Федеральное агентство по ОБРАЗОВАНИЮ

**Государственное образовательное учреждение**

**Высшего профессионального образования**

**УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Кафедра БЖД**

**РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

**Выпускная квалификационная работа**

**по специальности 280101**

**"Безопасность жизнедеятельности в техносфере"**

**Уфа, 2007**

Содержание

Введение

1.1 Обоснование и выбор технологической схемы процесса

1.1 Получение, свойства и применение поливинилхлорида

1.1.1 Происхождение полимеров

1.1.2 Классификация полимеров

1.1.3 Получение поливинилхлорида

1.1.4 Свойства поливинилхлорида

1.2 Обоснование и выбор технологической схемы производства поливинилхлорида

2. Разработка принципиальной технологической схемы процесса получения поливинилхлорида

2.1 Описание технологического процесса производства поливинилхлорида

2.2 Описание технологической схемы производства поливинилхлорида

2.2.1 Стадия 1. Полимеризация винилхлорида

2.2.2 Стадия 2. Дегазация суспензии в емкостных дегазаторах

2.2.3 Стадия 3. Сушка и рассев поливинилхлорида

3. Расчет материального баланса процесса производства поливинилхлорида

4. Разработка контроля и автоматики технологического процесса производства поливинилхлорида

4.1 Выбор и обоснование средств контроля и регулирования

4.2 Описание схемы контрольно-измерительных приборов

5. Разработка требований по качеству сырья и конечного продукта

5.1 Технические требования к качеству сырья

5.2 Основные свойства конечного продукта

5.3 Технические требования к качеству готового продукта

6. Разработка мер по обеспечению безопасной эксплуатации производства, безопасности труда и охраны окружающей среды

6.1 Обеспечение безопасности труда рабочих

6.1.1 Меры безопасности при проведении технологического процесса, выполнении регламентных производственных операций

6.1.2 Индивидуальные и коллективные средства защиты рабочих

6.1.3 Меры оказания доврачебной помощи пострадавшим при производстве поливинилхлорида

6.2 Разработка мероприятий по охране окружающей среды

6.2.1 Нормы образования отходов производства поливинилхлорида

6.2.2 Разработка мероприятий по очистке сточных вод

7. Разработка лабораторного контроля процесса

Заключение

Аннотация

ТЕХНОЛОГИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, МОНОМЕР, ПОЛИМЕР, СУСПЕНЗИЯ, ЭМУЛЬСИЯ, ИНИЦИАТОР, СТАБИЛИЗАТОР, РАСТВОР, ОТХОДЫ.

Целью данной дипломной работы является разработка системы защиты атмосферы в производстве поливинилхлорида.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

определены оптимальные условия реакции полимеризации винилхлорида, соотношение исходных продуктов;

произведён расчёт материального баланса процесса полимеризации винилхлорида;

спроектирована система контрольно-измерительных приборов и аппаратуры для данного технологического процесса;

исследовано качество сырья и конечного продукта;

определены методы лабораторного контроля процесса полимеризации винилхлорида;

разработаны мероприятия по обеспечению безопасности труда на производстве и охраны окружающей среды.

В данной дипломной работе исследованы различные методы полимеризации винилхлорида, рассмотрены качество и свойства сырья и конечного продукта.

По результатам дипломной работы разработана технологическая схема процесса производства суспензионного поливинилхлорида, включающая также схему КИПиА и спецификацию основного технологического оборудования.

Дипломная работы содержит стр., рис.1, табл., ист. .

## Введение

Для современного химика, работающего в области полимеризации, синтез полимеров типа поливинилхлорида, полиэтилена, полипропилена или полистирола не представляет особых трудностей, несмотря на то, что многие из широко используемых сегодня полимеров были абсолютно неизвестны еще несколько десятилетий назад. Тем не менее, химия синтетических полимеров представляется скорее умозрительной, чем экспериментально обоснованной наукой.

Осуществить синтез определенного полимера сегодня не сложно, так как по этим вопросам имеется исчерпывающая литература. Очень многие способы проведения полимеризации экспериментально обработаны и изучены так хорошо, что часто речь уже может идти о синтезе полимера требуемой молекулярной массы, структуры, степени кристалличности или других заранее заданных свойств.

***Социально-политические аспекты.*** Экономический рост начала 21века характеризуется ведущей ролью научно-технического прогресса и интеллектуализацией всего процесса промышленного развития. Прогнозируется, что уже во втором десятилетии 21 века сформируется система нового технологического уклада, одним из ведущих факторов которого будут химические технологии, пронизывающие практически все сферы материального производства - агропромышленный комплекс, металлургию, стройматериалы, медицину, фармацевтику и т.д. По экспертным оценкам подавляющее большинство химических технологий и новых материалов будут заменены, что в последствии неизбежно приведет к революции в различных областях техники. Учитывая сказанное, одной из важнейших задач руководящих органов России на ближайшие годы должна быть поддержка процесса перевода высокотехнологичных и перспективных научных разработок в области химии и химической технологии в производственные технологии и конкурентоспособную наукоемкую продукцию [17].

В настоящее время научно-технические достижения России не оказывают существенного влияния на изменение технологического уклада химической индустрии. Так, доля производства прогрессивных материалов ниже, чем в развитых капиталистических странах в 2-3 раза, качество около 70% отечественной химической продукции не отвечает требованиям мировых стандартов, доля продукции, выпускаемой по устаревшим технологиям составляет около 60%, что приводит к дополнительным издержкам производства и ухудшению уровня экологической безопасности. Такое состояние технического уровня привело к падению эффективности и конкурентоспособности химической продукции.

*Факторами, ограничивающими развитие отрасли, являются:*

Низкий технический уровень производственного потенциала. Высокая степень физического и морального износа оборудования ведет к значительным затратам на текущий ремонт, экономическим потерям, связанным с частыми остановками оборудования, вследствие чего нарушается ритм работы предприятия, экологическими проблемами; высокими удельными нормами расхода основных видов ресурсов и т.д. В результате чего издержки производства значительно превышают мировые.

Недостаточный объем инвестиций.

Несмотря на улучшение финансово-экономического положения предприятийотрасли, большинствоиз них вынужденно направляют значительную часть прибыли на восполнение недостатка оборотных средств и капитальный ремонт оборудования. В связи с этим резко сократились возможности финансирования предприятиями наиболее перспективных научно-технических разработок, способных обеспечить существенное улучшение технико-экономических показателей производства.

Отсутствие государственного распределения молодых специалистов с высшим образованием привело фактически к полному отсутствию специалистов с современным уровнем подготовки на химических предприятиях. Квалификация работающих специалистов не соответствует современным требованиям, предъявляемым к развитию отрасли в условиях рыночной экономики [18].

Государственные программы указывают, что приоритетами развития химии и химической технологии должно стать, прежде всего, обеспечение решения проблем устойчивого развития государства, в том числе:

комплексная переработка сырьевых ресурсов, энерго- и ресурсосбережение;

использование вторичных сырьевых ресурсов;

решение экологических проблем;

химическая безопасность.

В условиях ограниченных финансовых ресурсов проблемы обеспечения реального сектора экономики, оборонного комплекса и социальной сферы конкурентоспособными химическими продуктами и технологиями тесно связаны с оптимизацией управления определенными приоритетами в научно-технической сфере, что потребует проведения структурных изменений, имеющих конечной целью создание консолидированных структур в химическом комплексе, способных оптимизировать затраты по:

насыщению российского рынка высококачественной отечественной химической продукцией;

обеспечению федеральных органов исполнительной власти необходимой информационно-прогнозной и аналитической базой для принятия оптимальных решений по устойчивому развитию общества;

формированию пакета инновационных программ и проектов с учетом современных рыночных механизмов их привлечения, прежде всего внебюджетных источников финансирования для реализации.

Оптимизированное по срокам реализации, затратам и технико-экономическим показателям решение крупных межотраслевых проблем также потребует объединения научной, опытной и приборной базы, современного информационного обеспечения и координации научно-исследовательских и технологических работ.

При проведении активнойинновационной политики в области химии и химической технологии,как в прочем и в других областях промышленности, необходимо учитывать следующие существенные факторы:

1. Выбор и развитие важнейших базовых комплексных технологий (макротехнологий), оказывающих решающее воздействие на повышение эффективности производства, качество продукции, рост экспортного потенциала и обеспечивающих переход к новому технологическому укладу.

2. Реализация высокоэффективных проектов на базе критических технологий федерального уровня, которые по своей сути являются технологиями 21 века (в области полимеров и эластомеров, мембран, катализа и др.), способных преобразовывать такие отрасли как химическая индустрия, машиностроение, медицинская промышленность, биотехнология. Все это будет способствовать созданию научно-технического задела для устойчивого развития народного хозяйства России в наступившем 21 веке на базе принципиально новых материалов и химических продуктов.

3. Формирование отечественной системы защиты интеллектуальной собственности в области химии и химической технологии, совместимой с Международными требованиями и нормами, но учитывающей специфику российского законодательства в этой области.

4. Развитие информационной инфраструктуры инновационной сферы, создание банков данных об инновационных проектах сетевых телекоммуникационных консультационных пунктов в области реализации высоких технологий с привлечением ведущих ученых и специалистов в качестве консультантов и экспертов.

5. Организация конкурсного принципа при отборе инновационных проектов и программ, внедрение системы научно-технического аудита для независимой оценки уровня предложений (Федеральный закон "О конкурсах на размещение заказов на поставки товаров, выполнение работ, оказание услуг для государственных нужд") [19].

В целом отметим, что острой проблемой развития отрасли на сегодняшний день остается высокий уровень износа машин и оборудования (в среднем около 80%). По этому показателю химия и нефтехимия занимают первое место среди всех отраслей промышленности России. Доля оборудования с возрастом менее 5 лет составляет всего 2,2%, от 5 до 10 лет - 15,7%. Невысокой остается загрузка производственных мощностей - 53%. Основные фонды в отрасли обновляются крайне медленно. Нестабильным остается ее обеспечение углеводородным сырьем. Уровень рентабельности отрасли ниже, чем в среднем по промышленности - 12,1% против 19%.

Основной проблемой российской агрохимической промышленности является неплатежеспособный внутренний рынок. Усилия, предпринимаемые правительством по стимулированию производства удобрений для села, пока не дают желаемого результата. Основной причиной этого является отсутствие хорошо обоснованной долговременной государственной политики, предусматривающей постепенный переход к рыночным условиям хозяйствования, государственную поддержку хозяйств любых форм собственности, удобное льготное кредитование, обеспечение конкретных мер по повышению эффективности сельскохозяйственного производства. В хозяйствах не хватает средств на закупку удобрений, горюче-смазочных материалов, сельхозтехники, сортовых семян, требуются значительные инвестиции. Важно понять, что высокоразвитое и эффективное сельское хозяйство является основой экономической стабильности России [17].

Приоритетными задачами развития химического комплекса являются следующие:

Улучшение обеспечения предприятий химического и нефтехимического профиля качественным сырьем. Решение этой задачи может выполняться путем применения мер внешнеэкономического регулирования и образования новых российских производств.

Дальнейшее стимулирование роста поставок минеральных удобрений предприятиям сельского хозяйства, для чего нужна государственная поддержка, направленная на увеличение платежеспособного спроса аграрного сектора экономики.

Активизация процесса обновления парка машин и оборудования, в том числе с использованием мер амортизационной политики.

Развитие импортозамещающих производств, в первую очередь в секторе сырья для текстильной промышленности и товаров бытовой химии.

Стабильность развития отрасли, в конечном итоге, зависит как от стабильности развития экономики региона в целом, так и от государственного регулирования развития отрасли. На раннем этапе государственная поддержка развития данного комплекса должна быть сведена к разработке целевой программы развития химического и нефтехимического комплекса, которая бы в полной мере учитывала современные тенденции развития региональной экономики, специфику и важнейшие факторы развития отрасли в начале XXI века [20].

***Концепция устойчивого развития.*** Основные положения государственной стратегии Российской Федерации по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития являются основой для конструктивного взаимодействия органов государственной власти Российской Федерации и ее субъектов, органов местного самоуправления, предпринимателей и общественных объединений по обеспечению комплексного решения проблем сбалансированного развития экономики и улучшения состояния окружающей среды [18].

Осуществление государственной стратегии Российской Федерации по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития предусматривает реализацию закрепленного в Конституции Российской Федерации права граждан на благоприятную окружающую среду, прав будущих поколений на пользование природно-ресурсным потенциалом в целях поддержания устойчивого развития, а также решение текущих социально-экономических задач в неразрывной связи с осуществлением адекватных мер по защите и улучшению окружающей среды, сбережению и восстановлению природных ресурсов.

1. Обеспечение экологически безопасного устойчивого развития в условиях рыночных отношений.

В целях обеспечения экологически безопасного устойчивого развития осуществляется государственное регулирование природопользования и стимулирование природоохранной деятельности путем проведения целенаправленной социально-экономической, финансовой и налоговой политики в условиях развития рыночных отношений. Хозяйственная деятельность ориентируется на достижение экономического благосостояния в сочетании с экологической безопасностью России. Основные направления деятельности по обеспечению экологически безопасного устойчивого развития:

экологически обоснованное размещение производительных сил;

экологически безопасное развитие промышленности, энергетики, транспорта и коммунального хозяйства;

экологически безопасное развитие сельского хозяйства;

неистощительное использование возобновимых природных ресурсов;

рациональное использование невозобновимых природных ресурсов;

расширенное использование вторичных ресурсов, утилизация, обезвреживание и захоронение отходов;

совершенствование управления в области охраны окружающей среды, природопользования, предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций.

2. Охрана среды обитания человека.

В целях создания условий, позволяющих реализовать конституционное право граждан на жизнь в благоприятной окружающей среде, предусматриваются следующие основные направления деятельности:

создание для людей здоровой среды обитания в городских и сельских поселениях;

развитие системы природных комплексов рекреационного и курортно-оздоровительного назначения;

улучшение качества продуктов питания;

обеспечение населения качественной питьевой водой;

предотвращение загрязнения атмосферного воздуха и водных объектов;

обеспечение радиационной безопасности населения;

предупреждение и уменьшение опасного воздействия природных явлений, техногенных аварий и катастроф;

экологическое воспитание и образование населения.

3. Оздоровление (восстановление) нарушенных экосистем в экологически неблагополучных регионах России.

4. Участие в решении глобальных экологических проблем.

В целях развития международного сотрудничества по сохранению, защите и восстановлению экосистемы Земли предусматриваются следующие основные направления деятельности:

сохранение биоразнообразия;

охрана озонового слоя;

предотвращение антропогенного изменения климата;

охрана лесов и лесовосстановление;

развитие и совершенствование системы особо охраняемых природных территорий;

обеспечение безопасного уничтожения химического и ядерного оружия;

решение межгосударственных экологических проблем (трансграничное загрязнение, проблемы Балтийского, Каспийского, Черного и Аральского морей, Арктического региона);

восстановление экосистемы и видового состава гидробионтов Азовского моря;

решение проблем Мирового океана [18].

***Этические аспекты.*** Глобальные проблемы современности требуют немедленного переосмысления исторически сформировавшейся в человеческом сознании установки, направленной на потребительское, разрушающее и во многих случаях уничтожающее отношение человека к природе.

В современном мире на фоне бездумного отношения к своим и окружающим нас жизням, когда без всякой нужды уничтожаются миллионы живых существ, основу современных отношений человека и природы должен составлять глубоко нравственный принцип устойчивого развития, которое удовлетворяет потребности настоящего времени, но не ставит под угрозу способность будущих поколений удовлетворять свои собственные потребности.

В последние годы во многих развитых странах произошла экологизация морального сознания, изменились ценностные ориентации; была создана такая система ценностей, в которую вошли как социальные, так и природные элементы. Природа в этом случае получила статус самостоятельной ценности в силу ее уникальности, единственности и неповторимости.

Как отмечает В.И. Баранова, ценностное осмысление природы выражает нерасторжимое единство человека и общества с природой. Человек и общество выступают как элементы единой системы "природа - общество", вне которого их существование невозможно; однако при этом интересы природы выдвигаются на первый план, получают приоритет над интересами общества, включаются в сферу морали. При таком подходе природа в новой системе моральных ценностей выступает как цель, а не как средство, что прямо связано с новым пониманием сущности человека как природного существа. Встает также вопрос о нравственном отношении человека к природе, об особенностях этого отношения, о расширении сферы действия традиционных, привычных форм моральной регуляции (норм, принципов, ценностей, идеалов и т.д.) [21].

## 1.1 Обоснование и выбор технологической схемы процесса

На современном этапе производства синтетических материалов остро встала проблема повышения качества готовой продукции, обеспечения безопасности технологического процесса производства полимеров, ресурсо - и энергосбережения.

Практически все синтетические полимеры получают из нефтепродуктов. Рост дефицита на нефтяное сырье создает положительную конъюнктуру для развития производства поливинилхлорида, который уже сейчас является самым дешевым термопластом.

## 1.1 Получение, свойства и применение поливинилхлорида

В данном разделе приводится описание способов получения поливинилхлорида, его основные физические и химические свойства, а также материалы, изготавливаемые на основе поливинилхлорида.

## 1.1.1 Происхождение полимеров

Со времени образования Земли более 4 млрд. лет назад в ее гигантской "лаборатории" такие элементы, как углерод, водород, кислород и азот, соединялись в сложные молекулы. Однажды это привело к возникновению самого загадочного процесса, называемого жизнью, материальной основой происхождения которого был полимер. Этот полимер - белок - синтезирован в природе из простых химических соединений: метана, аммиака и углекислого газа. Так зародилась жизнь, и одна из ее форм в результате многовекового развития стала "человеческой". Именно поэтому почти весь организм человека состоит из того же полимера.

В то же время существовали и другие природные формы полимеров, такие, как древесина, хлопок, целлюлоза, крахмал и прочие, которые впоследствии использовались человеком.

В пятнадцатом веке Христофор Колумб заметил, что индейцы Южной Америки используют в своих играх некую твердую массу, полученную из млечного сока дерева, которое они называли "плачущим". Играя с этим твердым предметом, они не могли даже представить себе, что его материал, названный впоследствии каучуком, станет основой для мощной промышленности, приносящей огромные доходы. Развитию полимерной науки способствовали и некоторые "несчастные" случаи. В девятнадцатом веке совершенно случайным образом были открыты "ружейный хлопок" - нитропроизводное обычной полимерной целлюлозы и "целлулоид".

