

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Оптимизация технологического процесса выделения каучука из латекса в ООО «Тольяттикаучук»

Студент

Е.Н. Ворончихина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Данная дипломная работа посвящена оптимизации технологического процесса выделения каучука из латекса в ООО «Тольяттикаучук».

Выпускная работа состоит из пояснительной записки на 53 страницах, включающей 14 рисунков, 9 таблиц, список из 28 ссылок, включающий 5 иностранных источника, и графической части на 2 листах формата А1.

Целью работы является разработка предложения по оптимизации технологического процесса выделения каучука из латекса. В работе затрагиваются следующие вопросы: исследование производства бутадиен-стирольных каучуков на примере ООО «Тольяттикаучук», а также анализ и выбор объекта для усовершенствования. В отдельной части работы подробно рассказывается о производстве бутадиен-стирольного каучука. В основной части работы был рассчитан материальный баланс и произведен конструктивный расчет теплообменника для подогрева умягченной воды за счет латексного тепла. Были рассмотрены два типа теплообменников, такие как кожухотрубный и «труба в трубе». На основании последующего анализа полученных результатов был выбран оптимальный тип теплообменника.

Полученные в работе результаты показывают, что выбранный кожухотрубный теплообменник можно успешно использовать для нагрева умягченной воды за счет тепла латекса. Таким образом, предлагаемая оптимизация процесса позволяет исключить расход пара на подогрев умягченной воды и тем самым достигнуть снижения энергетических затрат производства каучука.

Abstract

This graduation work is devoted to the optimization of the technological process of rubber separation from latex in LLC Tolyattikauchuk.

The graduation work consists of an explanatory note on 53 pages, introduction, including 14 figures, 9 tables, the list of 28 references including 5 foreign sources, and the graphic part on 2 A1 sheets.

The aim of the work is to give some information about the optimization of the technological process of rubber separation from latex.

The work touches upon: a research on the production of styrene-butadiene rubbers through the example of Togliattikauchuk, an analysis and selection of an object for upgrading. The special part of the project gives details about the production of styrene-butadiene rubber. The material balance is also calculated and the constructive calculation of the main apparatus is made. Much attention is given to the choice of a heat exchanger for heating softened water due to latex heat. We study two types of heat exchanger, such as shell-and-tube and «pipe-in-pipe». Based on a subsequent analysis of the results, the optimal type of heat exchanger was selected.

The results obtained in the work show that the selected shell-and-tube heat exchanger can be successfully used to heat softened water due to latex heat. Overall, the proposed optimization of the process eliminates the steam consumption for heating softened water and thereby achieve a reduction in energy costs of rubber production.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть	
1.1 Синтетические латексы: общие принципы производства	7
1.2 Химизм процесса сополимеризации	9
1.3 Производство бутадиен-стирольных каучуков.....	16
1.4 Методы выделения каучука из латекса.....	25
2 Технологическая часть	
2.1 Описание технологической установки	32
3 Расчетная часть	
3.1 Материальный расчет и материальный баланс установки	35
3.2 Технологический и конструктивный расчет основного аппарата	42
4 Охрана окружающей среды	
4.1 Меры, обеспечивающие надежность охраны водных ресурсов, воздушного бассейна и почвы от загрязнения.....	48
4.2 Меры безопасности при эксплуатации производства	49
Заключение	53
Список использованных источников	54

Введение

Промышленность синтетического каучука (СК) является одной из ведущих отраслей химической и нефтехимической индустрии.

Для удовлетворения определенных отраслей промышленности, таких как шины, резина, электричество, свет и другие, на рынке представлено более 200 марок синтетического каучука и латекса. Такое изобилие получается благодаря постоянному совершенствованию существующих и внедрению новых технологических процессов.

Особенностью производства синтетического каучука на данном этапе является большой масштаб производства.

Производство новых типов синтетических каучуков, которые обладают рядом ценных эксплуатационных свойств, было достигнуто благодаря достижениям в области химии и технологии. Прежде всего, это стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Они полностью заменяют натуральный каучук при производстве большинства шин и резинотехнических изделий. Наша страна находится на передовых позициях по производству изопренового каучука, выпуская его больше, чем другие страны мира [1].

Каучук и резина, полученная из него, обладают уникальным набором свойств: эластичность в широком диапазоне температур, высокая износостойкость, низкая газопроницаемость, хорошие диэлектрические свойства, устойчивость к многочисленным деформациям и ко многим средам. Области применения каучуков очень разнообразны и постоянно увеличиваются. Каучук использовался в производстве многих товаров, в настоящее время он считается одним из наиболее важных сырьевых материалов.

Ассортимент резиновых изделий насчитывает десятки тысяч наименований. Около 60 % производимого каучука расходуется на резины для механизированных транспортных средств: автомобилей, самолетов,

кораблей и т.д. Кроме того, резина и каучуки в настоящее время используются практически во всех секторах экономики: для производства обуви, кабелей, резины и других товаров.

Цель работы – оптимизировать технологический процесс выделения каучука из латекса.

Задачи:

1. Изучить производство бутадиен-стирольных каучуков на примере «Тольяттикаучук».
2. Проанализировать и выбрать объект для усовершенствования.
3. Произвести расчет материального баланса и расчет основного аппарата.

1 Теоретическая часть

1.1 Синтетические латексы: общие принципы производства

«В течение многих лет термин «синтетический латекс» понимали, как водную дисперсию полимера, которая получается химической реакцией, известной как эмульсионная полимеризация. Термин был применен как к непосредственному продукту реакции этого типа, так и к латексам, которые получают, подвергая непосредственный продукт эмульсионной полимеризации различным последующим обработкам, таким как частичная агломерация частиц, концентрирование и химическая модификация» [1].

Однако в последние годы все стало намного сложнее, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, в настоящее время хорошо известны реакции полимеризации, аналогичные эмульсионной полимеризации, но проводимые в неводных средах. Продукты таких реакций являются эффективно неводными синтетическими латексами и широко признаны в качестве таковых. Во-вторых, и, что более важно, в настоящее время далеко нелегко дать полностью удовлетворительное определение эмульсионной полимеризации, которое, с одной стороны, охватывает все различные типы реакции полимеризации, обычно признаваемые эмульсионной полимеризацией работниками в данной области, и с другой стороны, четко отличает эмульсионную полимеризацию от других типов реакции полимеризации, внешне похожих.

В свете событий, имевших место в последние два десятилетия, разумным определением реакции эмульсионной полимеризации является реакция полимеризации, при которой полимер образуется в виде стабильного лиофобного золя. Согласно этому определению, реакция эмульсионной полимеризации определяется по природе конечного продукта, а не по механизму реакции, который привел к образованию этого конечного продукта.

«Это определение имеет преимущество перед другими возможными альтернативами, заключающееся в том, что оно охватывает не только «обычные» реакции водной эмульсионной полимеризации, но также такие реакции, как неводная эмульсионная полимеризация, реакционные системы, которые изначально являются гомогенными, и реакции микросуспензионной полимеризации» [2].

Однако, что касается науки и технологии латексов, оно имеет недостаток, заключающийся в том, что оно является округленным в сочетании с обычным определением синтетического латекса: последний определяется как продукт реакции эмульсионной полимеризации, а эмульсионная полимеризация определяется как реакция, которая приводит к образованию стабильного золя из полимерного вещества, то есть из латекса. Но на практике это кажущееся округление вызвало небольшое замешательство; термин «синтетический латекс» в настоящее время используется свободно для обозначения любой лиофобной коллоидной дисперсии полимера в жидкой фазе, которая получается реакцией полимеризации; и термин «эмульсионная полимеризация» означает любую реакцию полимеризации, которая приводит к образованию такого полимерного коллоида.

Большинство реакций эмульсионной полимеризации промышленного значения представляют собой свободнорадикальные полимеризационные присоединения мономеров, которые представляют собой олефиненасыщенные углеродные соединения, содержащие одну или несколько углерод-углеродных двойных связей. Большинство, если не все, промышленные синтетические латексы производятся по этому типу реакции. Когда термин «эмульсионная полимеризация» используется без уточнения в дальнейшем, именно этот тип реакции имеется в виду.

Однако в принципе термины синтетическая латексная и эмульсионная полимеризация имеют более широкое значение и охватывают соответственно

все типы лиофобного полимерного золя, полученного в результате реакций полимеризации, и реакции, в результате которых они образуются [1].

1.2 Химизм процесса сополимеризации

Латекс СКМС-30АРК получают сополимеризацией бутадиена и альфа-метилстирола в водной эмульсии по радикальному механизму.

«В качестве основного эмульгатора применяется:

- калиевое мыло диспропорционированной талловой или сосновой канифоли в сочетании со стеаратом или парафинатом калия;
- калиевое мыло смолы «Диталп», «СЖКТ», «ЭДиСКАН»;
- комплексные эмульгаторы «ЭДиСКАН», «СЖКТ» различных марок.

В качестве дополнительного эмульгатора применяется диспергатор НФ (лейканол). Диспергатор НФ применяется для повышения агрегативной устойчивости латекса во время полимеризации и отгонки незаполимеризовавшихся мономеров.

Эмульгаторы оказывают существенное влияние на ход процесса полимеризации и обеспечивают стабильность водной углеводородной эмульсии» [3].

«По современным представлениям роль и поведение эмульгаторов в полимеризационных системах сводятся к следующему:

- молекулы этих веществ обладают поверхностной активностью и состоят из большой нейтральной углеводородной части и полярной части (карбоксилатные группы мыл).
- благодаря специфике молекул, эмульгаторы в водных растворах находятся в виде скоплений молекул, ориентированных относительно друг друга. Эти скопления носят название мицелл.

В настоящее время общепризнан следующий механизм эмульсионной полимеризации – молекулы мономеров проникают в мицеллы, в которых под

воздействием активного радикала инициатора начинает формироваться макромолекула полимера» [4].

Процесс эмульсионной полимеризации условно можно разделить на три этапа:

- инициирование реакции, которая приводит к образованию реакционных центров (активных радикалов) из молекул мономера,
- реакция роста полимерной цепи, за счет ее развития,
- реакция обрыва реакционной цепи, которая приводит к образованию конечного продукта – полимера.

Первая стадия.

«Для процесса полимеризации бутадиена и альфаметилстирола применяются вещества, которые иницируют процесс полимеризации. В качестве инициатора используется: гидроперекись на основе гидрированных терпеновых углеводородов (пинан) ($C_{10}H_{18}O_2$) и гидроперекись изопропилбензола (гипериз) ($C_9H_{12}O_2$) (рисунок 1).

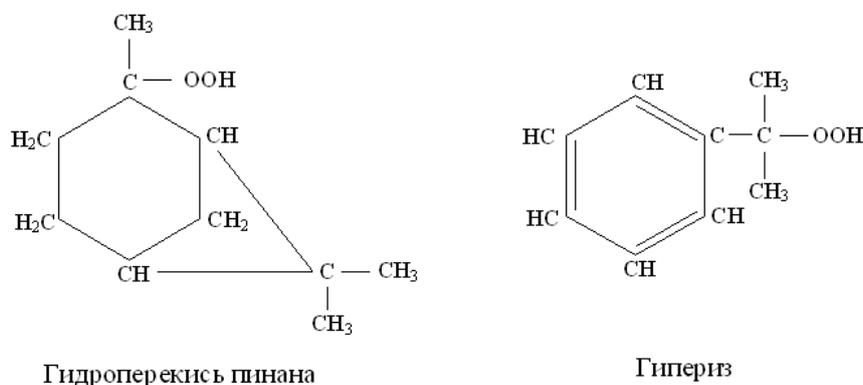


Рисунок 1 – Структурные формулы гидроперекиси пинана и гипериза

Гидроперекись может распадаться с образованием активного радикала, который стимулирует процесс полимеризации.

