

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 процесса коагуляции бутадиен-альфа-метилстирольных каучуков на ООО «Тольяттикаучук»»

Студент

И.В. Федорова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В.Цветкова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа 48 с., 11 рисунков, 17 таблиц, использовано 32 литературных источника, 6 листов графического материала.

КОАГУЛЯЦИЯ ЛАТЕКСА, РЕАГЕНТЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ПОЛИДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИД, АНАЛОГ.

Цель работы – оптимизация процесса коагуляции в производстве СБСК путем замены коагулянта на более экономичный.

Графическая часть включает в себя технологическую схему процесса коагуляции; схемы коагулятора и мешалки; сравнительную таблицу свойств, применяемых реагентов; схему уравнений реакций, протекающих в процессе выделения крошки; таблицы материального и теплового балансов.

Пояснительная записка состоит из:

- теоретической части, где рассматриваются физико-химические основы процесса коагуляции, патентного поиска реагентов;
- технологической части, где предложено техническое решение по оптимизации процесса коагуляции;
- расчетной части, где произведены расчеты материального и теплового балансов.

В ходе работы было предложено заменить реагенты, используемые в процессе коагуляции на более экономичный полиэлектролит китайского производства.

В результате внедрения нового реагента, ожидаемая прибыль за год составит более 7 млн. рублей.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

Содержание

Введение.....	4
1. Теоретическая часть.....	6
1.1 Методы коагуляции	6
1.2 Физико-химические основы процесса коагуляции на ООО «Тольяттикаучук».....	9
1.3 Реагенты для коагуляции	16
1.4 Патентный поиск по технологии коагуляции	18
2. Технологическая часть	23
2.1 Предлагаемое техническое решение по оптимизации процесса коагуляции.....	23
2.2 Описание действующей технологической схемы на ООО «Тольяттикаучук».....	28
2.3 Аналитический контроль	30
3. Расчетная часть.....	32
3.1 Расчет материального баланса.....	32
3.2 Расчет теплового баланса.....	37
3.3 Расчет мешалки	41
Заключение	43
Список использованной литературы.....	44
Приложение А Паспорт «ПДАДМАХ REF E»	48

Введение

ООО «Тольяттикаучук» входит в число ведущих предприятий нефтехимического комплекса ПАО «Татнефть».

В структуре предприятия – шесть основных производств по выпуску синтетических каучуков, мономеров и промежуточной продукции, два вспомогательных производства по обеспечению энергоресурсами и ремонту оборудования, а также товарно-сырьевой цех и цех электроавтоматики и измерений.

ООО «Тольяттикаучук» считается одним из крупнейших предприятий нефтехимического комплекса России и входит в десятку крупнейших экспортеров Самарской области. Предприятие поставляет продукцию на внутренний рынок, а также страны Европы, Азии, Америки и Индии [1].

В данной работе мы рассмотрим производство СБСК по методу низкотемпературной эмульсионной сополимеризации бутадиена и альфа-метилстирола. На установках УПЛКиФ и УСП СБСК выпускают два вида каучука:

- БСК 1502

Безмасляный синтетический каучук;

- СКМС-30 АРКМ-15

Синтетический каучук метилстирольный 30% стирола

А- холодной полимеризацией

Р- регулируемый

К- канифольный

М- содержит 15 % масла

По мнению специалистов, объемы производства бутадиен-стирольного каучука в ближайшее время будут постоянно расти, поэтому многие химические предприятия занимаются оптимизацией производственного цикла, необходимого для получения данного полимерного материала, этим обусловлена актуальность дипломного проекта, основной задачей которого

является оптимизация процесса коагуляции на Установке Выделения СБСК в цехе Е-2 на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

На данный момент в производстве СБСК в процессе коагуляции используются флокулянты «Реагент ЭПАМ» и «Нитрофлок 213», которые являются затратным для предприятия.

Цель данной работы:

-оптимизировать процесс коагуляции путем замены действующих коагулянтов на более экономичный реагент, тем самым уменьшить затраты и повысить экономическую эффективность.

Поставленная цель может быть решена по средствам следующих задач:

- 1) изучить теоретические основы процессов коагуляции латекса;
- 2) дать описание действующей технологической схемы процесса коагуляции на ООО «Тольяттикаучук»;
- 3) предложить техническое решение по оптимизации процесса коагуляции, подобрав более дешевый флокулянт;
- 4) составить сравнительную таблицу свойств, применяемых реагентов;
- 5) оценить экономическую эффективность от внедрения нового коагулянта;
- 6) выполнить материальный и тепловой расчеты емкости для коагуляции, составить балансы.

1 Теоретическая часть

1.1 Методы коагуляции

Латекс представляет собой устойчивую водную дисперсию. Устойчивость латексу придает эмульгатор, который создает пленку вокруг глобулы (частицы полимера) с отрицательным зарядом, в результате чего эти частицы отталкиваются друг от друга.

Коагуляция – это сгущение (слипание) коллоидных частиц латекса при их столкновениях в процессе броуновского движения под влиянием Ван-дер-Ваальсовых сил межмолекулярного воздействия.

Вызвать коагуляцию могут различные внешние воздействия, к которым относятся: облучение элементарными частицами, действие видимого света, механическое воздействие, добавление электролитов и т.д. У всех этих воздействий есть одно общее свойство – уничтожение энергетического барьера, после чего происходит слипание частиц полимера[2].

Правила коагуляции.

1. Каждый электролит вызывает коагуляцию золя в пороговой концентрации. Пороговая концентрация – это минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция.

2. Коагулирующим эффектом обладает только ион электролита, противоположно заряженный частице золя (ион-коагулятор).

3. Чем выше заряд иона-коагулятора, тем больше коагулирующая способность (правило Шульце-Гарди) [3].

На рисунке 1 представлен механизм коагуляции (нейтрализация зарядов частиц полимера), где положительно заряженные ионы полиэлектролита нейтрализуют отрицательно заряженные ионы полимера, тем самым давая частицам полимера соединиться между собой.

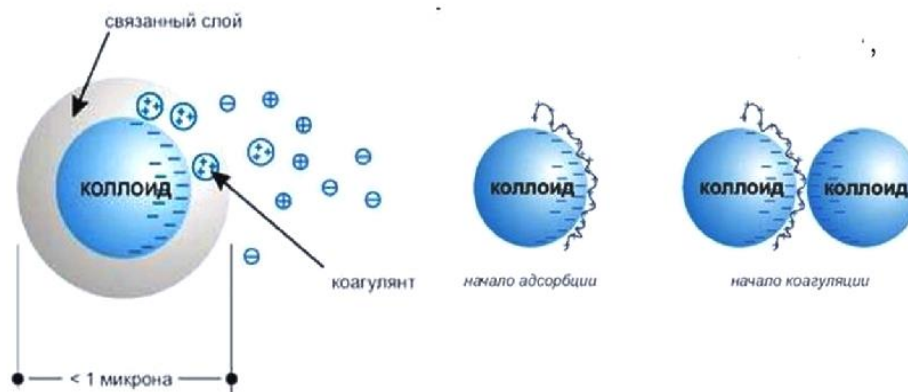


Рисунок 1 – Нейтрализация зарядов частиц полимера

Разновидностью коагуляции является флокуляция – процесс слипания дисперсных частиц в суспензии с последующим образованием хлопьевидных агрегатов или флокул. Вещества, способствующие флокуляции, называются флокулянтами. Это такие высокомолекулярные соединения, которые имеют гибкие макромолекулы, содержащие одинаковые функциональные группы на концах. Флокулы могут образовываться вследствие локальной адсорбции макромолекул флокулянта, путем связи частиц через отдельные адсорбированные молекулы, а также методом вытеснительной флокуляции [4].

Это явление представлено на рисунке 2

Окружение образовавшихся хлопьев молекулами высокомолекулярных полимеров флокулянтов

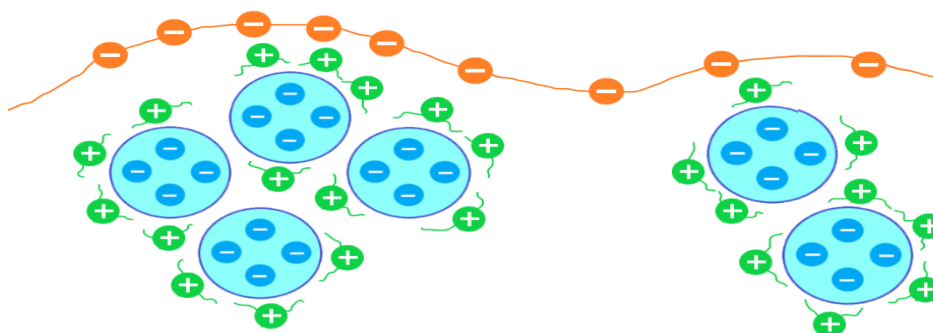


Рисунок 2 – Процесс флокуляции

Также существует метод электрокоагуляции, в котором основной эффект – это анодное растворение металла при подаче постоянного тока. В этом процессе ионы металла гидролизуются, превращаясь в коагулянт, при этом происходит деформация двойного электрического слоя дисперсных частиц.

Электрокоагуляция является более затратной, по сравнению с использованием реагентов, поэтому применяется крайне редко.

На рисунке 3 представлен электрокоагулятор. В таких аппаратах могут использоваться и химические реагенты, и продукты растворения электродов. Подбор материала электрода в этом случае играет такую же роль, как выбор коагулянта, и подбирается под конкретную задачу. Вместо монометаллических электродов могут использоваться электроды из сплавов двух и более металлов. Также важным является выбор силы подаваемого на электроды тока, поскольку неконтролируемое ее увеличение в определенный момент наоборот приводит к резкому снижению анодного растворения металла вследствие возникновения эффекта пассивации электрода.

