую полимеризацию или коагуляцию продукта.

Экологические последствия критичны: разлив 10 тонн ТЭАЛ приводит к его самовоспламенению при контакте с атмосферной влагой, выделяя токсичные газы (оксид углерода, фосфин от примесей), а пожар генерирует стоки, загрязнённые алюминатами и канцерогенными ароматическими соединениями. Это требует немедленной изоляции ливневых коллекторов и дегазации территории, что парализует работу смежных производств.

Долгосрочные технологические последствия:

– Деградация каталитических свойств даже после восстановления подачи ТЭАЛ из-за необходимости перенастройки стереоспецифичности катализатора

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		71

под новые партии сырья;

– Снижение качества полиэтилена (широкое ММР, повышенная зольность) из-за микропримесей в реконструированных системах;

– Пересмотр ТУ на продукцию – вынужденные изменения в рецептурах суспензии (например, замена гексана на циклогексан) увеличивают себестоимость на 15 % – 20 %.

Безопасность персонала становится критической проблемой: взрыв создаёт очаги вторичных пожаров от разгерметизации цистерн с гексаном, а токсичный дым (содержащий наночастицы Al_2O_3) требует эвакуации в радиусе 2 км. Для минимизации последствий необходимо экранирование хранилищ ТЭАЛ, создание резервных ёмкостей в георазнесённых зонах и разработка аварийных рецептов катализаторов с пониженной чувствительностью к примесям. Без этих мер повторение инцидента приведёт к необратимой потере позиций на рынке полиолефинов.

3.3 Меры по защите и обеспечению безопасности производства

Производство полиэтилена суспензионным методом требует строгих мер безопасности, так как связано с применением химических веществ, катализаторов и высокотемпературных процессов. В соответствии с ГОСТ 16338-85 «Полиэтилен низкого давления. Технические условия» [33], полиэтилен низкого давления получают с использованием металлоорганических катализаторов, таких как соединения титана и алюминия, которые требуют тщательного контроля при утилизации из-за возможного образования токсичных отходов.

Для обеспечения безопасности производства необходимо строго контролировать выбросы летучих органических соединений, способных загрязнять атмосферу. В этом помогают современные системы фильтрации и газоочистки. Особое внимание уделяется безопасному хранению и транспортировке сырья, например, гексен-1 и изобутана, которые отличаются высокой летучестью и воспламеняемостью. Поэтому работники обязаны соблюдать предписанные меры предосторожности, включая использование

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		72

индивидуальных средств защиты в соответствии с утвержденным приказом Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 29.10.2021 № 766 н [34].

Средства индивидуальной защиты должны соответствовать ГОСТ 12.4.011-89 «Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация» [35]. В процессе производства ПЭВП применяются специфические вещества, в работе с которыми применяются следующие средства защиты:

- при обращении с этиленом, бутеном-1, гексеном-1, пентаном: защитные очки, промышленные фильтрующие противогазы;
- при обращении с хромовым катализатором Cr^{3+} : комбинезон, защитные очки, перчатки, респиратор;
- при обращении с активированным хромовым катализатором Cr^{6+} : одно-разовый комбинезон с капюшоном, очки, перчатки, кассетный респиратор;
- при обращении с катализатором Циглера: защитные очки, перчатки из кислотостойкой резины, фильтрующий промышленный противогаз с коробкой марки В;
- при обращении с ТЭАЛ и ТЭБ: огнеупорный защитный комбинезон из алюминизированной ткани поверх рабочего комбинезона, перчатки из ПВХ с подкладкой; шлем; лицевой щиток, защитные очки с боковыми загибами; ботинки со стальными носами, закрывающие голеностопные суставы;
- при обращении с жидкими добавками для полимеризации: защитные очки, перчатки; респираторы или промышленные противогазы

Кроме того, производственный процесс сопровождается образованием опасных побочных продуктов, таких как окись этилена, относящаяся к первому классу опасности. Для минимизации негативного воздействия необходимо применять эффективные системы фильтрации и переработки отходов, оптимизировать технологические процессы и внедрять современные методы очистки.

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						73
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

Комплексные меры защиты производства включают использование специализированных уплотнительных материалов, автоматизированные системы мониторинга технологических параметров и предохранительные клапаны, предотвращающие аварийные ситуации. В рамках общей стратегии безопасности принимаются решения, направленные на снижение экологического воздействия. Это достигается за счёт эффективного контроля выбросов, рационального использования ресурсов и применения технологий, минимизирующих вредное влияние на окружающую среду.