Для ускорения разложения гидроперекиси в системе полимеризации используются активирующие вещества. Активатор – это вещество, которое

взаимодействует с инициатором по окислительно-восстановительному механизму и ускоряет его распад на свободные радикалы» [5].

Активатором процесса эмульсионной полимеризации при производстве латекса СКМС-30АРК является железо-трилоновый комплекс (ЖТК), который образуется при взаимодействии сульфата железа с динатровой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон «Б») по реакции (рисунок 2):

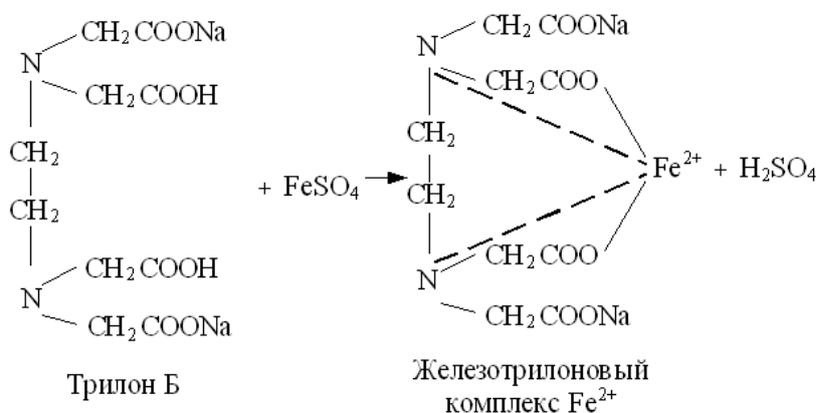


Рисунок 2 – Структурные формулы трилона Б и железотрилонового комплекса Fe^{2+}

В водной среде железо - трилоновый комплекс вступает в реакцию с гидроперекисью пинана с образованием свободного активного радикала, щелочи и превращением Fe^{2+} в Fe^{3+} (рисунок 3).

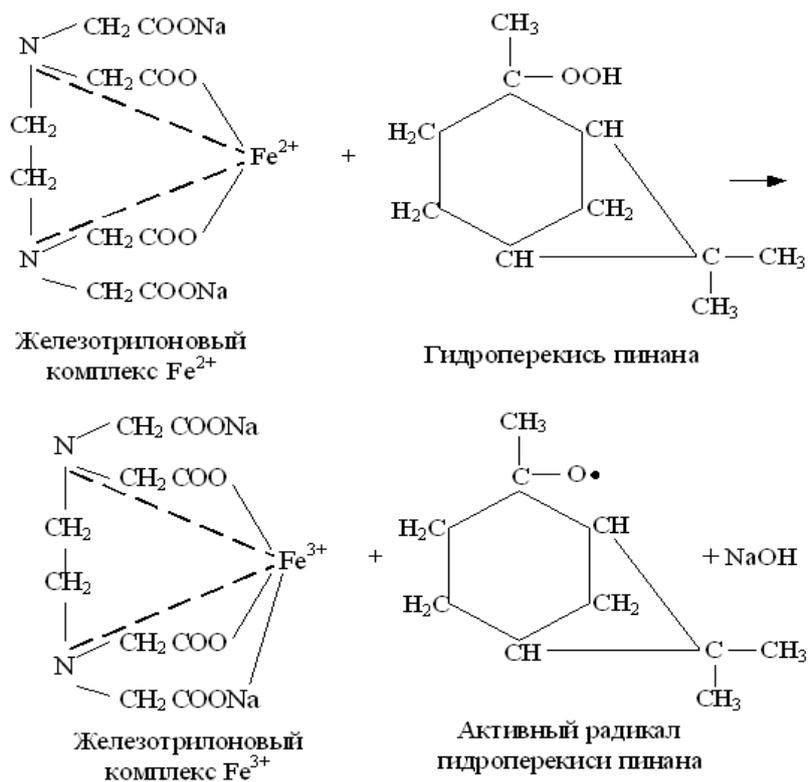


Рисунок 3 – Реакция образования свободного активного радикала

Перевод трехвалентного железа в железо-трилоновом комплексе в первоначальное, двухвалентное состояние происходит за счет ронгалита (формальдегидсульфоксилата натрия), присутствующего в полимеризационной системе (рисунок 4):

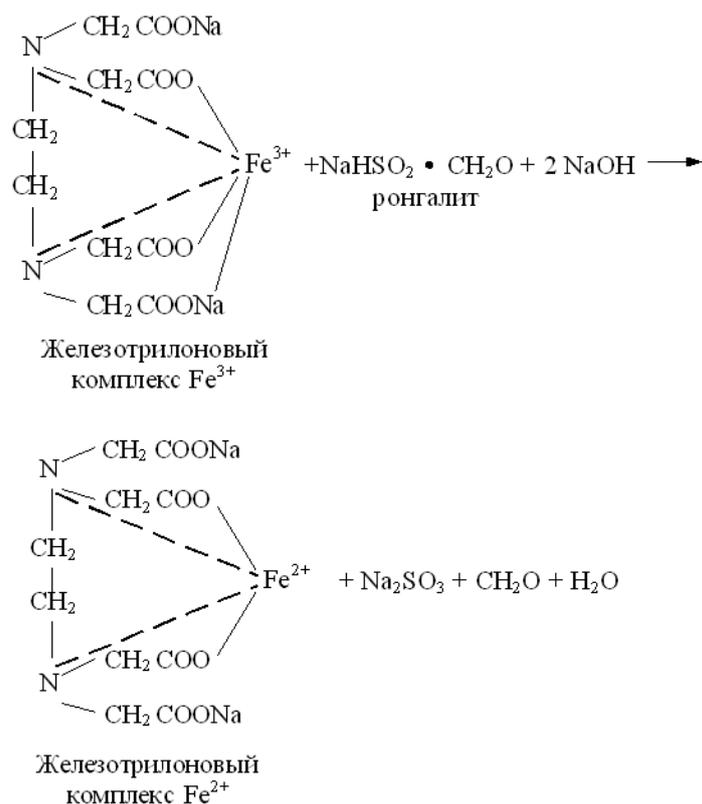


Рисунок 4 – Реакция с ронгалитом

Комплекс двухвалентного железа снова вступает в реакцию с молекулой гидроперекиси пинана, благодаря чему образуются свободные радикалы, что приводит к росту новой полимерной цепи.

Вторая стадия.

При взаимодействии образовавшегося свободного радикала с мономерами начинается полимеризация мономеров, рост цепи полимера (рисунок 5):

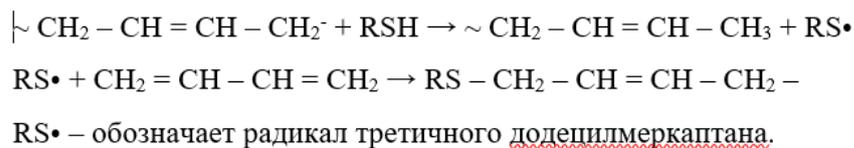


Рисунок 7 – Реакция переноса цепи

Третья стадия.

«Окончательное прекращение процесса полимеризации после достижения регламентного значения конверсии мономеров происходит путем введения в систему раствора прерывателя (стопера) диэтилгидроксиламина (ДЭГА), который взаимодействует с активными радикалами гидроперекиси и растущей молекулярной цепи завершает процесс полимеризации. Одна молекула ДЭГА нейтрализует два активных радикала.

Предполагаемый химизм действия ДЭГА следующий (рисунок 8):

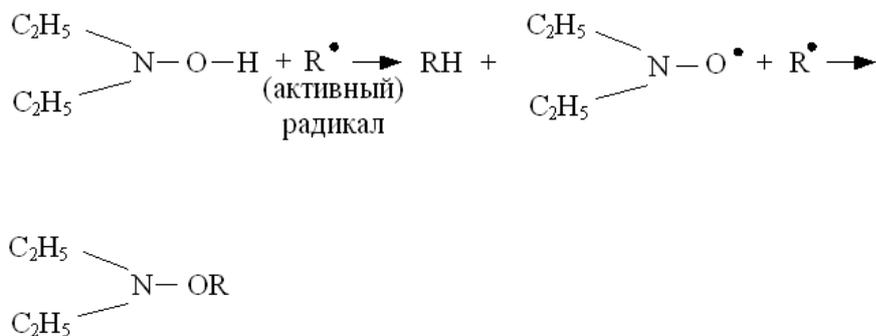


Рисунок 8 – Химизм действия ДЭГА

Латекс, полученный полимеризацией бутадиена и альфа-метилстирола, представляет собой коллоидную систему, в которой мелкие частицы каучука находятся во взвешенном состоянии и имеют одинаковый электрический заряд. Под воздействием этих зарядов частицы отталкиваются друг от друга, что в какой-то степени определяет стабильность латекса» [5].

1.3 Производство бутадиен-стирольных каучуков

Бутадиен-стирольные каучуки производятся по следующим стадиям:

- 1) приготовление углеводородной и водной фаз;
- 2) приготовление растворов инициатора, активатора, регулятора, прерывателя и дисперсии антиоксиданта;
- 3) эмульсионная полимеризация;
- 4) дегазация латекса (удаление непрореагировавших мономеров);
- 5) выделение каучука из латекса, сушка и упаковка.

1) Приготовление углеводородной и водной фаз.

«Приготовление углеводородной фазы заключается в непрерывном перемешивании бутадиена и стирола (α -метилстирола), при этом состав углеводородной фазы автоматически поддерживается постоянным и определяется составом (маркой) каучука. Для приготовления углеводородной фазы используется не только свежий бутадиен и стирол (α -метилстирол), но и возвратные мономеры, которые выделяются из латекса во время дегазации, а затем концентрируются и перегоняются.

Водную фазу готовят растворением эмульгаторов в умягченной воде с добавлением карбоната натрия. Кроме того, умягченная вода должна сначала пройти специальную обработку на ионообменных смолах, которая удаляет соли железа и другие примеси. Чтобы избежать замедления полимеризации, умягченная вода подвергается деаэрации для удаления растворенного кислорода» [5].

2) Приготовление растворов инициатора, активатора, регулятора, прерывателя и дисперсии антиоксиданта.

Инициатор представляет собой эмульсию гидропероксида пинана в растворе комплексного эмульгатора. Готовят его при комнатной температуре в аппарате из нержавеющей стали с мешалкой. Допустимая концентрация 5%.

Активатор представляет собой раствор железотрилонового комплекса (1–2%-ный). Готовят при комнатной температуре в аппарате из нержавеющей стали с мешалкой. Приготовленный раствор имеет рН от 6 до 8.

Раствор ронгалита (2%-ный) готовят в течение одного часа при комнатной температуре при постоянном перемешивании. Для придания латексу стабильности, в систему вводятся соединения для уменьшения возможности агломерации частиц латекса во время полимеризации. Такие соединения называются диспергаторами. К ним относятся даксад и лейканол, которые получают путем конденсации натриевой или калиевой соли формальдегида с алкилнафталинсульфокислотой.

«В производстве СК(М)С при низкой температуре чаще всего используются две окислительно-восстановительные системы: железопирофосфатная и железо-трилон-ронгалитовая. Использование окислительно-восстановительного железо-трилон-ронгалитового рецепта в эмульсионной полимеризации с эмульгатором канифоли позволило увеличить скорость реакции полимеризации на 30-35 %

Раствор регулятора трет-додецилмеркаптана (3-5%) в стироле (α -метилстироле) готовят при комнатной температуре в аппарате из нержавеющей стали с мешалкой в течение 30 минут.

