

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

Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

240100.62 “Химическая технология”

«Химическая технология органических веществ»

## **БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему « Оптимизация процесса полимеризации в производстве  
бутадиен-стирольного каучука»

Студент группы 1131 ХТбз Е.И. Комлева

Руководитель: к.х.н., доцент И.В.Цветкова

Консультант:

нач. тех. отдела ЗАО «Тольяттисинтез» Е. В. Илларионов

**Допустить к защите :**

Заведующий кафедрой: д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

17 июня 2016 г.

Тольятти 2016 г.

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« 26 » февраля 2016г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Комлевой Елене Ивановне

**1. Тема:** Оптимизация процесса полимеризации в производстве бутадиен-стирольного каучука.

**2. Срок предоставления законченной готовой работы** 17 июня 2016 г.

**3. Исходные данные к проекту (работе):** мощность установки полимеризации бутадиена-1,3 и стирола 80тыс. тонн/год.

**4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** Теоретическая часть - обзор по физико-химическим основам полимеризации бутадиена и стирола, выбор варианта оптимизации работы установки Технологическая часть – разработка и описание аппаратурно-технологической схемы, характеристика сырья и готового продукта. Расчетная часть - расчет материального и теплового балансов. расчет основных характеристик аппарата .

**5. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)**

5.1. Технологическая схема сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола

5.2. Чертеж основного аппарата с детализацией

5.3. Рецепт процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола

5.4-5.5. Таблицы кинетики и химических свойств латекса СКС-30 АРК

5.6. Таблица физико-химических и пласто-эластических характеристик каучука марки «БСК-1502»

**6. Консультант** нач. тех. отдела ЗАО «Тольяттисинтез» Илларионов Е.В.

**7. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы –** 26.02.2016г.

Руководитель \_\_\_\_\_ Цветкова И.В.

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_ Комлева Е.И.

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« 26 » февраля 2016г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**  
**бакалаврской работы**

Студента: Комлевой Елены Ивановны

по теме: Оптимизация процесса полимеризации в производстве

бутадиен – стирольного каучука

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26-29.02.2016	26-29.02.2016	выполнено	
Теоретическая часть	01-15.03.2016	01-15.03.2016	выполнено	
Технологическая часть	15-31.03.2016	15-31.03.2016	выполнено	
Расчетная часть	01-30.04.2016	01-30.04.2016	выполнено	
Выполнение чертежей:	01-15.05.2016	01-15.05.2016	выполнено	
Выполнение плакатов	16-31.05.2016	16-31.05.2016	выполнено	
Заключение	01-06.06.2016	01-06.06.2016	выполнено	
Предварительная защита	10.06.2016	10.06.2016	выполнено	
Оформление работы	11-16.06.2016	11-16.06.2016	выполнено	

Руководитель выпускной  
квалификационной работы

\_\_\_\_\_  
(подпись)

И.В. Цветкова

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_  
(подпись)

Е.И. Комлева

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 72 с., 3 рисунка, 30 таблиц, 22 использованных источников, 6 л. графического материала.

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ЭМУЛЬГАТОР, ЛАТЕКС, ДРОБНАЯ ПОДАЧА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является низкотемпературная эмульсионная сополимеризация бутадиена-1,3 и стирола

Цель работы – оптимизация процесса полимеризации в производстве бутадиен-стирольного каучука путем дробной подачи эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1481».

В теоретической части рассмотрен и систематизирован материал о процессе и обоснован выбор метода оптимизации.

В технологической части было отмечено, что при дробном введении эмульгатора сохраняются физико-химические свойства каучука, возможно снижение расходных норм эмульгатора при параллельном выпуске безмаслянного и маслonaполненного каучука (путем корректировки дробной подачи эмульгатора), повышение уровня конверсии мономеров до 85 % с повышенной агрегативной устойчивостью латексной дисперсии, т. е. снижение потерь на стадиях полимеризации, дегазации и отгонки незаполмеризовавшихся мономеров, транспортировки и хранения латекса.

В ходе выполнения работы предложена модернизированная технологическая схема узла полимеризации с измененной обвязкой. Описаны физико-химические и экологические свойства сырья и готовой продукции.

В расчетной части проведены расчеты материальных и тепловых балансов, расчет основного аппарата.

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

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение .....	6
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	8
1.1. Полимеризация в эмульсии .....	8
1.2. Эмульгаторы эмульсионной полимеризации .....	11
1.3. Технологические способы повышения устойчивости латексных систем.....	14
1.4. Физико-химические основы принятого метода.....	18
1.5. Патентная часть .....	23
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	25
2.1. Оптимизация процесса полимеризации путем дробной подачи эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» .....	25
2.2. Описание технологической схемы процесса полимеризации .....	30
2.3. Характеристика сырья и готовой продукции .....	35
2.4. Сравнительная характеристика каучука марки «БСК-1502» по физико-химическим и пласто-эластическим показателям .....	39
2.5. Экологические свойства исходного сырья и готового продукта	42
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ .....	46
3.1. Материальный расчет и материальный баланс.....	46
3.2. Тепловой расчет и тепловой баланс .....	54
3.3. Расчет и подбор основного аппарата .....	56
3.4. Аналитический и экологический контроль производства.....	64
Заключение .....	69
Список использованной литературы.....	70

## ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях по производству синтетических каучуков выпускают широкий ассортимент бутадиен – стирольных каучуков (СКС) общего назначения. Эмульсионные СКС полученные при низкотемпературной полимеризации (4-8 °С) отличаются улучшенными свойствами: прочностью, эластичностью, меньшим пеклообразованием, прочностью связи в резиновых смесях, поэтому их выпуск составляет около 80 % общего объема производства СКС. В меньших количествах выпускаются каучуки высокотемпературной полимеризации (50 °С). Потребителями бутадиен-стирольных каучуков являются главным образом шинная и резинотехническая отрасли промышленности.

Важными преимуществами низкотемпературной эмульсионной полимеризации являются: возможность синтеза полимеров с высокой молекулярной массой при низких температурах и с высокими скоростями. Кроме того, достоинство этих процессов состоит в меньшей требовательности, предъявляемой к чистоте сырья, так как полимеризация протекает по радикальному механизму и поэтому менее чувствительна к различным примесям [1, с.202].

Эмульгаторы имеют особое значение в технологии получения латексов и каучуков: оказывают влияние на процессы образования и стабилизации углеводородной эмульсии, кинетику полимеризации, механизм формирования полимерных цепей и устойчивость латексных систем [2,3].

На современном этапе промышленного производства эмульсионных бутадиен-стирольных сополимеров остается актуальным вопрос оптимизации процесса получения латекса при одновременном выпуске нескольких марок каучуков путем применения различных технологических приемов.