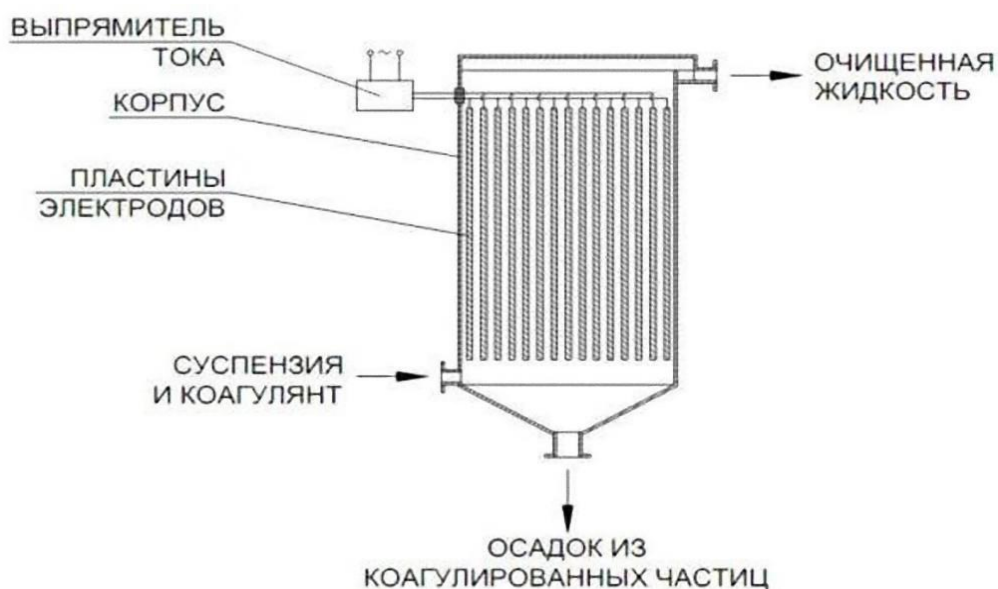


Рисунок 3 – Электрокоагулятор

Вдоль широких пластин спускается поток суспензии. Взаимодействуя с продуктами электрохимического разложения электродов, дисперсные частицы подвергаются коагуляции и осаждаются на дно, а очищенный поток жидкости выводится из аппарата. Суспензия может двигаться как горизонтально вдоль пластин, так и подниматься снизу вверх [5].

В производстве СБСК за все время использовали три метода коагуляции латекса: солевой, малосолевой и бессолевой.

В первом методе крошку каучука выделяли с помощью NaCl (24 - 26 %) и серной кислоты (1 -2%). При взаимодействии раствора хлористого натрия с латексом происходит укрупнение полимерно-мономерных частиц. Для маслonaполненного каучука перед подачей латекса на узел коагуляции, его смешивают с маслом марки ПН-6к, заправленным антиоксидантом ВС-1.

Во втором методе применяли смесь электролитов: хлористый натрий (24 - 26%), серную кислоту (1-2%) и «Реагент ЭПАМ» (1,5 - 2,0 %). Одновременно с подачей латекса в эжекторный смеситель Л-1а, частично подавался раствор хлористого натрия из отделения Е-4 и «Реагент ЭПАМ» из отделения Е-12 для агломерирования (флокуляции) латекса.

В третьем методе коагуляцию проводили растворами электролитов: серной кислотой (1-2%) и флокулянт «Реагент ЭПАМ» (1,5 - 2,0 %).

На данный момент в производстве СБСК используется бессолевая коагуляция.

1.2 Физико-химические основы процесса коагуляции на ООО «Тольяттикаучук»

В производстве СБСК на установке Е-1 латекс СКМС-30АРК получают путем холодной полимеризации бутадиена и α -метилстирола в водной эмульсии по радикальному механизму [6].

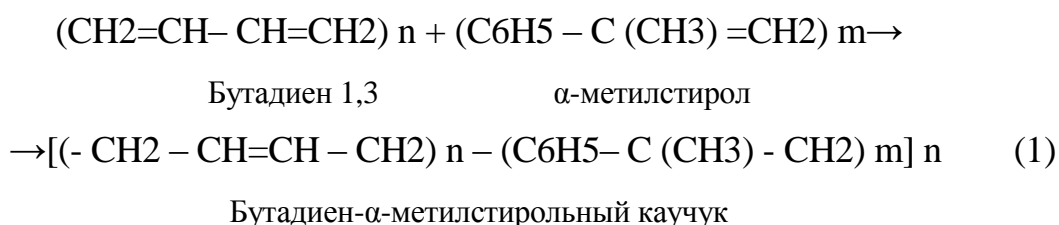
В качестве эмульгатора применяют канифольное мыло и натриевую соль (комплексный эмульгатор «ЭДиСКАН»). Для скорости и стабильности

эмульсии – дополнительный эмульгатор – водно-щелочной раствор натриевой соли нефтяных сульфокислот (лейканол). Молекулы этих эмульгаторов (мицеллы), с отрицательным зарядом, обволакивают частицу полимера, не давая им соединяться между собой, и тем самым создавая агрегативную устойчивую среду [7].

Инициатором служат гидроперекиси органических соединений.

Активаторы – меркаптаны, аммониевые соединения, сульфиты и т.д. Механизм этих активаторов основан на реакции между окислителем (инициатором) и восстановителем (активатором).

Для регулирования молекулярного веса полимера используют регуляторы – меркаптаны, а для прерывания процесса – ингибитор ДЕГА.



В реакции (1) показано получение полимера из мономеров.

На установке ПЛКиФ СБСК в качестве коагулянта используют раствор катионного полиэлектролита «Реагент ЭПАМ». Сополимер эпихлоргидрина с диметиламином получают в результате реакции конденсации первичных или вторичных аминов с эпихлоргидрином. Реакция представлена на рисунке 4



Рисунок 4 – Получение полиэпихлоргидриндиметиламина

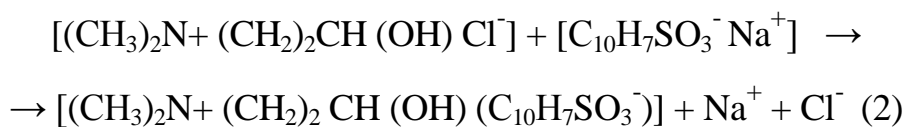
Полиамин представляет собой вязкую жидкость с содержанием активного вещества 30 – 50 %, который смешивается с водой в любых

пропорциях. Молекулярная масса составляет от 10 тысяч до 1 миллиона. Катионный заряд расположен на главной цепи. Вязкость 50 % - го раствора составляет 40 – 20000 сПз [8].

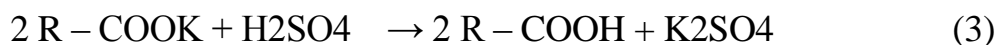
Данный реагент образует с лейканолом водонерастворимый комплекс, который практически весь остается на каучуке, при этом не засоряя сточные воды. Аминный коагулянт в кислой среде связывает сульфонатные эмульгаторы и диспергаторы в водонерастворимый комплекс, тем самым дезактивируя их и обеспечивая возможность коагуляции под действием кислоты. Водонерастворимый комплекс коагулянта и сульфоната практически полностью совмещается с образуемой крошкой каучука.

Процесс коагуляции протекает в несколько реакций:

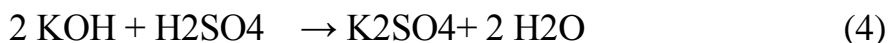
1. Взаимодействие сульфогруппы лейканола с азотсодержащим органическим соединением:



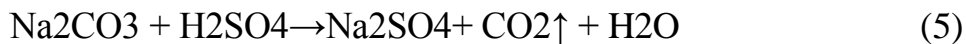
2. Взаимодействие эмульгатора (калиевых солей карбоновых кислот) с серной кислотой:



3. Нейтрализация избыточной щелочности латекса серной кислотой:



4. Разложение буфера – кальцинированной соды:



В процессе бессолевой коагуляции дисперсная фаза латекса должна непрерывно перемешиваться, так как интенсивность перемешивания играет важную роль в образовании однородной крошки, а также во избежание ее слипания. Мешалка оснащена частотным преобразователем, который выдерживает заданные 200 оборотов в минуту. Также должна поддерживаться рН среда от 4,8 до 5,2 при температуре серума 45-60 °С. В результате процесса образовавшееся крошка должна быть однородной, а

проба при отборе анализа должна расслаиваться на крошку и прозрачный серум.

На рисунке 5 представлен механизм мостиковой агрегации частиц действием флокулянта «РеагентаЭПАМ»

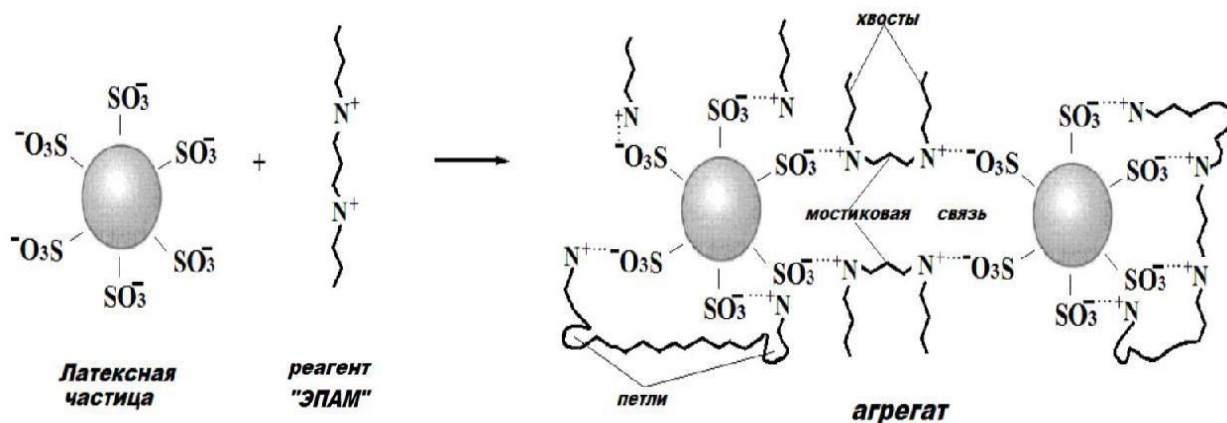


Рисунок 5 - Механизм мостиковой агрегации частиц действием флокулянта «Реагента ЭПАМ».