Раствор стоппера (прерывателя) для полимеризации диэтилгидроксиламина (1%) готовят при комнатной температуре и при перемешивании в течение одного часа. В качестве антиоксиданта при производстве маслонаполненных сополимерных каучуков применяют ВС-1, который растворяют в масле-наполнителе.» [5]

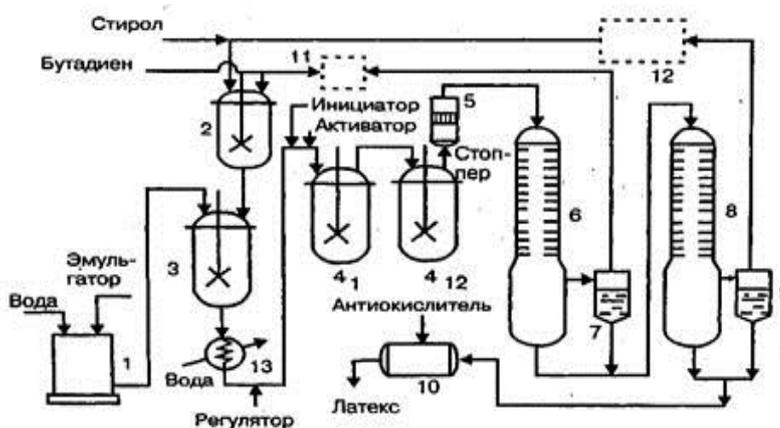
3) Эмульсионная полимеризация.

«При низкотемпературной полимеризации, с увеличением вязкости системы, требуется большое содержание воды, чтобы улучшить условия теплообмена, контролировать процесс, а также улучшить качество

получаемого каучука. Однако это приводит к неэффективному использованию полимеризаторов, поскольку сокращается съём каучука с 1 м^3 полимеризатора.

Эмульсионная полимеризация проводится по непрерывной схеме в батарее, состоящей из 12 устройств. Сополимеризация бутадиена со стиролом при низкой температуре требует изменений в конструкции полимеризаторов, таких как установка змеевиков из нержавеющей стали для увеличения поверхности охлаждения полимеризаторов и системы циркуляции хладагента. В качестве хладагента используется аммиак, пропан или охлажденный раствор хлорида кальция. Чтобы отвести тепло от реакции во время низкотемпературной полимеризации, используется хладагент с температурой от -5 до -7°C » [5]

Рассмотрим технологическую схему получения латекса СКС низкотемпературной эмульсионной полимеризацией бутадиена и стирола. (рисунок 9).



1 – аппарат для приготовления водной фазы, 2 – аппарат для приготовления углеводородной фазы, 3- смеситель фаз, 4 – батарея полимеризаторов, 5 – фильтр, 6- колонна предварительной дегазации (отгонки бутадиена), 7, 9 – газоотделители (сепараторы), 8 – колонна дегазации (отгонки стирола), 10 – емкость для латекса, 11 – система очистки возвратного бутадиена, 12 – система ректификации возвратного стирола, 13 – холодильник.

Рисунок 9 – Схема получения латекса СКС низкотемпературной эмульсионной полимеризацией бутадиена и стирола

«Водная фаза из аппарата 1 и углеводородная фаза из аппарата 2 поступают в смеситель 3, где они эмульгируются. Полученную эмульсию охлаждают в холодильнике 13 до температуры 15°C и подают в блок полимеризации 4₁, батареи из 12 аппаратов. Перед первым полимеризатором в эмульсию вводят заранее приготовленные растворы инициатора, активатора и регулятора полимеризации из емкостей, в которых они хранились в атмосфере азота.» [5]

«На выходе из второго полимеризатора 4₁₂, где степень превращения достигает 0,6-0,7 долей единиц, в латекс вводится стоппер, после чего, проходя через фильтр 5 для отделения твердых частиц, направляется на дегазацию. В колонне 6 бутadiен удаляется из латекса, который возвращается в сополимеризацию через сепаратор 7 и систему очистки 11. В колонне 8 отгоняется стирол, также возвращается в цикл через сепаратор 9 и систему ректификации 12. Латекс, освобожденный от изомеров, собирается в емкости 10 и после введения в него антиоксидантов он подается на стадию выделения каучука из латекса.» [5]

4) Дегазация латекса (удаление непрореагировавших мономеров).

«Латекс, заправленный стоппером (прерывателем) диэтилгидроксиламином, после выхода из установки 4₁₂ полимеризации дегазируется (подвергается отгонке) от непрореагировавших мономеров. Перед отгонными колоннами латекс фильтруют для отделения частиц коагулюма. Стадия отгонки мономеров из латекса является одной из самых сложных в технологическом процессе, поэтому необходимо строго поддерживать температурный режим дегазации, поскольку повышение температуры в отгонных колоннах вызывает коагуляцию латекса и преждевременный вывод колонн на чистку.» [6]

5) Выделение каучука из латекса, сушка и упаковка.

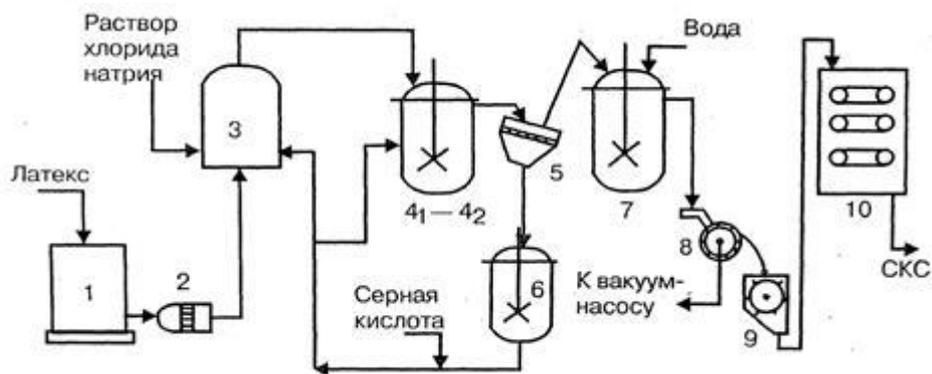
«Выделение каучука из латекса включает следующие операции:

- Усреднение состава латекса путем смешения отдельных партий его в общей емкости (300 м^3), оснащенной нагревательным устройством и мешалкой. Чтобы улучшить некоторые свойства каучука на стадии латекса, перед коагуляцией вводят различные добавки, например, масло ПН-6. Содержание масла в каучуках составляет 15-30%. Такие каучуки называют маслонаполненными. В латекс добавляют также технический углерод и другие высокодисперсные поверхностно-активные вещества.

- Коагуляция латекса и образование крошки каучука. Коагуляция латексов и выделение из них каучука СКС происходит под воздействием смеси 25%-ного раствора хлорида натрия и 2%-ной серной кислоты. Этот коагулянт разрушает эмульгатор на поверхности капель каучука и нарушает стабильность коллоидной системы (эмульсии).» [7]

- Сушка и упаковка каучука.

Рассмотрим технологическую схему выделения каучука из латекса солевым методом (рисунок 10).



1 – усреднительная емкость, 2 – фильтр, 3 - смеситель латекса и коагулянта, 4 – аппараты коагуляции, 5 – вибросито, 6 – сборник серы, 7 – промывной аппарат, 8 – барабанный вакуум-фильтр, 9 – дробилка, 10 – конвейерная сушилка.

Рисунок 10 – Технологическая схема выделения СКС из латекса

«Усредненный латекс из емкости 1 подается через фильтр 2 в смеситель 3, куда вводится раствор хлорида натрия и подкисленный серной

кислотой фильтрат из сборника 6 (серум) для достижения заданной концентрации латекса. Из смесителя латекс последовательно проходит два аппарата коагуляции 4₁ - 4₂, в нижнюю часть которых также вводится серум. Образовавшаяся водная суспензия крошки каучука поступает на вибросито 5, на котором крошка отделяется от фильтрата, собираемого в сборнике 6. Крошка промывается в аппарате 7 водой и в виде пульпы подается на вакуум-фильтр 8. С барабана фильтра каучук в виде пласта поступает в молотковую дробилку 9, и образовавшаяся крошка после сушки в сушилке 10 и охлаждения до 40°C подается транспортером на брикетирование и упаковку.» [6]

«Помимо коагуляции латекса электролитами, существует метод выделения каучука путем вымораживания. Каучуки СКС и СКМС выделяются в виде ленты или крошки.

Для удаления воды из каучука используются отжимной пресс и воздушные сушилки.

После сушки каучук измельчается в дробилке. Куски размером 40-50 мм подаются через дозировочные бункеры на автоматические весы. После взвешивания определенной порции, крошка каучука поступает в камеру брикетировочного пресса, где под давлением 12 МПа происходит прессование каучука в брикеты. Готовый брикет массой 32 кг поступает в упаковочную машину в полиэтиленовую пленку, и после прохождения металлодетектора (для обнаружения металла) через конвейер поступает на склад готовой продукции.

При выделении каучука из латекса в виде ленты сушка происходит в многослойной воздушной сушилке, которая в свою очередь разделена по высоте перегородками на четыре температурные зоны:

- 150-160°C;
- 135-140°C;
- 115-120°C;

- 34-40°C.

Сушилка оснащена 19 транспортерами, на которые натянута металлическая сетка. В каждой зоне имеются 20 вентиляторов для подачи воздуха в сушилку. Влажный воздух из верхней части сушилки направляется вентилятором на специальные установки для сжигания органических примесей.» [6,7]

«Сырая лента каучука проходит последовательно три температурные зоны, встречается с потоком горячего воздуха и высушивается. Высушенная лента поступает в четвертую зону сушилки, где охлаждается холодным воздухом.

При выделении каучука в виде крошки применяются трехъярусные сушилки (таблица 1). В дополнение к трехуровневым сушилкам при сушке крошек могут использоваться и другие конструкции. Например, одноходовая сушилка с восходящим потоком греющего воздуха» [7].

Таблица 1 – Показатели процесса сушки каучука.

Показатели процесса сушки	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Температура сушки, °C	185	170	200
Время инициализации, $\tau_{ин}$, с	0,03	0,03	0,03
Константа скорости релаксации, k	-0,75	-0,866	-0,5
Время релаксации каучука, $\tau_{рел}$, с	0,0225	0,026	0,015
Продолжительность шпринцевания каучука (продолжительность прохождения каучука через калибрующую часть фильеры), с	0,02	0,026	0,035
Нагрузка по току привода червячной сушильной машины, а	155	165	185
Содержание агидола в каучуке после процесса сушки, мас.%	0,1	0,125	0,09
Температура брикета каучука, °C	90	70	95
Цвет каучука после хранения 10 суток	С желтоватым оттенком	Белый	Желтый
Разброс вязкости по Муни в партии после 10 суток хранения	±3	±1	±5

«В настоящее время на установке выделения и сушки СБСК при производстве маслонаполненного бутадиен- α -метилстирольного каучука осуществляется процесс малосолевой коагуляции латекса СКМС-30АРК на № 5,6 агрегатах. Данный способ выделения каучука позволяет решить ряд проблем, касающихся экономного расхода сырья, повышения качества готового каучука и экологического обеспечения производства в целом.

В ходе проведенных ранее исследований НТЦ (научно-технического центра) по изучению эффективности коагуляции латекса СКМС-30АРК комбинированным методом с использованием «Реагент «ЭПАМ» и хлорида натрия было установлено, что полнота коагуляции латекса мало зависит от температуры реакционной среды. Выход полимера в процессе коагуляции синтетического латекса практически не изменяется в интервале температур серума 20-50°С» [8].

На основании приказа № 53 от 04.02.2013 в период с 04.02.2013 по 24.03.2013 на установке выделения и сушки СБСК проведены ОПИ (опытно-промышленные испытания) по снижению температуры процесса малосолевой коагуляции латекса СКМС-30АРК на № 5,6 агрегатах при производстве маслонаполненного бутадиен- α -метилстирольного каучука.