Таким образом, соблюдение строгих норм безопасности при суспензионном методе производства полиэтилена позволяет предотвратить аварии и снизить экологические риски, обеспечивая стабильную работу предприятия и защиту окружающей среды.

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						74
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе разработки бакалаврской работы был проведен анализ научно-технической и патентной литературы, посвящённой производству полиэтилена суспензионным методом. Рассмотрена история развития производства полиэтилена, раскрыты физико-химические основы процесса и влияние основных параметров на процесс, и технологии производства и их преимущества, и ограничения.

Выбран суспензионный метод получения полиэтилена с разбавителем изобутаном и сомономером гексеном-1 и катализатором Циглера-Натта IV поколения как наиболее подходящий для достижения проектных целей – производства 600 тыс. тонн полиэтилена в год с возможностью гибкого регулирования свойств конечного продукта. Разработана технологическая схема установки полимеризации полиэтилена, включающая два последовательных петлевых реактора, обеспечивающих получение как мономодального, так и бимодального полиэтилена. В рамках проекта был посчитан материальный и тепловой баланс установки, составлена характеристика готовой продукции и сырья, рассчитано основное и вспомогательное оборудование.

Изучены ключевые производственные риски, связанные с обращением горючих и пирофорных веществ, а также с работой на высоте и под давлением. Проведёт расчёт зоны поражения при внештатных ситуациях, определены последствия внештатной ситуации для человека и окружающей среды и разработаны меры по защите и обеспечению безопасности производства вследствие применения на производстве химически опасных веществ, катализаторов и высокотемпературных процессов.

					ВКР.764411.180301.ПЗ			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>Недокум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным мето- дом производительностью 600 тыс.т/год	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
Разраб.	Трифонов В.А.					У	75	80
Пров.	Охотникова Г.Г.					АмГУ ИКиИН 1107-об		
Реценз.								
Н.контр.	Родина Т.А.							
Зав.каф.	Гужель Ю.А.							

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Волкова, А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров. Полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат / А.В. Волкова. – Москва: НИУ ВШЭ, 2016. – 81 с.

2 Бурая, И.В. Основы технологии нефтехимического синтеза: учеб. – метод. комплекс / И. В. Бурая. – Новополюцк: ПГУ, 2012. – 191 с.

3 Паушкин, Я.М. Технология нефтехимического синтеза / Я.М. Паушкин, С.В. Адельсон, Т.П. Вишнякова. – М. : Химия, 1975. – 352 с.

4 Брацыхин, Е.А. Технология пластических масс : учебное пособие. / Е. А. Брацыхин, Э.С. Шульгина. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1982. – 328 с.

5 Полиэтилен низкого давления : Научно-технические основы промышленного синтеза / З.В. Архипова [и др.]. – Л. : Химия, 1980. – 240 с.

6 Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. / В. В. Киреев. – М. : Юрайт, 2015. – 602 с.

7 ГОСТ 25070-201. Этилен. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2019. – 6 с.

8 Амурский газохимический комплекс [Электронный ресурс] : «АГХК». – Режим доступа : <https://amur-gcc.ru/>. – 21.01.2025.

9 Полиэтилен высокого давления : Научно-технические основы промышленного синтеза / А. В. Поляков [и др.]. – Л. : Химия, 1988. – 200 с.

10 Воробьев, В.А. Технология полимеров: учебник для вузов. 2-е изд. / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. М. : Высш. Школа, 1980. – 304 с.

11 Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – М.: Современная школа, 2005. – 608 с.

12 Пат. 2465284 Российская федерация, МПК C08F 2/00, C08F 2/18, C08F

					ВКР.764411.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	Недокум.	Подпись	Дата				
Разраб.	Трифонов В.А.				Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным мето- дом производительностью 600 тыс. т/год	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Охотникова Г.Г.					У	76	80
Реценз.						АмГУ ИКиИ 1107-об		
Н.контр.	Родина Т.А.							
Зав.каф.	Гужель Ю.А.							

10/00. Способ полимеризации олефинов с помощью многопетлевых реакторов/ Пенцо Джузеппе. – № 2010111789/04 ; Заявл. 07.08.2008 ; Оpubл. 27.10.2012.

13 Шифрина, В.С. Полиэтилен высокого давления. Справочное руководство / В.С. Шифрина, Н.Н. Статский – М.: Гостхимиздат, 1975. – 50 с.