В 2017 году были проведены лабораторные исследования по возможности замены флокулянта «Реагент ЭПАМ» производства ЗАО «ФИНЭКО», г. Дзержинск» на флокулянт ПДМДААХ марки «Нитрофлок 213» производства ООО «Новоросс», г. Новочеркасск [9].

Реагент ПДМДААХ синтезируется из аллилхлорида и диметиламина. Реакция представлена на рисунке 6



Рисунок 6 – Получение мономера ДАДМАХ

Полимеризация происходит циклическим путем с образованием структурной формулы, представленной на рисунке 7

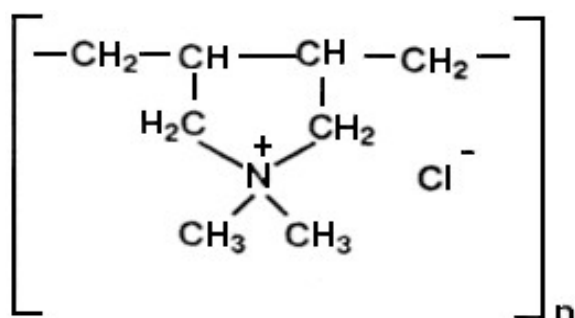


Рисунок 7 – Полидиметилдиаллиламмоний хлорид

ПДМДААХ марки «Нитрофлок 213» - гетероциклический катионный полимер (четвертичная аммонийная соль), представляющий собой высокомолекулярное соединение, которое получают радикальной полимеризацией [10].

Реагент может быть в виде порошка или вязкой жидкости с концентрацией активного вещества 10 – 40 %. Молекулярная масса флокулянта составляет от 10000 тысяч до 1 миллиона. Вязкость 40 % - го раствора от 40 до 20000 сПз [11].

В ходе исследования катионного полиэлектролита, как изменяется процесс коагуляции при влиянии его молекулярной массы было обнаружено, что с повышением вязкости флокулянта увеличивалась крошка каучука. Это свидетельствовало о том, что в условиях, благоприятных для проявления нейтрализации заряда полимерных частиц, определенно влияет и механизм мостикообразования. С увеличением молекулярной массы, скорее всего увеличивается размер «петель» адсорбированных молекул. Величина молекулярной массы флокулянта не влияла на расход полиэлектролита, в тоже время полнота коагуляции протекала быстрее [12].

На рисунке 8 показана реакция взаимодействия флокулянта марки «Нитрофлок 213» эмульгатора с образованием комплексной соли [13].

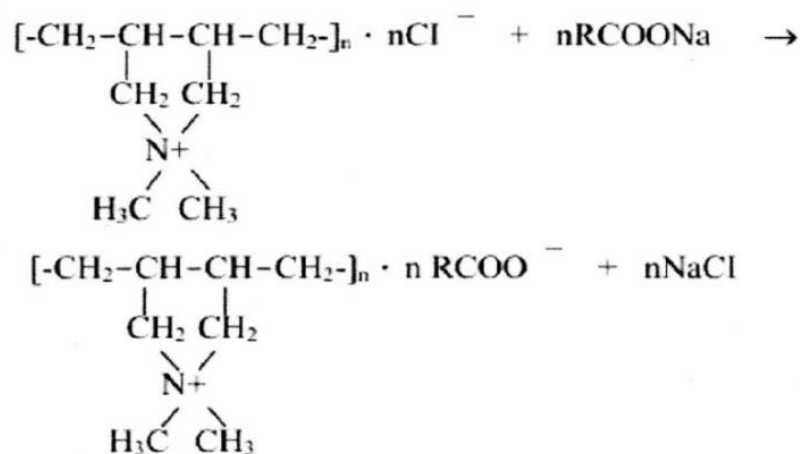


Рисунок 8 – Взаимодействие полиэлектролита с эмульгатором

Далее на рисунке 9 изображена реакция взаимодействия образовавшегося продукта с серной кислотой, где происходит выделение свободных жирных кислот:

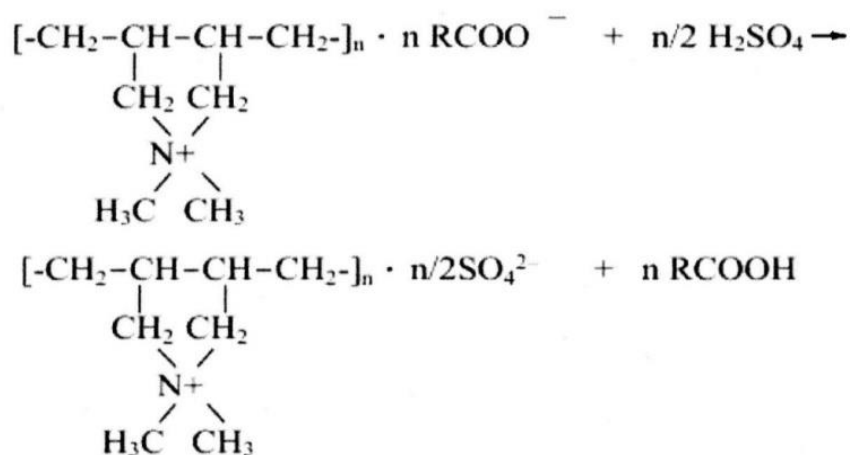


Рисунок 9 – Взаимодействие комплексной соли с серной кислотой

То есть эмульгаторы типа мыла, которые находятся на поверхности частицы полимера превращаются в жирную кислоту, при этом положительно

заряженные ионы полиэлектролита нейтрализуют отрицательно заряженные ионы мицеллы, в результате чего происходит соединение частиц полимера.

Первый опытно-промышленный выпуск каучуков БСК-1502 и СКМС-30 АРКМ-15 с применением «Нитрофлок 213» в июне 2017 показал преимущество данного полиэлектролита по снижению расходной нормы флокулянта относительно серийного «Реагент ЭПАМ» на 4-13 %. Однако по результатам физико-механических испытаний было отмечено ускорение вулканизации резиновой смеси (снижение t'_{90} до уровня значений 12,6-13,4 мин), что не соответствовало норме ТУ 2294-044-48158319-2010 (14,0-20,0 мин).

Результаты испытаний в ЦТСК ОАО «Воронежсинтезкаучук» также подтвердили снижение времени достижения 90% вулканизации (t'_{90}) до 13,5 мин [14].

Специалистами ИЛСКП центра «Эластомеры-Т» был проведен сравнительный анализ степени влияния «Нитрофлок 213» на скорость вулканизации резин и сделан вывод, что для достижения нормируемого значения скорости вулканизации необходимо снизить расход коагулянта «Нитрофлок 213» до 2,2 кг/т каучука. Предварительно, с цехом Е-1 было согласовано снижение дозировки лейканола в рецепте синтеза латекса СКМС-30АРК до 0,23 м.ч. на 100 м.ч. мономеров [15].

В ходе исследований при выделении каучука на УПЛКиФ СБСК были достигнуты расходные нормы:

- для марки БСК-1502: «Нитрофлок 213» 1,9 кг/т каучука и серной кислоты 13,2 кг/т каучука;

- для марки СКМС-30 АРКМ-15: «Нитрофлок 213» 1,8 кг/т каучука и серной кислоты 12,7 кг/т каучука.

В сравнении «Реагент ЭПАМ» расходуется с дозировкой 2,3 кг/т каучука, а серная кислота 14 кг/т каучука.

С 2018 года и по сегодняшний день в производстве СБСК применяют и флокулянт «Реагент ЭПАМ», и флокулянт «Нитрофлок 213», так как хоть

полиэлектролит «Нитрофлок 213» более экономичный, цена его выше. Тем самым окупаемость себестоимости продукта является незначительной. Это дает задуматься о подборе нового коагулянта.

1.3 Реагенты для коагуляции

Химические реагенты делятся на органические и неорганические. Неорганические коагулянты представлены в таблице 1

В солевой коагуляции применяются такие неорганические электролиты как железный купорос, хлорное железо, хлористый кальций, щелочи, кислоты и алюмокалиевые квасцы. И хоть такая коагуляция считается простой и эффективной, она вызывает засоление водоемов, что неблагоприятно сказывается на окружающей среде [16].

Таблица 1 – Неорганические коагулянты

Коагулянт	Формула
Сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
Алюминат натрия	$NaAlO_2$
Оксихлорид алюминия (полихлорид алюминия, гидроксохлорид алюминия)	$Al_2OH_nCl_{(6-n)}$
Квасцы алюмокалиевые	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Квасцы аммиачные	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Хлорное железо	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
Железный купорос	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Хлорированный железный купорос	$Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3$
Сернокислая окись железа	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$

Органические коагулянты различаются в зависимости от состава полимерных групп и представлены в таблице 2

В бессолевой коагуляции в основном применяют органические катионные коагулянты – флокулянты на основе аминных соединений, сополимеров полиаминов с эпихлор- и эпибромгидрином, сополимеров

акриловой кислоты или диметилсульфатов с 2-метил-5-винилпиридином, полимерных солей четвертичного аммониевого основания и т.д. Эффективность и ценность этих органических коагулянтов заключается в том, что при взаимодействии с диспергатором лейканол они образуют водонерастворимый комплекс, при этом засоление сточных вод не происходит, что благоприятно сказывается на окружающей среде.