«В работе был использован коагулянт «Реагент «ЭПАМ» марки В производства ЗАО «ФИНЭКО» (г. Дзержинск), соответствующий ТУ 2494-008-55868659-2003.

Основные характеристики коагулянта приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика образца «Реагент «ЭПАМ»

Наименование показателей	Норма по ТУ, марка В	Фактические показатели
Внешний вид	Вязкая жидкость желтого цвета	Соответствие
Массовая доля нелетучих веществ, %	50 \pm 2	52
рН 10%-ного раствора в дистиллированной воде, ед. рН	н/м 5,0	5,1

Продолжение таблицы 2

Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 (4) при (20±1)°С, с	25-100	59
--	--------	----

Солевой раствор, подаваемый на УВСБСК (установку выделения синтетического бутадиен-стирольного каучука), соответствовал требованиям ТР–Е-4-23-08. Характеристика солевого раствора приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика солевого раствора отд.Е-4, бак №23/1-4

Наименование показателя	Норма по ТР	Анализ ЛКП СБСК
Массовая доля NaCl, %	24,0-26,0	25,1
Жесткость, мг·эquiv/л	Не более 1,5	1,0
Избыточная щелочность, г/л	Не более 0,45	0,45
Плотность, 20°С, г/см ³	Не менее 1,17	1,19

Порядок приготовления водных растворов «Реагент «ЭПАМ», серной кислоты и серума, параметры процесса коагуляции латекса СКМС-30АРК и сушки каучука СКМС-30АРКМ-15 выдерживались согласно требованиям ТР-Е-2-27-10» [9].

«Испытания проводились в 2 этапа. На первом этапе продолжительностью 2-3 суток фиксировались следующие показатели работы установки:

- показания расходомера на линии острого пара в ёмкость Е-1;
- расход и температура серума;
- расход и температура латексно-масляной эмульсии;
- температура и рН серума в аппарате Л-1;

производился отбор контрольных проб серума, каучука и сточных вод на анализ по плану аналитического контроля.

На втором этапе производилось снижение температуры серума в ёмкости Е-1 на 5°С за счёт снижения расхода острого пара вплоть до его исключения.

Контроль за параметрами процесса коагуляции в период ОПИ осуществлялся аппаратчиками установки, работниками ЛКП СБСК (лаборатория контроля производства СБСК), НТЦ и санитарно-промышленной лаборатории по плану дополнительного аналитического контроля.

В ходе процесса контролировали сухой остаток латекса и солевого раствора, концентрацию раствора «Реагент «ЭПАМ», рН и сухой остаток серума в ап. Л-2/5,6, массовую долю лейканола и реагента «ЭПАМ» в серуме, содержание хлоридов, лейканола, реагента «ЭПАМ» в сточных водах УВСБСК (насос № 150).

Контроль режима сушки ленты каучука с ЧОМ № 5,6 проводили по показателю «массовая доля летучих веществ» в ходе отбора проб каучука по зонам сушилки на кинетику сушки» [9].

1.4 Методы выделения каучука из латекса

В промышленном производстве для выделения эмульсионных каучуков из синтетических латексов используются различные методы коагуляции.

К физико-химическим методам относится введение наполнителей, либо коагулянтов. Различают солевую и бессолевую коагуляцию латекса.

«Традиционным является применение водных растворов хлористого натрия и серной кислоты. Однако, несмотря на эффективность, доступность и относительную дешевизну этих реагентов, электролитная коагуляция имеет ряд недостатков: минеральные соли с промышленными стоками попадают в естественные водоемы, нанося непоправимый ущерб окружающей среде.

Расход хлористого натрия в ходе промышленного выделения с рециклом серума составляет 200-250 кг/т каучука. Кроме того, хлориды, оставшиеся в каучуке, замедляют скорость вулканизации, ухудшая качество готового каучука. Поэтому на современном этапе промышленного производства эмульсионных каучуков весьма актуальным является применение бессолевого метода выделения полимера» [10, 11].

«Наиболее перспективными в экономическом и экологическом отношении является применение в процессе выделения эмульсионных каучуков синтетических катионоактивных полиэлектролитов (КПЭ). Использование КПЭ позволяет проводить процесс выделения эмульсионных каучуков при малом расходе коагулянта (2-5 кг/т каучука) и повысить качество промышленных стоков за счёт резкого снижения сброса хлорида натрия» [12-14].

«Кроме того, КПЭ химически связывают биологически неразлагаемый диспергатор НФ (лейканол), используемый в качестве дополнительного стабилизатора латексных частиц и представляющий собой смесь натриевых солей динафтилметандисульфокислот и динафтилметансульфокислот. Образующийся комплекс коагулянта и лейканола адсорбируется крошкой каучука, что в значительной степени предотвращает попадание лейканола в сточные воды. Как показывает практика, содержание хлоридов в сточных водах производства каучука снижается на два порядка, а содержание лейканола - в 8 – 20 раз» [15].

«В ООО «Тольяттикаучук» используются два способа выделения каучука из латекса, что вызвано особенностями существующего оборудования: каучук марки СКМС-30АРКМ-15 выделяют в виде крошки с использованием червячно-отжимных агрегатов, а каучук марки БСК-1502 – в виде ленты с использованием лентоотливочных машин.

Работы по внедрению бессолевого коагулянта были начаты в 2004 г., а в 2010 г. производство каучука СКМС-30АРКМ-15 полностью переведено на

бессолевым методом коагуляции латекса с использованием в качестве коагулянта поли-N,N'-диметил-N-2-гидроксипропиламмонийхлорида, продукта конденсации эпихлоргидрина с диметиламином. Техническое название продукта – «Реагент ЭПАМ» (ТУ 2494-008-55868659-2003)» [15].

При непрерывном способе коагуляции с рециклом серума дозировка реагента ЭПАМ составляет 2,0-2,4 кг/т полимера, что очень близко к стехиометрическому соотношению лейканола и реагента ЭПАМ в полиэлектролитном комплексе (1 молекула лейканола связывает 2 звена макромолекул реагента ЭПАМ) (рисунок 11):

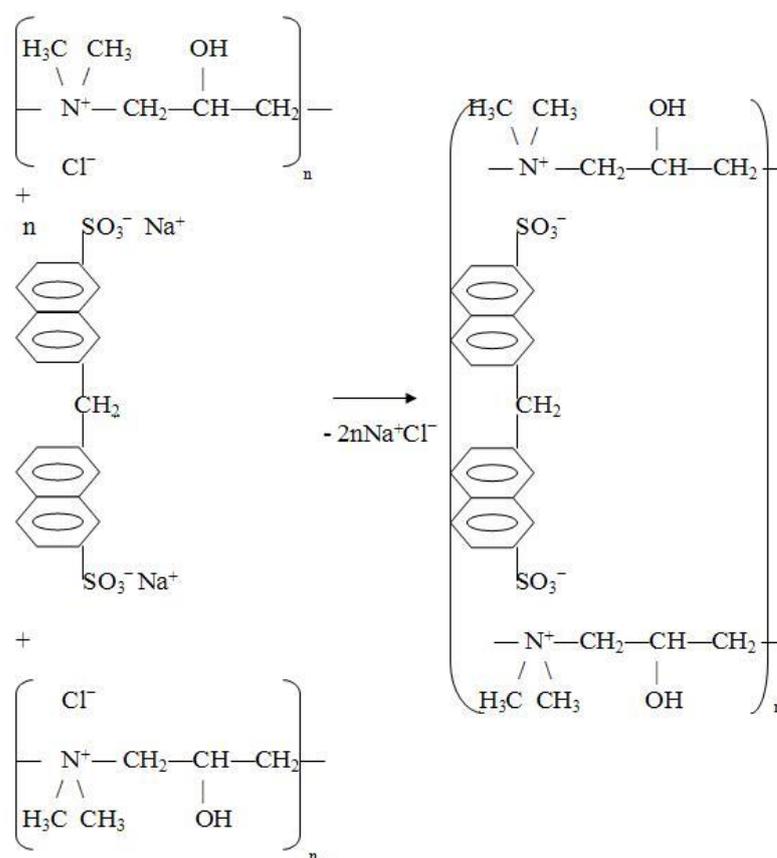


Рисунок 11 – Реакция лейканола с реагентом ЭПАМ

«Реагент ЭПАМ представляет собой водорастворимый полимер катионного типа, является высокоэффективным коагулянтом бутадиен- α -метилстирольных латексов. Свойства полученного с его применением

каучука марки СКМС-30АРКМ-15 полностью соответствует требованиям технических условий.

По токсикологическим характеристикам реагент ЭПАМ относится к 4 классу опасности. Тем не менее, была проведена работа по изучению влияния содержания реагента ЭПАМ в стоках на состояние активного ила очистных сооружений ООО «Тольяттикаучук».

Было показано, что реагент ЭПАМ при его содержании в стоках 50 г/м³, что на порядок превышает реальное его содержание в стоках установки выделения каучука, не оказывает токсичного влияния на состояние активного ила» [15].

В таблице 4 приведены результаты анализа сточных вод с агрегата выделения каучука СКМС-30АРКМ-15 (при использовании бессолевой коагуляции латекса) в сравнении с общим стоком установки выделения, включающим также сточные воды с лентоотливочных машин (ЛОМ) выделения каучука БСК-1502, где используется солевой метод коагуляции.

Таблица 4 – Анализ сточных вод установки выделения каучуков

Компонент	Результаты анализа потоков			
	1		2	
	Сток с агрегата №5 выделения СКМС-30АРКМС-15	Общий сток с установки при работе 2-х ЛОМ и агрегата №5	Сток с агрегата №5 выделения СКМС-30АРКМС-15	Общий сток с установки при работе 1-й ЛОМ и агрегата №5
Реагент ЭПАМ, мг/дм ³	10,9	2,6	1,8	1,4
Взвешенные частицы, мг/дм ³	19	62	31,4	71,5
Хлориды, мг/ дм ³	42,5	2000	35,5	851
Сульфаты, мг/ дм ³	121,7	490	182	367
Азот аммония, мг/ дм ³	0,71	0,71	2,71	2,98
Азот нитратов, мг/ дм ³	0,24	0,24	0,87	1,23
Азот нитритов, мг/ дм ³	0,03	0,03	0,18	0,08
Лейканол, мг/ дм ³	6,3	24	1,0	6,0
Железо, мг/ дм ³	0,68	0,90	0,42	0,52
Медь, мг/ дм ³	0,016	0,026	0,029	0,012

Продолжение таблицы 4

Компонент	Результаты анализа потоков			
	1		2	
	Сток с агрегата №5 выделения СКМС-30АРКМС-15	Общий сток с установки при работе 2-х ЛОМ и агрегата №5	Сток с агрегата №5 выделения СКМС-30АРКМС-15	Общий сток с установки при работе 1-й ЛОМ и агрегата №5
Жирные кислоты, мг/ дм ³	отс	отс	0,02	0,02
ХПК, мг О ₂ /дм ³	32	253	40	40
Сухой остаток, %	0,07	3,4	0,6	2,5
рН	-	-	6,9	6,7

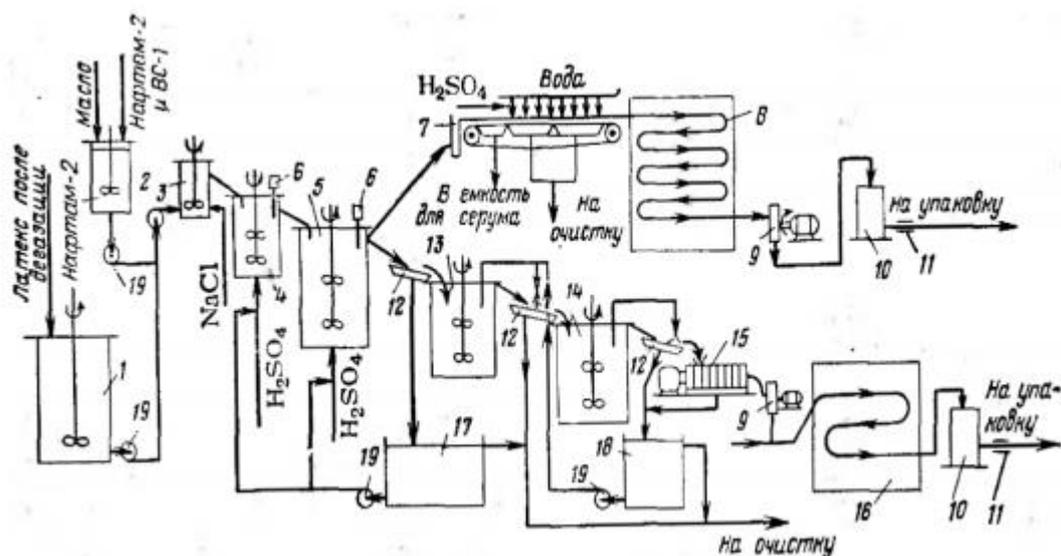
«Полученные результаты свидетельствуют о значительном сокращении сброса хлоридов, лейканола, сульфатов и взвешенных частиц со сточными водами при использовании бессолевой коагуляции для одной из двух марок, выпускаемых предприятием эмульсионных каучуков.