Тем временем исследователи девятнадцатого века наталкивались на необъяснимые трудности при работе с определенными химическими веществами. Иногда реакции с такими веществами приводили к образованию клейких и вязких материалов, которые прилипали к стенкам пробирок и засоряли клапаны химической посуды. И только гениальность Лео Баккеланда помогла понять, что из этих склеившихся пробирок вырастет новая ветвь химии и что эти необычные материалы вскоре распахнут двери огромной технологической сокровищницы. В 1909 г. из фенола и формальдегида он создает смолу (бакелит), способную формоваться в твердое негорючее изделие. Бакелит стал предшественником многих других современных синтетических полимеров. В 1912 г. Жан Брандербургер изобрел знаменитый целлофан. Приблизительно в этом же десятилетии из научных лабораторий всего света стали появляться все новые полимеры с постоянно улучшающимися свойствами [11]

Очевидно, что полимеры не были открыты вдруг. Это плод упорных исследований множества энергичных ученых, чья работа так обогатила человеческую жизнь. Сегодня наше познание в области полимерной науки и технологии настолько глубоко, что ученый-экспериментатор может создать практически неограниченный круг новых материалов.

## 1.1.2 Классификация полимеров

*Полимер* - это общее название, данное широкому кругу материалов, обладающих высоким молекулярным весом. Эти материалы существуют в самых разнообразных формах и видах, так как в их молекулах присутствует большое число различных типов атомов. Полимеры могут иметь различные химические структуры, физические свойства, механическое поведение, термические характеристики и пр. и могут быть классифицированы различным образом [9].

Природные и синтетические полимеры.

В зависимости от своего происхождения полимеры бывают природными и синтетическими.

*Природными называют полимеры*, полученные из натуральных материалов. Типичными примерами природных полимеров являются хлопок, шелк, шерсть, каучук. Целлофан, вискозное волокно, кожа и т.д. представляют собой химическую модификацию природных полимеров.

*Синтетические полимеры* - полимеры, синтезированные из низкомолекулярных веществ. Типичные примеры синтетических полимеров: полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ), полиамид (ПА, нейлон) и лавсан.

Органические и неорганические полимеры

*Органические полимеры* - полимеры, основная цепь которых состоит в основном из атомов углерода. К атомам углерода основной цепи, однако, могут быть присоединены атомы водорода, кислорода, азота и пр. Большинство синтетических полимеров являются органическими, и их свойства к настоящему времени достаточно широко изучены. В действительности многообразие органических полимеров настолько велико, что когда мы говорим о полимерах, то обычно имеем ввиду органические полимеры.

Молекулы неорганических полимеров обычно в своей основной цепи не содержат атомов углерода. Стекло и силиконовый каучук являются примерами неорганических полимеров [11].

Термопластичные и термоотверждающиеся полимеры.

Некоторые полимеры при нагревании размягчаются, и в этом состоянии им можно придать любую форму, которую они и сохранят после охлаждения, причем эта процедура может быть повторена многократно. Такие полимеры, которые размягчаются при нагревании и отвердевают при охлаждении, называются *термопластиками*. Примерами термопластичных полимеров являются ПЭ, ПВХ, нейлон и сургуч. Некоторые полимеры при нагревании претерпевают некоторые химические изменения и превращаются в неплавкую массу. Это напоминает поведение яичного желтка, который, будучи сваренным, неспособен изменить свою форму. Такие полимеры, которые при нагревании превращаются в неплавкую и нерастворимую массу, называются *термоотверждающимися*.

Пластики, эластомеры, волокна и жидкие смолы.

В зависимости от своей конечной формы и назначения полимеры можно классифицировать на пластики, эластомеры, волокна и жидкие смолы. Если полимеру под действием давления и температуры придают жесткую и прочную форму изделия, его называют *пластиком*. Типичными примерами являются полистирол, ПВХ, полиметилметакрилат. *Эластомерами* называют полимеры, полученные после вулканизации каучуковых продуктов и обладающие хорошей деформируемостью и высокой прочностью.

Типичные примеры эластомеров являются натуральный, синтетический и силиконовый каучуки. Полимеры превращают в "*волокна*" вытяжкой в нитеподобные материалы, длина которых, по крайней мере в 100 раз превышает их диаметр. Типичными примерами являются нейлон и лавсан. Полимеры, используемые в качестве адгезивов, герметиков, уплотнителей и пр. в жидкой форме, называют *жидкими смолами*, например, промышленные эпоксидные адгезивы и полусульфидные уплотнители [5].

## 1.1.3 Получение поливинилхлорида

Хотя хлористый винил был описан Реньо еще в 1838 г., а полимеризация его была открыта Бауманом в 1872 г., промышленное значение полимер приобрел только за последние 50 лет. Значительная часть работ по исследованию этого полимера была проведена в США и Германии. Примерно в 1930 г. в Германии был запатентован процесс производства мономера и способы полимеризации его в масле и эмульсии. После открытия ценных эластомерных свойств пластифицированного поливинилхлорида Семоном в США в 1932 г. значительно возрос промышленный выпуск этого полимера.

Несмотря на все значение полимеризации хлористого винила, литература по этому вопросу сравнительно немногочисленна, если не считать патентов. Другие винилгалогениды не играют существенной роли в области полимеров, и в настоящее время только фтористый винил упоминается как мономер, пригодный для получения сополимеров [3].

Получение хлористого винила.

Винилхлорид может быть получен различными методами из ацетилена (гидрохлорированием), из этилена (через дихлорэтан), непосредственным хлорированием этилена, из этилена и хлора с регенерацией хлористого водорода (оскихлорированием), комбинированным методом из этилена, ацетилена и хлора.

Гидрохлорирование ацетилена

Взаимодействие ацетилена с хлористым водородом протекает по уравнению:

НС=СН + НСl СН2=СНСl

Реакция экзотермическая и осуществляется в газовой фазе в трубчатых аппаратах при 95-150 0С и более высоких температурах. Процесс проводится в присутствии сулемы, нанесенной на активированный уголь. Выход винилхлорида близок к теоретическому.

До недавнего времени ацетилен получали почти исключительно из карбида кальция. Этот процесс, как известно, является очень энергоемким. В последние годы все большее распространение получают методы синтеза ацетилена термоокислительным крекингом метана, а также пиролизом смесей метана с его ближайшими гомологами или других легких углеводородов. При наличии доступного углеводородного сырья получение ацетилена методами пиролиза и термоокислительного крекинга может оказаться экономически весьма выгодным.

Для гидрохлорирования используют тщательно осушенный хлористый водород, специально синтезируемый из водорода и хлора или получающийся в качестве побочного продукта в различных процессах хлорирования (после соответствующей очистки).

Капитальные вложения на производство винилхлорида по этому методу сравнительно невелики. Однако, в связи с тем, что себестоимость мономера, получаемого гидрохлорированием ацетилена, обычно все же высока, несмотря на успехи, достигнутые в производстве ацетилена, доля гидрохлорирования ацетилена среди прочих способов синтеза винилхлорида непрерывно уменьшается.

Винилхлорид может получаться также жидкофазным каталитическим способом их ацетилена в растворах соляной кислоты [1].

Получение винилхлорида через стадию образования дихлорэтана.

Синтез винилхлорида из этилена и хлора осуществляется в две стадии:

а) хлорирование этилена;

б) отщепление хлористого водорода.

Хлорирование этилена обычно проводится в жидкой фазе. В качестве исходного сырья используется как концентрированный этилен, так и этилен, разбавленный инертными газами. Реакция протекает по схеме:

СН2=СН2 + Сl2 СН2Сl-CH2Cl

Отщепление хлористого водорода можно проводить различными путями. По одному способу дихлорэтан обрабатывают спиртовой щелочью или водным раствором щелочи. Однако, вследствие расходования больших количеств вспомогательных веществ этот способ очень невыгоден и в настоящее время в промышленности почти не применяется [1].

В промышленности широко используется термическое разложение дихлорэтана, иногда осуществляемое в присутствии катализаторов:

СН2Сl-CH2Cl CH2=CHCl + HCl

Оптимальная температура дегидрохлорирования определяется условиями проведения процесса и колеблется в пределах 300-600 0С. Выход винилхлорида превышает 90%. Удельные капитальные затраты на производство винилхлорида по этому методу сравнительно небольшие. Достоинством метода являются доступность и невысокая стоимость сырья. Основной недостаток метода - необходимость утилизации больших количеств хлористого водорода [3].

Получение винилхлорида из этилена и хлора.

Одностадийный синтез винилхлорида путем хлорирования этилена может быть описан уравнением:

СН2=СН2 + Cl2 CH2=CHCl + HCl

В промышленности этот способ до настоящего времени не нашел применения ввиду его малой селективности. Процесс протекает с преимущественным образованием винилхлорида только при проведении его в большом избытке этилена или инертного газа. Однако при этом затрудняется последующее выделение винилхлорида. Недавно было описано одностадийное замещение атома водорода в этилене атомом хлора, осуществляемое в присутствии избытка винилхлорида или воды. Это позволяет считать рассматриваемый способ пригодным для использования в промышленности. С наибольшей избирательностью реакция протекает при 420-450 0С, выход винилхлорида - около 90%. Недостаток способа - образование наряду с винихлоридом эквивалентного количества хлористого водорода [4].

Комбинированный, или “сбалансированный", метод (из этилена, ацетилена и хлора).

Проблема использования хлористого водорода, образующегося при дегидрохлорировании дихлорэтана, очень часто решается путем комбинирования процессов присоединения хлора к этилену, дегидрохлорирования дихлорэтана и гидрохлорирования ацетилена. Хлористый водород, получающийся при дегидрохлорировании дихлорэтана, используется в качестве исходного продукта для гидрохлорирования ацетилена в том же производстве. Процесс может быть описан суммарным уравнением:

СН2=СН2 + СН=СН + Cl2 2CH2=CHCl

Этот метод применяется при наличии легко доступного исходного сырья - ацетилена и этилена. При получении винилхлорида комбинированным способом ацетилен и этилен можно получать раздельно (например, ацетилен из карбида или природного газа, а этилен из нефти), а также в одном процессе. В последнем случае пиролизом или крекингом нефтяных фракций получают газовую смесь, содержащую ацетилен и этилен, из которой селективной абсорбцией выделяют ацетилен, а затем обычным способом этилен.

Комбинированный метод получил широкое распространение в промышленности. В конце 1962 г. мощности США по синтезу винилхлорида распределялись следующим образом:

только из ацетилена - 41%;

только из этилена -28%;

из ацетилена и этилена - 31%.

В Японии из дихлорэтана и комбинированным способом синтезировали в 1964 г. - 15%, в 1965 г. - 25%, в 1968 г. - около 46% винилхлорида.

Очевидно, что по освоении метода прямого хлорирования этилена (минуя стадию образования дихлорэтана) в определенных условиях также может оказаться целесообразным комбинирование этого процесса с гидрохлорированием ацетилена [3].

Получение винилхлорида из разбавленных газов, содержащих ацетилен и этилен, и хлора.

Выделение концентрированного чистого ацетилена и этилена из разбавленных газов крекинга легких бензинов сопряжено с большими затратами. В связи с этим разработаны технологические схемы, позволяющие использовать в производстве винилхлорида этилен и ацетилен без их предварительного выделения из разбавленных газов.

На первой стадии происходит гидрохлорирование ацетилена, содержащегося в исходной смеси. Полученный винилхлорид экстрагируется дихлорэтаном, а оставшийся в газе этилен подвергается хлорированию до дихлорэтана. Реакция протекает в жидкой фазе (в дихлорэтане) в присутствии хлорного железа в качестве катализатора. Выделенный путем конденсации дихлорэтан перерабатывается затем в винилхлорид обычным путем, а образующийся хлористый водород используется для гидрохлорирования ацетилена.

Процесс удобен также тем, что отходящие газы, содержащие метан, водород, окись и двуокись углерода, могут использоваться как топливо для крекинга исходного бензина и дихлорэтана. Хлорирование и дегидрохлорирование осуществляются под небольшим давлением (4-7 ат).

Выход винилхлорида в расчете на исходные ацетилен и этилен близок к теоретическому, а себестоимость мономера ниже, чем при его получении другими методами.

Получение винилхлорида описанным способом впервые в промышленном масштабе осуществлено в Японии [2].

Получение винилхлорида из этилена и хлора с регенерацией хлористого водорода.

При получении винилхлорида комбинированным методом хлористый водород, образующийся при термическом разложении дихлорэтана, используется для гидрохлорирования ацетилена.

Однако применение этого метода выгодно только при наличии недорогого и доступного ацетилена. В противном случае возникает необходимость утилизации хлористого водорода.

В связи с этим были разработаны два способа получения из хлористого водорода элементарного хлора. Один из способов основан на электролизе концентрированной соляной кислоты. При этом одновременно с хлором образуется эквивалентное количество водорода. При электролизе только часть хлористого водорода превращается в хлор и водород. Образующаяся разбавленная соляная кислота концентрируется путем пропускания через нее газообразного хлористого водорода - продукта пиролиза дихлорэтана.

По второму способу хлористый водород окисляют кислородом воздуха в присутствии катализатора (реакция Дикона):

2HCl + 1/2O2 Cl2 + H2O

Реакция осуществляется в газовой фазе; хлористый водород и воздух пропускают через силикагель с нанесенным на него хлоридом меди. Последний может быть активирован добавками других хлоридов.

В зависимости от конкретных условий более выгодным может оказаться как электролитический, так и окислительный способ. Оба способа в сочетании с хлорированием этилена и дегидрохлорированием дихлорэтана могут обеспечить возможность несколько уменьшить стоимость винилхлорида по сравнению со стоимостью мономера, получаемого комбинированным способом. Однако это сопряжено с довольно большими капитальными вложениями [4].

Регенерацию хлора из хлористого водорода можно сочетать также с прямым хлорированием этилена до винилхлорида. Процесс описывается следующими реакциями:

электролитический способ

2СН2=СН2 + Cl2 2CH2=CHCl + H2

окислительный способ

2СН2=СР2 + Cl2 + 1/2O2 2CH2=CHCl + H2O

Получение винилхлорида из этилена и хлористого водорода методом оксихлорирования.

Вместо раздельного окисления хлористого водорода и хлорирования этилена до дихлорэтана можно применять одностадийный процесс оксихлорирования этилена [7]:

СН2=СН2 + 2HCl + 1/2O2 ClCH2-CH2Cl + H2O

В качестве катализаторов используются медные соли на носителях. Синтез осуществляется при 250 0С и выше. Для получения дихлорэтана из этилена, хлористого водорода и кислорода в промышленных условиях необходимы большие капитальные вложения, чем для синтеза дихлорэтана из этилена и хлора. Несмотря на то, что при оксихлорировании этилена выход дихлорэтана в расчете на оба исходных продукта превышает 95%, он все же несколько ниже, чем при присоединении элементарного хлора к этилену. Способ оксихлорирования целесообразно использовать в районах, располагающих дешевым этиленом и хлористым водородом, выделяющимся в качестве побочного продукта в различных процессах, или в районах, где удаление хлористого водорода со сточными водами невозможно.

В промышленности используются два варианта способа оксихлорирования. По первому варианту, оксихлорированием получают весь дихлорэтан, который затем подвергается пиролизу. Это двухстадийный процесс. По второму варианту, применяемому в США и Японии, половину дихлорэтана получают присоединением хлора к этилену, а половину путем оксихлорирования, для чего используется только тот хлористый водород, который образуется при пиролизе дихлорэтана. В этом случае процесс протекает в три стадии.

Таким образом, путем оксихлорирования можно получать винилхлорид из этилена и хлора без выделения побочного хлористого водорода.

Получение винилхлорида прямым синтезом из этилена, хлористого водорода и кислорода.

Одностадийное оксихлорирование этилена

СН2=СН2 + HCl + 1/2O2 CH2=CHCl + H2O

можно рассматривать как перспективный промышленный процесс лишь при условии высокого выхода винилхлорида.

По имеющимся патентным данным, выход винилхлорида (в расчете на этилен) пока не превышает 60%, суммарный выход винилхлорида и дихлорэтана (побочного продукта реакции) составляет 70-75%.

Весьма вероятно, что данный процесс целесообразно совместить (в пределах одного производства) с прямым хлорированием этилена до винилхлорида. Образующийся при хлорировании этилена хлористый водород (первая стадия) вместе с кислородом используется для оксихлорирования этилена (вторая стадия) [6].

Адиабатический процесс получения винилхлорида.

Хлорирование этилена до винилхлорида и дегидрохлорирование дихлорэтана можно совместить в одном процессе:

CH2Cl-CH2Cl + CH2=CH2 + Cl2 2CH2=CHCl + 2HCl

Поскольку хлорирование этилена протекает с выделением тепла, а дегидрохлорирование дихлорэтана требует подвода тепла, соотношение компонентов подбирают так, чтобы суммарный тепловой эффект процесса равнялся нулю. Непрореагировавший этилен и образовавшийся хлористый водород на второй стадии реагируют с кислородом с получением винилхлорида.

В последние годы в литературе появились сообщения о возможности синтеза винилхлорида из насыщенных углеводородных газов - метана и этана путем хлорирования и оксихлорирования. Эти способы получения винилхлорида пока еще не осуществлены в промышленном масштабе [11].

Физико-химические свойства винилхлорида

Чистый винилхлорид характеризуется следующими показателями физико-химических свойств [9]:

*Плотность, г/см3*

*при –15 0С…………………………………………………….……………………….0,9730*

*при 25 0С……………………………………………………………………………..0,9014*

*Давление паров, мм рт. ст.*

*при –87,5 0С………………………………………………………..….…………………10*

*-55,8 0С…………………………………………………………….……………….100*

*-13, 37 0С……………………………………………………………………………760*

*16,22 0С…………………………………………………………….…………….2258*

*46,80 0С…………………………………………………………….…………….5434*

*Температура замерзания, 0С………………………………………………………….. -153,7*

*Удельная теплоемкость, кал/(г\*град)*

*жидкий, 25 0С……………………………………………………………………..……0,38*

*пары, сp, 25 0С…………………………………………………………………………0,207*

*пары, сv, 25 0С…………………………………………………………………………0,174*

*Теплота плавления, кал/г…………………………………………………………………....18,4*

*Теплота испарения при 25 0С, кал/г………………………………………………………78,5*

*Теплота образования, кал/г………………………………………………………………-83+8*

*Теплота полимеризации, кал/г………………………………………………………….-366+5*

*Критическая температура, 0С……………………………………………..……………150,4*

*Критическое давление, атм…………………………………………………………….……55*

*Коэффициент преломления жидкого винилхлорида, nD15……………………….……1,38*

*Вязкость в жидком состоянии, спз*

*при -20 0С…………………………………………………………………..…………..0,281*

*при 25 0С……………………………………………………………………….………0,193*

*Растворимость воды, вес. %……………………………………………………….………0,11*

*Растворимость в воде при 1 атм, вес. %……….………………………………………....0,5*

*Дипольный момент D*

*в диоксане……………………………………………………….……………………..…1,48*

*в парах………………………………………………………………………………….…1,442*

*Пределы взрываемости смеси с воздухом, объем. %……………………….3,65 – 26,6(33)*

*Температура вспышки, 0С………………………………………………………………….….-43*

*Температура воспламенения, 0С………………………………………………….………….415*

Физико-химические константы технического винилхлорида совпадают с соответствующими показателями для чистого мономера. Однако для его характеристики обычно приводят данные о содержании в мономере различных примесей, главным образом побочных продуктов синтеза. Концентрация этих примесей в техническом винилхлориде, очищенном методом ректификации, незначительна и часто не превышает 0,01%. Поэтому их присутствие не сказывается на физико-химических константах винилхлорида, хотя они и отрицательно влияют на полимеризацию [3].