Таблица 2 –Органические коагулянты

Полимерная группа	Коагулянт - флокулянт
неионогенная: –ОН, –СО	крахмал, оксиацетилцеллюлоза, полиакрилонитрил и др.
анионная: –СООН, –SO ₃ H, –OSO ₃ H	полиакрилат натрия, лигносульфонаты и др.
катионная: –NH ₂ , NH	полиэтиленимин, сополимеры винилпиридина, полиамины и т.д.
амфотерная (содержит и анионную и катионную группы)	полиакриламид, белки и др

Процесс коагуляции с применением органических и неорганических реагентов отличается тем, что действие неорганических коагулянтов основано на дестабилизации путем сжатия двойного электрического поля, окружающего полимерную частицу, а действие органических коагулянтов основано на дестабилизации за счет адсорбции длинных молекулярных цепочек с образованием мостиков между частицами и молекулами полимера[17].

Также в процессе коагуляции используют природные высокомолекулярные соединения – белковые гидролизаты, крахмал, производные целлюлозы, лигнин, полисахариды и другие. Технологическая эффективность коагулянтов – флокулянтов зависит от их физико-химических свойств, растворимости в воде, степени диссоциации функциональных групп, ионной активности и ионногенности, а также от молекулярной массы, плотности и вязкости растворов[18].

Так, например, существует способ выделения крошки каучука с помощью полимерного аминного коагулянта и антигломератора (хлорид кальция, хлорид магния, бишофит). Но его недостатками являются повышение минерализации и жесткость воды при сбросе в естественные водоемы, а также превышение норм содержания мыл карбоновых кислот и золы в готовом каучуке[19].

Известен способ получения каучука из латекса введением лигнина в виде натровой, калиевой или аммониевой соли, полиамина и серной кислоты, но применение данного способа не снижает липкость крошки каучука [20].

Также известен способ выделения бутадиен-стирольных каучуков с помощью животных белков и продуктов белкового происхождения. Основным недостатком является коагулирующая активность только в сильноокислой среде (рН 2,0-3,5). Требуются большие расходы кислоты[21].

Существует способ коагуляции с применением белковых коагулянтов в сочетании с хлоридом натрия. Это позволяет снизить липкость выделяемой крошки, но существенным недостатком является образование мелкой крошки, которая вымывается вместе с промывной водой и это ведет к большим потерям [22].

В работе [23] предложен растительный коагулянт на основе протеина, получаемого растворением в щелочной среде пшеничной, соевой, арахисовой муки. Однако во время приготовления рабочего препарата возникли технические трудности из-за нестабильности свойств.

1.4 Патентный поиск по технологии коагуляции

В таблице 3 представлены патенты на различные способы выделения крошки каучука с помощью реагентов.

Таблица 3– Патенты

Номер документа	Название документа	Патент-обладатель	Формула изобретения
1	2	3	4
RU 2 067 590 C1 C08F 236/10, C08C 1/15	Способ выделения маслонаполненного бутадиен- α -метилстирольного каучука	Никулин Сергей Саввович	Способ выделения маслонаполненного каучука отличается тем, что в масляную суспензию вводят полидиметилдиаллилхлорид аммония в количестве 0,5 – 1,5 кг/т каучука. Выделение каучука осуществляется следующим образом: после смешения латекса с масляной эмульсией вводят водный раствор хлорида натрия в расчете на сухое вещество 20 - 50 кг/т каучука, затем серум, доводят pH среды до 4,5 – 5,5; далее вводят водный раствор минеральной кислоты до получения pH 3,5 – 4,5; после чего выделяют крошку каучука.
RU 2 351 610 C1 C08C 1/14, C08C 1/15, C08F 6/22	Способ выделения эмульсионных каучуков из латексов	Открытое акционерное общество "Воронежский синтетический каучук"	Методы заключается в следующем: 1. Перед смешением латекса с солью двухвалентного металла (хлорида магния), латекс подкисляют серной кислотой до pH среды 2,5 – 7,0; содержание соли двухвалентного металла при этом держат в интервале 0,05 – 0,8 %; далее крошку промывают, поддерживая серной кислотой pH промывной воды 2,5 – 6,9 ед. 2. Метод отличается тем, что хлорид магния применяется в смеси с хлоридом кальция или сульфатом магния в соотношении от 1:10 до 10:1
RU2 253 656C1 C08C1/15	Способ выделения синтетических каучуков из латексов	Гусев Александр Викторович, Сигов Олег Всеволодович	Способ выделения каучука происходит следующим образом: органический аминный коагулянт в количестве 0,01 – 1,0 % на массу каучука подают в два приема, первую порцию вводят в заправленный антиоксидантом латекс в расчете 50 -90 масс. % от общей его дозировки, далее латекс перемешивают в течение 30 мин. при температуре 20 – 70 °С. Вторую порцию аминного коагулянта добавляют в виде смеси с минеральной солью в массовом соотношении коагулянт:минеральная соль от 1:0 до 1:1500. Смесь вводят в коагулятор вместе с серумом, который подается в соотношении латекс : серум от 1:1 до 1:2

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
RU2 515431 C08L9/06 C08K7/02 C08J3/16 C08C1/15	Способ выделения маслонаполненного бутадиен-стирольного каучука	Воронежский государственный университет инженерных технологий (ФГБОУ ВПО "ВГИТ")	Выделение крошки каучука происходит при помощи 2%-го раствора серной кислоты и комбинированного коагулянта, состоящего из 5 – 30 %-ого раствора хлорида алюминия, вводимого в количестве 2,0 – 3,0 кг/т каучука и волокнистого наполнителя – хлопкового, вязкого, капронового волокна или их смеси в количестве 1,0 – 10,0 кг/т каучука.
RU2 186072 C08C1/15 C08F6/22 C08F36/06	Способ выделения бутадиен-стирольных (метил-стирольных) и бутадиеновых каучуков из латексов	ВГУП "Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева"	1. В первом способе крошку из латекса выделяют действием органического коагулянта, состоящего из полиэтиленполиамин с таловым маслом, или канифолью, или с жирными кислотами, взятыми в соотношении 0,8– 1,2:1 и нагретыми при температуре 130 - 140 °С в течение 60 - 80 мин., в количестве 0,05 – 0,5 масс. % на выделяемый каучук. 2. второй способ отличается от первого тем, что при выделении маслонаполненного каучука после введения коагулянта, дополнительно вводят минеральную соль в количестве 5 -120 кг/т крошки каучука.
NL2155779 C08J3/16 , C08F6/12 , C08F236/10 , C08C2/06	Способ выделения (со)полимеров коагуляцией	Корнелис Мартинус ВанДейк, Паулюс Александр Мария Гротенхейс	В этом способе крошку каучука выделяют при помощи пара в присутствии поливинилового спирта в качестве диспергатора. Сополимеры смешивают с паром под давлением от 3 до 12 бар абс. при температуре в интервале от 120 до 200 °С. Далее полученную смесь вводят в коагулятор, который работает при температуре 90 – 120 °С и при давлении 1,0- 2,5 бар абс.
USA.3350371 MKI C 08 C 1/15	Способ выделения синтетических каучуков из латексов	Santmyers Donald	При выделении бутадиен-стирольного каучука в присутствии 2%-го раствора серной кислоты предложено использовать в качестве коагулянта алифатический полиаминсульфат от 1,36 до 18,1 кг/т каучука.

Произведенный патентный поиск среди российских и зарубежных производителей показал, что существующий на производстве СБСК флокулянт ПДМДААХ марки «Нитрофлок 213» является наиболее экономичным по сравнению с другими коагулянтами (1,8 - 1,9 кг/т).

На ОАО «Омский каучук», где расход коагулянта марки ОМП составил 6,5 - 7,2 кг/т каучука, а коагулянт АПК-46 от 2,7 до 3,5 кг/т каучука; по отчетам ОАО «Воронежкаучук» расход ОПМ составил 3,3 - 4,5 кг на тонну каучука.

Тем не менее флокулянт «Нитрофлок 213» является достаточно затратным для предприятия, поэтому были исследованы разные сополимеры N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с акриламидом, с оксидом серы, малеиновым ангидридом, так как введение дополнительного мономера в состав сополимера может привести к снижению стоимости флокулянта и тем самым сделает его более конкурентоспособным.

Так в работе [24] был исследован сополимер коагулянта ПДМДААХ с акриламидом при коагуляции латекса СКС-30 АРК, где было установлено, что увеличение дозировки коагулянта до 6 кг/т каучука не давало 100 %-го выделения крошки, а достигало лишь 90 %. Также было обнаружено, что эффект коагуляции наступал при повышении температуры.

Применение сополимеров полидиметилдиаллиламмоний хлорид с оксидом серы показало, что полнота выделения крошки каучука из латекса СКС-30 АРК происходит при расходе коагулянта 9,0 кг/т каучука и серной кислоты 8,0 кг/т каучука [25]. В работе [26] использовали коагулянт ПДМДААХ с малеиновой кислотой, при расходе коагулянта 2,5 - 3,0 кг/т каучука и расходе серной кислоты 15,0 кг/т каучука.

Вывод: в теоретической части были изучены реагенты, применяемые в производстве СБСК ООО «Тольяттикаучук». Показано, что действующие коагулянты на установке ПЛКиФ СБСК достаточно затратны для предприятия. Проведенный патентный поиск позволил выявить более экономичные реагенты.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Предлагаемое техническое решение по оптимизации процесса коагуляции

В данном процессе предлагается заменить флокулянт ПДАДМАХ «Нитрофлок 213» на флокулянт ПДАДМАХ марки «REF E» производства КНР (в приложении А представлен паспорт качества), который является полным аналогом, но цена его значительно ниже.

Известно, что специалистами ИЛСКП ЦЭТ было произведено тестирование флокулянта ПДАДМАХ «REF E» производства КНР с целью оценки возможности использования его вместо реагента «Нитрофлок 213» [27].