14 ИТС 32–2022. Издания.Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых; введ.2022–03–15. – М. : Бюро НДТ, 2012. – 619 с.

15 Кондауров, Б.П. Общая химическая технология. Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. – М. : Изд. центр «Академия», 2005. – 297 с.

16 Пат. 2177954 Российская Федерация, МПК C08F 4/02, C08F 4/10, C08F 4/12, C08F 4/22, C08F 4/24, C08F 4/78. Способ получения полиэтилена низкого давления/А.А. Баулин – № 2001103980/04; Заявл. 12.02.2001; Оpubл. 10.01.2002.

17 Пат. 2644473 Российская Федерация, МПК B01J 8/00, B01J 19/00, C08F 2/00. Производство полиэтилена в многореакторной системе полимеризации/ Бхандаркар Марути(US) – № 2015122493; Заявл. 13.12.2012; Оpubл. 12.02.2018

18 Пат. 2714878 Российская Федерация, МПК G01N 21/82, G01N 21/85, B01J 21/16, C08F 2/00. Способы контроля содержания твёрдого компонента каталитической системы полимеризации в сырьевом потоке/ Швердтфегер Эрик.Д (US) – № 2017143887; Заявл. 19.07.2016; Оpubл. 20.02.2020.

19 Пат. 2465284 Российская Федерация, МПК C08F 2/00, C08F 2/18, C08F 10/00. Способ полимеризации олефинов с помощью многопетлевых реакто ров / Пенцо Джузеппе (ИТ). – № 2010111789/04 ; Заявл. 07.08.2008 ; Оpubл. 27.10.2012.

20 Лацинский, А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: справочник. / А. А. Лацинский, А.Р. Толчинский. – Л. : Машиностроение, 1970. – 752 с.

21 Ровкина, Н.М. Технологические расчеты в процессах синтеза полимеров: сборник примеров и задач. / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков. – Томск : Изд-во ТПУ, 2004. – 167 с.

22 Сутягин, В.М. Основы проектирования и оборудование производств полимеров : учебное пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов. 2-е

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		77

изд., перераб. и дополненное. – Томский политехнический университет. – Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 443 с.

23 Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий : моногр. / Р.Ш. Абиев [и др.]. – СПб. : НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.

24 ГОСТ 16045-70. Штуцера приварные для соединений трубопроводов по внутреннему конусу. Конструкция и размеры. – М. : Издательство стандартов, 1971. – 2 с.

25 ТУ 3612-014-00220302-99. Теплообменники «труба в трубе». Технические условия. – М. : ВНИИНЕФТЕМАШ, 1999. – 72 с.

26 Гужель, Ю.А. Процессы и аппараты химической технологии: Учебное пособие. Часть третья. Массообменные процессы и аппараты / Ю.А. Гужель. – Благовещенск : Амурский гос.ун-т, 2020. – 145 с.

27 ГОСТ 9366-80. Насосы осевые. Общие технические условия. – М. : Издательство стандартов, 1980. – 15 с.

28 ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – М. : Стандартиформ, 1977. – 7 с.

29 ГОСТ Р 58476-2019. Руководство по применению критериев классификации опасности химической продукции по воздействию на организм. Сенсibiliзирующее действие. – М. : Издательство стандартов, 2020. – 17 с.

30 ГОСТ Р 12.3.047 –2012.Пожарная безопасность технологических процессов. – М. : Издательство стандартов, 2012. – 65 с.

31 ГОСТ 52724-2019. Системы экологического менеджмента. – М. : Издательство стандартов, 2019. – 15 с.

32 ГОСТ 34553-2019. Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека. Токсикокинетические испытания. – М. : Издательство стандартов, 2020. – 10 с.

33 ГОСТ 16338-85. Полиэтилен низкого давления. Технические условия – М. : Стандартиформ, 1985. – 35 с.

34 Приказ Минздравсоцразвития России от 29.10.2021 № 766н «Об утвержд-

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						78
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