Полимеризация хлористого винила

Наиболее распространенным способом получения ПВХ является метод суспензионной полимеризации винилхлорида. Вместе с тем этот процесс по механизму формирования полимерных частиц, а также по кинетике очень близок процессу полимеризации винилхлорида в массе. Поэтому способ полимеризации винилхлорида в суспензии можно рассматривать как удобную для практического осуществления разновидность полимеризации в массе. Сначала как более простой рассматривается способ полимеризации в массе [7].

Полимеризация в массе (блочная полимеризация)

При полимеризации по этому способу процесс протекает в массе жидкого мономера, в котором предварительно растворяется небольшое количество инициатора. Вследствие нерастворимости полимера в мономере твердая фаза начинает образовываться уже в самом начале процесса.

Трудности при осуществлении полимеризации винилхлорида в массе в промышленных условиях связаны прежде всего с отводом тепла реакции. Условия теплосъема особенно ухудшаются ввиду того, что с увеличением степени превращения винилхлорида постепенно исчезает жидкая фаза и образуются крупные агрегаты полимера. Тем не менее поиски путей создания промышленного процесса полимеризации винилхлорида в массе велись в течение многих лет, поскольку осуществление этого способа могло дать ряд преимуществ. Так, при отсутствии в полимеризационной среде таких вспомогательных продуктов, как вода, эмульгатор или защитный коллоид, и других компонентов, обычно используемых для полимеризации винилхлорида эмульсионным или суспензионным методом, можно получить очень чистый полимер. При полимеризации винилхлорида в массе отпадает необходимость в стадиях фильтрации и сушки, связанных с выделением полимера из водной суспензии или латекса, что значительно упрощает и удешевляет технологический процесс.

В результате проводившихся в течение ряда лет исследований французской фирмой Сент-Гобен было создано многотоннажное промышленное производство ПВХ методом полимеризации винилхлорида в массе [9].

Наглядная картина зарождения и роста полимерных частиц и их агрегирования при полимеризации в неподвижной массе была получена путем электронно-микроскопического исследования полимеризата на различных стадиях процесса. Полимеризационная среда уже в самом начале полимеризации мутнеет. Отобранный на этой стадии полимер представляет собой глобулы размером около 0,1 мкм. В ходе дальнейшей полимеризации происходит рост частиц. Распределение частиц по размерам на различных стадиях процесса, а также кинетика их роста дают основание полагать, что при этом новые частицы не возникают, а продолжают расти те частицы, которые образовались в начале процесса. Рост происходит не за счет агрегирования, а вследствие полимеризации мономера на их поверхности или адсорбции на поверхности частиц молекул полимера, выпадающих из жидкой фазы.

С увеличением размеров частиц происходит их слипание. Каждая частица оказывается фиксированной соседними частицами. Сблокированные частицы, продолжая расти, все более тесно примыкают друг к другу, частично деформируются и образуют непрозрачную пористую массу. Рост частиц продолжается до тех пор. Пока в полимеризационной среде имеется мономер. При этом происходит дальнейшая их деформация за счет взаимного сжатия и, наконец, образуется монолитный прозрачный блок.

Описанный механизм формирования полимера дает возможность понять, почем полимеризацию винилхлорида в массе в обычном автоклаве можно осуществлять лишь в сравнительно низкой степени конверсии (не выше 20-25%). В этом случае в полимеризационной среде содержится еще сравнительно много мономера, а связь между слипшимися частицами еще не слишком прочна, и образующиеся блоки способны диспергироваться при перемешивании реакционной массы. При более глубоком превращении мономера на стенках автоклава образуется твердый налет, затрудняющие отвод тепла, что ведет к местным перегревам и получению неоднородного полимера.

Поэтому для проведения промышленного процесса используется горизонтальный цилиндрический аппарат, вращающийся с небольшой скоростью вокруг своей оси, благодаря чему вся полимеризационная масса непрерывно поддерживается во взвешенном состоянии и перемешивается. Внутри аппарата уложены в один или два ряда металлические шары или ролики, которые при вращении реактора перекатываются, непрерывно растирая полимер, что предотвращает образование крупных агрегатов. С помощью шаров обеспечивается также непрерывная очистка от полимера внутренней поверхности реактора. В аппарате указанной конструкции удается получить порошкообразный ПВХ при степени конверсии мономера до 80% [5].

Используется также другой способ перемешивания реакционной смеси в горизонтальном цилиндрическом полимеризаторе. Перемешивающее устройство представляет собой набор двух-трех ребристых веретен различного диаметра, которые вращаются внутри автоклава в противоположных направлениях.

Полимеризация винилхлорида в массе инициируется перекисными инициаторами или азотсоединениями, которые обычно применяются и при суспензионной полимеризации этого мономера.

Изучение молекулярного состава и морфологии порошка полученного мономера при полимеризации винилхлорида во вращающемся автоклаве с металлическими шарами показало, что свойства ПВХ в большой мере зависят от глубины превращения мономера в полимер.

В процессе полимеризации винилхлорида температура оказывает решающее влияние на молекулярный вес полимера; с повышением температуры степень полимеризации уменьшается. При 65-70% -ной степени превращения реакционная масса, очевидно, представляет собой сухой порошок и отвод тепла от полимерно-мономерных частиц, в которых еще продолжается полимеризация, практически прекращается, что и приводит к образованию низкомолекулярного полимера.

С увеличением степени конверсии меняются также и физические свойства ПВХ-порошка. Если прервать полимеризацию на начальных стадиях, то полученный полимер характеризуется очень низкой насыпной массой и высокой пористостью. С повышением степени конверсии насыпная масса полимера возрастает, а пористость его частиц уменьшается. После 30-40% -ной степени превращения эти показатели практически уже не меняются [9].

Отличительной особенностью способа полимеризации винилхлорида в массе является то, что он позволяет получать высокопористый ПВХ, способный быстро поглощать пластификатор. Однако слишком низкая насыпная масса этого полимера (не выше 0,3 г/см3) нежелательна, так как это вызывает неудобства при его транспортировке и переработке. Насыпная масса полимера может быть значительно повышена (до 0,46 г/см3), если разделить процесс на две стадии и на первой стадии (примерно до 10% -ной степени конверсии) вести его при интенсивном перемешивании, а на второй - при слабом перемешивании. Для регулирования размеров частиц, образующихся при полимеризации винилхлорида в массе во вращающемся автоклаве, предлагается вводить в полимеризационную среду окислы элементов II, III и IV групп в количествах от 0,1 до 3% от веса мономера. Размеры частиц вводимых окислов не должны превышать 150 мкм.

Вследствие неблагоприятных условий теплосъема, которые к тому же ухудшаются с увеличением глубины превращения, ПВХ, полученный при полимеризации винилхлорида в массе, обладает сравнительно широким молекулярно-весовым распределением. Он имеет также весьма разветвленную структуру, так как в местах перегрева реакционной среды и особенно при высоких степенях конверсии ускоряется реакция передачи цепи через полимер. Местные перегревы могут привести также к частичному дегидрохлорированию образующегося полимера. Выделяющийся при этом хлористый водород замедляет полимеризацию винилхлорида.

Для улучшения условий полимеризации винилхлорида в массе в полимеризационную среду вводят акцепторы хлористого водорода. При добавлении в полимеризационную среду стеаратов кальция, бария, кадмия, свинца или алифатического эпоксисоединения (продукт конденсации эпихлоргидрина и этиленгликоля) заметно сокращается продолжительность полимеризации. Эпоксидная смола, полученная из эпихлоргидрина и дефенилолпропана (ЭД-5), оказалась ингибитором полимеризации, что, вероятно, объясняется наличием в ней фенольных остатков [10].

Полимеризация винилхлорида в присутствии акцепторов хлористого водорода обеспечивает увеличение термической стабильности полимера. ПВХ, полученный при полимеризации винилхлорида в присутствии акцепторов хлористого водорода, менее разветвлен.

Первая стадия полимеризации (примерно до 10% -ной степени конверсии) осуществляется при интенсивном перемешивании в автоклаве. Полученная суспензия полимера в мономере сливается в горизонтальный вращающийся автоклав с металлическими шарами или в горизонтальный автоклав со специальной мешалкой, затем смешивается со свежим мономером, инициатором и акцептором хлористого водорода. В этом автоклаве полимеризацию продолжают вести до 65-70% -ной степени конверсии. Из автоклавов перед их загрузкой тщательно удаляется кислород (осуществляется продувка азотом и ваккумирование). После достижения заданной степени превращения незаполимеризовавшийся мономер сдувается через фильтр на конденсатор. Сконденсировавшийся мономер стекает в резервуар. Полученный полимер выгружается в виде пылевоздушной смеси в бункер-циклон, где от него отделяется воздух, и поступает на рассев. В процессе выгрузки полимера из автоклава в него подается воздух для поддержания нужного соотношения пылевоздушной смеси.

Было предложено также осуществлять полимеризацию винилхлорида в массе непрерывным способом. По этому методу мономер с растворенным в нем инициатором непрерывно подается в горизонтальный вращающийся автоклав с металлическими шарами и далее порции мономера с порошком полимера периодически сдуваются из автоклава путем кратковременного открытия специального канала [7].

Суспензионная полимеризация

Процесс осуществляется в каплях мономера, диспергированного в водной фазе путем интенсивного перемешивания. В мономере растворяется небольшое количество инициатора, а в водную фазу вводятся защитный коллоид, препятствующий слипанию мономер-полимерных частиц. Как и при полимеризации другими способами, процесс проводится при заданной температуре (и соответствующем давлении), обеспечивающей получение полимера с необходимым молекулярным весом.

Особенности суспензионной полимеризации винилхлорида

Суспензионная полимеризация является одним из самых распространенных промышленных способов производства поливинилхлорида. Это объясняется рядом важных достоинств данного способа. Полимеризация мономера, диспергированного в такой теплоемкой среде, как вода, протекает в условиях эффективного отвода тепла реакции, что позволяет получить полимер со сравнительно узким молекулярно-весовым распределением. кроме того, в отличие от эмульсионной (латексной) полимеризации, при которой образующиеся очень мелкие полимерные частицы нельзя выделить из полученного латекса путем фильтрации, в результате суспензионной полимеризации образуются гранулы размером 50-200 мкм, которые отделяются от водной фазы на центрифугах и легко промываются. Поэтому содержание посторонних примесей в суспензионном поливинилхлориде незначительно [6].

Уже в начальный период развития промышленного производства суспензионного ПВХ процесс полимеризации стремились проводить так, чтобы получить полимер с заданным средним молекулярным весом, узким молекулярно-весовым распределением и однородный по химическому составу. Было ясно, что следует избегать дегидрохлорирования полимера, так как образование двойных связей приводит в появлению окраски и снижению его термостабильности. Однако разные партии ПВХ с одинаковыми показателями среднего молекулярного веса часто различались по своей способности к переработке в изделия. Как правило, полимер трудно совмещался с пластификаторами и стабилизаторами и давал недостаточно гомогенные пленки. Рецептура полимеризационной смеси в этот период была бедна, а технологический процесс и аппаратура несовершенны. Цикл полимеризации был очень длительным.

Впоследствии применение новых синтетических защитных коллоидов, активных инициаторов полимеризации и различных модифицирующих добавок, а также совершенствование аппаратуры, повышение степени чистоты исходных продуктов позволило значительно интенсифицировать процесс и улучшить качество полимера. Появилась возможность перерабатывать суспензионный поливинилхлорид в высококачественные гомогенные пластифицированные материалы, а также в жесткие прозрачные изделия, широко используя для этого высокопроизводительные экструзионные методы. Все это потребовало нового подхода к оценке качества ПВХ.

Стало очевидным, что способность полимера к переработке и качество получаемых изделий определяются не только его молекулярным весом и химическим строением, но также его надмолекулярной структурой и физическими свойствами. Оказалось, что суспензионный метод полимеризации таит в себе большие возможности в отношении воздействия на эти свойства. Изменяя параметры технологического процесса, а также вводя в полимеризационную среду различные добавки (часто в очень незначительных количествах) или, используя защитные коллоиды различной природы, можно заметно влиять на структуру и морфологию получаемого полимера.

К недостаткам суспензионной полимеризации винилхлорида следует отнести трудность осуществления ее непрерывным способом. Попытки создания приемлемого для промышленного производства непрерывного процесса, позволяющего получить полимер высокого качества, до сих пор остаются безуспешными [10].

Суспензионная полимеризация винилхлорида проводится в присутствии растворимого в мономере инициатора (органическая перекись или азотсоединение), воды и защитного коллоида. При перемешивании мономер с водой устанавливается динамическое равновесие между дроблением мономера на капли и обратным процессом их слияния (коалесценция). С введением в среду защитного коллоида на поверхности капли мономера образуется защитный слой, и капля стабилизируется. Молекулы защитного коллоида располагаются на поверхности раздела фаз так, что их гидрофобные части (обычно углеводородная цепь) направлены в сторону мономера, а гидрофильные - в сторону воды. Размеры образующихся капель (дисперсность эмульсии) зависят от интенсивности перемешивания и свойств защитного коллоида. Если в мономере растворен инициатор, то при температуре среды, достаточной для его распада, мономер начинает полимеризоваться. По мере полимеризации вязкость в капле мономера возрастает и увеличивается ее сопротивление деформации. Одновременно растет и склонность диспергированных частиц к слипанию при соударении. При степени превращения в пределах 20-60% частицы отличаются особенно большой липкостью. Здесь в основном и сказывается роль защитного коллоида, призванного защищать частицы от слипания.

Поскольку используемый инициатор растворим в мономере и практически нерастворим в воде, полимеризация винилхлорида протекает в капле мономера, защищенной стабилизатором эмульсии. В ряде работ указывается сходство между полимеризацией в каплях и полимеризацией в массе мономера, в связи с чем полимеризацию в суспензии часто называют микроблочной полимеризацией.

По механизму формирования полимерных частиц и по кинетике процесса суспензионная полимеризация винилхлорида резко отличается от эмульсионной полимеризации, при которой используются водорастворимые инициаторы и эмульгаторы типа мыл. Скорость суспензионной полимеризации практически не зависит от концентрации защитного коллоида, в то время как при эмульсионной полимеризации во многих случаях скорость процесса возрастает с увеличением концентрации эмульгатора [11].

Если используемый инициатор способен растворяться не только в мономере, но и в воде, полимеризация части винилхлорида в суспензионном процессе может протекать в водном растворе. Это показано при помощи исследований полимеризации винилхлорида под действием различных инициаторов в присутствии растворимого в мономере красителя. При этом полимер, образующийся в капле, имеет интенсивную окраску, а в водном растворе - неокрашен. При использовании перекиси бензоила, которая практически нерастворима в воде, полимеризация протекает только в каплях (все частицы полимера окрашены). При использовании же азо-бис-изобутиронитрила часть частиц получается неокрашенной. При этом оказывается, что окрашенный полимер имеет более низкий молекулярный вес по сравнению с неокрашенным, что можно объяснить более высокой концентрацией мономера, а, следовательно, и большей скоростью передачи цепи через мономер в капле. Молекулярный вес полимера, образовавшегося в каплях, равен молекулярному весу полимера, полученному при полимеризации винилхлорида в массе в аналогичных условиях. Весьма интересным является обнаруженное в упомянутой работе различие между морфологией частиц полимера, образовавшегося в капле и частиц, получившихся в водном растворе. Если среди первых содержалось большое количество монолитных стекловидных частиц, то вторые представляют собой только рыхлые непрозрачные агрегаты, состоящие из большого числа мелких частиц. Образование таких пористых частиц также наблюдается при добавлении к водной фазе, содержащей защитный коллоид, незначительных количеств ПАВ. Эти вещества влияют не только на дисперсность получаемого поливинилхлорида, но и на морфологию образующихся гранул [9].

Очень пористый ПВХ с развитой поверхностью получается при использовании в качестве инициаторов полимеризации гидроперекисей алифатических или циклических кетонов и их производных. Так как в этих инициаторах присутствуют гидроксильные группы, они обладают определенным гидрофильно-гидрофобным балансом и располагаются на границе раздела фаз вода-мономер, где и происходит инициирование полимеризации. Кроме того, поскольку такие инициаторы растворимы не только в мономере, но и в воде, полимеризация, по-видимому, протекает частично и в водном растворе, что, как уже указывалось, сильно влияет на морфологию образующегося ПВХ.

Свойства поливинилхлорида в большой степени определяются природой и свойствами применяемых защитных коллоидов и различных добавок.

Роль стабилизаторов эмульсии в процессах суспензионной полимеризации винилхлорида заключается в защите диспергированных в полимеризационной среде капель от коалесценции особенно в период, когда частицы имеют большую липкость.

Применяемые для этой цели защитные коллоиды не создают эффекта сопряженной, или мицелярной растворимости, и поэтому их нельзя отнести к эмульгаторам, как, например, вещества типа мыл. Часто применяемое к защитным коллоидам для суспензионной полимеризации название “диспергаторы" не является точным, так как, хотя диспергаторы и влияют на размеры частиц эмульсии, диспергирование осуществляется здесь за счет перемешивания [7].

В качестве стабилизаторов эмульсии при суспензионной полимеризации используются соединения двух классов:

Минеральные нерастворимые в воде соединения, способные образовывать тонкодисперсные взвеси, например гидроокиси металлов, фосфаты, карбонаты, каолин, коллоидная глина (бентонит) и т.п.

Органические водорастворимые высокомолекулярные соединения.

В качестве защитных коллоидов наиболее часто используются гидроокись магния, поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, желатин и поливинилпирролидон.