Физико-химические характеристики флокулянта ПДАДМАХ «REF E» в сравнении с анализом ЦЗЛ АО «ВСК» и серийным образцом «Нитрофлок 213» приведены в таблице 4

Таблица 4 - Характеристика образца флокулянта ПДАДМАХ «REF E»

Наименование показателей	Норма спецификации поставщика	Паспортные данные	Анализ ЦЗЛ АО «ВСК»	Анализ ЦЭТ «Нитрофлок 213»
Внешний вид	Вязкая жидкость Желтого цвета. Допускается опалесценция.	Светло-желтая прозрачная вязкая жидкость	Вязкая жидкость светло-желтого цвета	Вязкая жидкость светло-желтого цвета
Активная часть, % ПДАДМАХ «REF E»	39,0-41,0	41	40	40
pH 10%-ного раствора в дистиллированной воде ед. pH, не менее	5,0-8,0	6,3	6,8	6,8
Вязкость CPS при 25°C, мПа*с	1500-3200	2232	1900	-
Массовая доля «ПДАДМАХREFE»	0,5 макс.	0,42	0,40	-

Из таблицы видно, что представленный образец китайского флокулянта ПДАДМАХ «REF E» по всем показателям качества соответствует нормам спецификации поставщика. Анализ тестируемого образца ЦЗЛ АО «ВСК» полностью совпадает с данными ЦЭТ «Нитрофлок 213» ООО «СТЛТ».

Таким образом сделан вывод, что образец ПДАДМАХ «REF E» по физико-химическим характеристикам является полным аналогом серийного флокулянта «Нитрофлок 213».

Для проведения пробной коагуляции в мае 2019 года был отобран латекс БСК-1502 из емкости 101/4 на УПЛКиФ. Паспортный анализ 101/4 емкости приведен в таблице 5

Таблица 5 – Паспортный анализ латекса БСК-1502 (емк. № 101/4)

Наименование показателей	Норма	Результаты испытаний
Массовая доля сухого остатка, % не менее	18	19,8
Массовая доля мономера, % не более	0,2	0,14
Вязкость по Муни, ед. Муни	50-57	51
Кислотное число, мг КОН/г	-	174
Конверсия, %	-	72

Лабораторное тестирование образцов ПДАДМАХ «REF E» осуществляли на коагуляционной установке ИЛСКП ЦЭТ ООО «СИБУР Тольятти» согласно методике М-01-13-НТЦ.

В таблице 6 приведены характеристики процесса коагуляции латекса БСК-1502 действием флокулянта ПДАДМАХ «REF E».

Оптimum флокуляции латекса определяется визуально по прозрачности серума. Переход от неполной степени коагуляции (серум «молоко») к точке оптимума (серум «мутный, светлеет») до стадии рестабилизации латекса за счет сверхэквивалентной адсорбции катионов полиэлектролита ПДАДМАХ

«REF E» (серум «молоко») был зафиксирован в интервале значений 2,4-1,6 кг/т каучука расхода флокулянта ПДАДМАХ «REF E».

Таблица 6 – Параметры коагуляции латекса БСК-1502

Соотношение латекс: серум	Расход коагулянта кг/т	Расход серной кислоты кг/т	Внешний вид серума	pH серума
1:2	2,4	12	молоко	4,8-5,2
1:2	2,3	12	молоко	4,8-5,2
1:2	2,2	12	молоко	4,8-5,2
1:2	2,1	12	мутный	4,8-5,2
1:2	2,0	12	мутный, светлее	4,8-5,2
1:2	1,9	12	мутный	4,8-5,2
1:2	1,8	12	светлеет на 1 мин., мутный	4,8-5,2
1:2	1,7	12	мутный	4,8-5,2
1:2	1,6	12	молоко	4,8-5,2

В результате проведенных экспериментов было установлено, что расход китайского ПДАДМАХ «REF E» на коагуляцию составляет 1,7-2,1 кг/т каучука, что не превышает расходную норму коагулянта «Нитрофлок 213».

Выделенный каучук БСК-1502 подвергался тестированию на соответствие требованиям ТУ2294-023-48158319-2010

Таблица 7 – Свойства каучука БСК-1502, выделенного с использованием флокулянта ПДАДМАХ «REF E»

Наименование показателя	Норма ТУ2294-023-48158319-2010	Результат
Вязкость по Муни	45-57	54
Вулканизационные характеристики:		
- минимальный крутящий момент(ML), Дн•м	1,6-3,6	2,28
- минимальный крутящий момент(MH), Дн•м	14,00-24,00	18,46
Время до начала вулканизации (tsl), мин.	1,6-5,5	3,6
Время до достижения 50% степени вулканизации (t 50), мин.	7,0-11,0	7,7
Время до достижения 90% степени вулканизации(t 90), мин.	14,0-20,0	14,0

В таблице 8 представлены сравнительные свойства реагентов.

Таблица 8 – сравнительная таблица свойств, применяемых коагулянтов

Наименование показателей	Коагулянт		
	«Реагент ЭПАМ»	«Нитрофлок 213»	«ПДАДМАХ РЕФЕ»
Внешний вид	янтарная вязкая жидкость	«то же»	«то же»
Активная часть, %	48 - 52	не менее 39	39 - 41
pH	Не менее 5,0	5,0 – 8,0	5,0 – 8,0
Остаточный мономер, %	-	не более 1,0	не более 0,5
Вязкость CPS при 25 °С, мПа*с	600 - 1000	1000 - 3000	1500 - 3200
Плотность при 25 °С, г/см ³	1,12 – 1,16	1,10 – 1,11	1,10 – 1,11
Расположение катионного заряда	на главной цепи	на вторичной цепи	на вторичной цепи
Катионный заряд, мгэкв/г	7,4 – 7,8	6,3 – 6,4	6,3 – 6,4
Концентрация рабочего раствора, %	1,5 – 2,0	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5
Дозировка, кг/т каучука:			
- для марки БСК-1502	2,3	1,9	1,9
- для марки СКМС-30 АРКМ-15	2,3	1,8	1,8
Свойства каучука БСК-1502:			
Вязкость по Муни (норма 51 ± 6)	53	53	54
Вулканизационные характеристики:			
- минимальный крутящий момент (ML), Дн•м (норма 1,6 -3,6)	2,13	2,11	2,28
- минимальный крутящий момент (MH), Дн•м (норма 14 - 24)	17,6	17,9	18,46
Время до начала вулканизации (tsl), мин. (норма 1,5 – 5,5)	3,6	3,5	3,6
Время до достижения 50% степени вулканизации (t 50), мин. (норма 7,0 – 11,0)	9,2	8,4	7,7
Время до достижения 90% степени вулканизации (t 90), мин. (норма 14,0 – 20,0)	16,5	15,2	14,0

Произведем расчеты по стоимости реагентов для определения экономии от внедрения флокулянта ПДАДМАХ «REF E».

По заводским данным стоимость «Реагент ЭПАМ» 156013,62 р. +18% НДС=184096,07 рублей за одну тонну.

Стоимость «Нитрофлок 213» 184558,275 р. +18% НДС= 217778,76 рублей за одну тонну.

Стоимость «ПДАДМАХ РЕФЕ» 126752,83р. +18% НДС= 149568,34 рублей за одну тонну.

Так как расход флокулянтов «Нитрофлок 213» и «ПДАДМАХ РЕФЕ» аналогичен, возьмем среднюю рабочую дозировку 1,9 кг/т каучука.

Чтобы узнать расход и стоимость реагентов для выполнения плана 55000 тонн в год, составим сравнительную таблицу 9

Таблица 9 – сравнительная таблица реагентов

Наименование реагента	Расход реагента, кг/т	Расход реагента для плана 55000 т/год	Стоимость реагента для плана 55000 т/год
«Реагент ЭПАМ»	2,3	126,5 т	23288152,855 руб.
«Нитрофлок213»	1,9	104,5 т	22757880,42 руб.
«ПДАДМАХ РЕФЕ»	1,9	104,5 т	15629891,53 руб.

По таблице 9 делаем вывод:

- экономический эффект от внедрения реагента «ПДАДМАХ РЕФЕ» по сравнению с «Реагент ЭПАМ» составляет 7658261,325 рублей в год;

- экономический эффект от внедрения реагента «ПДАДМАХ РЕФЕ» по сравнению с полиэлектролитом «Нитрофлок 213» составляет 7127988,89 рублей в год.

Исходя из выше изложенного делаем вывод, что полиэлектролит марки ПДАДМАХ «REF E» является полным аналогом флокулянта марки «Нитрофлок 213» и может быть использован для выделения каучука в производстве СБСК.

2.2 Описание действующей технологической схемы на ООО «Тольяттикаучук»

На установке ПЛКиФ СБСК на агрегатах № 5,6 используется бессолевая коагуляция по каскадной схеме. Этот метод предназначен для выделения каучука из латекса в присутствии электролитов: раствора серной кислоты и «Реагента Эпам» или флокулянта «Нитрофлок 213».

Латекс из емкости № 1 отделения Е-2, смешанный с антиоксидантом ВС-1 в масле ПН-6 (для марки СКМС-30 АРКМ-15) или латекс из емкости № 101 отделения Е-12б, смешанный с антиоксидантом Вингстей-Т (ВС-30А) (для марки БСК-1502), подается в эжекторный смеситель Л-1а.

Расход латекса или латексно-масляной эмульсии (далее по тексту ЛМЭ) выдерживается автоматически регулятором, клапан установлен на линии подачи латекса (ЛМЭ) в аппарат Л-1.

После эжектора Л-1а латекс поступает в нижнюю часть емкости Л-1.