Целью данной работы является изучение влияния дробной подачи комплексного эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» при совмещенном производстве каучуков марок «БСК-1502» и «СКС-30АРКМ-15» на одной партии водной фазы при выполнении следующих условий:

- повышения конверсии мономеров до уровня 80 %;
- улучшения показателей коллоидно-химических свойств получаемого латекса СКС-30АРК при снижении потерь каучуков на всех стадиях полимеризации;
- сохранения физико-химических свойств готовых каучуков.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1 Полимеризация в эмульсии

В производстве синтетических каучуков полимеризацию в эмульсиях применяют очень часто, и эти процессы всегда протекают по радикальному механизму при высокой (48-50 °С) или низкой (5 °С) температуре - «горячая» или «холодная» полимеризация соответственно.

Если говорить о производстве высокотемпературных каучуков на сегодняшний день, необходимо отметить, что производство низкотемпературных эластомеров выигрывает в количественном отношении, за счет более высоких физико-механических показателей. Прежде всего, это можно объяснить двумя факторами:

- 1) уменьшение температуры полимеризации способствует увеличению количества стереорегулярных структур полимерной цепи;
- 2) пониженная температура приводит к образованию менее разветвленного и структурированного сополимера с меньшей полидисперсностью.

В ходе полимеризации в гетерогенной эмульсионной системе обязательно присутствуют:

- дисперсная фаза (мономер или смесь мономеров при проведении сополимеризации);
- дисперсионная среда (водная фаза);
- эмульгатор;
- инициатор полимеризации.

В качестве основных мономеров в производстве синтетических каучуков применяют бутадиен и хлоропрен, а дополнительными могут быть стирол,  $\alpha$ -метилстирол, акрилонитрил, 2-метил-5-винилпиридин, винилиденхлорид, метакриловая кислота и др. Практически все или почти все эти вещества в воде нерастворимы, или растворяются в ограниченном количестве [1,с.205].

Используемая вода подвергается специальной очистке от солей, а также деаэрации - удаление растворенного кислорода, имеющего способность ингибировать радикальную полимеризацию некоторых мономеров.

Соотношение дисперсионной среды и дисперсной фазы определяется условиями полимеризации и назначением получаемого латекса или каучука. При высокотемпературной полимеризации (48-50 °С) и при получении товарных латексов с высокой концентрацией полимера соотношение фаз может составлять 100:100 (м.ч.). При получении каучуков при низкой температуре (около 5 °С) с целью снижения вязкости латекса обычно используют большее разбавление мономеров, и соотношение водной и мономерной фаз может достигать 200 : 100 (м.ч.). С увеличением степени разбавления облегчаются отвод теплоты полимеризации и автоматическое регулирование процесса, но снижается эффективность использования полимеризационного оборудования, возрастают энергетические затраты и расход материалов при выделении каучука из латекса [1,с.215].

Эмульгаторы увеличивают устойчивость эмульсии мономеров в воде и стабилизируют коллоидную дисперсию образующегося полимера. Все эмульгаторы являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), способными адсорбироваться на границе раздела фаз, что приводит к существенному снижению поверхностного натяжения [1,с.221].

Выбор эмульгатора для конкретного процесса эмульсионной полимеризации обусловлен его доступностью и стоимостью, возможностью проведения полимеризации с достаточной скоростью, способностью биологически разлагаться в сточных водах после коагуляции латекса. Получаемый латекс должен обладать высокой устойчивостью на всех стадиях технологического процесса, характеризоваться низким пенообразованием, а конечный полимер (каучук) отвечать предъявляемым требованиям.

Технологический процесс получения синтетического каучука при эмульсионной полимеризации состоит из нескольких стадий:

- 1) подготовка реагентов, включающая приготовление: мономерной фазы (шихты); водной фазы, содержащей растворенные эмульгаторы и регулирующие рН среды - электролиты; растворов инициатора, компонентов окислительно-восстановительной системы и стоппера полимеризации; дисперсии антиоксиданта; раствора регулятора молекулярной массы в одном из мономеров;
- 2) полимеризация или сополимеризация в эмульсии, которую в зависимости от температуры называют «горячей» (48 - 50 °С) или «холодной» (5 °С) и проводят в реакторах с мешалками и развитыми поверхностями теплообмена; по достижении заданной конверсии мономеров в систему вводят стоппер для обрыва реакций роста цепей и инициирования (часто одновременно вводят противостаритель);
- 3) отгонка из латекса незаполимеризовавшихся мономеров (дегазация), необходимая практически во всех случаях, так как к каучукам и товарным латексам предъявляются жесткие требования по содержанию остаточных мономеров; с повышением конверсии уменьшается нагрузка на узел дегазации и снижаются энергетические затраты на процесс;
- 4) выделение каучука из латекса, осуществляемое обычно коагуляцией с последующей промывкой и сушкой выделенного полимера; в зависимости от типа каучука и технологии его выделения возможно получение различных товарных форм каучука: рулонов, брикетов, неслипающейся крошки (порошка) [1, с.204].

К важным преимуществам эмульсионной полимеризации можно отнести:

- возможность синтеза полимеров с высокой молекулярной массой при низких температурах и с высокими скоростями;
- меньшая требовательность к чистоте сырья (объясняется тем, что процесс эмульсионной полимеризации проходит по радикальному

механизму, в результате меньшая чувствительность в различных примесях).

К главным недостаткам эмульсионных процессов полимеризации малополярных мономеров можно отнести:

- невозможность в регулировании микроструктуры полимеров;
- многокомпонентность системы, что делает этот процесс более затратным на дополнительные вещества, вследствие чего происходит загрязнение полимера этими веществами.

## 1.2 Эмульгаторы эмульсионной полимеризации

Для осуществления эмульсионной полимеризации необходим эффективный эмульгатор. Природа и концентрация эмульгатора оказывают сильное влияние на скорость полимеризации и свойства получаемого полимера [4, с.210].

В качестве эмульгаторов применяются мыла и мылоподобные вещества. Например, такие как: щелочная соль натуральных и синтетических высших жирных кислот, соли канифольевых, нафтенных и сульфокислот.

Распространенными промышленными эмульгаторами являются мыла на основе канифоли. Присутствие производных канифоли в каучуках улучшает их свойства: возрастает клейкость резиновых смесей, увеличивается прочность при растяжении, сопротивление раздиру и истиранию. Древесная канифоль содержит около 90 % смоляных кислот различного строения, из которых основной является абиетиновая кислота [4, с.211]. Участие системы сопряженных двойных связей в радикальных процессах, замедляет процесс полимеризации, что объясняет большую используемость мыл на основе модифицированной канифоли: гидрированной, галогенированной или диспропорционированной (дрезинаты).