*Добавки*:

а) Поверхностно-активные вещества типа мыл (ионогенные и неионогенные), которые способствуют лучшему диспергированию винилхлорида, разрыхлению поверхности образующихся частиц, повышению их пористости.

б) Добавки, растворимые в мономере. Они способствуют образованию рыхлых пористых частиц ПВХ.

в) Окислы гидроокиси или соли металлов (бария, кадмия, стронция, кальция, магния, свинца). Оказывают влияние на морфологию образующегося полимера, оседая на границе раздела фаз.

г) Антиоксиданты. Уменьшают количество образующихся полиперекисей и хлористого водорода. Одновременно возрастает термостабильность ПВХ.

д) Регуляторы рН (водорастворимые карбонаты и фосфаты, пирофосфат натрия).

е) Регулятор молекулярного веса [9].

Технология получения суспензионного ПВХ

Для получения полимера с заданными физико-механическими свойствами правильно выбранная рецептура должна сочетаться с оптимальными условиями технологического процесса. Используемая аппаратура и технологические приемы на подготовительной стадии должны обеспечить:

Тщательную очистку полимеризатора от остатков полимера, осевшего на внутренних поверхностях аппарата в ходе предшествующей операции полимеризации;

Практически полное удаление кислорода из полимеризационной среды;

Равномерное распределение в полимеризационной среде всех используемых компонентов.

Важнейшим параметром процесса является температура полимеризации. В зависимости от желаемой степени полимеризации ПВХ температуру поддерживают в пределах 45-75 0С. При этом давление в автоклаве соответствует упругости паров винилхлорида при данной температуре и колеблется в пределах 6-10 атм. Для получения ПВХ с наиболее узким молекулярно-весовым распределением температуру в процессе полимеризации поддерживают в небольших пределах. Отклонения от заданной температуры допускаются не более чем на 0,5 0С. В современном промышленном процессе полимеризации винилхлорида такой режим обеспечивается путем автоматического регулирования температуры в полимеризаторе [5].

Процесс полимеризации проводят в автоклавах-полимеризаторах (объемом от 10 до 25 м3) с охлаждающей рубашкой. Циркуляция охлаждающей воды осуществляется индивидуальным насосом, связанным с системой автоматического регулирования температуры. Полимеризатор рассчитан на рабочее давление 12-16 кГ/см2. Он снабжен импеллерной мешалкой. Привод мешалки может быть расположен в верхней или в нижней части аппарата. Однако нижний привод менее удобен, так как при этой конструкции не обеспечивается полное удаление суспензии из аппарата. Соотношение высоты автоклава, его диаметра чаще всего принимается в пределах 1,5-1,7. После загрузки полимеризатора и подогрева реакционной смеси до заданной температуры начинается собственно полимеризация. При этом автоматически включается водяное охлаждение для снятия тепла реакции.

Одной из проблем промышленного процесса получения суспензионного ПВХ является преодоление коркообразования на внутренних поверхностях полимеризатора. Образующиеся корки затрудняют теплопередачу, ухудшают качество получаемого полимера. Это вынуждает периодически вскрывать полимеризатор для его очистки. На плохо охлаждаемых участках поверхности наблюдается более интенсивное отложение полимера. Полимеризатор чаще всего изготавливают из биметалла. Чтобы уменьшить коркообразование, внутренние поверхности автоклава полируют. Коркообразование уменьшается также при применении эмалированных автоклавов [9].

Полимеризация считается законченной после того, как давление в автоклаве начинает понижаться. Незаполимеризовавшийся мономер сдувается в газгольдер. Адсорбированный в полимере и растворенный в водной фазе мономер также удаляется. Это необходимо как для исключения возможности полимеризации остаточного мономера при последующих операциях обработки суспензии или сушки полимера, так и из санитарных соображений. В некоторых случаях сразу же после окончания полимеризации в автоклав вводят небольшое количество ингибитора (акцептора свободных радикалов) с тем, чтобы во время сдувки мономера, дегазации суспензии и дальнейшей ее обработки полимеризация не могла продолжаться.

Удаление остаточного мономера из суспензии осуществляется путем ее перемешивания под вакуумом в течение некоторого времени (30-40 мин). Дегазация суспензии может производиться также путем кратковременной ее продувки острым паром или отпаркой мономера в специальных колонках.

Мономер, сдутый после окончания полимеризации из автоклава, а также извлеченный вследствие дегазации суспензии, из газгольдера направляется на ректификацию, после чего возвращается на полимеризацию.

Освобожденная от мономера суспензия, пройдя коркоуловитель, собирается в сборник-усреднитель, где она смешивается с суспензией от нескольких операций, проведенных по одинаковым рецептуре и режиму. Усреднение суспензии улучшает однородность ПВХ.

Дальнейшие стадии процесса осуществляются непрерывно. Выделение полимера из суспензии в промышленности проводится чаще всего на отстойных центрифугах непрерывного действия. Иногда для промывки полимера прибегают к дополнительной репульпации. Фильтрующие центрифуги менее пригодны, так как тонкие фракции полимера не удерживаются фильтровальным полотном, что приводит к потере полимера. Отжатый полимер, содержащий 20-30% воды, сушится горячим воздухом. В современных производствах суспензионного ПВХ часто используются трубы-сушилки, требующие небольших производственных площадей. Их преимущества заключаются в том, что сушка полимера протекает с большой скоростью, время пребывания полимера в зоне сушки измеряется несколькими секундами, что исключает его деструкцию. Используются также камерные сушильные агрегаты, в которых сушка полимера протекает в “кипящем” слое, или вращающиеся барабанные сушилки.

Высушенный полимер просеивается через мельничные сита, и хранятся в “силосах". Из “силосов” полимер поступает на расфасовку. ПВХ перевозится в бумажных мешках. В отдельных случаях полимер отгружается в специальных железнодорожных цистернах [10].

В хорошо организованном производстве суспензионного ПВХ потери исходных компонентов и полимера на отдельных стадиях процесса сведены к минимуму. Расход мономера на 1 т сухого ПВХ не превышает 1050-1070 кг, то есть выход ПВХ составляет около 95%. Расходы на вспомогательные продукты (инициаторы, защитные коллоиды) незначительны (1-2 кг на 1 т ПВХ) [9].

Эмульсионная полимеризация

Долгое время эмульсионная полимеризация была единственным способом получения ПВХ. После внедрения суспензионного метода полимеризации винилхлорида темпы роста производства эмульсионного ПВХ понизились. При этом в некоторых отраслях промышленности эмульсионный ПВХ был практически вытеснен суспензионным. Однако эмульсионный ПВХ широко применяется для получения пластизолей. Суспензионной же полимеризацией без дополнительной обработки полимера до сих пор не удалось получить достаточного ассортимента марок ПВХ, пригодных для приготовления паст. Поэтому вопросы совершенствования технологии и дальнейшего улучшения качества эмульсионного ПВХ по-прежнему являются актуальными.

Эмульсионный ПВХ получается как непрерывным, так и периодическим методами. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Непрерывные метод производства более экономичен и позволяет организовать крупнотоннажное производство полимера с меньшими материальными и энергетическими затратами. Однако при периодическом способе легче регулировать условия полимеризации и получать полимер с заданными свойствами. Латексы ПВХ, синтезированные периодическим методом, как правило, более устойчивы, и для их стабилизации требуются меньшие количества эмульгатора по сравнению с латексами, получаемыми по непрерывной схеме производства. В случае периодического процесса можно очень легко (без потерь продукта) переходить от производства одной марки полимера в другой образуется большое количество промежуточных фракций ПВХ [6].

Производство эмульсионного ПВХ обычно включает следующие стадии:

приготовление эмульсионной воды и раствора инициатора;

полимеризация винилхлорида;

дегазация латекса;

выделение порошка ПВХ из латекса.

Полимеризационные автоклавы изготавливают из стали специальных марок или покрывают эмалью. Автоклав для непрерывной полимеризации представляет собой вертикальную емкость цилиндрической формы, оборудованной в верхней части мешалкой (скорость вращения обычно около 60-70 об/мин). В таком автоклаве процесс полимеризации по существу разделяется на две стадии:

в верхней части автоклава происходит смешение подаваемых исходных компонентов с реакционной средой и начинается реакция полимеризации;

во второй части автоклава процесс полимеризации проходит до более глубоких степеней превращения (без перемешивания).

Полимеризация при непрерывном меоде длится от десяти суотк до месяца, затем процесс прекращают для чистки автоклава, стенки которого покрываются коркой полимера, что ухудшает теплосъем и приводит к нарушению режима полимеризации. Степень конверсии мономера обычно составляет 90-95%. Для повышения степени конверсии мономера полимеризацию проводят ступенчато в двух последовательно установленных автоклавах. При этом процесс регулируется так, что в первом автоклаве полимеризуется лишь около 1/3 от общей загрузки мономера. Полученный в первом автоклаве латекс с добавочным количеством мономера и эмульгатора подается во второй автоклав, где и заканчивается полимеризация. В некоторых случаях для увеличения скорости полимеризации во втором автоклаве поддерживают более высокую температуру по сравнению с первым автоклавом. При ступенчатом ведении процесса полимеризации винилхлорида степень конверсии мономера достигает 95% и выше [8].

Эмульсионную полимеризацию периодическим методом можно проводить в горизонтальных автоклавах цилиндрической формы с перегородками до половины длины автоклава или в вертикальных автоклавах, оборудованных мешалками.

Остатки мономера из латекса удаляются путем вакуумирования. Эту операцию проводят в дегазаторах, представляющих собой аппараты, изготовленные из специальных марок и разделенные в середине вогнутым днищем на две половины. В верхней половине дегазатора размещаются полки, по которым латекс стекает вниз. В аппарате создается вакуум (остаточное давление 140-160 мм рт. ст.) и латекс по мере прохождения по полкам освобождается от растворенного в нем винилхлорида. Непрореагировавший винилхлорид улавливают так же, как и в производстве суспензионного ПВХ, и после ректификации возвращают на полимеризацию.

Перед сушкой распылением в латексы вводят соединения, предотвращающие выделение газообразного хлористого водорода из ПВХ. В качестве таких соединений используют карбонат и бикарбонат натрия, двузамещенный фосфорнокислый натрий. При переработке ПВХ, получаемого в промышленности с использованием карбоната натрия (в количестве 0,2-0,4; от веса ПВХ в пересчете на едкий натр), выделяются газы. Поэтому в готовых изделиях могут содержаться пузырьки, вследствие чего эти изделия недостаточно прозрачны. Этот недостаток можно устранить путем использования вместо соды фталатов одно- и двухвалентных металлов, которые рекомендуется добавлять как в готовый латекс, так и в реакционную смесь перед полимеризацией в количестве 1-2% от массы мономера.

Распылительная сушка эмульсионного ПВХ осуществляется непрерывным методом. Применяются распылительные сушилки различных типов: с механическим, пневматическим распылением или с распылением с помощью вращающихся дисков и др. В сушилку одновременно подаются нагретый воздух и капли распыленного латекса ПВХ. Под действием горячего воздуха происходит испарение воды из капель латекса. Отделение сухого полимера от воздуха происходит сначала в циклонах, в которых оседает основная часть полимера (около 80%), и затем в рукавных фильтрах, где отделяется остальная часть ПВХ. Материалом для рукавных фильтров могут служить бельтинг, лавсан или шерсть. Режим сушки (температура воздуха на входе в сушилку и на выходе из нее, концентрация подаваемого на сушку латекса, скорость подачи латекса и теплоносителя) зависит от конструкции форсунок, размера полимерных частиц и заданных свойств ПВХ [11].

Для коагуляции ПВХ из латекса можно применять водные растворы солей (сернокислого алюминия, хлористого натрия, хлористого и сернокислого магния, азотнокислого и хлористого кальция и др.), азотную, соляную, серную, уксусную и другие кислоты.

Выделение ПВХ из латекса методом коагуляции - очень трудоемкая и длительная операция, требующая громоздкого аппаратурного оформления. Особенно трудоемкой является стадия отмывки полимера водой от примесей эмульгатора и солей. Эмульсионный ПВХ, выделенный коагуляцией, отличается низкой насыпной массой, но содержит значительно меньше примесей по сравнению с ПВХ, высушенным распылением, что улучшает некоторые свойства эмульсионного полимера, особенно такие показатели, как влагопоглощение, зольность, диэлектрические характеристики. Однако необходимо отметить, что ПВХ с низким содержанием примесей легче получить суспензионной, чем эмульсионной полимеризацией с последующей коагуляцией полимера из латекса, и поэтому данный способ выделения эмульсионного ПВХ в настоящее время практически не используется в промышленности.

Основными показателями, характеризующими качество эмульсионного ПВХ, являются:

степень полимеризации (оценивается константой Фикентчера);

плотность;

содержание веществ, экстрагируемых метанолом и этанолом;

влагопоглощение;

зольность;

пастообразующие свойства [9].

Важными характеристиками, особенно для пастообразующих марок ПВХ, являются размер и строение полимерных зерен, гранулометрический состав порошка и определяемая ими насыпная масса полимера.

## 1.1.4 Свойства поливинилхлорида

Физические свойства порошкообразного ПВХ очень сильно зависят от гранулометрического состава порошка.

При суспензионной полимеризации размер частиц и их распределение определяются такими факторами, как природа и концентрация защитного коллоида, условиями перемешивания и т.п., и, в меньшей степени, также последующей обработкой полимера (например, особенностями его выделения из суспензии). В случае эмульсионной полимеризации гранулометрический состав определяется свойствами латекса и условиями сушки, при блочной полимеризации - аппаратурным оформлением процесса и т.п. Однако, несмотря на такое многообразие способов получения полимера, можно отметить определенную тенденцию в получении ПВХ, обладающего таким гранулометрическим составом, который обеспечивает необходимые для того или иного способа переработки физические свойства порошка.

От гранулометрического состава и среднего размера зерна зависят объемные свойства порошка (насыпная масса, масса утряски и т.п.), а также сыпучесть и угол естественного откоса.

*Насыпной массой* называется масса единицы объема свободно насыпанного порошка.

*Массой утряски* называется масса единицы объема порошка после встряхивания его до постоянного объема.

Насыпная масса определяется плотностью частиц, агрегативной устойчивостью и “конструкционной” прочностью порошка. Сыпучее тело занимает объем, при котором его механическая прочность, обусловленная зацеплением или переплетением частиц, достаточна для сопротивления нагрузке, вызванной тяжестью частиц. Если “конструктивная" прочность порошка слишком велика, то достаточное количество зацеплений обеспечивается уже при рыхлой укладке и насыпная масса невелика.

Масса утряски характеризует способность порошка уплотняться при встряхивании за счет переупаковки частиц, что также имеет значение при переработке ПВХ [11].

Насыпная масса и масса утряски зависят от следующих факторов:

а) *Величина частиц* с увеличением диаметра частицы в 10 раз масса ее возрастает в 1000 раз, а опрокидывающие момент - в 10000 раз. Если при этом степень шероховатости не увеличивается, то конструкционная прочность возрастает и насыпная масса уменьшается. Таким образом, чем больше размеры части (меньше дисперсность), тем больше при прочих равных условиях насыпная масса.

б) *Форма частиц.* Порошки со сферическими гладкими частицами имеют большую насыпную массу и массу утряски, чем шероховатые частицы неправильной формы.

Для порошков одинаковой дисперсности с изменением формы частиц и формы их поверхности изменяется прочность зацепления частиц и, следовательно, меняется насыпная масса. С изменением дисперсности и формы частиц насыпная масса и масса утряски могут изменяться.

в) *Гранулометрический состав*. Порошки, которые характеризуются широкой кривой распределения по размерам (полидисперсные), имеют большую насыпную массу и массу утряски, чем монодисперсные порошки, так как мелкие частицы располагаются в промежутках между крупными.

г) *Строение частиц.* Порошки, состоящие из крупнопористых частиц, имеют меньшую насыпную массу и массу утряски, чем порошки, состоящие из сплошных частиц, при прочих равных условиях.

д) *Состояние поверхности частиц.* Если поверхность частиц порошка загрязнена веществами, действующими как смазка, то насыпная масса увеличивается. Если загрязнения повышают внутреннее трение в порошке, то увеличивается зацепление между частицами и насыпная масса уменьшается.

е) *Электрический заряд.* Наличие заряда привод к электростатическому взаимодействию между частицами. В зависимости от характера действия этих сил - притяжения или отталкивания - насыпная масса соответственно увеличивается или уменьшается.

ж) *Условия испытания.* Насыпная масса зависит от емкости сосуда, высоты насыпки порошка и т.д. [9]

Объемные свойства ПВХ, в частности, очень важны и для переработки его в виде пластизолей, где они заметно влияют на реологические свойства материала.

Поглощение пластификатора поливинилхлоридом на холоде является хорошей характеристикой пористости как, собственно, зерен, так и порошка в целом.

Важным технологическим свойством ПВХ является сыпучесть, от которой зависит возможность транспортировки полимера и питания им перерабатывающих машин. Сыпучесть учитывается также при проектировании пресс-форм, бункеров машин, при расчете автоматической засыпке материала и т.д.

Сыпучесть характеризуется способностью порошка сыпаться через отверстие заданного диаметра с определенной скоростью на стандартном приборе. Сыпучесть выражается в г/сек.

Среди химических свойств поливинилхлорида важное значение имеют:

термическое и термоокислительное разложение. Здесь важно отметить разложение при температуре до 250 0С, высокотемпературный распад, особенности термоокислительного распада;

разложение под действием света и ионизирующих излучений;

разложение под влиянием механических воздействий.

Из химических реакций поливинилхлорида необходимо отметить:

хлорирование поливинилхлорида;

восстановление поливинилхлорида;

замещение хлора в ПВХ по реакции Фриделя - Крафтса;

взаимодействие ПВХ с металлоорганическими соединениями;

взаимодействие ПВХ с гидроокисями и алкоголятами щелочных металлов;

взаимодействие ПВХ с аммиаком, аминами и амидами;

взаимодействие ПВХ с кислотами;

взаимодействие ПВХ с металлами;

взаимодействие ПВХ с солями органических и неорганических кислот;

реакции частично дегидрохлорированного ПВХ [7].

Применение поливинилхлорида

В настоящее время поливинилхлорид является самым распространенным полимером, используемым в промышленности и быту.

Материалы на основе поливинилхлорида

В этом разделе приводится описание композиционных материалов на основе ПВХ, а также полуфабрикатов и заготовок изделий, производимых на его основе и способы их изготовления.