В связи с повышенной липкостью крошки каучука способ бессолевой коагуляции не может быть рекомендован для выделения каучука БСК-1502 на лентоотливочных машинах. В этом случае целесообразно применение комбинированного способа, включающего использование как хлорида натрия, так и реагента ЭПАМ, но при их пониженных дозировках» [15].

По данным лабораторных и опытно-промышленных испытаний комбинированного метода выделения каучука БСК-1502 с применением катионного полиэлектролита «Реагент ЭПАМ», дозируемого в количестве 0,8-0,9 кг/т каучука, расход солевого раствора на коагуляцию латекса может быть снижен на 30%.

«Выработанный в ходе опытно-промышленных испытаний каучук БСК-1502 прошёл омолагацию у потребителей, что позволяет перейти к постоянному применению комбинированного метода выделения каучука БСК-1502, снижая тем самым негативное воздействие производства на окружающую среду» [15].

Технологическая схема процесса выделения каучука из латекса в виде ленты и в виде крошки приводится на рисунке 12 [16].



1 – емкость для латекса; 2 – емкость для масла; 3-5 – аппараты постадийной коагуляции; 6 – рН-метр; 7 – лентоотливочная машина; 8 – ленточная сушилка; 9 – дробилка; 10 – брикетировочный пресс; 11 – магнитодетектор; 12 – вибросита; 13, 14 – промывочные емкости; 15 – отжимной пресс; 16 – сушилка для крошки каучука; 17 – емкость для серума; 18 – емкость для промывных вод; 19 – центробежный насос

Рисунок 12 – Схема выделения каучука из латекса.

При выделении каучука из латекса в виде ленты частицы крошки размером 1-3 мм должны иметь определенную липкость, что возможно при условии, что крошка каучука может удерживать 4 объема воды.

При выделении каучука в виде крошки размером от 5 до 30 мм обеспечивают более полное обезвоживание, что достигается за счет повышения кислотности среды и длительного контакта с серной кислотой.

«Размер зерна определяется путем выбора режима коагуляции, степени разбавления крошки каучука водой или серумом, интенсивностью перемешивания потоков латекса и электролита, скоростью перемешивания потоков на стадии коагуляции и степенью промывки крошки. Все это также влияет на условия сушки каучука» [17].

Выводы:

1. В теоретической части рассмотрены химизм реакции сополимеризации и общие принципы производства синтетических латексов.
2. В ООО «Тольяттикаучук» используются два способа выделения каучука из латекса: солевой и бессолевой. Бессолевой метод выделения каучука обладает преимуществом перед солевым тем, что в нём сокращены выбросы солей в сточные воды.
3. Проведена оптимизация температурного режима процесса коагуляции каучука СКМС-30АРКМ-15 на агрегатах № 5, 6 малосолевым методом.
4. Качество каучука СКМС-30АРКМ-15, полученного по технологии малосолевой коагуляции, соответствует нормам ТУ2294-044-48158319-2010 и не уступает контрольным образцам по всем показателям.
5. Качество стоков установки выделения СБСК при использовании достигнутого температурного режима коагуляции характеризуется прежним уровнем основных показателей

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологической установки

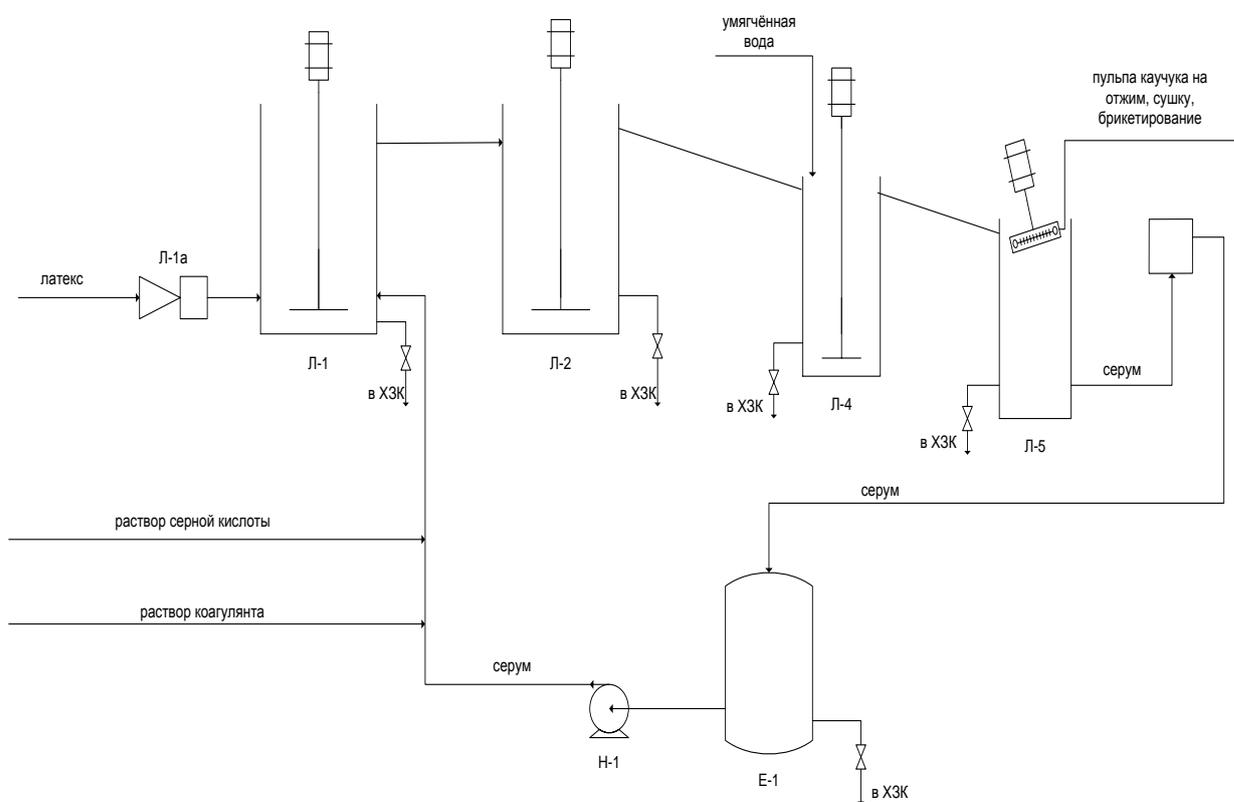


Рисунок 13 – Технологическая схема выделения каучука из латекса бессолевым методом

«Коагуляция – это процесс разрушения коллоидных систем, вызванный нарушением их стабильного состояния. В процессе коагуляции коллоидные частицы слипаются и растут до такого размера, что теряют коллоидные свойства.

Флокуляция – это процесс агрегации взвешенных частиц путем добавления высокомолекулярных соединений, которые называются флокулянтами. В отличие от коагуляции, агрегация происходит не только в результате контакта и влияния на электрокинетический потенциал частиц, но также в результате химического взаимодействия флокулянта и извлекаемого вещества. Флокуляция используется в сочетании с коагуляцией» [18].

«В производстве бутадиенстирольного каучука процесс коагуляции – это выделение каучука из латекса растворами электролитов - серной кислоты и полиэлектролитом ЭПАМ» [5].

«При постоянном перемешивании агломерированного латекса с подкисленным серумом в емкости Л-1 при температуре 50-60 °С и рН среды 5,0-6,5 происходит коагуляция латекса, перевод канифольного эмульгатора и мыл синтетических жирных кислот в свободные органические (смоляные и жирные) кислоты.

Частично скоагулированная масса из верхней части емкости Л-1 по переливному лотку непрерывно выводится в емкость Л-2.

В нижнюю часть емкости Л-1 подается раствор серной кислоты. В емкости Л-2 происходит окончательная коагуляция латекса и перевод эмульгатора в свободные кислоты при температуре 50-60 °С и рН среды 3,0-4,5.

Скоагулированная масса каучука в потоке серума из верхней части емкости Л-2 непрерывно поступает в концентратор Л-4, где происходит отделение крошки каучука от серума.

Из емкости Л-4, где промывается от солей и избытка серной кислоты, подогретой до 40-60 °С умягченной водой, поступающей из трубного пространства кожухо-трубчатых теплообменников Т-1, № 85/1,2.

Промытая крошка каучука в потоке горячей умягченной воды из емкости Л-4 по течке поступает в концентратор Л-5.

В концентраторе Л-5 крошка каучука отделяется от промывной воды.

Серум из концентратора Л-5 самотеком сливается в емкость Е-1, далее насосом Н-1/1,2 подается в емкость Л-1. Температура серума (50-60°С) в емкости Е-1 регулируется подачей острого пара в емкость Е-1. Избыток серума насосом Н-1/1,2 выводится из системы по трубопроводу в ХЗК.

Из концентратора Л-5 крошка каучука через распределительное устройство поступает на узел обезвоживания, сушки, брикетирования и упаковки готовой продукции» [5].

Вывод: в технологической части представлена и рассмотрена аппаратно – технологическая схема выделения каучука из латекса бессолевым методом, дающая возможность сократить выбросы в сточные воды в соответствии с требованиями экологии. В описании технологической схемы рассмотрена последовательность технологического процесса и установки оборудования. В данной работе дополнительно предлагается подогревать умягченную воду за счет использования тепла латекса. С этой целью необходимо установить теплообменник, отвечающий принятым параметрам (рассмотренным в главе 3).