По типу групп в молекуле эмульгаторы делятся на ионогенные и неионогенные. Ионогенные эмульгаторы в растворе диссоциируют на ионы, неионогенные на ионы не диссоциируют, а носителями гидрофильности в них являются полярные группы [4,с.212].

При эмульсионной полимеризации почти всегда применяют ионогенные ПАВ, гидрофильные группы которых при растворении в воде диссоциируют на ионы. В зависимости от того какой заряд имеет ион, обладающий поверхностно-активным действием, различают анионоактивные и катионоактивные. В производстве эмульсионных каучуков используют анионоактивные ПАВ [1,с.206].

К числу анионоактивных эмульгаторов можно отнести: соли карбоновых кислот, синтетических жирных кислот, а также соляные кислоты и их водорастворимые соли - канифольные мыла. Данные эмульгаторы придают латексным глобулам отрицательный заряд и щелочную среду [5,с.97].

Молекула эмульгатора представляет собой длинную неполярную углеводородную цепь, содержащую полярную группу – карбоксильную или сульфогруппу.

Применяемые эмульгаторы, как правило, обладают ограниченной растворимостью в воде. Основная их часть находится в растворе в агрегированном состоянии в виде мицелл.

Благодаря структуре эмульгаторов их молекулы в мицеллах ориентированы полярной частью к водной фазе, а углеводородной – внутрь мицелл. Вследствие этого внутри мицелл создается как бы углеводородная фаза, в которой растворяется часть мономера. Создание поверхностной пленки эмульгатора на каплях мономера способствует стабилизации эмульсий.

Таким образом, в результате эмульгирования мономера в водной среде образуется сложная система: молекулярный водный раствор эмульгатора и мономер (если мономер растворим в воде), в котором

взвешенные капли мономера и мицеллы эмульгатора с растворенным в них мономером.

При эмульсионной полимеризации, когда мономер практически не растворим в воде, реакция должна начинаться там, где концентрация мономера и инициатора наибольшая. В начальной стадии полимеризации это мицеллы эмульгатора, в углеводородной среде которых растворено много мономера, а поверхностный слой содержит водорастворимый инициатор. По мере полимеризации мономера, растворенного в мицеллах эмульгатора, образуются полимерные частицы, окруженные адсорбционным слоем эмульгатора. На определенной стадии полимеризации (при 13-20 % - ном превращении мономеров) мицеллы эмульгаторов исчезают, он полностью переходит в адсорбционные слои на поверхности полимерных частиц. Последние впитывают мономер, который по мере полимеризации диффундирует из эмульгированных капель [4, с.213].

В результате полимеризации эмульсия мономера постепенно превращается в дисперсию полимера – латекс.

Исследования кинетики эмульсионной полимеризации показывают, что роль эмульгаторов не ограничивается только стабилизацией эмульсии. Эмульгатор влияет на сам процесс полимеризации, определяя его механизм.

Согласно кинетической теории эмульсионной полимеризации скорость процесса определяется проникновением радикалов в растущие частицы. Образование свободных радикалов идет в адсорбированном слое мономера на поверхности частицы. Полимеризация инициируется в мицелле и продолжается внутри частицы, содержащей мономер и полимер [4].

В настоящее время в промышленности применяются комплексный эмульгатор с торговой маркой «ЭДиСКАН». Эмульгатор представляет собой водно-щелочную эмульсию, получаемую на основе

диспропорционированных канифоли и таллового масла, и жирных кислот [6].

Использование эмульгатора марки «ЭДиСКАН» снижает производственные затраты и увеличивает производительность выпуска каучука по сравнению с традиционным использованием смеси двух отдельных продуктов: калиевых солей диспропорционированной канифоли и калиевых солей жирных кислот.

### 1.3 Технологические способы повышения устойчивости латексных систем

Существуют различные технологические способы повышения устойчивости латексов на стадиях сополимеризации мономеров, их дегазации и отгонки, например, использование различных добавок (тринатрийфосфат, кальцинированная сода), поверхностно-активных веществ (ПАВ) и диспергаторов (диспергатор НФ) или снижение температур при дегазации и отгонки за счет применения противоточных колонн.

Известен способ повышения агрегативной устойчивости латекса при получении бутадиен-стирольных каучуков введением в латексную систему перед дегазацией ~ 20 % диспергатора НФ (лейканола) от общего количества рецепта полимеризации [7]. Однако этот способ недостаточно эффективно предотвращает процесс коагулообразования. Существует способ получения каучуков эмульсионной сополимеризацией бутадиена и акрилонитрила в присутствии радикальных инициаторов, эмульгаторов, электролитов, согласно которому для повышения стабильности латекса на стадии сополимеризации и отгонки мономеров процесс проводят в присутствии 0,5÷1,5 м.ч. эмульгаторов на 100 м.ч. мономеров, а полученный латекс перед отгонкой мономеров разбавляют 20÷50 м.ч. воды на 100 м.ч. мономеров [7]. Разбавление латекса водой способствует

повышению его устойчивости к механическому и термическому воздействию в  $3\div 12$  раз. Однако этот способ имеет недостатки: разбавление водой приводит к снижению массовой доли сухого остатка латекса и соответственно к снижению производительности оборудования; низкое значение массовой доли сухого остатка латекса приводит к увеличению расхода электролита (хлористый натрий) при коагуляции.

Также известен способ повышения устойчивости латекса бутадиен-нитрильного каучука и снижения коагулообразования за счет ввода в латексную дисперсию  $5\div 10$  м.ч. водного раствора смеси тринатрийфосфата или кальцинированной соды, диспергатора и стабилизатора фенольного типа в массовых соотношениях  $1 : (0,01 \div 0,03) : (0,01 \div 0,05) : (0,01 \div 0,05)$  соответственно [7]. Этот способ позволяет снизить образование коагулома в  $3\div 5$  раз за счет ввода:

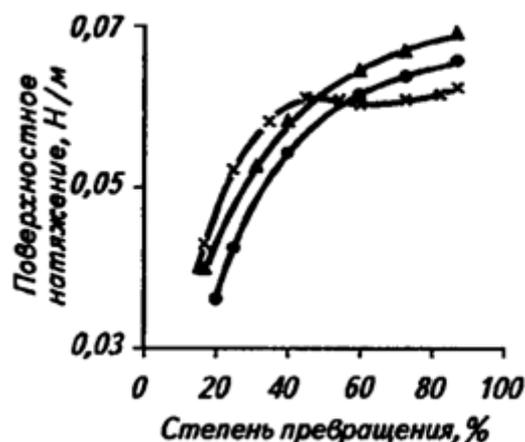
- 1) тринатрийфосфата и кальцинированной соды (добавка электролитов поддерживает рН латексной системы в интервале  $10\div 11$ );
- 2) диспергатора (повышает устойчивость латекса к механическому, термическому и термомеханическому воздействию);
- 3) стабилизатора фенольного типа (уменьшает скорость полимеризации и образование полимеров в газовой фазе отгонных колонн и системе конденсации).