Композиционные материалы на основе поливинилхлорида

Некоторые композиционные материалы на основе ПВХ и их применение:

*Пластикат ПВХ в гранулах (ТУ 6-01-629-75).* Применяется для изготовления различных изделий литьем под давлением и экструзией.

*Пластикат пленочный и листовой (ТУ 6-05-1146-75).* Композиция на основе ПВХ, пластификаторов и других добавок. Применяется для защитного покрытия поверхностей.

*Пластикат кабельный 38-01 (ТУ 6-05-1729-75).* Термопластичный материал на основе ПВХ.

*Пластикат ПВХ в гранулах для изготовления гибких трубок (ТУ 6-01-630-76).* Применяется для изготовления экструзией водо-, бензо- и антифризостойких трубок.

*Пластикат ПВХ Ш-62-0 (ТУ 6-01-804-76).* Композиция на основе ПВХ, пластификатора и других добавок. Применяется для изготовления шлангов вакуум-проводов.

*Пластикат ПВХ гранулированный ПХ-1 и ПХ-2 (ТУ 6-01-1089-76).* Характеризуется химической стойкостью, эластичностью, термостабильностью. Применяется для изготовления листов, профилей и других изделий для футеровки гальванических ванн, в которых производится хромирование, никелирование, меднение и т.д., а также как антикоррозийный, герметирующий, прокладочный материал.

*Пластикат гранулированный медицинский (ТУ 6-05-1533-76).* Применяется для изготовления медицинских трубок. Перерабатывается в изделия экструзией.

*Пластикат кабельный гранулированный П-30 (ТУ 6-05-5084-76).* Термопластичный материал на основе ПВХ, пластификаторов и других добавок. Применяется для изоляции кабелей.

*Пластикат Нева.* Термопласт на основе ПВХ-смолы, пластификаторов и добавок. Применяется для изготовления неразъемных вилок, соединительных шнуров машин и приборов.

*Винипласт гранулированный вистан-2 (ТУ 6-01-997-75).* Композиция на основе ПВХ, стабилизатора, модификатора и др. добавок. Характеризуется повышенной химической стойкостью и прозрачностью. Применяется для изготовления тары, используемой для упаковки бензина, машинного масла, скипидара, растворителей, товаров бытовой химии.

*Массы ПВХ мягкие (ТУ 6-05-1241-75).* Композиции на основе ПВХ, пластификаторов и др. добавок. Применяется для изготовления форм для отливки лепных деталей, а также формы для отливки скульптур, восковых моделей и т.д. - *формоплат А;* для заполнения полостей металлорежущих станков - *формопласт Б*; для заполнения полостей различных зажимов, способных перемещаться под давлением по узком каналам - *гидропласт*.

*Комплекс*. Самозатухающий ударопрочный материал на основе ПВХ, полиметилметакрилата и различных добавок (антипрены, стабилизаторы, красители). Характеризуется высокой химической атмосферостойкостью, самозатухающими свойствами. Применяется для изготовления различных изделий литьем под давлением, экструзией, пневмо - и вакуумформированием [7].

Полуфабрикаты и заготовки

Поливинилхлорид является одним из лучших материалов, используемых для изготовления труб, листов и пленок.

Трубы и листы

*Трубы из непластифицированного ПВХ (ТУ 6-19-99-78).* Изготавливают экструзией из композиционного материала на основе непластифицированного ПВХ. Применяют для трубопроводов, транспортирующих воду, а также жидкостей, к которым ПВХ химически стоек.

*Пластикат листовой (ТУ 6-05-1114-75).* Термопласт на основе ПВХ. Применяется в качестве прокладочного материала и для других целей.

*Винипласт светотехнический (ТУ 6-01-282-76).* Жесткий термопласт на основе ПВХ, выпускается в виде листов. Применяется для изготовления осветительной арматуры.

*Винипласт листовой (ТУ 6-051808-77).* Композиция на основе модифицированного ПВХ, пластификаторов и других добавок. Применяется для изготовления деталей логарифмических линеек [10].

Пленка ПВХ

*Пленка ПВХ (ТУ 6-01-1009-75).* Слабопластифицированный термопластичный материал на основе ПВХ. Применяется для изготовления тары под растительное масло, пищевые продукты, упаковки лекарственных средств.

*Пленка ПВХ (ТУ 6-05-1067-75).* Термопласт на основе ПВХ, пластификаторов и др. добавок. Применяется для изготовления различных изделий, для защиты металлической оболочки кабеля, для изготовления металлопласта.

*Пленка радиационная жесткая*. Слабопластифицированный термопласт на основе ПВХ. Применяется для упаковки кетгута в консервирующем растворе с последующей радиационной стерилизацией 30 кДж/кг [10].

## 1.2 Обоснование и выбор технологической схемы производства поливинилхлорида

Анализ литературных данных [4-9] показывает, что суспензионный способ производства поливинилхлорида является наиболее перспективным. Выбор технологической схемы был обусловлен наличием на территории республики Башкортостан крупного производства поливинилхлорида (ЗАО “Каустик” г. Стерлитамак). Спрос на поливинилхлорид на рынке очень велик, поэтому необходимо постоянно наращивать мощность его производства. К примеру, в Японии летом 2003 года была усовершенствована технологическая схема производства суспензионного ПВХ таким образом, что теперь проектная мощность цеха полимеризации винилхлорида составляет 1 млн. тонн ПВХ в год [12]. Следует отметить, что в настоящее время преобладающим является метод производства поливинилхлорида путем суспензионной полимеризации, но он имеет ряд существенных недостатков, среди которых:

практически все синтетические полимеры получают из нефтепродуктов. Рост дефицита на нефтяное сырье создает положительную конъюнктуру для развития производства поливинилхлорида, который уже сейчас является самым дешевым термопластом.

необходимо избегать дегидрохлорирования полимера, так как образование двойных связей приводит к появлению окраски и снижению его термостабильности;

невозможность полимеризации непрерывным способом;

жесткий температурный режим процесса полимеризации винилхлорида;

коркообразование на внутренних поверхностях реактора полимеризатора.

Исходя из химизма процесса, фазового состояния исходных компонентов, данных литературного обзора, разрабатываемая технологическая схема производства поливинилхлорида должна содержать следующие стадии:

1) полимеризация винилхлорида;

2) дегазация суспензии;

3) сушка и рассев поливинилхлорида.

## 2. Разработка принципиальной технологической схемы процесса получения поливинилхлорида

Технологическая схема процесса полимеризации винилхлорида приведена на рис.2.1

Спецификация основного технологического оборудования приведена в табл.2.1

## 2.1 Описание технологического процесса производства поливинилхлорида

Процесс суспензионной полимеризации осуществляется в каплях эмульсии, полученных диспергированием винилхлорида в обессоленной воде в присутствии высокомолекулярных стабилизаторов эмульсии и растворимого в мономере инициатора.

В качестве стабилизатора эмульсии используется метоцел (метилоксипропилцеллюлоза). Однако, использование только одного метоцела позволяет получать ограниченный марочный ассортимент поливинилхлорида.

Эмульгирующие системы, состоящие из нескольких эмульгаторов (метоцела, клуцела, шпана или различных поливиниловых спиртов) позволяют стабильно проводить процесс полимеризации до высоких конверсий (до 90%) с получением полимера достаточно высокой пористости и морфологической однородности, получать полимеры широкого марочного ассортимента без изменения условий перемешивания в реакторе.

В качестве инициаторов используются дицетилпероксидикарбонат (лиладокс) и перекись лауроила. Инициирующие системы на основе этих двух инициаторов позволяют получать поливинилхлорид всех планируемых к выпуску марок при продолжительности полимеризации 5-7 часов в зависимости от марки полимера и условий теплосъема.

Инициирование процесса полимеризации винилхлорида осуществляется свободными радикалами, которые образуются при термическом распаде перекиси лауроила и лиладокса при нагревании реакционной массы:

R -R 2R\*

где R-R - молекула инициатора;

R\* - свободный радикал.

Свободные радикалы инициируют полимеризацию путем присоединения к молекуле мономера и образования с мономером активных центров. Таким образом происходит зарождение цепи:

R\* + CH2=CHCl R-CH2-CH\*Cl

Под действием активных центров происходит рост цепи с образованием макромолекулы полимера:

R-CH2-CH\*Cl + CH2=CHCl R-CH2-CHCl-CH2-CH\*Cl

Процесс образования макромолекулы идет с выделением тепла и с большой скоростью и продолжается до тех пор, пока макромолекула-радикал не вступит во взаимодействие с каким-либо реагентом или другим свободным радикалом. В результате происходит обрыв цепи и образование неактивной макромолекулы.

Реакцию полимеризации винилхлорида в общем виде можно представить следующим образом:

CH2=CHCl + J (CH2-CHCl-) n + Q Ккал,

где n - степень полимеризации, которая колеблется для промышленных

марок поливинилхлорида в пределах от 640 до 2800;

J - инициатор полимеризации;

Q - теплота реакции полимеризации, которая составляет 360-400

Ккал на 1 кг винилхлорида, вступившего в реакцию.

Регулирование скорости реакции полимеризации осуществляется введением в реакционную смесь агидола-1 (2,6-дитретбутилпаракрезола), повышающего также термостабильность поливинилхлорида.

Для снижения коркообразования внутренняя поверхность реактора покрывается нигрозином и процесс полимеризации проводится в целочной среде, создаваемой за счет добавления в реакционную массу едкого натра.

Важную роль при полимеризации винилхлорида играют качество загружаемых компонентов, температура полимеризации, точность дозировки, способ и порядок загрузки компонентов и наличие примесей в исходном сырье.

Наличие кислорода ведет к снижению водородного показателя (рН) реакции, что, в свою очередь, обуславливает нестабильное протекание процесса и получение нестандартного полимера. Кислород обуславливает индукционный период процесса, изменение скорости реакции, уменьшает среднюю молекулярную массу поливинилхлорида. Кислород воздуха легко окисляет винилхлорид, образующиеся при этом перекисные соединения легко гидролизуются с образованием альдегидов, которые являются хорошими передатчиками цепи, а также хлористого водорода, замедляющего процесс полимеризации.

Наличие примесей изопрена, винилиденхлорида в техническом винилхлориде значительно влияет на степень полимеризации поливинилхлорида, а также на его термостабильность. Бутадиен и винилацетилен оказывают ингибирующее действие и вызывают повышенное коркообразование.

Ацетилен и ацетальдегид являются сильными ингибиторами процесса полимеризации, в их присутствии уменьшается длина цепей поливинилхлорида, они вызывают автоокисление винилхлорида. Дихлорэтан является передатчиком цепи, а также уменьшает молекулярный вес полимера.

Хлористый водород в присутствии воды вызывает коррозию аппаратуры с образованием ионов железа, которые инициируют окисление винилхлорида. Получаемые перекисные соединения в присутствии влаги гидролизуются, образуя хлористый водород и карбонильные соединения, которые также вызывают окисление мономера. Ионы железа резко снижают стабилизирующее действие эмульгаторов.

Важнейшим параметром процесса, определяющим молекулярную массу поливинилхлорида и степень разветвленности его макромолекулы, является температура полимеризации. Для получения поливинилхлорида с узким молекулярно-массовым распределением отклонение от режимной температуры не должно превышать 0,5 0С.

Способ и порядок загрузки компонентов должен обеспечивать наилучшее распределение их в реакционной смеси. При нарушении порядка, то есть при предварительном смешении мономера с водной фазой, капли мономера обволакиваются защитной пленкой коллоида, которая препятствует растворению в мономере инициатора и других компонентов. Соотношение используемых количеств воды и мономера оказывает существенное влияние на отвод тепла в ходе реакции полимеризации и однородность поливинилхлорида. Недостаточное количество воды в реакционной смеси может привести к перегревам внутри частиц, к усиленному дегидрохлорированию полимера и получению продукта с повышенной разветвленностью цепей и низкой термостабильностью.

## 2.2 Описание технологической схемы производства поливинилхлорида

Технологический процесс получения суспензионного поливинилхлорида состоит из трех стадий.

## 2.2.1 Стадия 1. Полимеризация винилхлорида

В состав стадии входят следующие узлы:

полимеризация винилхлорида;

гидроочистка реакторов полимеризации.

Полимеризация винилхлорида

Процесс полимеризации винилхлорида осуществляется периодическим способом в реакторах *Р-11/1-4* вместимостью 65 м3 каждый. Реактор снабжен рубашкой для подогрева или охлаждения, импеллерной мешалкой. Привод мешалки - нижний от электродвигателя через редуктор. Реактора *Р-11/3,4* снабжены редукторами с переменным числом оборотов, реактора *Р-11/1,2* - редукторами с постоянным числом оборотов. Уплотнение вала мешалки - двойное торцевое.

Прокачиваемая жидкость, в качестве которой используется обессоленная вода, подается в торцевое уплотнение с целью предотвращения попадания в него рабочей среды - суспензии ПВХ.

В качестве запирающей жидкости используется масло.

При достижении на линии нагнетания насосов давления более 2,0 МПа насосы останавливаются.

Реактора полимеризации кроме перечисленных выше устройств снабжены также следующими устройствами и сопутствующим оборудованием, обеспечивающими их нормальную работу и безопасность проведения процесса полимеризации:

Устройством гидроочистки стенок реактора водой высокого давления, смонтированным на штуцере в крышке реактора;

Узлом для нанесения покрытия на стенки реактора, состоящим из мерника *Е-15* для приема и нагрева раствора нигрозина и форсунки для распыления раствора внутри реактора, установленной на штуцере в крышке реактора;

Узлом для впрыска в реактор раствора прерывателя реакции полимеризации, состоящим из мерника *Е-14* для хранения раствора третбутилпирокатехина, сборника *Е-13* для хранения азота Р=1,4 МПа с целью обеспечения впрыска раствора в реактор и донного клапана, вмонтированного в днище реактора, через который раствор поступает в реактор;

Мерником раствора агидола в гексановой фракции *Е-11*;

Сборником *Е-12* (шлюз) для обеспечения загрузки через него в реактор инициаторов и других добавок при использовании их в виде порошка (твердые добавки);

Боковыми контрмешалками (волнорезами), установленными в верхней части реактора для регулирования потоков жидкости при перемешивании.

Перед загрузкой реактора на полимеризацию необходимо выполнить следующие операции:

Заполнить мерник *Е-15* раствором нигрозина и провести аэрозольное нанесение нигрозина на внутреннюю поверхность реактора;

Заполнить сборник *Е-14* раствором третбутилпирокатехина;

Загрузить в сборник *Е-12* твердые добавки согласно рецептурному формату (инициаторы, агидол и другие);

Заполнить сборник *Е-11* раствором агидола в гексановой фракции, если это оговорено в рецептурном формате.

Аэрозольное нанесение нигрозина, заполнение сборников *Е-14* и *Е-12* проводятся только на остановленном реакторе. Процесс нанесения покрытия осуществляется с помощью системы управления или дистанционно оператором со своего рабочего места, при этом выполняются следующие операции:

включается насос *ЦН-11* для осуществления циркуляции воды в контуре реактора;

при достижении в мернике *Е-15* давления 1,3 МПа, открывается отсечной клапан *6-3* на трубопроводе подачи раствора нигрозина в реактор и включается мешалка реактора;

при выравнивании давления в мернике *Е-15* и реакторе закрывается отсечной клапан *6-3*;

через 10 минут после закрытия отсечного клапана *6-3* останавливается мешалка и подается сигнал в систему управления о готовности реактора к загрузке.

Заполнение сборника *Е-14* раствором третбутилпирокатехина осуществляется следующим образом: аппаратчик открывает ручную арматуру и быстросъемную заглушку на воздушке сборника *Е-14*, закрывает ручную арматуру на трубопроводе азота между сборником *Е-13* и сборником *Е-14* и открывает клапан *7-3* на трубопроводе подачи раствора третбутилпирокатехина в сборнике *Е-14*. При достижении в сборнике максимального уровня 860 мм подается сигнал на рабочем месте оператора, отсечной клапан *7-3* автоматически закрывается.

После заполнения сборника *Е-14* аппаратчик закрывает ручную арматуру и устанавливает заглушку на воздушке сборника *Е-14* и открывает ручную арматуру на трубопроводе азота между *Е-13* и *Е-14* и опломбирует ее в открытом состоянии, затем сообщает оператору о готовности ресивера *Е-13* к заполнению азотом. Оператор дистанционно открывает отсечной клапан *9-3* на трубопроводе азота в сборник *Е-13*. При достижении в сборнике *Е-13* давления более 1,45 МПа автоматически закрывается отсечной клапан *9-3*.

Заполнение мерника *Е-11* раствором агидола в гексановой фракции осуществляется в следующей последовательности: оператор открывает отсечной клапан *11-3* на трубопроводе подачи в мерник раствора агидола. При достижении в мернике *Е-11* максимального уровня 230 мм отсечной клапан *11-3* автоматически закрываются.

Загрузка компонентов в реактор и ведение технологического режима полимеризации производится в соответствии с рецептурным форматом.

Гидроочистка реактора ведется по специальной программе.

Перед загрузкой реактора необходимо ввести рецептурный формат.

В реактор одновременно начинается дозировка обессоленной воды, растворов метоцела, клуцела, алькотекса В-72, алькотекса 552-Р, гидрооксида натрия, шпана. В случае отсутствия в рецептурном формате каких-либо компонентов их загрузка не производится. Температура загружаемой в реактор обессоленной воды регулируется в соответствии с рецептурным форматом.

После дозировки обессоленной воды начинается дозировка эмульсий инициаторов и раствора агидола. Если необходима подача воды через шлюз в случае загрузки твердых компонентов, то происходит переключение управляющих клапанов и оставшееся количество воды дозируется через шлюз.

После дозировки воды включается мешалка.

После дозировки воды начинается дозировка в реактор винилхлорида.

Разогрев реактора начинается после дозировки винилхлорида. Разогрев реакционной массы в реакторе производится до температуры, указанной в рецептурном формате. При достижении этой температуры запускается датчик времени охлаждения из рецепта. При этом полностью открывается клапан *1-4* на подаче захоложенной воды на всас насоса *ЦН-11*. Охлаждающая вода подается в рубашку реактора для вытеснения из нее горячей воды. По истечении времени охлаждения система управления начинает регулировку и поддержание температуры в реакторе в соответствие с заданной в рецепте температурой. При достижении в реакторе режимной температуры начинается отсчет времени полимеризации. Эта точка отсчета используется для определения фактической продолжительности полимеризации - промежутка времени от момента достижения заданной температуры полимеризации в реакторе до начала падения давления.