С противоположной стороны в емкость Л-1 непрерывно подается циркулирующий серум от насоса Н-1, предварительно смешанный с 1-2 % раствором серной кислоты, поступающей от насоса № 86а и с 1,5-2,5 % раствором флокулянта, поступающего из УПР Е-12. Непрерывное смешение серума с раствором серной кислоты и флокулянта происходит в трубопроводе перед входом в емкость Л-1.

Расход раствора коагулянта выдерживается автоматически регулятором, клапан установлен на линии подачи раствора коагулянта в линию серума в аппарат Л-1.

Схемой предусмотрена подача раствора коагулянта в эжектор Л-1а.

Давление раствора коагулянта, поступающего из УПР Е-12 на установку ПЛКиФ, регистрируется прибором. При давлении в линии подачи раствора ≤ 5 кгс/см² срабатывает световая и звуковая сигнализация.

В емкости Л-1 при постоянном перемешивании латекса с серумом происходит его коагуляция, перевод части связанных органических кислот (эмульгаторов) в свободные кислоты.

Скорость вращения мешалки (≈ 200 оборотов в минуту) регулируется частотным преобразователем.

Расход серума в емкость Л-1 выдерживается автоматически регулятором, регулирующий клапан установлен на линии серума в емкость Л-1. Также для выдерживания уровня в емкости Е-1, регулирующий клапан установлен на линии сброса серума в колодец №6.

Показатель рН среды в емкости Л-1 выдерживается автоматически регулятором, регулирующий клапан установлен на линии раствора серной кислоты в емкость Л-1. В емкость Л-1 установлен рН метр. Показания выведены на рабочее место аппаратчика коагуляции и в АСУТП (автоматизированная система управления технологическим процессом). На рабочем столе аппаратчика коагуляции находится лабораторный прибор рН метр, который применяют раз в смену для сравнения и корректировки.

Скоагулированная масса из верхней части емкости Л-1 по переливному трубопроводу непрерывно выводится в емкость Л-2.

В емкости Л-2 происходит окончательная коагуляция латекса, перевод связанных органических кислот в свободные смоляные и жирные кислоты, окончательно формируется крошка каучука.

То есть процесс коагуляции можно разделить в два этапа:

- увеличивается вязкость, растет оптическая плотность, при этом частицы собираются в рыхлые агрегаты, до 100% возрастает адсорбционная насыщенность латексных частиц и снижается поверхностное натяжение до значения, соответствующего критической концентрации мицеллообразования (ККМ) эмульгатора;

- под действием раствора серной кислоты происходит постепенная гидрфобизация адсорбционных слоев эмульгатора и утоньшение гидратных слоев, которые приводят к снижению энергетического барьера коалесценции

(процесс разделения фаз в эмульсиях путем агрегации и последующего слипания капель) частиц в первичных агрегатах (явная коагуляция) и разделение системы на каучук и водную фазу (серум) [28].

Далее из верхней части емкости Л-2 скоагулированная масса каучука в потокесерума непрерывно по переливному трубопроводу поступает в емкость Л-4 и далее в концентратор Л-5.

Схемой предусмотрена подача воздуха в емкости Л-1 и Л-2 для исключения слипания крошки каучука при останове мешалки.

Серум из концентратора Л-5 поступает в емкость Е-1, где далее насосом Н-1 подается в емкость Л-1. Температура серума (45-60 °С) в емкости Е-1 выдерживается автоматически регулятором температуры, регулирующей клапан установлен на линии острого пара в емкость Е-1.

Регистрация, регулирование и ПАЗ технологических параметров агрегатов № 5,6 выведены в АСУТП [29].

2.3 Аналитический контроль производства

В таблицах 10-11 представлены аналитический контроль и технологические особенности стадий процесса коагуляции [30].

Таблица 10 – Аналитический контроль

Анализ продукта	Место отбора пробы	Контролируемые показатели	Метод контроля	Норма	Частота контроля	Кто ведет контроль
1	2	3	4	5	6	7
Серум	из емкости № Л-2	массовая доля коагулянта, мг/дм ³ , не более	титриметрический	50,0	по треб.	ЛП СБСК
		массовая доля лейканола, %, не более	спектрофотометрический	0,015	по треб.	ЛП СБСК
		массовая доля сухого остатка, %, не более	гравиметрический	0,5	по треб.	ЛП СБСК

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4	5	6	7
Серум	из емкости № Л-1	рН среды	потенциометрический	4,8 – 5,2	раз в смену	аппаратчик
Раствор H ₂ SO ₄	из линии нагнетания насоса № 86	концентрация раствора, %	титриметрический	1,0– 2,0	раз в сутки	ЛП СБСК
Раствор «Реагент ЭПАМ»	из емкости № 44	концентрация раствора, %	титриметрический	1,5 – 2,0	каждая партия	ЛП СБСК
Раствор «Нитрофлок 213»	из емкости № 44	концентрация раствора, %	титриметрический	2,0 – 2,5	каждая партия	ЛП СБСК

Таблица 11 - Технологические особенности стадии выделения каучука

Наименование параметра	Норма	Влияние
Температура масла ПН-6к с антиоксидантом ВС-1 в емкости № 52	85 - 95 °С	распределение масла в латексно-масляной эмульсии
Производительность агрегата	3,4-4,0 т/час	сушка каучука
Расход латекса	10-25 т/час	оптимальное соотношение латекс:серум (1:2)
Расход серума	20-80 т/час	
Температура серума	45-60 °С	полный перевод кислот эмульгатора в оргкислоты
Расход серной кислоты	12-14 кг/т каучука	
Расход реагентов: - «ЭПАМ» - «Нитрофлок 213»	2,3 кг/т каучука 1,8 - 1,9 кг/т каучука	полная степень коагуляции
рН серума	4,8-5,2	скорость коагуляции
Расход ум.воды	3,0-5,0м ³ /т каучука	промывка крошки каучука

Вывод: в технологической части предлагается заменить флокулянт ПДАДМАХ марки «Нитрофлок 213» на флокулянт ПДАДМАХ марки «REF E» производства КНР. Опытные-промышленные испытания показали, что испытуемый реагент является полным аналогом флокулянта «Нитрофлок 213», при более низкой цене.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса емкости для коагуляции

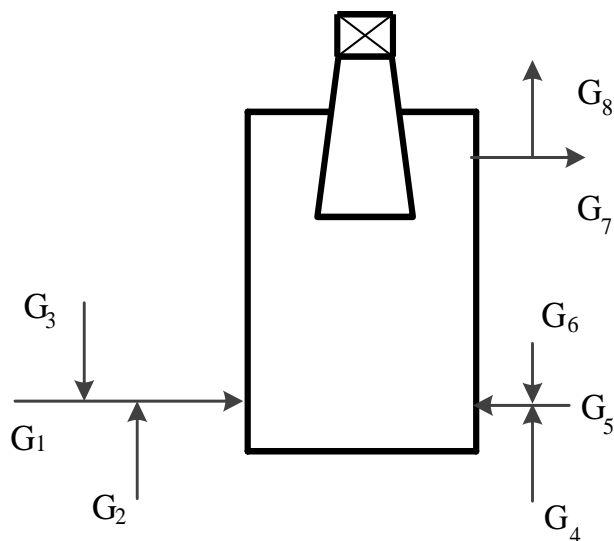


Рисунок 10 - схема материальных потоков

На рисунке 10 представлена схема материальных потоков, где

G1 –масло ПН-6к

G2– эмульгатор

G3 –сополимер

G4 – вода

G5 – коагулянт

G6 – раствор H_2SO_4

G7 – серум

G8 – скоагулированный полимер

Уравнение материального баланса:

$$G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6 = G_7 + G_8$$

По заданию производительность каучука составляет 55000 тонн в год.
Данные к материальному балансу возьмем средние по нормам ГР-Е-2-27-18

- содержание сухого остатка в латексе СКМС-30 АРК - 20%;
- раствора H_2SO_4 – 12 кг/т каучука;
- коагулянта – 1,9 кг/т каучука;
- серумберем из расчета латекс: серум (1 : 2);
- масло ПН-6 в каучуке – 15 %;
- эмульгатора в каучуке – 5,7 %.

1. Произведем расчет годовой производственной мощности, т/ч. Примем, что календарная продолжительность года 365 дней. Простои оборудования по графику планового производственного ремонта 15 суток. Отсюда эффективное время работы оборудования, суток:

$$365 - 15 = 350(\text{дней});$$

Эффективное время работы оборудования, час:

$$350 \cdot 24 = 8400 (\text{часов});$$

Определим часовую производительность оборудования:

$$55000 / 8400 = 6,55 \text{ т/ч крошки.}$$

Количество латекса, идущего на процесс коагуляции, определим по сухому остатку:

$$6,55 \cdot 100 / 20 = 32,75 \text{ т/ч} = 32750 \text{ кг/ч}$$

2. Содержание масла ПН-6к в каучуке составляет 15%, тогда в латексе:

$$15 \cdot 20 / 100 = 3 \%;$$

в кг/ч это составит:

$$G1 = 32750 \cdot 3 / 100 = 982,5 \text{ кг/ч}$$

3. Эмульгатора в каучуке содержится 5,7 %, а в латексе это составит:

$$5,7 \cdot 20 / 100 = 1,14 \%;$$

$$G2 = 32750 \cdot 1,14 / 100 = 373,35 \text{ кг/ч}$$

4. Сополимера в латексе составит:

$$20,0 - (3,0 + 1,14) = 15,86 \%,$$

где 3,0-процентное содержание масла ПН-6к в латексе;

1,14 -процентное содержание эмульгатора в латексе;

20,0 -процентное содержание сухого остатка;

в кг/ч это составит:

$$G3 = 32750 \cdot 15,86/100 = 5194,15 \text{ кг/ч}$$

5. Так как сухого остатка в латексе 20 %, количество воды составит 80 %, тогда:

$$G4 = 32750 \cdot 80/100 = 26200 \text{ кг/ч;}$$

Полученные данные сводим в таблицу 12

Таблица 12 - Состав смеси, находящейся в латексе

Компонент	% масс.	кг/ч
Сополимер	15,86	5194,15
Масло ПН-6к	3,0	982,5
Эмульгатор	1,14	373,35
Вода	80	26200
Итого	100	32750