С целью улучшения технологических свойств полистирольного латекса применяют несколько повышенные дозировки эмульгатора и диспергатора, подаваемых одной порцией в начало процесса полимеризации. Однако такой технологический прием может привести к значительному увеличению пенообразующей способности латекса, что негативно отразится на стадиях дегазации и отгонки незаполимеризованного мономера. Высокая пенистость латексной системы вынуждает вводить дополнительное количество специальных пеногасящих добавок [8]. Кроме того, большой расход эмульгатора и диспергатора для стабилизации латексных частиц приводит к удорожанию получаемого

полимера и увеличению загрязнения сточных вод, для очистки которых требуются значительные затраты [9].

Известно, что применение дробной подачи эмульгаторов в технологическом процессе эмульсионной сополимеризации мономеров по радикальному механизму способствует получению латексов с повышенной устойчивостью за счет более высокой насыщенности латексных частиц молекулами ПАВ. Это объясняется тем, что недостаточное количество ПАВ в начале реакции сополимеризации приводит к образованию ограниченного числа полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), а весь поступающий в дальнейшем эмульгатор расходуется на стабилизацию ПМЧ, сформировавшихся на первой стадии процесса [8,10].

При использовании смеси эмульгаторов парафината калия и калиевого мыла диспропорционированной канифоли (1,1 и 4,1 м.ч. на 100 м.ч. мономеров соответственно) в процессе получения латекса СКС-30АРК увеличение дозировки эмульгатора в начале сополимеризации (+ 0,4 м.ч. мыла канифоли) приводит к незначительному улучшению технологических свойств латекса. Дробная дозировка дополнительного количества эмульгатора (по 0,2 м.ч. при конверсии мономеров 35 и 60 %) позволяет существенно снизить поверхностное натяжение (рисунок 1).



▲ — 5,2 м. ч. в начале процесса; ● — 5,6 м. ч. : в начале процесса; х — 5,2 м. ч. в начале процесса, затем 0,2 м. ч. при степени превращения 35 % и еще 0,2 м. ч. при степени превращения 60 % (дробное введение).

Рисунок 1 – Введение количества и способа введения эмульгатора (разовое или дробное) на изменение поверхностного натяжения в зоне полимеризации

При этом поверхностное натяжение даже до степени превращения 80 ÷ 85 % остается более низким, чем в случае полимеризации до конверсии мономеров 60 % при разовом введении эмульгатора. При этом заметно снижается вязкость латекса и возрастает его агрегативная устойчивость (рисунок 2) [1].

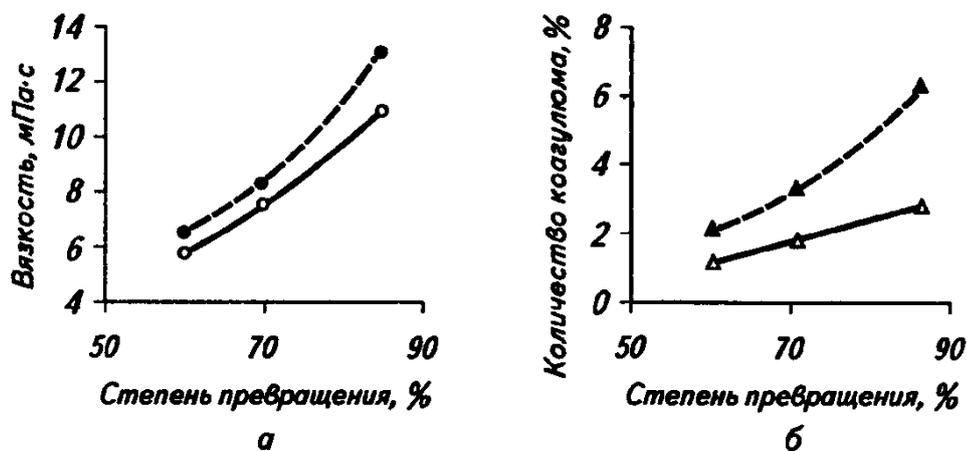


Рисунок 2 – Зависимость вязкости (а) и агрегативной устойчивости (б) латекса от степени превращения мономеров при введении эмульгатора в начале процесса (- - -) и дробно (—)

Согласно приведенным данным (рисунки 1 и 2), к уменьшению агрегативной устойчивости латекса (увеличению количества коагулома) приводит повышение степени превращения мономеров (конверсии), что сопровождается увеличением вязкости и поверхностного натяжения [1,2].

Существует способ получения бутадиен-стирольных каучуков марок «СКС-30АРК», «СКС-30АРКМ-27» и «СКС-30АРКПН», разработанный специалистами Омского завода синтетического каучука, с применением технологического приема дробного ввода канифольного мыла, который позволяет уменьшить его количество на ~ 10 % в рецептах сополимеризации [11]. Проведенным исследованием свойств полученных

каучуков с уменьшенной дозировкой эмульгатора показано, что снижение содержания свободных органических кислот в каучуках не оказывает отрицательного влияния на их пласто-эластические свойства.

Существуют способы, разработанные компанией Анихем Эластомер Франс С.А., получения (со)полимерного каучука полихлоропренового типа методом эмульсионной сополимеризации в щелочной среде ( $\text{pH} = 11 \div 13$ ) в присутствии инициатора свободно-радикальной полимеризации и агента передачи цепи при применении дробной подачи комплексного эмульгатора. Ввод остаточного количества ПАВ (до 15 % от общей дозировки эмульгатора) производят равномерно при конверсии мономеров в интервале  $30 \div 65$  % [12,13].

Преимущество полученных по данным способам (со)полихлорпреновых латексов и каучуков заключается в том, что латексы обладают более высокой стабильностью при хранении, стойкостью по отношению к ионам поливалентных металлов и наполнителям (например, углеродная сажа), а каучуки – улучшенными механическими и адгезионными свойствами.

#### 1.4 Физико-химические основы принятого метода

Латекс СКС-30АРК получают сополимеризацией бутадиена и стирола в водной эмульсии по радикальному механизму. В качестве эмульгатора применяется: комплексный эмульгатор марки «ЭДиСКАН 1010-1418». В качестве дополнительного эмульгатора применяется диспергатор НФ. Продукт поликонденсации  $\beta$ -нафталин-сульфоокислоты с формальдегидом.

Эмульгаторы оказывают влияние на протекание процесса полимеризации и обеспечивают устойчивость водной эмульсии углеводов.