По истечении времени, указанного в рецепте, система управления делает четыре измерения величин давления в реакторе, определяет среднее значение и принимает его заданным (Рраб).

В течение всего процесса полимеризации поддерживается режимная температура, заданная в рецептурном формате. Отклонения от режимной температуры более, чем на 0,5 0С сигнализируются на рабочем месте оператора.

В течение всего процесса полимеризации система управления контролирует давление в реакторе и сравнивает его с заданным значением, определяя каждые 10 секунд скорость роста давления в реакторе. При отклонении давления от заданного значения на величину 0,05 МПа подается сигнал на рабочее место оператора и включается в работу аварийная программа защиты реактора от превышения давления, состоящая из пяти ступеней, срабатывающих последовательно в зависимости от скорости роста давления.

В процессе полимеризации постоянно контролируется нагрузка на мешалку и при превышении заданного в рецепте значения начинается аварийное дозирование обессоленной воды в ректор по следующей программе:

определяется среднее значение нагрузки четырех последовательных замеров;

если это значение больше или равно заданного в рецепте значения, происходит дозировка 0,5 м3 обессоленной воды. Следующая дозировка происходит не ранее, чем через 1 мин.

Общее количество отдозированной воды не должно превышать количества, указанного в рецепте.

По прошествии времени для контроля за спадом давления система управления начинает контролировать спад давления по сделанным подряд четырем замерам давления в реакторе, определяет среднее значение и сравнивает это значение с рабочим давлением (Рраб). При достижении разности между заданным давлением полимеризации и определяемым средним давлением величины равной или больше указанного в рецепте полимеризацию заканчивают. В этот момент начинается процесс дополимеризации о отсчет продолжительности дополимеризации. При дополимеризации отключается программа защиты по росту давления в реакторе.

Если давление в реакторе не падает по прошествии максимальной продолжительности полимеризации, указанной в рецепте, то реактор также переводится на дополимеризацию. Процесс дополимеризации может вестись как с разогревом реактора, так и при температуре полимеризации (без разогрева). По окончании процесса полимеризации делается запрос о необходимости разогрева реактора в соответствии с рецептом. Если реактор необходимо подогреть, закрывается клапан *1-4* на подаче захоложенной воды. В этом случае температура в реакторе повышается за счет тепла, выделяющегося в процессе полимеризации. Кроме того, в соответствии с рецептом предусмотрен дополнительный подогрев паром. В этом случае в теплообменник *Т-11* подается пар. Вода в рубашке нагревается до температуры 80 0С. Процесс дополимеризации прекращается при достижении температуры в реакторе, указанной в рецептурном формате, или по прошествии времени дополимеризации в соответствии с рецептом.

Дополимеризация без разогрева (при температуре полимеризации) прекращается при снижении давления в реакторе до уровня, указанного в рецепте, или по прошествии времени дополимеризации.

По окончании процесса дополимеризации закрывается клапан *8-3* (если он был открыт) и останавливается насос *ЦН-11*. Затем проверяется давление в реакторе и при давлении более 0,6 МПа винилхлорид через дегазатор *Р-21* сбрасывается на газгольдер. При достижении давления в реакторе 0,6 МПаРР сброс прекращается.

По окончании процесса полимеризации суспензия из реакторов *Р-11/1-4* насосами *ЦН-12/1-4* через фильтры *Ф-11/1-4* выгружается в дегазаторы

*Р-21/1-4.*

На каждую пару реакторов *Р-11/1-4* установлено по 2 фильтра *Ф-11* и 2 насоса *ЦН-12*.

Операция выгрузки суспензии из реакторов осуществляет оператор с рабочего места в следующей последовательности:

По окончании процесса полимеризации проверяет давление в реакторе *Р-11*: при давлении более 0,6 МПа сбрасывает давление на газгольдер.

Сообщает аппаратчику о необходимости открыть арматуру на всасе рабочего насоса *ЦН-12/1,2*, подать в него затворную жидкость, открыть арматуру на входе и выходе рабочего фильтра *Ф-11/1,2*, заполнить фильтр маточником.

После получения сообщения о выполнении этих операций проверяет давление затворной жидкости у насоса *ЦН-12/1-4*, оно должно быть не мене 0,7 МПа, температуру подшипников (она должна быть не более 70 0С).

Проверяет возможность приема суспензии ПВХ в дегазатор *Р-21/2* или *Р-21/4* по уровню в нем.

Открывает электрозадвижку №1 на линии выгрузки суспензии из реактора, включает насос *ЦН-12*. Работа насоса сигнализируется на рабочем месте оператора.

Контролирует окончание выгрузки.

По окончании выгрузки закрывает клапан *8-3*, при этом насос *ЦН-12* остается в работе. Оператор дает команду на промывку и в реактор дозируется промывная вода. После дозировки открывается донный клапан и промывная вода откачивается в дегазатор *Р-21*. После откачки промывной воды и промывки трубопроводов суспензии останавливается насос *ЦН-12*, закрывается клапан *8-3* и донные клапана.

Все эти операции могут выполняться во время проведения в реакторе процесса полимеризации.

В случае загрузки инициатора в реактор в виде порошка, до начала процесса полимеризации производится загрузка его в сборник *Е-12*.

Гидроочистка реактора полимеризации

Гидроочистка реактора полимеризации ведется по специальной программе, которая не рассматривается подробно в данной дипломной работе.

По окончании гидроочистки и откачки воды оператор направляет реактор на вскрытие или на подготовку к загрузке. При подготовке к загрузке цикл повторяется. Вначале проводится покрытие реактора нигрозином и загрузка твердых компонентов в сборник *Е-12*.

## 2.2.2 Стадия 2. Дегазация суспензии в емкостных дегазаторах

Емкостной дегазатор *Р-21/1-4* представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат вместимостью 125 м3 с мешалкой импеллерного типа и двойным торцевым уплотнением. Вал мешалки имеет нижнюю опору, которая постоянно промывается обессоленной водой с целью предотвращения натирания корок. Для обеспечения герметичности уплотнения в него подается запирающая жидкость - обессоленная вода. Система подачи запирающей жидкости - естественная циркуляция с помощью пневмогидроаккумулятора. Для поддержания требуемого перепада давления между давлением в аппарате и давлением запирающей жидкости в контуре предусматривается подача в пневмогидроаккумулятор азота давлением 0,7 МПа. Обессоленная вода, циркулирует в системе "пневмогидроаккумулятор - торцевое уплотнение" и охлаждается оборотной водой в холодильнике, вмонтированном в пневмогидроаккумулятор.

Далее описание приводится для одной технологической линии дегазации, вторая линия работает аналогично.

Сдувка винилхлорида из дегазатора *Р-21/2* в газгольдер начинается одновременно с началом выгрузки суспензии из реакторов и осуществляется через абшайдер *С-21/2* с целью отделения унесенных газом частиц поливинилхлорида.

Абшайдер *С-21/2* представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат вместимостью 8 м3, оборудованный кольцевым коллектором для орошения стенок аппарата водой с целью смыва с них частиц ПВХ. Вода из абшайдера отводится периодически в дегазатор.

Для обеспечения нормальной работы газгольдера давление винилхлорида на выходе из абшайдера поддерживается постоянным (0,015 МПа). Для предотвращения уноса большого количества частиц поливинилхлорида в трубопровод на газгольдер на нем установлена ограничительная шайба, стабилизирующая количественный поток газов.

Сдувка винилхлорида считается законченной при достижении в дегазаторе *Р-21/2* давления 0,02 МПа, при этом подается сигнал на рабочее место оператора и начинается выгрузка суспензии из дегазатора *Р-21/2* в дегазатор *Р-21/1*. Перед выгрузкой суспензии оператор по уровню в *Р-21/1* определяет возможность приема в него суспензии, уровень к началу выгрузки должен быть не более 5000 мм. При выполнении этого условия суспензия через фильтр *Ф-21/1,2* выгружается из *Р-21/2* в *Р-21/1.*

С целью максимального извлечения винилхлорида из суспензии при производстве жестких марок ПВХ схемой предусмотрена возможность циркуляции суспензии в системе дегазатор *Р-21/1*-насос *ЦН-21/1,2*.

Суспензия ПВХ из дегазаторов *Р-21* непрерывно насосом *ЦН-21/1,2* через фильтр *Ф-21/3,4* подается на стадию выделения и сушки ПВХ.

Количество суспензии, подаваемой на колонну поддерживается постоянным в пределах 15-35 м3/ч в зависимости от количества находящихся в работе реакторов.

Технологической схемой предусмотрена возможность осуществления сдувок с реакторов при возникновении аварийной ситуации также и через дегазатор *Р-21/1* и абшайдер *С-21/1*. Это необходимо в том случае, если в дегазаторе *Р-21/2* давление превышает 0,2 МПа.

## 2.2.3 Стадия 3. Сушка и рассев поливинилхлорида

Сушка влажного поливинилхлорида осуществляется в сушилках “кипящего слоя” (СКС) *Х-32/1,2*, производства фирмы “Зульцер Хемтех Гмбх” Германия, производительностью 8 т/ч (по сухому продукту). Характерной особенностью сушилок “кипящего слоя” со встроенными теплообменниками является то, что тепло на сушилку подводится не только с воздухом, но и через поверхность теплообменников, которые находятся в непосредственном контакте с высушиваемым продуктом. Движение и, соответственно, перенос продукта внутри сушилки “кипящего слоя” происходит за счет квазигидравлических свойств самого кипящего слоя. Повышенная турбулентность, образующаяся при глубоком кипении слоя, улучшает смешение продукта и увеличивает эффективность теплопередачи от встроенных теплообменников. Процесс сушки непрерывный, осуществляется на двух технологических линиях.

Влажный ПВХ с массовой долей влаги в пределах 20-25% после центрифуги *Х-31/1,2* поступает в зону питания сушилки *Х-32/1,2*, расположенную в первой сушильной секции между встроенными теплообменниками, представляющими собой горизонтальный пучок труб. Продукт образует “кипящий слой” за счет подачи снизу через распределительную решетку горячего воздуха. Необходимое для сушилки тепло подводится как с горячим воздухом, так и через поверхность встроенных теплообменников, обогреваемых горячей водой.

Между встроенными в сушилку трубчатыми теплообменниками установлены перегородки для увеличения времени пребывания продукта в сушилке.

Воздух для процесса забирается из атмосферы по воздуховоду, подогревается в зимнее и холодное время года в воздухоподогревателе *Т-31/1,2* паром от температуры окружающей среды до 16-20 0С. Затем воздух подается в воздухоподогреватель *Т-32/1,2* центробежным вентилятором *В-31/1,2*.

В воздухоподогревателе *Т-32/1,2* воздух нагревается паром, до температуры 90 0С.

Нагретый до 90 0С воздух через воздухораспределительную решетку поступает в нижнюю часть сушилки *Х-32/1,2*. Подача воздуха в сушилку (в разные ее зоны) устанавливается вручную с помощью дроссельных заслонок.

Для поддержания в сушилке постоянного “кипящего слоя” с достаточной турбулентностью требуется, чтобы подача воздуха сушки не выходила за установленные пределы. Расход воздуха поддерживается постоянным (36800 кг/ч) с помощью многосекционной заслонки с пневмоприводом.

Тепло для встроенных теплообменников сушилки обеспечивается подачей в них горячей воды центробежным насосом *ЦН-32/1-4* из сборника горячей воды *Е-31/1,2*. Первоначально система циркуляции горячей воды, включающая в себя сборник горячей воды *Е-31*, насос *Н-32/1-4*, встроенные в сушилку 4 теплообменника, рубашку на наружней поверхности крышки сушилки *Х-32/1,2* и объединяющие трубопроводы, заполняется обессоленной водой через присоединение гибкого шланга на нагнетательной линии насоса Ц*Н-32/1-4*. При включенных насосах *ЦН-32/1-4* на циркуляции при установлении расхода воды более 140 м3/ч, открывается клапан *19-3* на подаче острого пара через инжекторы, встроенные в сборник горячей воды *Е-31*. Вода в сборнике нагревается до температуры 90 0С и поддерживается постоянной.

Возвращаемая из встроенных теплообменников в сборник *Е-31/1,2* горячая вода имеет температуру не более 83 0С.

Продукт в сушилке *Х-32/1,2* высушивается до конечной влажности не более 0,3%.

Отходящий из сушилки отработанный воздух, содержащий не более 36 мг/м3 пыли ПВХ, отбирается в двух местах, объединяется и направляется на высокоэффективный двойной циклон *Х-33/1,2*, из которого уловленные частицы ПВХ возвращаются обратно в сушилку.

Сухой ПВХ по двум лоткам выгружается из сушилки *Х-32/1,2*.

Двойной циклон представляет собой аппарат, состоящий из двух циклонов, объединенных общей камерой ввода воздуха и общим патрубком для выхода очищенного воздуха. Улавливание частиц ПВХ происходит за счет действия центробежных сил. Содержание ПВХ в очищенном воздухе после двойного циклона в пределах 200-350 мг/м3.

Готовый ПВХ поступает в трубопровод пневмотранспорта, посредством которого поступает на склад готовой продукции.

## 3. Расчет материального баланса процесса производства поливинилхлорида

Материальный баланс процесса определяется равенством масс входящих материальных потоков в установку и выходящих с установки продуктов процесса с учетом потерь в результате неплотности и негерметичности оборудования, пропуска через соединительные элементы аппаратов и трубопроводов, а также отвода загрязненных материальных потоков на очистку и других потерь, обуславливаемых спецификой производства.

Расчет материального баланса процесса производства поливинилхлорида осуществляется с учетом производительности установки по готовому продукту, времени работы и периодичности протекания процесса.

Для расчета материального баланса принято следующее:

Конверсия винилхлорида - 85%.

Исходный водный модуль (весовой) при загрузке в реактор (вода: винилхлорид) - 1,3:1.

Соотношения компонентов, загружаемых в реактор на марку ПВХ С-70:Винилхлорид - 29 т.

Вода обессоленная - 36,3 т (без учета воды с водными растворами).

Метоцел - 0,4143 т - 0,05% от винилхлорида (в виде 3,5% -го раствора, с учетом метоцела в дисперсии лиладокса).

Гидрооксид натрия (100%) 0,0829 т - 0,01% от винилхлорида (в виде 3,5% -го раствора).

Лиладокс (85%) - 0,1895 т - 0,1% от винилхлорида (в виде 15% -ой водной дисперсии).

Агидол (100%) - 800 г на операцию (в виде 15% -го раствора в гексановом растворителе).

Нигрозин (100%) - 16 г на операцию (в виде 0,02% -го раствора в смеси этиловый спирт-винилхлорид). В материальном балансе не учитывается ввиду малых количеств.

Пеногаситель (100%) - 0,006 т на операцию (в виде 15% -ой эмульсии в водном растворе метоцела).

В соответствии с нормами расхода сырья были определены количества данных веществ, которые необходимо взять для осуществления процесса производства поливинилхлорида заданной производительности 100 тыс. т/год (по готовому продукту). [13]

В таблице 3.1 представлен материальный баланс процесса производства поливинилхлорида при производительности по готовому продукту 100 тыс. т/год. Количество рабочих дней - 331, процесс периодический. В сутки проводится 5 операций.

Таким образом, для производства 100 тыс. т/год готового продукта - поливинилхлорида требуется 47850 т/год винилхлорида и 59895 т/год обессоленной воды. Отходы производства вместе с незаполимеризовавшимся винилхлоридом составляют 9548,484 т/год (8,788% полученных в результате полимеризации винилхлорида продуктов), а потери - 1088,955 т/год (1% полученных в результате полимеризации винилхлорида продуктов).

Таблица 3.1 - Материальный баланс процесса производства поливинилхлорида

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Компоненты | Количество при заданной производительности | | | % мас. |
| кг/операц. | т/сутки | т/год |
| *Взято* | | | | |
| 1. Винилхлорид | 29000 | 145 | 47850 | 43,94 |
| 2. Вода обессоленная | 36300 | 181,5 | 59895 | 55,0 |
| 3. Метоцел (в виде 3,5% -го водного раствора) | 414,3 | 2,0715 | 683,595 | 0,628 |
| 4. Гидрооксид натрия (в виде 3,5% -го водного раствора) | 82,9 | 0,4145 | 136,785 | 0,126 |
| 5. Лиладокс (в виде 15% -ой водной дисперсии) | 193,3 | 0,9665 | 318,945 | 0,293 |
| 6. Агидол (в виде 15% -го раствора в гексановой фракции) | 0,8 | 0,004 | 1,32 | 0,00121 |
| 7. Пеногаситель (в виде 15% -й эмульсии в водном растворе метоцела) | 6 | 0,03 | 9,9 | 0,0091 |
| Итого | 65997,3 | 329,9865 | 108895,5 | 100 |
| Получено | | | | |
| 1. ПВХ (суспензия в воде) | 59550,4 | 297,752 | 98258,16 | 90,232 |
| 2. Винилхлорид | 4350 | 21,75 | 7177,5 | 6,59 |
| 3. Корки ПВХ | 166,74 | 0,8337 | 275,121 | 0,253 |
| 4. Другие отходы | 1270,22 | 6,3511 | 2095,863 | 1,945 |
| 5. Потери | 659,973 | 3,299865 | 1088,955 | 1 |
| Итого | 65997,3 | 329,9865 | 108895,5 | 100 |

## 4. Разработка контроля и автоматики технологического процесса производства поливинилхлорида

Применение методов и средств автоматизации позволяет повысить производительность труда, уменьшить брак и потери.

Конечной целью автоматизации является создание полностью автоматизированных производств, где роль человека сводиться к составлению режимов и программ протекания технологических процессов, к контролю за работой приборов и их наладке.

## 4.1 Выбор и обоснование средств контроля и регулирования

При выборе средств контроля и регулирования руководствуются следующими положениями:

приборы должны обеспечивать необходимую точность измерения, быть достаточно чувствительными и надежными в работе;

показывающие приборы должны иметь наглядную шкалу и указатель;

местные приборы должны иметь месторасположение легко доступное для наблюдения за их показаниями.

Все измерительные и регулирующие приборы должны соответствовать требованиям по взрывопожароопасности.

*Датчики температуры*

В качестве чувствительного элемента для измерения температуры применяют термопары ТХА-0515с пределами измерения от - 50 до 600 0С.

Для преобразования термо-ЭДС в токовый сигнал применяется нормируемый преобразователь ТХАУ-205. Градуировка ХА.

*Датчики давления*

В качестве датчиков давления используется первичные измерительные преобразователи "Сапфир-22 ДИ" со стандартным выходным сигналом. Диапазон измерения 0-5 МПа.