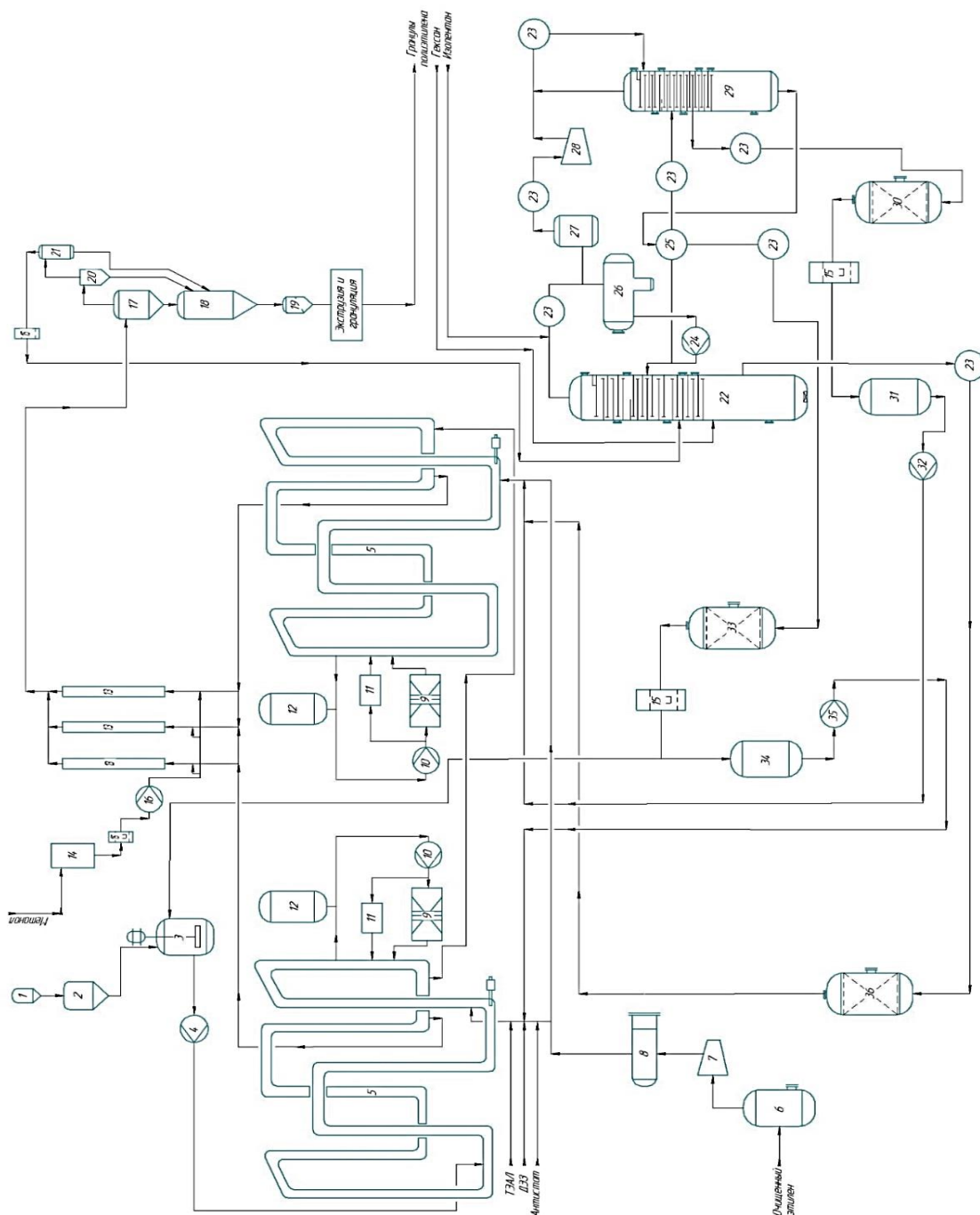
дении Межотраслевых правил обеспечения работников специальной одеждой, специальной обувью и другими средствами индивидуальной защиты» // Министерство здравоохранения и социального развития Российской Федерации. – 2021. – 39. – С. 16.

35 ГОСТ 12.4.011-89. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация. – введ. 1990-07-01. – М. : Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совмине СССР ; М. : ИПК Издательство стандартов, 2001. – 8 с.

					ВКР.764411.180301.ПЗ	Лист
						79
Изм.	Лист	Недокум.	Подп.	Дата		

ПРИЛОЖЕНИЕ

Принципиальная технологическая схема установки производства полиэтилена высокой плотности.



					ВКР.764411.180301.ПЗ						
Изм.	Лист	Недокум.	Подпись	Дата							
Разраб.	Трифонов В.А.				Разработка технологии получения полиэтилена суспензионным мето- дом производительностью 600 тыс.т/год			Лит.	Лист	Листов	
Пров.	Охотникова Г.Г.							у		80	80
Реценз.								АмГУ ИКиИН 1107-об			
Н.контр.	Родина Т.А.										
Зав.каф.	Гужель Ю.А.										