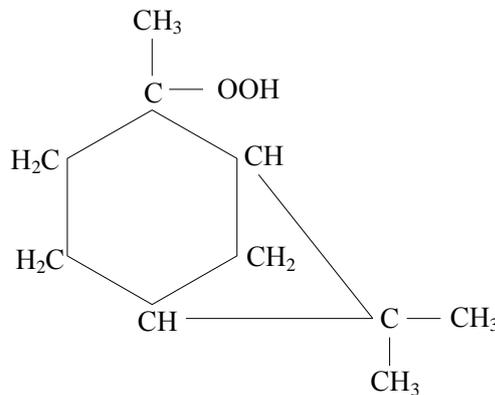
Процесс полимеризации в эмульсии состоит из трех этапов:

- реакция инициирования, приводящая к образованию из молекул мономеров реакционных центров (активных радикалов);
- реакция роста полимерной цепи, в результате её развития;
- реакция обрыва реакционной цепи, приводящая к образованию конечного продукта – полимера.

### Инициирование полимеризации

Для процесса полимеризации бутадиена и стирола применяются вещества, иницирующие процесс полимеризации.

В качестве инициатора используется: гидроперекись на основе гидрированных терпеновых углеводородов (пинан) ( $C_{10}H_{18}O_2$ ).



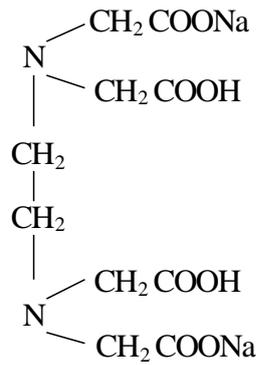
Гидроперекись пинана

Гидроперекись способна распадаться с образованием активного радикала, который и возбуждает процесс полимеризации.

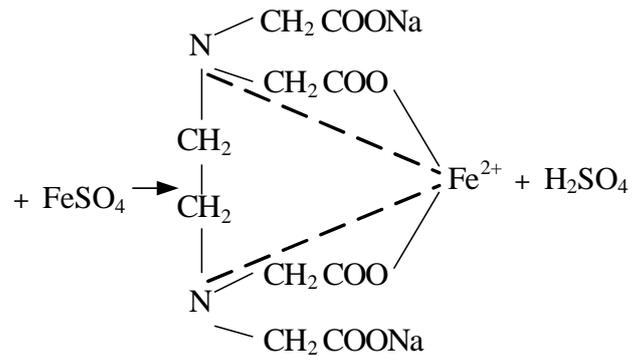
Для ускорения процесса распада гидроперекиси в системе полимеризации применяются вещества – активаторы.

Активатор – вещество, взаимодействующее с инициатором по окислительно-восстановительному механизму и ускоряющее его распад на свободные радикалы.

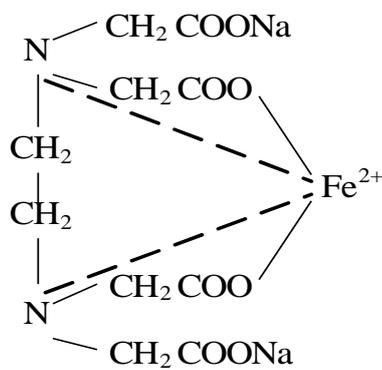
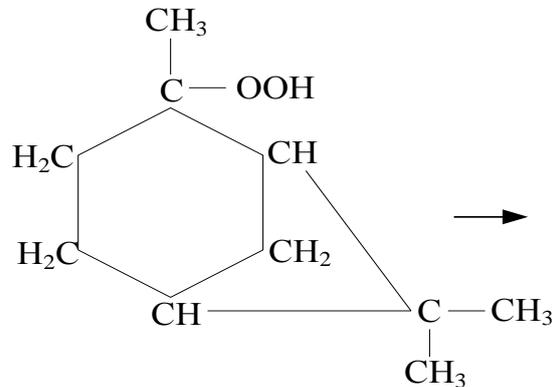
Активатором процесса эмульсионной полимеризации при получении латекса СКС-30АРК является железо-трилоновый комплекс (ЖТК), образующийся при взаимодействии сернокислого железа с династровой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон «Б») по реакции:



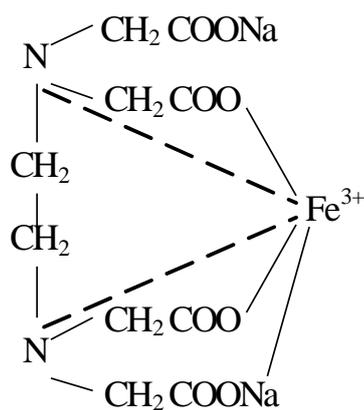
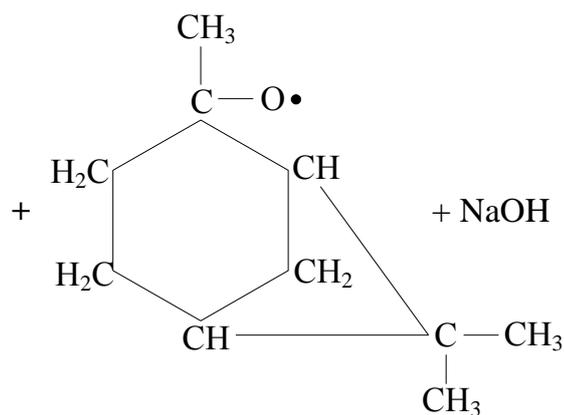
Трилон Б