3 Расчетная часть

3.1 Материальный расчет и материальный баланс установки

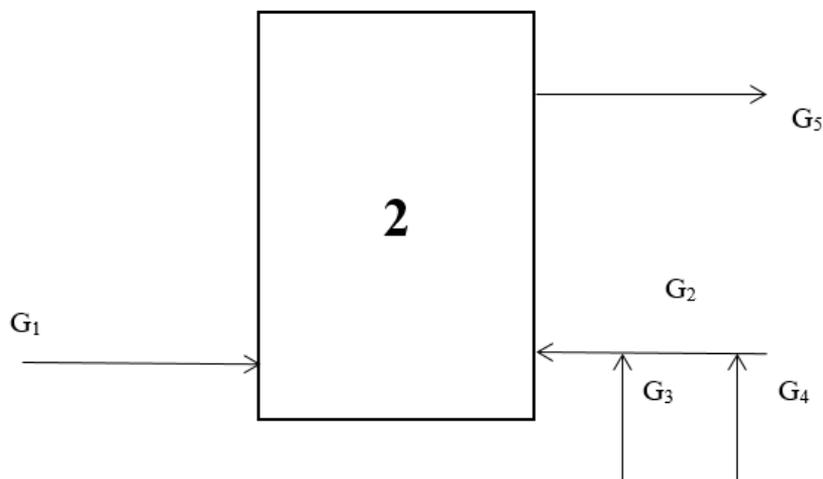


Рисунок 14 – Схема материальных потоков

G_1 – латексно-масляная эмульсия;

G_2 – серум;

G_3 – раствор H_2SO_4 ;

G_4 – Реагент ЭПАМ;

G_5 – пульпа каучука;

$$\text{Материальный баланс } G_1 + G_2 + G_3 + G_4 = G_5$$

«Основные данные к материальному балансу установки коагуляции:

1. Производительность агрегата 4 т/ч каучука (4000 кг/ч);
2. Подача латексно-масляной эмульсии (ЛМЭ) – 20 м³/ч;
3. Содержание сухого остатка 20% масс;
4. Дозировка H_2SO_4 – 13,7 кг/т каучука;
5. Подача серума - 46 м³/ч (соотношение ЛМЭ : серум 1:2,3);
6. Дозировка ЭПАМ – 2,5 кг/т каучука;
7. Дозировка эмульгатора ЭДИСКАН составляет 5,4 м.ч. на 100 м.ч. мономеров;
8. Дозировка лейканола – 0,25 м.ч. на 100 м.ч. мономеров.
9. Конверсия мономеров в сополимер – до 75 %;

10. Содержание остаточного α -метилстирола – 0,2 %;
11. Содержание антиоксиданта ВС – 1 в каучуке 0,25 %;
12. Содержание масла в каучуке 16%» [19].

1. Определим количество латекса, идущего на процесс коагуляции, зная содержание сухого остатка:

$$F(\text{латекса}) = 4000 \cdot 100 / 20 = 20000 \text{ кг/ч};$$

2. Содержание антиоксиданта ВС – 1 в каучуке 0,25 % :

$$F(\text{антиоксиданта}) = 4000 \cdot 0,25 / 100 = 10 \text{ кг/ч};$$

Содержание масла в каучуке 16%:

$$F(\text{масла}) = 4000 \cdot 16 / 100 = 640 \text{ кг/ч};$$

Расход ВС-1 в масле 650 кг/ч

3. Дозировка эмульгатора ЭДИСКАН 5,4 м.ч. на 100 м.ч. мономера:

С учетом конверсии:

$$F(\text{мономеров}) = 4000 / 0,75 = 5333,3 \text{ кг/ч};$$

$$F(\text{эмульгатора}) = 5333,3 \cdot 5,4 / 100 = 288 \text{ кг/ч};$$

Содержание эмульгатора в латексе:

$$x = 288 \cdot 100 / 20000 = 1,44 \text{ %};$$

4. Дозировка лейканола 0,25 м.ч. на 100 м.ч. мономера:

$$F(\text{лейканола}) = 5333,3 \cdot 0,25 / 100 = 13,3 \text{ кг/ч};$$

Содержание лейканола в латексе:

$$x = 13,3 \cdot 100 / 20000 = 0,07 \text{ %};$$

5. Содержание остаточного α -метилстирола в латексе 0,2 %:

Расход α -метилстирола:

$$F(\alpha\text{-метилстирола}) = 20000 \cdot 0,2 / 100 = 40 \text{ кг/ч};$$

6. Рассчитаем количество сополимера, содержащегося в латексной эмульсии:

$$F(\text{сополимера}) = 4000 - (10 + 640 + 288 + 13,3) = 3048,7 \text{ кг/ч}$$

7. Сухого остатка в латексной эмульсии содержится 20% масс., остальное водная фаза + α -метилстирол. Количество водной фазы составляет: $100 - (20 + 0,2) = 79,8 \%$

$$F (\text{водная фаза}) = 20000 \cdot 79,8 / 100 = 15960 \text{ кг/ч};$$

$$G_1 = 20000 \text{ кг/ч}$$

8. Рассчитаем количество раствора H_2SO_4 , подаваемого на коагуляцию.

На 1т каучука расходуется 13,7 кг кислоты; а на 4 тонны каучука 54,8 кг/ч.

Отсюда количество 2 % раствора H_2SO_4 составит:

$$F(\text{H}_2\text{SO}_4) = 54,8 \cdot 100 / 2 = 2740 \text{ кг/ч};$$

Таблица 5 – Количество раствора H_2SO_4

№	Компонент	кг/ч	%
1	H_2SO_4	54,8	2
2	Вода	2685,2	98
	Итого	2740	100

9. Рассчитаем количество реагента ЭПАМ, подаваемого на коагуляцию.

На 1т каучука расходуется 2,5 кг коагулянта; а на 4 тонны каучука 10 кг/ч.

Отсюда количество 1,5 % реагента ЭПАМ составит:

$$F(\text{ЭПАМ}) = 10 \cdot 100 / 1,5 = 666,7 \text{ кг/ч};$$

Таблица 6 – Количество реагента ЭПАМ

№	Компонент	кг/ч	%
1	ЭПАМ	10	1,5
2	Вода	656,7	98,5
	Итого	666,7	100

10. Рассчитаем количество серума, подаваемого на коагуляцию.

По данным к материальному балансу во 2 аппарат подается серума $46 \text{ м}^3 / \text{ч}$.
 Сухой остаток серума 1%, остальное – вода. В сухой остаток входят образующиеся сульфаты, непрореагировавшие эмульгатор и лейканол.

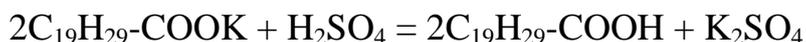
Зная плотность серума ($1,034 \text{ кг/ м}^3$) [20], пересчитаем в кг/ч:

$$F (\text{серум в 2 ап.}) = 46 \cdot 1,034 \cdot 1000 = 47564 \text{ кг/ч};$$

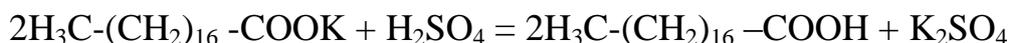
Таблица 7 – Количество серума

№	Компонент	кг/ч	%
1	Сухой остаток	475,64	1
2	Вода	47088,36	99
	Итого	47564	100

Уравнения химических реакций, стехиометрические показатели которых использовались для расчета материального баланса. Взаимодействие калиевого мыла смоляных кислот с серной кислотой (баланс составлялся по абиетиновой кислоте):



Взаимодействие калиевого мыла жирных кислот с серной кислотой (баланс составлялся по стеариновой кислоте):



$$M(\text{эмульгатора}) = 360 \text{ кг/моль}$$

$$m(\text{эм}) = 288 \text{ кг}$$

$$n(\text{эм}) = 288/360 = 0,8 \text{ моль}$$

Конверсия мыл в карбоновые кислоты 95%.

$$\text{Остаточное количество эмульгатора: } 288 \cdot (1-0,95) = 14,4 \text{ кг}$$

$$30 \% \text{ остается в каучуке: } 14,4 \cdot 30/100 = 4,32 \text{ кг}$$

$$\text{В воде: } 14,4 - 4,32 = 10,08 \text{ кг}$$

$$M(\text{карб. кислот}) = 360 \text{ кг/моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 54,8/98 = 0,559 \text{ кг/моль}$$

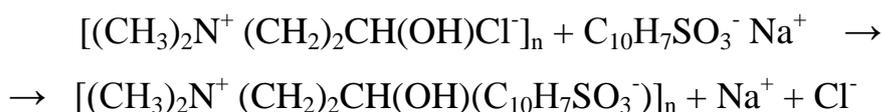
$$m(\text{карб. кислот}) = 0,4 \cdot 360 = 144 \text{ кг}$$

$$m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,4 \cdot 174 = 69,6 \text{ кг}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,4 \cdot 98 = 39,2 \text{ кг}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{осталось}} = (0,559 \cdot 98) - 39,2 = 15,58 \text{ кг}$$

Взаимодействием сульфогруппы лейканола или алкилсульфонатов в кислой среде с реагентом «ЭПАМ» с образованием нерастворимого комплекса



Образующаяся соль аммония нерастворима в воде и почти полностью остается в каучуке.

$$M(\text{лейк}) = 230 \text{ кг/моль} \quad n = 13,3/230 = 0,057 \text{ моль}$$

$$M(\text{эпам}) = 156 \text{ кг/моль} \quad n = 10/156 = 0,064 \text{ моль}$$

Конверсия лейканола 97%

$$\text{Остаточное количество лейканола: } 13,3 \cdot (1 - 0,97) = 0,399 \text{ кг}$$

$$\text{Половина этого количества – в водной фазе, половина – в каучуке: } 0,399/2 = 0,1995 \text{ кг}$$

$$\text{Количество комплекса коагулянта с лейканолом: } 10 + 13,3 \cdot 0,97 = 22,901 \text{ кг}$$

$$m(\text{лейк})_{\text{с учетом конверсии}} = 13,3 \cdot 0,97 = 12,901 \text{ кг}$$

$$n(\text{лейк}) = 12,901/230 = 0,056 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,056 \cdot 58,5 = 3,28 \text{ кг}$$

Таблица 8 – Материальный баланс выделения каучука СКМС-30 АРКМ-15 при коагуляции латекса бессолевым методом, в присутствии реагента «ЭПАМ» (на 4 т товарного каучука)

№, п/п	Компоненты	Номер потока							
		1		2		3		4	
		Латекс СКМС-30 АРК		ВС-1 в масле ПН-6к		Раствор реагента «ЭПАМ»		Серная кислота	
		кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
1	Сополимер	3048,7	15,7						
2	α-метилстирол	40	0,2						
3	Комплексный эмульгатор ЭДИСКАН	288	1,5						
4	Лейканол	13,3	0,07						
5	Свободные смоляные и жирные кислоты								
6	Сульфаты и прочие соли								
7	Масло ПН-6к			640	98,5				
8	Антиоксидант ВС-1			10	1,5				
9	Реагент «ЭПАМ»					10	1,5		
10	Комплекс лейканола и реагента «ЭПАМ»								
11	Серная кислота							54,8	2
12	Вода	15960	82,5			656,7	98,5	2685,2	98

Продолжение таблицы 8

№, п/п	Компоненты	Номер потока							
		5		6		7		8	
		Пульпа каучука (без учета циркуляции серума)		Умягченная вода		Сброс избытка серума		Крошка после концентратора на отжим	
		кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
13	Итого	19350	100	650	100	666,7	100	2740	100
1	Сополимер	3048,7	13,08					3048,7	39
2	α-метилстирол	40	0,17			11,2	0,032	28,8	0,37
3	Комплексный эмульгатор ЭДИСКАН	14,4	0,062			10,08	0,03	4,32	0,055
4	Лейканол	0,399	0,002			0,1995	0,0006	0,1995	0,0025
5	Свободные смоляные и жирные кислоты	144	0,62					144	1,84
6	Сульфаты и прочие соли	72,88	0,31			66,685	0,19	6,195	0,08
7	Масло ПН-6к	640	2,75					640	8,2
8	Антиоксидант ВС-1	10	0,043					10	0,13
9	Реагент «ЭПАМ»	-							
10	Комплекс лейканола и реагента «ЭПАМ»	22,901	0,1					22,901	0,3
11	Серная кислота	15,58	0,07						
12	Вода	19301,9	82,8	20000	100	35396,9	99,7	3905,0	49,9
13	Итого	23310,76	100	20000	100	35485	100	7810,1	100

3.2 Технологический и конструктивный расчет основного аппарата

Температура бессолевой коагуляции может быть снижена по сравнению с коагуляцией хлоридом натрия, поэтому можно тепло латекса использовать для нагрева умягченной воды для промывки крошки каучука и экономить при этом энергоресурсы.