6. Расход коагулянта составляет 1,9 кг на тонну каучука, тогда на 6,55 тонн каучука будет составлять 12,445 кг/ч. По цеховым данным на коагуляцию подается 2 % раствор коагулянта, отсюда:

$$G5 = 12,445 \cdot 100/2 = 622,25 \text{ кг/ч}$$

Количество коагулянта сводим в таблицу 13

Таблица 13 – количество коагулянта, подаваемого в аппарат

Компонент	% масс.	кг/ч
Коагулянт	2	12,445
Вода	98	609,805
Итого	100	622,25

7. Известно, что на тонну каучука расходуется 12 кг серной кислоты, тогда на 6,55 тонн каучука потребуется 78,6 кг H₂SO₄. По цеховым данным на коагуляцию подается 1,7 % раствор серной кислоты, отсюда:

$$G_6 = 78,6 \cdot 100 / 1,7 = 4623,53 \text{ кг/ч}$$

Количество серной кислоты сводим в таблицу 14

Таблица 14 – количество H_2SO_4 , подаваемой в аппарат

Компонент	% масс.	кг/ч
H_2SO_4	1,7	78,6
Вода	98,3	4544,93
Итого	100	4623,53

8. Зная, что расход серума по отношению к латексу рассчитывается в соотношении 1 : 2, принимаем расход серума $65 \text{ м}^3/\text{ч}$

Известно, что плотность серума равна $1,034 \text{ т/м}^3$, тогда подачу серума рассчитываем по формуле:

$$G = \rho \cdot v, \quad (6)$$

где ρ – плотность серума,

v – объем серума, подаваемого в аппарат.

$$G_7 = 1,034 \cdot 65 = 67,21 \text{ т/ч} = 67210 \text{ кг/ч}$$

9. Количество и состав смеси, поступающий в коагулятор:

Сополимер + эмульгатор + масло ПН-6к + раствор H_2SO_4 + серум + вода + раствор коагулянта = $5194,15 + 373,35 + 982,5 + 4623,53 + 67210 + 26200 + 622,25 = 105205,78 \text{ кг/ч}$;

10. Вода вступает с латексом, коагулянтом и серной кислотой:

$$26200 + 609,805 + 4544,93 = 31354,735 \text{ кг/ч.}$$

11. Процентный состав смеси, поступающий в коагулятор:

процентное содержание сополимера:

$$105205,78 - 100\%$$

$$5194,15 - x\%$$

$$x = 4,94\%$$

процентное содержание эмульгатора:

105205,78– 100%

373,35– x%

x=0,355%

процентное содержание масла ПН-6к:

105205,78– 100%

982,5–x %

x= 0,934%

процентное содержание раствора коагулянта:

105205,78– 100%

622,25 – x%

x= 0,591%

процентное содержание раствора H₂SO₄:

105205,78 –100%

4623,53 – x%

x= 4,395 %

процентное содержание серума:

105205,78-100%

67210 – x%

x=57900×100/81736=63,885%

процентное содержание воды:

105205,78-100%

26200– x%

x= 24,9 %

Результаты расчета сводим в таблицу 15

Таблица 15 – материальный баланс коагулятора

Статьи прихода			Статьи расхода		
Компонент	% масс.	кг/ч	Компонент	% масс.	кг/ч
1	2	3	4	5	6

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6
Сополимер	4,94	5194,15	Крошка каучука Вода	70,2	73851,045
Эмульгатор	0,355	373,35		29,8	31354,735
Масло ПН-6к	0,934	982,5			
Раствор H ₂ SO ₄	4,395	4623,53			
Коагулянт	0,591	622,25			
Серум	63,885	67210			
Вода	24,9	26200			
Итого	100	105205,78	Итого	100	105205,78

3.2 Расчет теплового баланса емкости для коагуляции

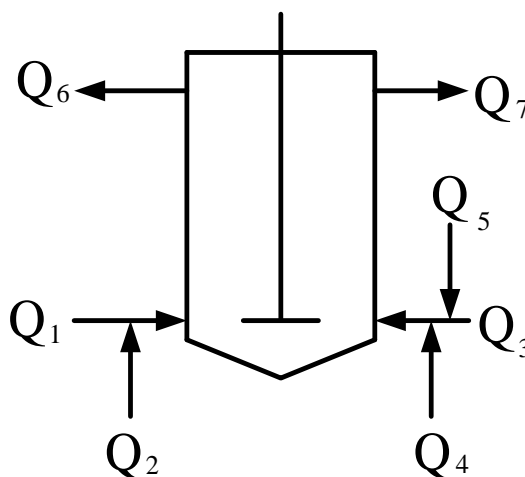


Рисунок 11 –схема тепловых потоков

На рисунке 11 изображена схема тепловых потоков, где

- Q1 – теплота латекса
- Q2 – теплота масла ПН-6к
- Q3 – теплота коагулянта
- Q4 – теплота серума
- Q5 – теплота H₂SO₄
- Q6 – теплота скоагулированного латекса
- Q7 – потери в окружающую среду

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_6 + Q_7$$

Количество теплоты каждого компонента находим по формуле 7

$$Q = G \cdot i, \quad (7)$$

где G – количество компонента, кг/с

i – энтальпия;

Энтальпию находят по формуле 8

$$i = C \cdot T, \quad (8)$$

где C – удельная теплоемкость (кДж/г*град);

T – температура, °С

Из справочных данных в таблице 16 представлены данные компонентов для расчета теплового баланса [31]

Таблица 16– Исходные данные

Компоненты	C, кДж/г*град	t, °С
Латекс	2933	65
Масло ПН-6к	4011,4	90
Коагулянт	1200	20
Серум	3980,5	60
H ₂ SO ₄	4148,5	18

Количество компонентов, поступающих на процесс коагуляции берем из материального баланса, кг/ч

G латекса – 32750 кг/ч

G масла – 982,5 кг/ч

G коагулянта – 622,25 кг/ч

Гсерума–67210 кг/ч

GH_2SO_4 – 4623,53кг/ч

1. Определим энтальпию компонентов:

латекса:

$$i = 2933 \cdot 65 = 190645 \text{ Дж/кг};$$

масла ПН-6к:

$$i = 4011,4 \cdot 90 = 361026 \text{ Дж/кг};$$

коагулянта:

$$i = 1200 \cdot 20 = 24000 \text{ Дж/кг};$$

серума:

$$i = 3980,5 \cdot 60 = 238830 \text{ Дж/кг};$$

H_2SO_4 :

$$i = 4148,5 \cdot 18 = 74673 \text{ Дж/кг};$$

2. Находим количество теплоты вошедшей с компонентами:

с латексом:

$$Q_1 = 32750 \cdot 190645/3600 = 1734339,9 \text{ Вт};$$

с маслом ПН-6к:

$$Q_2 = 982,5 \cdot 361026/3600 = 98530 \text{ Вт};$$

с коагулянтом:

$$Q_3 = 622,25 \cdot 24000/3600 = 4148,33 \text{ Вт};$$

с серумом:

$$Q_4 = 67210 \cdot 238830/3600 = 4458823,42 \text{ Вт};$$

с H_2SO_4 :

$$Q_5 = 4623,53 \cdot 74673/3600 = 95903,57 \text{ Вт}$$

Определим количество теплоты входящей смеси по формуле 9

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_{\text{см}(9)}$$

$$Q_{см} = 1734339,9 + 98530 + 4148,33 + 4458823,42 + 95903,57 = 6391745,22 \text{ Вт}$$

Определим потери в окружающую среду [32]:

Принимаем потери $Q_7 \approx 6\%$.

$$6391745,22 - 100\%$$

x- 6%

$$x = (6391745,22 \cdot 6) / 100 = 383504,71 \text{ Вт}$$

3. Определим количество теплоты выходящей смеси по формуле 10

$$Q_6 = Q_{см} - Q_7 \quad (10)$$

$$Q_6 = 6391745,22 - 383504,71 = 6008240,51 \text{ Вт}$$

Данные заносим в таблицу сводного теплового баланса 17

Таблица 17– Тепловой баланс коагулятора

Статьи прихода		Статьи расхода	
Тепло компонента	Вт	Тепло компонента	Вт
Латекс	1734339,9	Выходящая смесь	6008240,51
Масло ПН-6к	98530	Потери в окружающую среду	383504,71
Коагулянт	4148,33		
Серум	4458823,42		
Р-р H ₂ SO ₄	95903,57		
Итого	6391745,22	Итого	6391745,22

3.3 Расчет мешалки

В коагуляторе на действующей установке установлена 2-х ярусная 3-х лопастная мешалка, которая представляет собой конструкцию, состоящую из цилиндрической втулки с внутренним и наружным диаметром.

К наружному диаметру в два яруса приварены три плоские лопатки под углом 24° к плоскости вращения мешалки. По заводским данным внутренний диаметр аппарата $D = 2400$ мм.