Железотрилоновый комплекс  $Fe^{2+}$ 

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

Железотрилоновый комплекс  $Fe^{2+}$ 

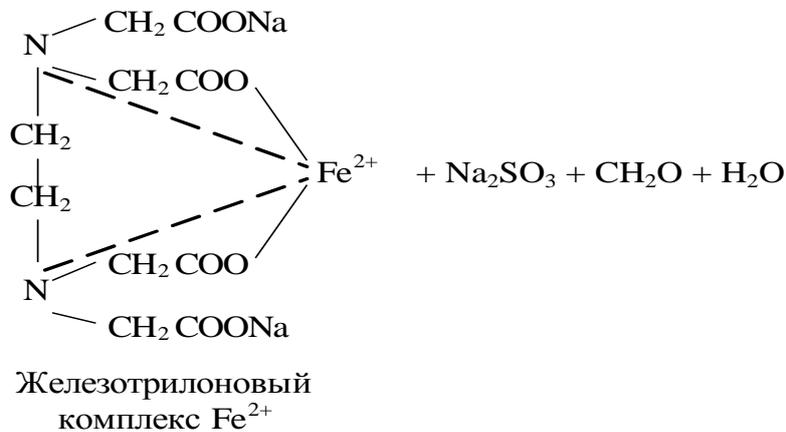
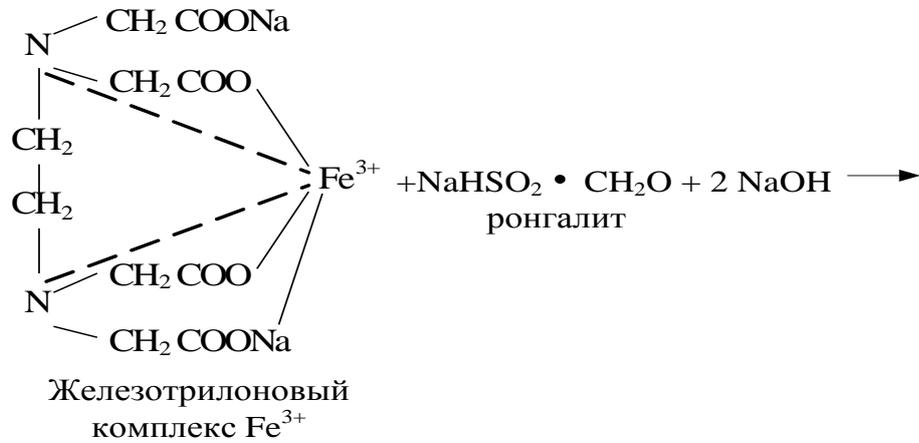
Гидроперекись пинана

Железотрилоновый комплекс  $Fe^{3+}$ 

Активный радикал гидроперекиси пинана

Перевод трехвалентного железа в железо-трилоновом комплексе в первоначальное, двухвалентное состояние происходит за счет ронгалита

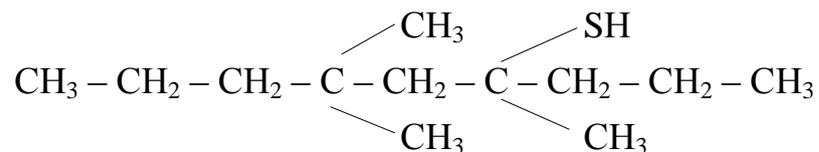
(продукт взаимодействия формальдегида с сульфитом натрия), присутствующего в полимеризационной системе.



Двухвалентный комплекс железа вновь реагирует с молекулой гидроперекиси пинана, за счет чего образуются свободные радикалы, которые дают начало роста новой полимерной цепи.

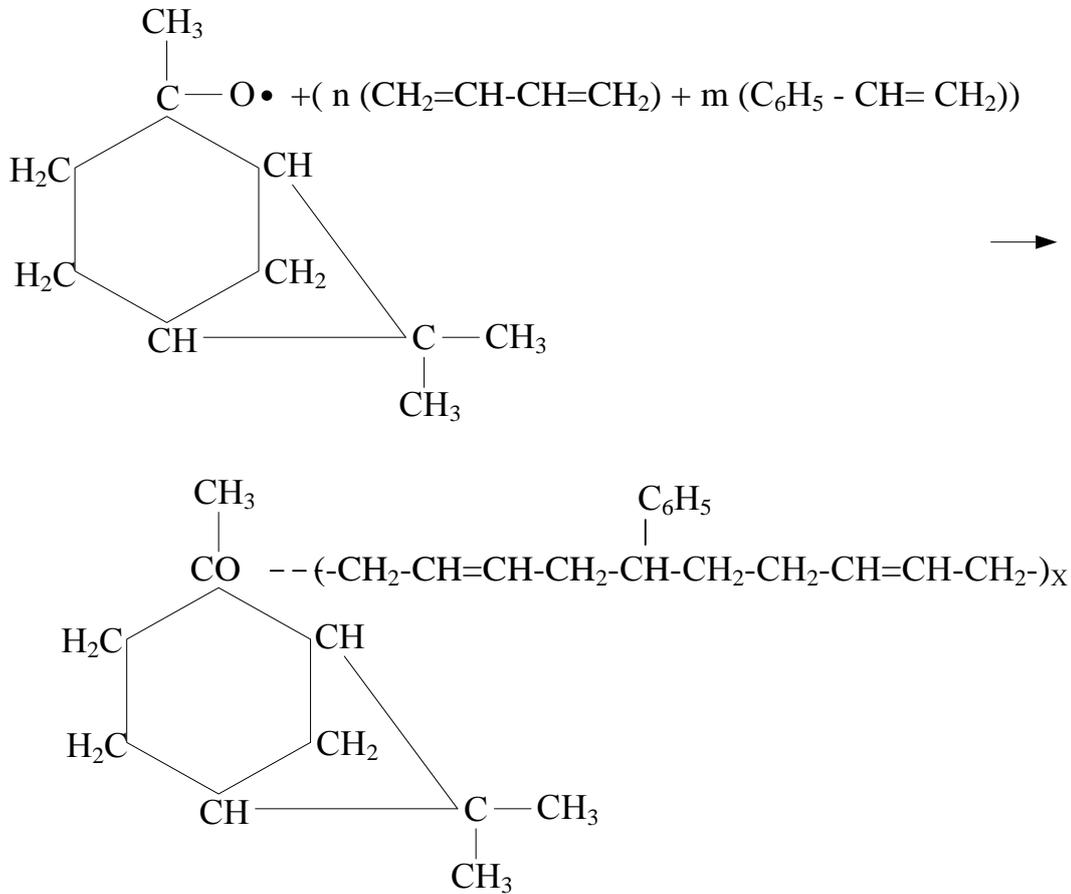
Реакция роста цепи

Регулирование молекулярного веса полимера производится с помощью третичного додецилмеркаптана, имеющего структурную формулу:

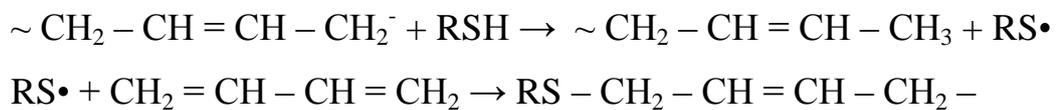


При взаимодействии образовавшегося свободного радикала с мономерами начинается полимеризация мономеров, рост цепи полимера.