Для подогрева умягченной воды предусматривается кожухотрубный теплообменник.

$$G_2 = 20000 \text{ кг/ч} = 5,56 \text{ кг/с}$$

$$t_{2н} = 10^{\circ}\text{C}; t_{2к} = 40^{\circ}\text{C}$$

При средней температуре

$$t_2 = \frac{10 + 40}{2} = 25^{\circ}\text{C}$$

«Вода имеет следующие физико-химические характеристики:

$$\rho_2 = 997 \text{ кг/м}^3$$

$$\mu_2 = 0,000902 \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$\lambda_2 = 0,6085 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$$

$$C_2 = 4180 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)} \gg [19]$$

Для подогрева используется латекс. Температура начальная и конечная соответственно $t_{1н} = 63^{\circ}\text{C}$, $t_{1к} = 45^{\circ}\text{C}$. Характеристики латекса при этой температуре:

$$\rho_1 = 963 \text{ кг/м}^3$$

$$\mu_1 = 0,00098 \text{ Па}\cdot\text{с}$$

$$\lambda_1 = 0,397 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$$

$$G_1 = 19008,7 \text{ кг/ч} = 5,28 \text{ кг/с}$$

$$C_1 = 3768 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К} [21].$$

1. Тепловая нагрузка аппарата составит:

$$Q = G_2 \cdot C_2 \cdot (t_{2к} - t_{2н})$$

$$Q = 5,56 \cdot 4180 \cdot (40 - 10) = 696666,6 \text{ Вт}$$

Средняя разность температур:

$$\Delta t_{cp} = \frac{(t_{1к} - t_{2н}) - (t_{1н} - t_{2к})}{\ln \frac{t_{1к} - t_{2н}}{t_{1н} - t_{2к}}}$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{(45 - 10) - (63 - 40)}{\ln \frac{45 - 10}{63 - 40}} = 29^{\circ}\text{C}$$

Примем коэффициент теплопередачи $K = 300 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Тогда ориентировочное значение требуемой поверхности составит:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}} = \frac{696666,6}{300 \cdot 29} = 80 \text{ м}^2$$

Теплообменник с близкой поверхностью имеет диаметр кожуха 600 мм. При этом число ходов $z = 4$.

В многоходовых теплообменниках средняя движущая сила несколько меньше, чем в одноходовых, вследствие возникновения смешанного взаимного направления движения теплоносителей [22]. Поправку для среднелогарифмической разности температур определим по уравнению:

$$P = \frac{40 - 10}{63 - 10} = 0,566$$

$$R = \frac{63 - 45}{40 - 10} = 0,6$$

$$\eta = \sqrt{0,6^2 + 1} = 1,166$$

$$\delta = \frac{0,6 - 1}{\ln\left(\frac{1 - 0,566}{1 - 0,6 \cdot 0,566}\right)} = 0,95$$

$$\varepsilon_{\Delta t} = \frac{1,166/0,95}{\ln\left(\frac{2 - 0,566(1 + 0,6 - 1,166)}{2 - 0,566(1 + 0,6 + 1,166)}\right)} = 0,88$$

$$\Delta t_{cp} = 29 \cdot 0,88 = 25,52 \text{ град.}$$

$$F_{op} = \frac{696666,6}{300 \cdot 25,52} = 91 \text{ м}^2$$

$$D = 600 \text{ мм}; d_n = 25 \times 2 \text{ мм}; z = 6; n/z = 196/6 = 32,6$$

Уточненный расчет поверхности теплопередачи.

$$Re_1 = \frac{4G_1}{\pi d(n/z)\mu_1} = \frac{4 \cdot 5,28}{3,14 \cdot 0,021 \cdot 32,6 \cdot 0,00098} = 10025,4$$

$$Pr_1 = \frac{c_1 \mu_1}{\lambda_1} = \frac{3768 \cdot 0,00098}{0,397} = 9,3$$

Коэффициент теплоотдачи к жидкости, движущейся по трубам турбулентно, равен:

$$\alpha_1 = \frac{0,397}{0,021} 0,023 \cdot (10025,4)^{0,8} \cdot (9,3)^{0,4} = 1684,9 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Площадь сечения потока в межтрубном пространстве между перегородками $S_{\text{мтр}} = 0,045 \text{ м}^2$; тогда

$$Re_2 = \frac{5,56 \cdot 0,025}{0,045 \cdot 0,000902} = 3424,5$$

$$Pr_2 = \frac{4180 \cdot 0,000902}{0,6085} = 6,2$$

Коэффициент теплоотдачи к жидкости, движущейся в межтрубном пространстве, составит:

$$\alpha_2 = \frac{0,6085}{0,025} 0,24 \cdot (3424,5)^{0,6} \cdot (6,2)^{0,36} = 1487,8 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Термические сопротивления загрязнений примем $r_{32} = 1/2900 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$; $r_{31} = 1/5800 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$. В качестве материала труб примем нержавеющей сталь $\lambda_{\text{ст}} = 17,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. [21] Сумма термических сопротивлений стенки и загрязнений равна:

$$\sum \frac{\delta}{\lambda} = \frac{0,002}{17,5} + \frac{1}{2900} + \frac{1}{5800} = 0,00063 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$$

Коэффициент теплопередачи равен

$$K = \frac{1}{\frac{1}{1684,9} + \frac{1}{1487,8} + 0,00063} = 529 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Требуемая поверхность составит

$$F = \frac{696666,6}{25,52 \cdot 529} = 51,6 \text{ м}^2$$

Из таблицы параметров кожухотрубчатых теплообменников следует, что из выбранного ряда подходит теплообменник с трубами длиной 4,0 м и номинальной поверхностью $F = 61 \text{ м}^2$ [23]. При этом запас площади

$$\Delta = \frac{(61 - 51,6) \cdot 100}{51,6} = 18,22 \%$$

Масса теплообменника $M = 1890$ кг

Расчет теплообменника типа «труба в трубе» [24]

Принимаем внутренний диаметр $d = 57 \times 4$ мм; $D = 108 \times 4$ мм, длина труб $L = 9$ м, число труб в одном аппарате $n = 24$ шт.

Ориентировочное значение требуемой поверхности составит

$$F = \pi \cdot d \cdot L \cdot n = 3,14 \cdot 0,053 \cdot 9 \cdot 24 = 35,9 \text{ м}^2$$

Уточненный расчет поверхности теплопередачи.

$$Re_1 = \frac{4G_1}{\pi d(n/z)\mu_1} = \frac{4 \cdot 5,28}{3,14 \cdot 0,053 \cdot (24/2) \cdot 0,00098} = 10791,5$$

$$Pr_1 = \frac{c_1 \mu_1}{\lambda_1} = \frac{3768 \cdot 0,00098}{0,397} = 9,3$$

Коэффициент теплоотдачи к жидкости, движущейся по трубам турбулентно, равен:

$$\alpha_1 = \frac{0,397}{0,053} 0,023 \cdot (10791,5)^{0,8} \cdot (9,3)^{0,4} = 708 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Площадь сечения потока в кольцевом пространстве:

$$F = \frac{\pi \cdot (D^2 - d^2)}{4} = \frac{3,14 \cdot (0,1^2 - 0,057^2)}{4} = 0,0053 \text{ м}^2$$

$$Re_2 = \frac{5,56 \cdot 0,043}{0,0053 \cdot 0,000902} = 50010,5$$

$$Pr_2 = \frac{4180 \cdot 0,000902}{0,6085} = 6,2$$

Коэффициент теплоотдачи к жидкости, движущейся в межтрубном пространстве, составит:

$$\alpha_2 = \frac{0,6085}{0,043} 0,24 \cdot (50010,5)^{0,6} \cdot (6,2)^{0,36} = 4322,2 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Термические сопротивления загрязнений примем $r_{32} = 1/2900 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$; $r_{31} = 1/5800 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$. В качестве материала труб примем нержавеющую сталь

$\lambda_{ст} = 17,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. [20] Сумма термических сопротивлений стенки и загрязнений равна:

$$\sum \frac{\delta}{\lambda} = \frac{0,002}{17,5} + \frac{1}{2900} + \frac{1}{5800} = 0,00063 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$$

Коэффициент теплопередачи равен

$$K = \frac{1}{\frac{1}{708} + \frac{1}{4322,2} + 0,00063} = 440 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Требуемая поверхность составит

$$F = \frac{696666,6}{25,52 \cdot 440} = 62 \text{ м}^2$$

Из таблицы параметров теплообменников «труба в трубе» следует, что из выбранного ряда подходит теплообменник с трубами длиной 9,0 м, номинальной поверхностью $F = 36 \text{ м}^2$. Предполагается установка двух теплообменников. При этом запас

$$\Delta = \frac{(72 - 62) \cdot 100}{62} = 16,1 \%$$

Вывод: при заданных температурных режимах поверхность теплообмена кожухотрубного аппарата меньше, по сравнению с аппаратом «труба в трубе». Поэтому целесообразней установка кожухотрубного теплообменника (Таблица 9).

Таблица 9 – Линия сравнения двух теплообменников

	Кожухотрубный теплообменник	Теплообменник «труба в трубе»
Количество подаваемого тепла, Вт	696666,6	696666,6
Средняя разность температур, °С	25,52	25,52

Продолжение таблицы 9

	Кожухотрубный теплообменник	Теплообменник «труба в трубе»
Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² · К)	529	440
Поверхность теплообмена, м ²	51,6	62
Параметры теплообменника	1 теплообменник с длиной труб 4,0 м и номинальной поверхностью F = 61 м ²	2 теплообменника с длиной труб 9,0 м и номинальной поверхностью F = 36 м ²

Вывод: Рассчитан материальный баланс процесса выделения каучука из латекса, а также произведен расчет основного аппарата. Исходя из линии сравнения двух выбранных теплообменников при заданном количестве подаваемого тепла и средней разности температур, кожухотрубный теплообменник имеет наименьшую поверхность теплообмена по отношению к теплообменнику «труба в трубе». Поэтому для подогрева умягченной воды за счет тепла латекса лучше использовать кожухотрубный теплообменник.

4 Охрана окружающей среды

4.1 Меры, обеспечивающие надежность охраны водных ресурсов, воздушного бассейна и почвы от загрязнения

«При выдерживании заданных норм технологического режима, при содержании в исправном состоянии технологического оборудования, трубопроводов, запорных, предохранительных и регулирующих устройств загрязнение окружающей среды будет минимальным» [25].

Для надежности охраны водных ресурсов и воздушного бассейна предусмотрены следующие мероприятия:

- строгое соблюдение норм и положений в соответствии с настоящим технологическим регламентом, обеспечение надежного контроля за технологическим процессом;
- контроль за исправностью КИП, блокировок, сигнализаций; соответствие установок приборов ПАЗ регламентным параметрам;
- тщательная подготовка оборудования к ремонту и прием оборудования из ремонта;
- исключение выброса продуктов в атмосферу и слива их в канализацию (все колодцы канализации должны быть закрыты исправными крышками, гидрозатворы и вытяжные вентиляционные стояки должны систематически проверяться, сбрасываемые в канализацию производственные стоки должны систематически контролироваться на содержание в них вредных веществ);
- с целью снижения вероятности срабатывания ППК и выброса углеводородов в атмосферу установочное давление срабатывания ППК значительно больше рабочего давления в аппаратах.
- сбросы в химическую загрязненную канализацию осуществляется через гидрозатворы;

- контроль за концентрацией взрывоопасных продуктов в воздухе рабочих помещений и на наружных установках должен производиться автоматически (газоанализаторами ЩИГ – 2 и СТМ – 10) и аналитически (лаборатория ГСС).