*Датчики уровня*

В качестве датчиков уровня используются измерительными преобразователи "Сапфир-22 ДД" с унифицированным токовым выходным сигналом.

*Датчики расхода*

С целью создания переменного перепада давления на линии потока используются расходомерные диафрагмы типа ДК6-200. Расход, как функция перепада давления измеряется измерительным преобразователем разности давления "Сапфир-22 ДД" с унифицированным токовым выходным сигналом.

## 4.2 Описание схемы контрольно-измерительных приборов

Давление обессоленной воды, подаваемой в торцевое уплотнение, контролируется с помощью прибора *PIR 4-2* с сигнализацией минимального значения на 0,05 МПа менее давления в реакторе.

Уровень в мернике *Е-15* контролируется с помощью прибора *LIRCA 6-2* с сигнализацией максимального значения на рабочем месте оператора.

Давление в мернике *Е-15* контролируется с помощью прибора *LIRCA 6-2* с сигнализацией максимального значения 1,3 МПа на рабочем месте оператора.

Уровень в сборнике *Е-14* контролируется с помощью прибора *LIRCA 7-2* с сигнализацией максимального значения 860 мм на рабочем месте оператора. Предусмотрена блокировка - невозможность пуска реактора при уровне в сборнике *Е-14* менее 860 мм.

Давление в сборнике *Е-13* контролируется с помощью прибора *LIRC 9-2* с сигнализацией максимального (более 1,45 МПа) и минимального (менее 1,4 МПа) значений на рабочем месте оператора. Предусмотрена блокировка: невозможность пуска реактора при давлении в сборнике *Е-13* менее 1,4 МПа.

Уровень в мернике *Е-11* контролируется с помощью прибора *LIRC 10-2* с сигнализацией максимального уровня на рабочем месте оператора.

В течение всего процесса полимеризации поддерживается режимная температура, которая контролируется с помощью приборов *TIRC 3-3* и *TIR 13-3*.

В течение всего процесса полимеризации система управления с помощью приборов *LIRC 2-2* и *PIR 4-2* контролирует давление в реакторе *Р-11/1-4* и сравнивает его с заданным значением, определяя каждые 10 секунд скорость роста давления в реакторе. При отклонении давления от заданного значения на величину 0,05 МПа подается сигнал на рабочее место оператора и включается в работу аварийная программа защиты реактора от превышения давления, состоящая из пяти ступеней, срабатывающих последовательно в зависимости от скорости роста давления.

В процессе полимеризации постоянно контролируется нагрузка на мешалку и при превышении заданного в рецепте значения начинается аварийное дозирование обессоленной воды в ректор по специальной программе.

Давление затворной жидкости у насоса *ЦН-12* контролируется с помощью прибора *FIRC 1-3*, оно должно быть не мене 0,7 МПа.

Уровень в дегазаторе *Р-21/1-4* контролируется с помощью прибора *LIRC 10-2.*

Процесс выгрузки суспензии контролируется по уровню в емкостном дегазаторе *Р-21/1-4*.

Для поддержания требуемого перепада давления между давлением в емкостном дегазаторе и давлением запирающей жидкости в контуре предусматривается подача в пневмогидроаккумулятор азота давлением 0,7 МПа, которое контролируется с помощью прибора *PIR 12-2* и регистрируется.

Уровень в емкостном дегазаторе *Р-21/2* во время выгрузки из реакторов *Р-11/1-2* контролируется с помощью прибора *LIRC 10-2* с сигнализацией максимального (10000 мм) и минимального (1000 мм) значений на рабочем месте оператора. При максимальном уровне в дегазаторе *Р-21/2* отключается насос *ЦН-12/1-4*. Работа мешалок дегазаторов сигнализируется на рабочем месте оператора.

Уровень воды в абшайдере *С-21/1,2* контролируется с помощью прибора *LIRC* *15-2* с сигнализацией максимального значения (650 мм) на рабочем месте оператора. Контроль за сливом воды из абшайдера *С-21/1,2* осуществляется с помощью смотрового фонаря.

Давление в системе дегазатор-абшайдер контролирутеся с помощью прибора *PIR 12-2* в пределах 0,55-0,02 МПа с сигнализацией максимального (0,55 МПа), предмаксимального (0,53 МПа) и минимального (0,02 МПа) значений. Показания прибора регистрируются.

Давление суспензии до и после фильтра *Ф-21/3,4* контролируется с помощью приборов, установленных по месту. При перепаде давления на фильтре более 0,1 МПа рабочий фильтр необходимо отключить на чистку, в работу включить резервный фильтр.

В процессе выгрузки суспензии из дегазатора *Р-21/2* в дегазатор *Р-21/1* оператор следит за уровнем в них с помощью приборов *LIRC 10-2*.

Работа насоса *ЦН-21/1,2* сигнализируется на рабочем месте оператора.

Количество суспензии, подаваемой на колонну поддерживается постоянным в пределах 15-35 м3/ч в зависимости от количества находящихся в работе с помощью прибора *LIRC 17-2* и *LIRC 15-2.*

Перепад давления на фильтре *Ф-21/1,2* контролируется по месту с помощью прибора *PIR 12-2*. Перепад давления на фильтре *Ф-21/1,2* контролируется по месту в пределах 0-0,00014 МПа. При максимальном значении перепада необходимо заменить фильтрующие элементы.

Управление вентилятором и сигнализация его работы осуществляется на рабочем месте оператора.

Давление воздуха, подаваемого на сушку, контролируется с помощью местных приборов, установленных в распределительном коллекторе (в пределах 0-0,0055 МПа) и на подаче в каждую зону.

Для поддержания в сушилке постоянного “кипящего слоя” с достаточной турбулентностью требуется, чтобы подача воздуха сушки не выходила за установленные пределы. Расход воздуха поддерживается постоянным (36800 кг/ч) с помощью многосекционной заслонки с пневмоприводом *поз.23-3*, установленной на трубопроводе после вентилятора, контролируется с помощью прибора *PIR 23-2* и регистрируется. Максимальное значение расхода (34000 кг/ч) и предминимальное (28000 кг/ч) сигнализируются на рабочем месте оператора. При минимальном значении (23000 кг/ч) отключается подача суспензии на центрифугу *Х-31/1,2*.

При включенных насосах *Н-32/1-4* на циркуляции при установлении расхода воды более 140 м3/ч, что контролируется с помощью измерительной диафрагмы *FIRC 24-3*, установленной на нагнетательной линии, открывается клапан *поз. 19-3* на подаче острого пара через инжекторы, встроенные в сборник горячей воды *Е-31*. Расход пара контролируется прибором *LIRC 19-2.* Вода в сборнике нагревается до температуры 90 0С. Температура в сборнике контролируется с помощью прибора *TIRC 18-3* в пределах 80-95 0С. показания прибора регистрируются на рабочем месте оператора, сигнализируется максимальное и минимальное значения.

Управление и сигнализация работы насоса *ЦН-32/1-4* осуществляется на рабочем месте оператора.

С помощью измерительной диафрагмы *FIRC 24-3*., установленной на нагнетательной линии насоса *ЦН-32/1-4* контролируется расход горячей воды в сушилку в пределах 140-240 м3/ч. максимальное (240 м3/ч) и предминимальное (180 м3/ч) значения сигнализируются на рабочем месте оператора.

Падение расхода горячей воды до минимального значения (из-за утечек) сигнализируется, срабатывает блокировка с отключением подачи суспензии на центрифугу, отключается насос *ЦН-32/1-4*. Температура воды на нагнетании насоса *ЦН-32/1-4* контролируется с помощью прибора *TIRC 20-3* в пределах 80-95 0С. значения температуры 80 0С и 95 0С сигнализируются на рабочем месте оператора.

Температура в сушилке контролируется в разных зонах:

1. В зоне загрузки продукта с помощью прибора *TIRC 21-3*. в пределах 50-100 0С. Предминимальное (50 0С) и предмаксимальное (95 0С) значения параметра сигнализируются на рабочем месте оператора. Повышение температуры до максимального значения (100 0С) сигнализируется на рабочем месте оператора. При этом срабатывает блокировка с отключением подачи пара к воздухоподогревателю *Т-31/1,2*. Понижение температуры до минимального значения (50 0С) сигнализируется на рабочем месте оператора. При этом срабатывает блокировка с отключением подачи суспензии на центрифугу *Х-31/1,2*.

2. В средней зоне с помощью местного прибора *TIRC 22-3*. в пределах 55-59 0С.

3. В последней зоне сушки (на выходе) с помощью местного прибора TI 4926.1,2 и прибора *TIRC 21-3*. в пределах 52-75 0С. показания прибора регистрируются на рабочем месте оператора, сигнализируются предминимальное (55 0С) и предмаксимальное (65 0С) значения.

Температура отработанного воздуха на выходе из сушилки контролируется при помощи прибора *TIRC 21-3* в пределах 52-140 0С. показания прибора регистрируются на рабочем месте оператора, значения температуры предминимума (550С) и предмаксимума (700С) сигнализируются. Поддерживается оптимальное значение температуры (64 0С) с помощью прибора *TIR 22-3*, установленного на трубопроводе подачи пара в теплообменник *Т-31/1,2*. Максимальное значение температуры (750С) сигнализируется и при этом срабатывает блокировка по отключению подачи пара в воздухоподогреватель *Т-31/1,2*. Минимальное значение (52 0С) сигнализируется и при этом срабатывает блокировка с отключением подачи суспензии в центрифугу *Х-31/1,2*. Повышение температуры отработанного воздуха до 140 0С (что возможно при загорании в сушилке) сигнализируется на рабочем месте оператора и в этом случае автоматически закрывается отсечной клапан *поз.23-4* на подаче азота в сушилку. Управление клапаном *поз.23-4* и сигнализация его положения осуществляется на рабочем месте оператора.

Спецификация на средства измерения, контроля и автоматического регулирования приведена в табл.5.1.

## 5. Разработка требований по качеству сырья и конечного продукта

Данный раздел содержит требования, предъявляемые к качеству сырья, информацию о свойствах конечного продукта, а также технические требования к качеству готового продукта.

## 5.1 Технические требования к качеству сырья

Характеристика исходного сырья и материалов приведена в табл.5.1

Таблица 5.1 - Характеристика исходного сырья, материалов.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов | Государственный или отраслевой стандарт, технические условия, СТП, регламент или методика на подготовку сырья | Показатели, обязательные для проверки | Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 1. Винилхлорид | ТУ 6-01-14-90  с изм.1 | 1. Внешний вид и цвет | Однородная прозрачная бесцветная жидкость без посторонних включений и отслоя | |
| 2. Массовая доля примесей, определяемых хроматографически в сумме, % не более, в том числе:  ацетилена  ацетальдегида  дихлорэтанов (1,1 и 1,2)  бутадиена (1,3)  3. Массовая доля хлористого водорода,%, не более  4. Массовая доля железа,%, не более  5. Массовая доля воды,%, не более  6. Массовая доля фенола,%, не более | Высший сорт  0,020  0,0001  0,0006  0,002  0,001  0,0001  0,0001  0,02  0,0005 | Первый сорт  0,026  0,0001  0,0030  0,002  0,003  0,0002  0,0001  0,04  0,0005 |
| 2. Вода обессоленная | СТП 6-01-08-57-96 | Электропровод-  ность, Ом-1\*см-1  РН | 0,2\*105  6,3-7,0 | |
| 3. Метоцел F-50 (гидроксипропилме-тилцеллюлоза) | По импорту | Внешний вид  Динамическая вязкость раствора с массовой долей метоцела 2% при 20 0С, Па\*с | Гигроскопический белый порошок  0,04-0,06 | |
| 4. Лиладокс (дицетилпероксидикарбонат) | По импорту или СТП 3994 г. Саянск | Внешний вид  Массовая доля активного кислорода,%, не менее  Массовая доля основного вещества,%, не менее | Порошок белого цвета  2,4  85 | |
| Агидол-I присадка антиокислительная (4-метил-2,6-дитре-тичный бутилфенол технический),  марка А | ТУ 38.5901237-90 с изм.1,2 | Внешний вид  Тем-ра конца плавления, 0С | Белый кристаллический порошок без посторонних примесей  69,8-70,0 | |
| 5. Третбутилпиро-катехин | По импорту | По сертификату поставщика |  | |
| 6. Спирт этиловый ректификованный технический, высший сорт | ГОСТ 18300-87 | Внешний вид  Объемная доля этилового спирта,%, не менее  Массовая конц-ция кислот в пересчете на уксусную кислоту в безводном спирте, мг/л, не более  Проба на метиловый спирт | Прозрачная бесцветная жидкость без посторонних частиц  96,2  15  Должен выдерживать испытания | |
| 7. Нигрозин спирторастворимый, марка А или Б | ГОСТ 9307-78  с изм.1, 2 | Внешний вид  Конц-ция по отношению к стандарт. образцу,%, не менее  Массовая доля воды,%, не более | Однородный порошок черного цвета | |
| Марка А | Марка Б |
| 100  3,0 | 100  4,0 |
| 8. Натр едкий технический, марка ТР | ГОСТ 2263-79,с изм.1, 2 | Внешний вид  Массовая доля гидроксида натрия,% не менее | Чешуированная масса белого цвета. Допускается слабая окраска  98,5 | |
| 9. Гексановый растворитель нефрас ПI-65/75 | ТУ 38.1011228-90  с изм.1 | Плотность при 20 0С, г/см3, не более  Тем-ра начала перегонки, 0С, не ниже  Тем-ра, при которой перегоняется 98% образца, 0С, не выше | 0,685  65  75 | |
| 10. Лауроила  пероксид | ТУ 6-05-1998-85 с изм.1 | Внеш. вид  Массовая доля основного вещ-ва,%, не менее  Массовая доля активного кислорода,%, не менее | Гранулированный порошок белого цвета  98,0  3,94 | |

## 5.2 Основные свойства конечного продукта

Эмпирическая формула: ( - СН2 - СHСl -) n, где n - число звеньев винилхлорида, входящих в одну полимерную цепь (колеблется в пределах от 300 до 2000).

Н Н

Структурная формула: - С - С -

Н Сl

Молекулярная масса: 18000-20000 г/моль.

Внешний вид: однородный порошок белого цвета.

Термопластичный полимер.

Плотность - 1340-1400 кг/м3.

Теплостойкость - 70-80 0С.

Удельная теплоемкость - (1,05-1,46) кДж/кг\*К.

Коэффициент теплопроводности - 0,16 Дж/м\*с\*К.

Морозостойкость - до минус 10 0С.

Удельное электрическое сопротивление - 5\*104 Ом\*м.

Диэлектрическая проницаемость

при 50 Гц - 4

при 800 Гц - 3,5

Химически стоек: в бензине, насыщенном растворе борной кислоты,

бутадиене, двуокиси углерода, 40% -м растворе

плавиковой кислоты, 30% -м растворе соляной

кислоты, насыщенном растворе формальдегида.

Химически нестоек: в трихлорэтане, уксусноэтиловом эфире, окиси

этилена, нитробензоле, ксилоле.

Смачивается водой.

Коэффициент трения - 0,5774.

Насыпной вес - (450-600) кг/м3.

Угол естественного откоса - 30 0.

Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц - 0,02.

Электрическая прочность - 26000-6000 кВ/м.

Водопоглощение за 24 часа - до 0,1.

## 5.3 Технические требования к качеству готового продукта

Наименование готовой продукции - поливинилхлорид суспензионный.

Настоящей дипломной работой предусматривается производство следующих марок поливинилхлорида:

ПВХС - 7059 М, ПВХС - 7058 М, ПВХС - 7056 М, ПВХС - 6359 М,

ПВХС - 6358 М, ПВХС - 6346 М.

Технические требования к качеству готового продукта представлены в табл.5.2

Таблица 5.2 - Технические требования к качеству готового продукта (ГОСТ 14332-78Е с изм.1-6)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование показателя | ПВХС - 7059 М | ПВХС - 7058 М | ПВХС - 7056 М | ПВХС - 6359 М | ПВХС - 6358 М | ПВХС - 6346 М |
| 1. Внешний вид. | однородный порошок белого цвета | | | | | |
| 2. Насыпная плотность,  г/см3 | 0,45-0,55 | | | | | 0,45-0,6 |
| 3. Сыпучесть, с, не более | 20 | 20 | Не норми-руют | 16 | 16 | Не норми-руют |
| Масса поглощения пластификатора, г на  100 г ПВХ, не менее | 24 | 22 | 17 | 18 | 18 | 17 |
| Термостабильность  пленки при 160 0С,  мин, не менее | 10 | 5 | Не норми-руют | 10 | 5 | Не норми-руют |
| Массовая доля влаги и  летучих веществ,%, не  более | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 0,3 | 0,5 |
| Удельное объемное  эл. сопротивление при  20 0С после выдержки  в дистиллированной  воде в течение 2 ч.,  Ом\*см, не менее | 5000 | | Не нормируют | | | |
| Массовая доля  винилхлорида, млн-1,не более | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

## 6. Разработка мер по обеспечению безопасной эксплуатации производства, безопасности труда и охраны окружающей среды

При ведении разработанного технологического процесса необходимо строго соблюдать следующие меры по обеспечению безопасной эксплуатации производства, безопасности труда и охраны окружающей среды.

## 6.1 Обеспечение безопасности труда рабочих

Безопасность труда рабочих обеспечивается мерами безопасности при проведении технологического процесса, приведенными ниже. Также ниже приведен список мер по оказанию доврачебной помощи пострадавшим при производстве.

## 6.1.1 Меры безопасности при проведении технологического процесса, выполнении регламентных производственных операций

Для обеспечения безопасного ведения процесса необходимо соблюдать следующие правила:

технологический процесс должен вестись в соответствии с требованиями регламента и рабочих инструкций. Рабочие инструкции должны быть разработаны на основе регламента, а также действующих нормативных документов.

Весь обслуживающий персонал должен быть обучен и аттестован на допуск к самостоятельной работе. К самостоятельной работе следует допускать лиц только после проверки у них знаний рабочих инструкций, инструкций по технике безопасности и пожарной безопасности, плана ликвидаций аварий.

Своевременно производить ремонт, чистку и испытание оборудования, арматуры и трубопроводов в соответствии с утвержденным графиком плановых ремонтов.

Весь персонал цеха должен знать возможные аварийные ситуации в цехе и порядок их ликвидации в соответствии с "Планом ликвидации аварий".