К растущей цепи присоединяются, как молекула бутадиена, так и молекула стирола, образуя молекулу полимера:



Механизм регулирования состоит в реакции переноса цепи, т.е. в обрыве реакции роста полимерной цепи с образованием свободного радикала, дающего начало роста новой цепи:



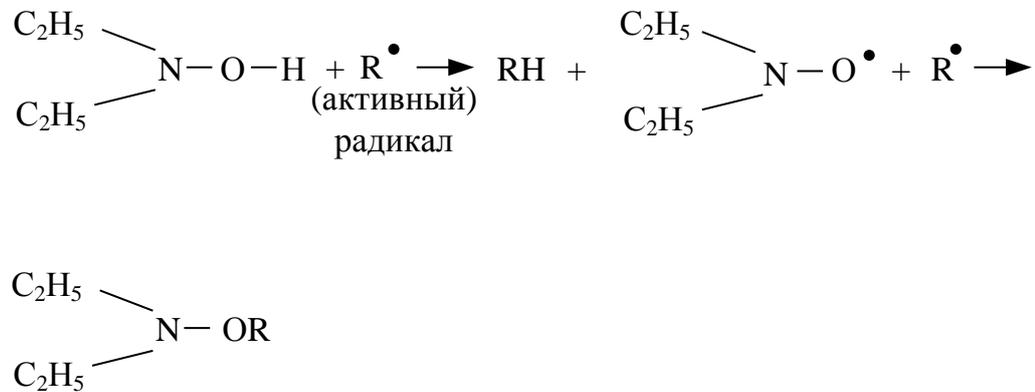
$\text{RS}\cdot$  – обозначает радикал третичного додецилмеркаптана

Третичный додецилмеркаптан расходуется медленно и сохраняется на протяжении процесса полимеризации.

Обрыв реакционной цепи.

Прерыватель полимеризации должны быть достаточно эффективным не только при введении его в латекс, имеющий температуру

5 °С, но и при температуре 60-70 °С, при которой производится отгонка не прореагировавших мономеров из латекса. Прерыватель должен применяться в таком количестве, которое являлась бы достаточным для прекращения роста полимерных цепей и если возможно, для разрушения оставшегося инициатора или активатора. В процессах низкотемпературной полимеризации обрыв реакции производится действием диэтилгидроксиламина (ДЭГА), который взаимодействует с активными радикалами гидроперекиси и растущей молекулярной цепи обрывает процесс полимеризации. Одна молекула ДЭГА нейтрализует два активных радикала. Предполагаемый химизм действия ДЭГА следующий:



Латекс, полученный в результате полимеризации бутадиена и стирола, представляет собой коллоидную систему, в которой мелкие частицы каучука находятся во взвешенном состоянии и имеют одинаковый электрический заряд. Под влиянием этих зарядов частицы отталкиваются одна от другой, чем в известной степени обуславливается стабильность латекса [14]

### 1.5 Патентная часть

В данном разделе рассматриваются патенты на получение эмульсионной полимеризацией бутадиен-стирольного латекса и бутадиен-стирольных каучуков. Патенты представлены в таблице 1.1

Таблица 1.1

## Патенты

Номер документа	Название документа	Патентообладатель	Источник информации
RU 2130035 CO8F36/06, CO8F236/12, CO8F36/10	Способ получения каучуков эмульсионной полимеризацией	Воронежский филиал Государственного предприятия «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева»	<a href="http://www.findpatent.ru">www.findpatent.ru</a>
RU 2130031 CO8K5/06, CO8F6/14, CO8F236/12, CO8F236/10	Способ стабилизации каучуков эмульсионной полимеризации	Воронежский филиал Государственного предприятия «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева»	<a href="http://www.findpatent.ru">www.findpatent.ru</a>
RU2076874 CO8F6/10, CO8F236/10	Способ получения бутадиен-стирольного латекса	Акционерное общество открытого типа «Первый синтетический каучук»	<a href="http://www.findpatent.ru">www.findpatent.ru</a>
RU 2115664 CO8F236/10	Способ получения бутадиен-стирольных каучуков, модифицированных полярным мономером	Воронежский филиал Государственного предприятия «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева»	<a href="http://www.findpatent.ru">www.findpatent.ru</a>

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Оптимизация процесса полимеризации путем дробной подачи эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418»

На современном этапе промышленного производства эмульсионных бутадиен-стирольных сополимеров остается актуальным вопрос оптимизации процесса получения латекса при одновременном выпуске нескольких марок каучуков, путем применения различных технологических приемов. В данной работе, предлагается технологическое решение: усовершенствование процесса полимеризации путем применения дробной подачи комплексного эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» в процессе получения латекса СКС-30 АРК.

В настоящее время проведение процесса низкотемпературной эмульсионной сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола осуществляется с применением разового ввода комплексного эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» (5,8 м.ч. на 100 м.ч. мономеров) в реакционную среду. Сущность технологического решения заключается в дробной подаче эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» ((5,4+0,4) м.ч. на 100 м.ч. мономеров). Ввод второй порции эмульгатора осуществляется в виде водного раствора с массовой долей сухого остатка 10 % в интервале значений конверсии мономеров 47÷53 % (в производственных условиях подачу второй порции комплексного эмульгатора необходимо производить в полимеризационные аппараты № 5/6,7).

Установлено, что процесс сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола при использовании дробной подачи комплексного эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» по активности не уступает процессу при его разовом вводе. В таблице 2.1 и на рисунке 3 приведены результаты промышленных испытаний по изучению кинетических параметров

сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола с применением разового и дробного введения эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418».

Таблица 2.1

Кинетика процесса эмульсионной сополимеризации  
бутадиена-1,3 и стирола

Дозировка комплексного эмульгатора (м.ч. на 100 м.ч. мономеров), вариант ввода	Конверсия мономеров, %						Средняя скорость сополимеризации, %
	Реактор 5/1	Реактор 5/4	Реактор 5/7	Реактор 5/9	Реактор 5/11	Реактор 5/12	
5,8, в начало процесса	8,5	32,8	58,6	-	76,2	80,8	9,0
(5,6+0,2), дробно	8,9	38,2	58,0	64,9	-	82,1	9,1
(5,4+0,4), дробно	5,8	30,1	51,1	65,0	70,7	81,0	9,0