«Для предотвращения загрязнения почвы промышленными отходами на территории производства предусмотрено:

- устройство поддонов для предотвращения разлива пролитого продукта;

- бетонная площадка по периметру всей наружной установки с ограждением сплошным бортом высотой не менее 0,15 м;

- для отвода пролитой жидкости и атмосферных осадков предусмотрены стояки и закрытые лотки в бетонной площадке;

- вокруг установок имеются асфальтовые отмостки, заасфальтированные и забетонированные дороги, площадки, подъезды» [26].

4.2 Меры безопасности при эксплуатации производства

«Необходимо строго соблюдать порядок пуска и останова технологических систем и отдельных видов оборудования, вывода их в резерв, нахождения в резерве и ввода из резерва в работу.

При включении в работу систем конденсации и охлаждения во избежание резкого завышения давления в аппаратах необходимо вначале принять хладоагенты, а затем нагретый продукт. При остановке этих систем следует соблюдать обратный порядок – сначала прекратить прием нагретого продукта, а затем хладоагента.

При остановке и пуске в холодное время года должны быть приняты меры по исключению замерзания воды в трубопроводах, оборудовании, импульсных линиях датчиков КИП, систем автоматического управления и образования вакуума в системах.

Все оборудование, остановленное для ремонта, отключается запорной арматурой, освобождается от продукта, продувается азотом, отглушается и пропаривается (а при необходимости промывается и обезвреживается)» [27].

«Все электрооборудование при этом обесточивается снятием напряжения с электроустановок распределительных устройств. Полнота подготовки оборудования к ремонту после проверки подтверждается лицом, ответственным за его подготовку, в письменном виде с отметкой в наряд-допусках на проведение ремонтных работ.

Все ремонтно-строительные, газоопасные и огневые работы на установках и территории цехов производятся в порядке, изложенном в инструкциях:

0-15-05 «По организации безопасного проведения ремонтных работ»,

0-73-07 «По организации безопасного проведения огневых работ»,

И-74-07 «По организации безопасного проведения газоопасных работ на предприятии».

Все материалы, применяемые при ремонте оборудования, подлежат входному контролю и на них должны быть документы, подтверждающие требуемое качество.

Материалы прокладок, конструкция фланцевых соединений должны приниматься с учетом свойств и параметров рабочей среды, категории взрывоопасности блоков.

Отремонтированное оборудование допускается к эксплуатации, если в процессе ремонта соблюдены все требования нормативных документов, показатели технических параметров и показатели надежности соответствуют паспортным данным и обеспечивается установленный для данного оборудования режим работы» [27].

Теплообменники

- Включение резервного теплообменника в работу.

При включении теплообменника (кипятильника, конденсатора, холодильника) после ремонта необходимо:

- 1) произвести тщательный осмотр отремонтированного теплообменника,
- 2) проверить снятие ранее установленных заглушек,
- 3) убедиться в исправности заземления, наличии и подключении исправных КИП,
- 4) убедиться в закрытии всей запорной арматуры и спускников,
- 5) произвести испытание теплообменника и относящихся к нему трубопроводов на герметичность,
- 6) продуть теплообменник азотом до содержания кислорода в продувочном газе не более 0,1% объемных,
- 7) включить теплообменник в работу.

ПРИМЕЧАНИЕ: При включении в работу конденсаторов и холодильников сначала принимается хладагент, а затем продукт, который необходимо охладить или сконденсировать.

При включении в работу кипятильников сначала принимается продукт, а затем теплоноситель.

- Вывод теплообменника в резерв

Вывод теплообменника (кипятильника, конденсатора, холодильника) в резерв производится в следующем порядке:

- 1) прекратить подачу теплоносителя (продукта),
- 2) прекратить подачу продукта (хладоагента),
- 3) произвести освобождение теплообменника по трубному и межтрубному пространствам,
- 4) продуть теплообменник от паров продукта азотом,
- 5) отглушить теплообменник согласно утвержденной схемы.

- Обслуживание теплообменника, выведенного в резерв

На теплообменнике (кипятильнике, конденсаторе), выведенном в резерв, обслуживающий персонал осуществляет контроль за:

- 1) давлением по показаниям манометра,

2) исправностью и закрытием запорной арматуры по продукту и теплоносителю,

3) установленными заглушками и отсутствием пропусков в местах их установки.

Вывод: в данном разделе представлены мероприятия по охране водных ресурсов и воздушного бассейна (строгое соблюдение норм, тщательная подготовка аппаратов к ремонту, контроль за исправностью оборудования и др.). Рассмотрены устройства для предотвращения загрязнения почвы промышленными отходами на территории производства (бетонные площадки, сливы, поддоны, асфальтовые отмостки и др.). Указаны меры безопасности при эксплуатации производства, а также введении аппаратов после ремонта и удалении их на ремонт.

Заключение

В выпускной квалификационной работе рассмотрена возможность оптимизации технологического процесса выделения каучука из латекса, направленной на снижение энергетических затрат существующего производства эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков, что является актуальной задачей. При проведении коагуляции латекса с использованием полиэлектролитов нет необходимости применения повышенных температур, поэтому возможна утилизация тепла латекса, поступающего со стадии дегазации.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы производства бутадиен-стирольных каучуков, методы их выделения, меры безопасности при эксплуатации производства, а также меры, обеспечивающие надежность охраны водных ресурсов, воздушного бассейна и почвы от загрязнения.

В технологической части рассмотрена схема выделения бутадиен-стирольного каучука бессолевым методом, который используется в ООО «Тольяттикаучук».

В расчетной части приведены расчеты материального баланса при работе установки на нормальной нагрузке и конструктивный расчет дополнительного теплообменного аппарата.

В данной работе проведен сравнительный анализ двух конструкций теплообменника для подогрева умягченной воды за счет тепла латекса, таких как кожухотрубный и «труба в трубе». Было выявлено, что целесообразней использовать кожухотрубный теплообменник, т.к. площадь поверхности составила меньшее значение, чем у теплообменника конструкции «труба в трубе» при данных параметрах. Выбран шестиходовой теплообменник с трубами длиной 4,0 м, числом труб 196 и номинальной поверхностью $F = 61 \text{ м}^2$.

Список используемых источников

1. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. – Л.: Химия, 1986. 224 с.
2. Blackley D. C. Synthetic latices: general principles of production. In: Polymer Latices. Springer, Dordrecht. – 1997.
3. Технологический регламент «Получение латекса СКС-30АРК» ТР-Е-1-01-13. Тольятти: ООО «Тольяттикаучук», 2013.
4. Лебедева С. А., Орлов Ю. Н. Исследование возможности получения латекса СКМС-30АРК (для каучука марки «БСК-1502» при применении дробной подачи эмульгатора) – Тольятти: ООО «Тольяттикаучук», 2015.
5. Банкетов Е. А. [и др.]. Получение латекса СКМС-30 АРК в цехе Е-1: Технологический регламент ТР-Е-1-01-13 – Тольятти; ООО «Тольяттикаучук», 2013. – 315 с.
6. Гусев Ю. К., Папков В. Н. Каучуки эмульсионной полимеризации. Состояние производства в Российской Федерации и научно-исследовательские работы Воронежского Филиала ФГУП «НИИСК» // Каучук и резина. 2009. С. 1–16.
7. Лебедева С. А., Орлов Ю. Н., Крючкова Н. В. Изучение эффективности коагуляции латекса СКМС-30АРК комбинированным методом с использованием «Реагента «ЭПАМ» и хлорида натрия. Отчет № 1622. – Тольятти: ЗАО «Тольяттисинтез», 2012.
8. Орлов Ю. Н., Крючкова Н. В. и др. Пат. № 2447087 РФ МПК С08 С1/15, С08 С1/14, С08 F 6/14, С08 F 6/22, С08 F236/10. Способ выделения бутадиен-(α -метил)стирольного каучука из латекса; заявл. 14.04.2010; опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10.

9. Лебедева С. А., Орлов Ю. Н., Головачева О. А. О выпуске опытно-промышленных партий каучука СКМС-30 АРКМ-15, полученного по бессолевой технологии. – Тольятти: ООО «Тольяттикаучук», 2010.– 16 с.
10. Лебедева С. А., Орлов Ю. Н., Крючкова Н. В. Перевод производства бутадиен-стирольных каучуков на бессолевою коагуляцию: Предложения по реализации проекта – Тольятти: ООО «Тольяттикаучук», 2007. – 21 с.
11. Лебедева С. А., Орлов Ю. Н., Крючкова Н. В. Изменение узла коагуляции бутадиен-альфаметилстирольного латекса в связи с заменой раствора поваренной соли на синтетический коагулянт «ЭПАМ». Исходные данные для проектирования – Тольятти: ООО «Тольяттикаучук», 2007. – 20 с.
12. Rasteiro M. G., Garcia F. A. P., Ferreira P. J. Flocculation by cationic polyelectrolytes: relating efficiency with polyelectrolyte characteristics // J. Applied Polymer Science. – 2010. – V. 116. – P. 3603 – 3612.
13. Christensen P.V., Hinge M., Keiding K. The use of dielectric spectroscopy in the investigation of the effect of polymer choice on the flocculation of polystyrene particles // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 331. – P. 113 – 121. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.027.
14. Popa I., Gillies G., Papastavrou G., Borkovec M. Attractive and Repulsive Electrostatic Forces between Positively Charged Latex Particles in the Presence of Anionic Linear Polyelectrolytes // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V. 114. – P. 3170 – 3177. DOI: 10.1021/jp911482a.
15. Орлов Ю. Н., Крючкова Н. В., Лебедева С. А. Усовершенствование технологии процесса выделения эмульсионных каучуков с целью снижения загрязнений окружающей среды // ELPIT 2011: сб. трудов III Междунар. экологического конгресса «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» – Тольятти-Самара, 2011. – Т.7. – С.13 – 16.

16. Папков В. Н. [и др.]. Современные способы коагуляции синтетических латексов при производстве эмульсионных каучуков // Производство и использование эластомеров. – 2000. – № 6. – С. 3 – 5.
17. Папков В. Н. [и др.]. Разработка экологически чистых способов выделения бутадиен-нитрильных каучуков из латексов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2010. – № 3. – С. 10 – 13.
18. Один А. П. [и др.]. Сравнительная оценка эффективности органических флокулянтов для выделения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков / – М: Нефтепереработка и нефтехимия, 2006. – 40 с.
19. Midgley C. A., Rea J. B. Styrene-Butadiene Rubber Adhesives. In: Skeist I. (eds) Handbook of Adhesives. Springer, Boston, MA. – 1990.
20. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
21. Рабинович В. А. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1978. – 392 с.
22. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч.1,2. – М.: Химия, 1995. – 730 с.
23. Бакластов А. М. [и др.]. Проектирование, монтаж и эксплуатация теплообменных установок: учеб. пособие для вузов – М.: Энергоиздат, 1981. – 336 с.
24. Франс А., Оцисик М. Расчет и конструирование теплообменников. Перев. с англ. – М.: Атом, 1971.
25. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. Введ. 1976-08-01. – М.: «Стандартинформ», 2007. – 5 с. – (Система стандартов безопасности труда).
26. Кочетков В. Г. Оборудование производств по переработке полимеров [Электронный ресурс]: учебное пособие / В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков; ВПИ (филиал) ВолГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 2 МБ). – Волгоград, 2017. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана. ISBN 978-5-9948-2760-4

27. Технологический регламент производства латекса СКМС-30АРК.
Тольятти: ООО «Тольяттикаучук», 2003.