Каждый работающий, приступая к работе, должен одеть спецодежду согласно норм и иметь защитные средства, соответствующие данному рабочему месту (противогаз, каску, защитные очки, перчатки, фартук и т.д.). противогазы должны заменяться в установленные сроки. Кроме личных противогазов в цехе должен быть аварийный запас противогазов, а также аварийный запас спецодежды и обуви в количестве 3-5 комплектов.

При работе в местах, где имеется или могут появиться взрывоопасные смеси, необходимо пользоваться неискрящим инструментом (бронзовым, омедненным, оцинкованным).

Электрооборудование и все технологическое оборудование должно быть заземлено. Проверка заземления должна производиться не реже 1 раза в 6 месяцев и после каждого ремонта. Не реже одного раза в год необходимо производить измерение величины сопротивления растекания заземления. Результаты проверочных испытаний, а также ревизий и ремонтов заземляющих устройств заносятся в журнал "Эксплуатация устройств по защите от статического электричества".

Все движущиеся и вращающиеся механизмы должны иметь надежное ограждение. Снимать ограждение для ремонта оборудования разрешается только после полной остановки механизмов. Пуск механизмов после ремонта, осмотра, чистки разрешается после установки ограждений и надежного закрепления всех его частей.

Электросиловое и осветительное оборудование должно быть установлено и эксплуатироваться в соответствии с "Правилами устройства электроустановок", Минэнерго, 1986 г.

Эксплуатация грузоподъемных механизмов должна производиться в соответствии с "Правилами устройства и безопасной эксплуатации грузоподъемных кранов", утвержденными Гоcгортехнадзором 30.12.92.

Все оборудование, коммуникации, аппараты, арматура, КИПиА должны быть герметичны. Малейшие пропуски винилхлорида, суспензии должны немедленно устраняться. Работа на неисправном оборудовании не допускается.

Производственные помещения должны быть оборудованы постоянно действующей проточно-вытяжной вентиляцией, эффективность которой проверяется не реже 1 раза в год.

Работы внутри аппаратов, сосудов, колодцев и другого аналогичного оборудования должны проводиться согласно "Типовой инструкции по организации безопасного проведения газоопасных работ на предприятиях химической промышленности", утв.14.08.85 Минхимпромом. Перед проведением работ внутри аппаратов рабочие должны быть проинструктированы по правилам безопасного проведения работ и методам оказания первой помощи пострадавшим.

На проведение всех видов огневых работ должен оформляться наряд-допуск. Огневые работы должны проводиться в соответствии с "Правилами пожарной безопасности в РФ" - ППБ-01-93, утв. МВД России 16.10.93 г.

Люки, колодцы, ямы, расположенные на территории цеха должны быть закрыты. Временно открытые люки, колодцы, ямы должны иметь временное ограждение высотой не менее 0,9 м, включая высоту выступающих над землей стенок.

Работы на высоте должны проводиться в соответствии с "Инструкцией по технике безопасности при выполнении работ на высоте".

Цех должен быть снабжен первичными средствами пожаротушения в соответствии с "Правилами пожарной безопасности РФ" - ППБ-01-93, утв. МВД РФ 16.10.93 г. Все средства пожаротушения и пожарной сигнализации должны быть постоянно исправными.

При работе необходимо следить за нагревом трущихся частей компрессоров, насосов, не допуская их перегрева.

Воздушная среда в производственных помещениях и на наружных установках должна контролироваться на содержание вредных и взрывоопасных веществ общезаводскими службами по специальному графику, утвержденному гл. инженером.

Все предохранительные клапаны должны быть опломбированы и иметь номера.

Запрещается эксплуатация компрессорного оборудования при отсутствии или неисправном состоянии средств автоматизации, контроля и систем блокировок, указанных в паспорте.

Курение на территории производства и в производственных помещениях не допускается. Курить разрешается в специально отведенных помещениях.

Обо всех происходящих несчастных случаях немедленно ставить в известность диспетчера, руководство производства, завода, отдел техники безопасности.

## 6.1.2 Индивидуальные и коллективные средства защиты рабочих

Обслуживающий персонал цеха обязан знать свойства обращающихся в технологическом процессе веществ, их воздействие на организм, средства защиты и меры оказания первой помощи и должен быть обеспечен спецодеждой, спецобувью и СИЗ в соответствии с "Типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи рабочим и служащим спецодежды, спецобуви и других СИЗ" в зависимости от профессии.

Ношение спецодежды и средств защиты на рабочих местах обязательно. Производственный персонал цеха обязан иметь при себе на рабочем месте противогаз промышленный фильтрующий с коробкой марки ФУ-13 БКФ по ГОСТ 12.4 121-83 и пользоваться им во всех случаях загазованности, а также при работах, связанных с опасностью газовыделения (отбор проб, установка заглушек, мелкий ремонт).

Все работы со щелочами и кислотами должны проводиться в защитных очках или противогазной маске, резиновых перчатках, резиновом фартуке и резиновых сапогах

Набивка сальников, отбор проб, установка заглушек, вскрытие аппаратов, подготовленных для ремонта и освобожденных от продукта, продутых инертным газом и воздухом, должна производиться в спецодежде, спецобуви и защитных очках.

В соответствии с ГОСТ 12.4 011-87 в качестве коллективных средств защиты персонала производства поливинилхлорида предусмотрены:

вентиляция и отопление производственных помещений;

общее и местное аварийное освещение производственных помещений и наружных установок приборами, соответствующими среде;

автоматическое и дистанционное управление технологическим процессом;

молниезащита зданий и сооружений;

защитное заземление и зануление, двойная изоляция, выравнивание потенциалов;

изоляция горячих и холодных поверхностей оборудования трубопроводов.

## 6.1.3 Меры оказания доврачебной помощи пострадавшим при производстве поливинилхлорида

Помощь, оказанная не специалистом, является доврачебной и должна ограничиваться следующими мероприятиями: временная остановка кровотечения (наложение жгута), перевязка раны, ожога, проведение искусственного дыхания, а также перенос пострадавшего. Необходимые средства оказания первой медицинской помощи должны содержаться в аптечках, находящихся в лабораториях, операторских и т.д.

Меры оказания доврачебной помощи пострадавшим при отравлении.

В случае отравления в результате вдыхания какого-либо химического вещества пострадавшего необходимо немедленно вывести на свежий воздух из загазованной зоны, вызвать скорую помощь, дать выпить молоко, а также вызвать газоспасательную станцию. До прихода врача, в случае потери сознания, пострадавшего необходимо освободить от стесняющей одежды, дать понюхать нашатырный спирт.

При необходимости делать искусственное дыхание одним из способов: "изо рта в рот" или "изо рта в нос".

Меры оказания доврачебной помощи пострадавшим при электротравмах.

Первой мерой помощи до прибытия врача должны быть организованны лицом, находящимся вблизи от пострадавшего. Пострадавшего, соблюдая меры предосторожности, освобождают от источника тока (выключить рубильник, оттянуть и перерубить провод). Если быстрое отключение невозможно, то в установках низкого напряжения для отделения пострадавшего рекомендуется использовать токонепроводящие предметы (сухую одежду, палки, доски). Использование металлических или сырых предметов не допускается. При освобождении пострадавшего необходимо одеть калоши или подстелить коврик, доску или фанеру. В случае, если использовать указанные способы невозможно рекомендуется перерубить отдельно каждый провод с двух сторон, при этом рукоятка топора должна быть сухой. В случае нахождения пострадавшего на высоте при отключении установки и освобождении пострадавшего от электрошока должны быть приняты меры, обеспечивающие безопасность падения пострадавшего. После освобождения пострадавшего от тока его освобождают от стесняющей одежды.

Меры оказания доврачебной помощи пострадавшим при кровотечении.

Чтобы избежать загноения следует строго придерживаться следующих правил во время перевязки ран: оказывающий первую помощь при ранении должен чисто вымыть руки с мылом, а если этого сделать невозможно, то смазать пальцы йодной настойкой. Но даже вымытыми руками прикасаться к самой ране нельзя. Следует помнить, что:

Нельзя промывать раны водой, лекарственными средствами;

Нельзя засыпать рану порошком, покрывать мазями;

Нельзя стирать с раны песок, землю - это способствует загрязнению раны;

Нельзя удалять с раны сгустки крови, иначе можно вызвать кровотечение.

Необходимо наложить на рану стерильный бинт, предварительно смазав край раны йодом, затем перевязать бинтом. Перевязочный пакет распечатать так, чтобы не касаться руками той стороны, которая накладывается на рану. Если стерильного бинта нет, то можно использовать чистый носовой платок, чистую тряпку.

*Остановка кровотечения*.

При сильном ранении конечностей необходимо прежде всего остановить кровотечение. Для этого нужно перетянуть конечность полотенцем, ремнем или платком выше раны (жгут нельзя держать более 1,5 часа). Под жгут положить записку с указанием времени наложения жгута.

Меры оказания доврачебной помощи пострадавшим при химическом ожоге.

Химические ожоги возможны при попадании на кожу гидрооксида натрия. В этом случае необходимо немедленно удалить ватным тампоном капельки жидкости, промыть пораженные места обильным количеством воды и обработать нейтрализующим раствором (при ожогах тела гидрооксидом натрия - 5% -ным раствором уксусной кислот). Глаза промывать только водой.

Меры оказания доврачебной помощи пострадавшим при термических ожогах

Снять одежду с обожженных частей тела пострадавшего. При ожогах первой степени наложить повязку с мазью Вишневского. При ожогах второй и третьей степени покрыть сухой антисептической повязкой обожженную поверхность и направить пострадавшего в поликлинику.

Меры оказания доврачебной помощи пострадавшим при обмораживании

При попадании на тело человека жидкого винилхлорида возможно обморожение тканей. В этом случае обмороженную часть тела растирают сухой суконкой и погружают в теплую воду. После покраснения обмороженного места его смазывают жиром (маслом, салом, борной мазью) и перевязывают теплой повязкой (шерстяной, суконной и т.д.)

## 6.2 Разработка мероприятий по охране окружающей среды

В процессе производства поливинилхлорида образуется некоторое количество отходов, которые загрязняют окружающую среду. Таким образом разработка мероприятий по охране окружающей среды необходима и очень актуальна при ведении процесса полимеризации винилхлорида

## 6.2.1 Нормы образования отходов производства поливинилхлорида

Для разработки мероприятий по охране окружающей среды необходимо произвести нормирование образования отходов производства поливинилхлорида.

Газообразные отходы, образующиеся в процессе производства поливинилхлорида

В процессе производства суспензионного поливинилхлорида образуются газообразные, жидкие и твердые отходы. Наименование газообразных отходов, образующихся в процессе полимеризации винилхлорида, их характеристика, состав, направление использования методы очистки или уничтожения, а также нормы их образования приведены в табл.6.1

Таблица 6.1 - Нормы образования газообразных отходов при производстве ПВХ.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование отхода, характеристика, состав, аппарат или стадия оборудования | Направление использования, метод очистки или уничтожения | Нормы образования отходов по проекту, кг/т |
| Потери сырья и ПВХ с воздухом после сушки ПВХ и очистки в скруббере Х-33  Состав: - ПВХ  ВХ | Выбрасывается в атмосферу | 0,027  0,0193  0,0077 |
| Потери ПВХ с отходящими газами из силосов после очистки на фильтре рукавном | Направляется в атмосферу | 0,0082 |

Жидкие отходы, образующиеся в процессе производства поливинилхлорида

Наименование жидких отходов, образующихся в процессе полимеризации винилхлорида, их характеристика, состав, направление использования методы очистки или уничтожения, а также нормы их образования приведены в табл.6.2

Таблица 6.2 - Нормы образования жидких отходов в производстве ПВХ.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование отхода, характеристика, состав, аппарат или стадия оборудования | Направление использования, метод очистки или уничтожения | Нормы образования отходов по проекту, кг/т |
| Потери сырья со сточными водами после очистки на гидроциклонах. Состав:  ПВХ  ВХ  Эмульгаторы  Органические вещества  Гидроокись алюминия | Насосами на биологические очистные сооружения | 0,094  до 0,00002  0  до 0,0034  до 0,09  0,00067 |

Твердые отходы, образующиеся в процессе производства поливинилхлорида

Наименование твердых отходов, образующихся в процессе полимеризации винилхлорида, их характеристика, состав, направление использования методы очистки или уничтожения, а также нормы их образования приведены в табл.6.3

Таблица 6.3 - Нормы образования твердых отходов в производстве ПВХ.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование отхода, характеристика, состав, аппарат или стадия оборудования | Направление использования, метод очистки или уничтожения | Нормы образования отходов по проекту, кг/т |
| Корки ПВХ со стадий полимеризации, дегазации, выделения и сушки. Состав,% масс:  ПВХ - 98,2  Вода - 1,8 | Отправляется потребителям на производство неответственных изделий | 2,8  2,7496  0,0504 |
| Шлам, выделенный из сточных вод. Состав,% масс:  ПВХ, не менее 63,4  Эмульгаторы, до 1,6  Гидроокись алюминия и соли натрия не более 3,0  Органические примеси, не более 2,0  ВПК-402, не более 0,05 | Отправляется потребителям на производство неответственных изделий или, в отсутствие сбыта потребителю, на захоронение на промсвалке токсичных отходов | 2,07  1,31238  0,03312  0,621  0,0414  0,001035 |
| Отсев ПВХ со стадии выделения и сушки ПВХ. Состав: ПВХ - 100% | Отправляется потребителям на производство неответственных изделий | 19,225 |

## 6.2.2 Разработка мероприятий по очистке сточных вод

В производстве суспензионного поливинилхлорида образуются следующие виды сточных вод:

технические, образующиеся в процессе получения поливинилхлорида из обессоленной воды, входящей в состав водной фазы полимеризации (маточник);

промывные воды, образующиеся в результате промывки обессоленной водой оборудования и смыва полов;

затворные воды, отходящие от уплотнения насосов;

воды от охлаждения оборудования, не содержащие загрязняющих веществ.

Все сточные воды, загрязненные примесью винилхлорида, подвергаются очистке от винилхлорида путем дегазации суспензии и сточных вод.

Очищенные сточные воды из корпуса поступают на доочистку на БОС.

Мероприятия по охране водных ресурсов и воздушного бассейна

В производстве поливинилхлорид основными продуктами, влияющими на загрязнение окружающей природной среды являются винилхлорид и поливинилхлорид. В соответствии с проектом технологической схемы в производстве ПВХ реализованы меры, позволяющие снизить выбросы винилхлорида в атмосферу и водоемы, исключить не утилизируемые отходы ПВХ, сократить количество вредных веществ, сбрасываемых со сточными водами на биологические очистные сооружения.

Мероприятия по охране атмосферного воздуха

В дипломной работе предусмотрены следующие мероприятия по охране воздушного бассейна.

Глубокая дегазация суспензии ПВХ

Дегазация суспензии ПВХ проводится в две стадии, что позволяет сократить выброс винилхлорида с сушильным воздухом и обеспечить содержание винилхлорида в готовом продукте на уровне требований ГОСТ 14332-78 “Поливинилхлорид суспензионный”. Одновременно с этим, дегазация суспензии сокращает выброс винилхлорида с маточником в систему водного хозяйства (биологические очистные сооружения, водоем).

Дегазация сточной воды

Проводится с целью извлечения из воды растворенного в ней винилхлорида и сокращения выделения его из воды в атмосферу при обработке ее на биологических очистных сооружениях (БОС).

Мероприятия по рациональному использованию и охране поверхностных вод от загрязнения

Для предупреждения вредного воздействия химических продуктов на окружающую природную среду при остановке оборудования на ремонт, а также при возникновении аварийных ситуаций, емкостное и насосное оборудование во всех корпусах производства имеет дренажи для опорожнения в приямки с откачкой жидкости в свободные емкости.

Предусмотренная технологической схемой дегазация суспензии наряду с повышением товарных свойств смолы ПВХ и сокращением выбросов винилхлорида в атмосферу обеспечивает снижение содержания винилхлорида в маточнике, образовавшемся при выделении смолы на центрифугах, до уровня, позволяющего использовать около 50% его повторно взамен свежей обессоленной воды, а остальную часть сбрасывать вместе со сточной водой на биологические очистные сооружения после очистки.

## 7. Разработка лабораторного контроля процесса

Одной из важнейших стадий технологического процесса является лабораторный контроль.

Лабораторный контроль обеспечивает следующие задачи: нормальную работу установки в течении всего рабочего цикла, выпуск продукции заданного качества, безаварийную работу.

Для оценки качества исходных компонентов используется контроль за ходом технологического процесса.

Лабораторный контроль процесса полимеризации винилхлорида осуществляется газохроматографическим методом (ГХ); газожидкостной хроматографией (ГЖХ); атомноадсорбционная спектрофотометрия (ААСФМ) для определения содержания металлов в промышленной воде технологического процесса.

Разделение компонентов в газовой хроматографии происходит в результате процессов адсорбции - десорбции на поверхности твёрдого носителя - адсорбента при прохождении газовой подвижной фазы.

Процесс разделения заключается в следующем. Газовой смесью, состоящей из нескольких компонентов, насыщают верхний слой адсорбента, помещённого в хроматографическую колонку. Затем через колонку пропускают инертный газ - носитель. Вследствие повторения актов адсорбции и десорбции происходит разделение смеси на компоненты. При выходе из колонки вещества идентифицируют и определяют количественно.

Лабораторный контроль технологического процесса полимеризации винилхлорида приведён в таблице 7.1.

## Заключение

В дипломной работе для достижения поставленной цели:

1. Определены оптимальные условия реакции полимеризации винилхлорида, соотношение исходных продуктов. Технологический процесс получения суспензионного поливинилхлорида состоит из трех стадий: стадии полимеризации винилхлорида, стадии дегазации суспензии в емкостных дегазаторах и стадии сушки и рассева поливинилхлорида.

2. Произведён расчёт материального баланса процесса полимеризации винилхлорида. Показано, что для производства 100 тыс. т/год готового продукта - поливинилхлорида требуется 47850 т/год винилхлорида и 59895 т/год обессоленной воды. Отходы производства вместе с незаполимеризовавшимся винилхлоридом составляют 9548,484 т/год (8,788% полученных в результате полимеризации винилхлорида продуктов), а потери - 1088,955 т/год (1% полученных в результате полимеризации винилхлорида продуктов).

3. Спроектирована система контрольно-измерительных приборов и аппаратуры для данного технологического процесса.

4. Исследовано качество сырья и конечного продукта. Показано, что в процессе производства суспензионного поливинилхлорида образуются газообразные, жидкие и твердые отходы.

5. Определены методы лабораторного контроля процесса полимеризации винилхлорида.

6. Разработаны мероприятия по обеспечению безопасности труда на производстве и охраны окружающей среды.