1) Диаметр мешалки:

$$d = D/3 = 2400/3 = 800 \text{ мм} = 0,8 \text{ м}$$

По формуле 11 определяем режим перемешивания [33]

$$Re = \rho \cdot n \cdot d^2 / \mu, (11)$$

где n – число оборотов мешалки (180 об./мин.);

ρ – плотность латекса (965 кг/м³);

μ – вязкость латекса из цеховых данных (0,02 Н·с/м³)

$$Re = 965 \cdot 3 \cdot 0,8^2 / 0,02 = 92640$$

Режим перемешивания турбулентный

$$KN = f(Re)$$

Определяем критерий мощности:

$$KN = 0,87$$

2) Определяем рабочую мощность электродвигателя:

$$N_p = KN \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5 = 0,87 \cdot 965 \cdot 3^3 \cdot 0,8^5 = 7480 \text{ Вт}$$

3) Мощность в пусковой момент обычно в 2-3 раза превышает рабочую:

$$N_{\text{пуск}} = 2N_p = 7480 \cdot 2 = 14960 \text{ Вт}$$

4) Определяем установочную мощность, принимая КПД электродвигателя с передачей 0,95 и запасом мощности в 20%:

$$N_{\text{уст}} = (N_{\text{пуск}} \cdot 2) / (1000 \cdot \text{КПД}) = 14960 \cdot 2 / 1000 \cdot 0,95 = 31,49 \text{ Вт}$$

Принимаем электродвигатель с мощностью 32 кВт

Вывод: в расчетной части произведен материальный и тепловой баланс аппарата для коагуляции на заданную производительность. Потери теплового баланса составили 6% от внесенного тепла в процесс, что соответствует принятым требованиям. Рассчитанная мощность электродвигателя для мешалки коагулятора соответствует стандартному оборудованию.

Заключение

В данной работе предложена оптимизация процесса коагуляции латекса на производстве СБСК путем замены реагентов на полиэлектролит марки «ПДАДМАХ REF E» (производитель Китай). Представленный реагент является полным аналогом серийного флокулянта «Нитрофлок 213», но цена его значительно ниже.

Показано, что после внедрения испытанного полиэлектролита, ожидаемый экономический эффект за год составит более 7 млн. рублей.

Произведен расчет материального и теплового баланса, рассчитана мощность мешалки для интенсивного перемешивания коагулированной смеси.

Определены затраты сырья, теплоты и энергии, необходимые для проведения процесса коагуляции с новым полиэлектролитом.

Список использованных источников

1. Сайт «ПАО Татнефть» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [./\tatneft.htm](http://tatneft.htm), свободный
2. Гельфман, М. И. Коллоидная химия : учебник / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. - 6-е изд., стер. - Санкт-Петербург : Лань, 2017. - ISBN 978-5-8114-0478-0. - Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com/book/91307> (дата обращения: 21.04.2020). - Режим доступа: для авториз. Пользователей. - С. 130
3. Волков, В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник / В. А. Волков. — 2-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — ISBN 978-5-8114-1819-0. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/65045> (дата обращения: 21.04.2020). — Режим доступа: для авториз. Пользователей. — С. 369
4. Литвинова, Т. Н. Химия. Основы химии для студентов медицинских вузов : учебник / Т. Н. Литвинова, В. В. Хорунжий. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — ISBN 978-5-8114-5333-7. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/139270> (дата обращения: 04.05.2020). — Режим доступа: для авториз. Пользователей. — С. 168
5. Сайт «Швейцарская производственно-инжиниринговая компания ENCE GmbH» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: oil-filters.ru.coagulators.htm, свободный
6. Технологический регламент «Получение латекса СКМС-АРК»
ТР-Е-1-01-18
7. Gowariker, V. R. Polymers: TRANS. from English/ V. R. Gowariker, N. V. Visvanathan, J. Sridhar; edited by V. A. Kabanov. - Moscow: Nauka, 1990. - P. 129

8. Годжаева А.Р. Синтез водорастворимого катионного полиэлектролита на основе эпихлоргидрина и диметиламина // Годжаева А.Р., Асфандиярова Л.Р. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 12. – С.15 - 16.

9. Акт-отчет № 1800, ЦЗЛ ООО «СИБУР Тольятти», 2017г.

10. Свиридов, В. В. Физико-химические основы процессов микрофлотации : монография / В. В. Свиридов, А. В. Свиридов, А. Ф. Никифоров. — 2-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — ISBN 978-5-8114-2890-8. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/107276> (дата обращения: 21.04.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей. — С.54

11. Особенности получения бессолевого диаллиламмонийхлорида и полимера на его основе/ Р.Р. Даминев, Р.Н. Фаткуллин Р.Н. Асфандияров, Л.Р. Асфандиярова, Г.В. Юнусова // Бутлеровские сообщения. 2015 Т. 43 С. 112-116.

12. Verezhnikov, V.N. Polymer precipitation from latexes by cationic polyelectrolytes of different molecular mass [Текст] / V.N.Verezhnikov, S.S.Nikulin, V.M.Misin, T.N.Poyarkova // Rus. Polym. News. 1999. V. 4. N 4. P. 36-41.

13. Гаршин, А.П. Исследование процесса выделения бутадиен- α -метил-стирольных каучуков полимерными аммонийными четвертичными солями (сообщение 1) [Текст] / А.П.Гаршин, С.С.Никулин, Н.Н.Шаповалова, С.Л.Сидоров, Ю.М.Наумова // Производство и использование эластомеров. 1994. N 11. С. 2-6.

14. Отчет по результатам испытаний СКМС-30 АРКМ-15 с применением в качестве коагулянта Нитрофлок 213, ЦТСК ОАО «ВСК», 2017г.

15. С.В. Туренко, М.А. Саяпина, Н.В. Крючкова. О выполнении протокольных мероприятий по результатам испытаний каучука,

выпущенного с применением флокулянта «Нитрофлок 213» в ООО «СИБУР Тольятти», справка С-03-18-ЦЭТ.

16. Николаев, А. А. Вспомогательные процессы : учебное пособие / А. А. Николаев, Т. С. Николаева, Т. И. Юшина. — Москва : МИСИС, 2019. — 48 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/116919> (дата обращения: 08.05.2020). — Режим доступа: для авториз. Пользователей. — С. 23

17. Белевцев, А. Н. Теоретические основы защиты окружающей среды. Охрана водного бассейна в металлургии : учебное пособие / А. Н. Белевцев, М. А. Белевцев, Л. А. Мирошкина. — Москва : МИСИС, 2007. — 103 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/1869> (дата обращения: 27.05.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей. — С. 37

18. Инженерная экология литейного производства : учебное пособие / А. Н. Болдин, А. И. Яковлев, С. Д. Тепляков, А. А. Шпектор. — Москва : Машиностроение, 2010. — ISBN 978-5-94275-523-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/738> (дата обращения: 08.05.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей. — С. 276

19. Патент РФ №2203228, МПК C08C 1/15, C08C 1/14, 2002 г.

20. Патент США №4025711, МПК C08C 1/00, C08C 1/14, C08F 6/22, 1977 г.

21. Патент SU 1131883 A1, МПК C08C 1/15, 1982 г.

22. В.В.Моисеев, О.К.Попова, В.В. Косовцев. Применение белков при получении эластомеров. Тематический обзор.- М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985г. - С. 34

23. Arequestis 2470138 [Текст] // France, 1981. 24А.С. N 1131883 СССР. 1984г.

24. Никулин, С.С. Перспектива применения сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с акриламидом в производстве

бутадиенстирольного каучука [Текст] / С.С.Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2011. Т.84. Вып. 5. С. 853-858

25.Вережников, В.Н. Особенности взаимодействия катионного полимерного флокулянта с анионными стабилизаторами в латексе [Текст] / В.Н. Вережников, С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2001. Т.74. Вып.5С.1191-1194

26.Никулин,С.С.ПрименениесополимераN,N-диметил-N,N- диаллил-аммоний хлорида с малеиновой кислотой для выделения бутадиенстирольного каучука из латекса [Текст] / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 8. С. 1382-1388

27.Справка С-18-19-ЦЭТ от 28.02.2019 о тестировании флокулянта «ПДАДМАХ РЕФЕ» производства КНР

28. Brydson J.A., Rubber chemistry, L, 1978

29.Производственная инструкция по обслуживанию узла коагуляции бессолевым методом ПИ-Е-2-07-14

30.Технологический регламент «Выделение бутадиен- α -метилстирольного каучука в установке Е-2» ТР-Е-2-27-18

31.Perry J. Handbook of chemical engineers: Т 1,2 / transportation with English. post. Acad. Zhivoroshkova H. M. and CH. - Corr. An USSR Romankova P. G / L.: Chemistry, 1969. - 640 g.32. Reid. R. Properties of gases and liquids/ R. Reid, J. Prausnitz, T. Sherwood.- per s Engl. - L.: Chemistry, 1982. - 592 p.

33.Reid. R. Properties of gases and liquids/ R. Reid, J. Prausnitz, T. Sherwood.- per s Engl. - L.: Chemistry, 1982. - 592 p.

34.Учебно-методическоепособиеповыполнениюВКР для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»/ Сост.: И.В. Цветкова; ТГУ, г.Тольятти, 2019 - 46 с.

Приложение А

QINGDAO FINECHEM CHEMICAL CO., LTD
[Http://www.qdfinechem.com](http://www.qdfinechem.com) sales@qdfinechem.com

Сертификат анализа(паспорт качества)

Наименование	PDMDAAC (полидадмах) mark REF E
Количество	7.7 метрические тонны
Серийный номер партии	20180711-2А <i>Зем. (1,174) - 1-1000000</i>
Страна происхождения	Китай
Упаковка	По 1100 кг нетто. в пластиковых кубах (IBC DRUM m3)
Произведено	08 августа 2018
Составлено	08 августа 2018
Срок хранения	07 августа 2020

Настоящим удостоверяется, что качество продукции соответствует:

Качественные показатели	Стандарт (спецификация)	Результат
Внешний вид	Бесцветная или светло – желтая прозрачная вязкая жидкость	светло – желтая прозрачная вязкая жидкость
Активная часть (%) (PDMDAAC)	39.0-41.0	41
PH	5.0-8.0	6.2
DMDAAC(мономер дадмах). %	0.5 макс.	0.10
Вязкость CPS	1500-3200	2206

Заключение : Результаты соответствуют заявленным

Поставщик: ООО «Экоснаб», Нижний Новгород, Сормовское ш. 7,
Тел. + 7 (831) 4143200

Директор :



Дудко С.В.