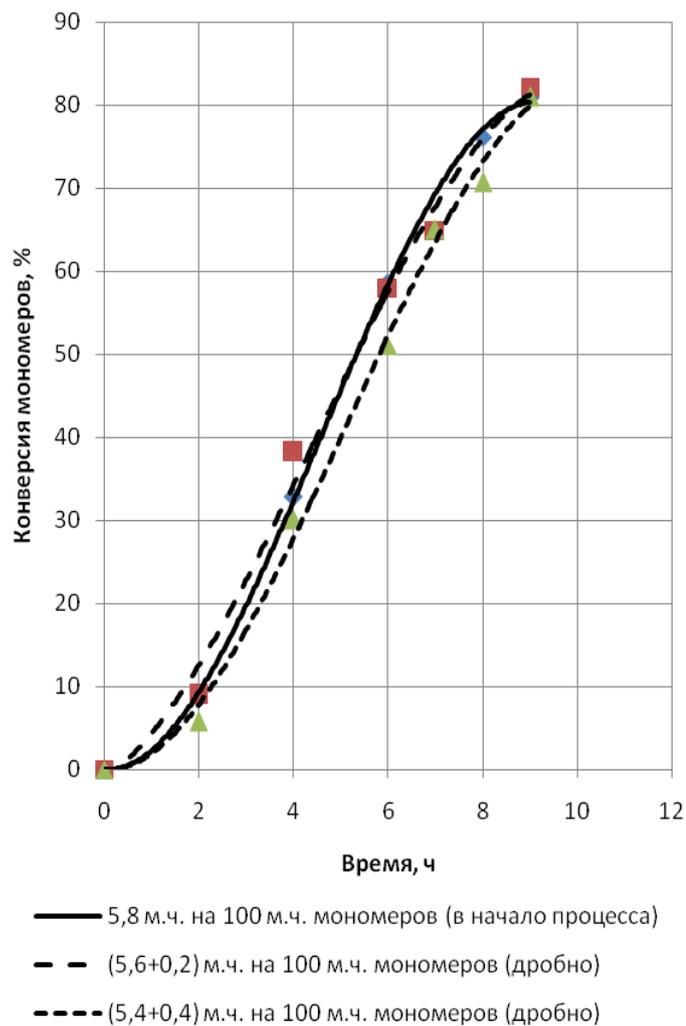


Рисунок 3 – Кинетические кривые процесса сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола

На основании приведенных данных (таблица 2.1 и рисунок 3) можно судить о тождественных значениях кинетических параметров процесса сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола как при однократном вводе комплексного эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» так и при его дробной подаче. Анализ которых свидетельствует о том, что:

- введение «ЭДиСКАН 1010-1418» как разово в начало сополимеризации (5,8 м.ч. на 100 м.ч. мономеров), так и порционно ((5,6+0,2) и (5,4+0,4) м.ч. на 100 м.ч. мономеров) не приводит к изменению характера процесса;
- снижение исходной дозировки эмульгатора с 5,8 до 5,6 и 5,4 м.ч. на 100 м.ч. мономеров не влияет на кинетические параметры;
- значения конверсии мономеров и средней скорости сополимеризации при разовом вводе «ЭДиСКАН 1010-1418» (80,8 % и 9,0 % соответственно) и дробном (при (5,6+0,2) м.ч. на 100 м.ч. мономеров – 82,1 % и 9,1 % соответственно, при (5,4+0,4) м.ч. на 100 м.ч. мономеров – 81,0 % и 9,0 % соответственно) находятся на одном уровне [15].

Проведение низкотемпературной эмульсионной сополимеризации до степени превращения 80 % с применением дробной подачи комплексного эмульгатора позволит получить латекс СКС-30АРК, характеризующийся повышенной агрегативной устойчивостью (повышение устойчивости латексной дисперсии, т.е. снижение потерь каучуков на стадиях полимеризации, дегазации и отгонки незаполимеризованных мономеров, транспортировки и хранения латекса), по сравнению с латексом, который получают при разовом введении «ЭДиСКАН 1010-1418» в начало процесса. Так как применение дробной подачи эмульгаторов в технологическом процессе эмульсионной сополимеризации мономеров по радикальному механизму способствует получению латексов с повышенной устойчивостью за счет более высокой насыщенности латексных частиц молекулами ПАВ. Это объясняется тем, что недостаточное количество

ПАВ в начале реакции сополимеризации приводит к образованию ограниченного числа полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), а весь поступающий в дальнейшем эмульгатор расходуется на стабилизацию ПМЧ, сформировавшихся на первой стадии процесса [8,10].

В таблице 2.2 приведены результаты коллоидно-химических свойств латекса СКС-30АРК. Из таблицы следует, что устойчивость латексной системы в процессах сополимеризации, дегазации и отгонки незаполимеризованных мономеров повышается в зависимости от увеличения дозировки второй порции комплексного эмульгатора «ЭДиСКАН 1010-1418».

Эффект дробной подачи «ЭДиСКАН 1010-1418» значительно отражается на снижении массовой доли коагулюма в процессах дегазации и отгонки незаполимеризованных мономеров (при разовом вводе комплексного эмульгатора в начало процесса среднее значение массовой доли коагулюма составляет 6,6 %, при дробной подаче 0,2 м.ч. на 100 м.ч. мономеров – 5,0 %, при дробной подаче 0,4 м.ч. на 100 м.ч. мономеров – 2,3 %).

Размер частиц (таблица 2.2) находится в интервале  $636 \div 680 \text{ \AA}$ , что подтверждает предположение об исключении влияния дробного ввода комплексного эмульгатора на размер латексных частиц бутадиен-стирольного каучука.

Значения поверхностного натяжения латекса СКС-30АРК также снижаются с 70,0 мН/м (разовый ввод эмульгатора «ЭДиСКАН 1010-1418» в начало процесса) до 68,9 мН/м (ввод второй порции комплексного эмульгатора – 0,2 м.ч. на 100 м.ч. мономеров) и 68,1 мН/м (ввод второй порции комплексного эмульгатора – 0,4 м.ч. на 100 м.ч. мономеров) с ростом значений адсорбционной насыщенности латексных частиц с 31,1 до 32,9 и 34,8 % соответственно.

С увеличением дозировки вводимой порции эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» с 0,2 до 0,4 м.ч. на 100 м.ч. мономеров

наблюдается повышение агрегативной устойчивости латекса, что выражается в снижении процентного содержания коагулюма при механическом и термомеханическом воздействии с 1,4 и 3,3 до 1,2 и 3,1 % с 2,8 и 4,7 % соответственно при вводе комплексного эмульгатора в начало процесса в водную фазу.

Таблица 2.2

## Коллоидно-химические свойства латекса СКС-30АРК

Наименование показателя	Дозировка комплексного эмульгатора (м.ч. на 100 м.ч. мономеров), вариант ввода		
	5,8, в начало процесса	(5,6+0,2), дробно	(5,4+0,4), дробно
Массовая доля коагулюма в процессах сополимеризации, %	18,2	18	17,4
Массовая доля коагулюма в процессах дегазации и отгонки незаполимеризованных мономеров, %	6,6	5,0	2,3
Размер латексных частиц, $\text{\AA}$	642	680	636
Поверхностное натяжение, мН/м	70,0	68,9	68,1
Адсорбционная насыщенность, %	31,1	32,9	34,8
Механическая устойчивость по Марону, % коагулюма	2,8	1,4	1,2
Термомеханическая устойчивость по Марону, % коагулюма	4,7	3,3	3,1

Полученные данные коллоидно-химических свойств латекса (таблица 2.2) позволяют судить о том, что использование дробной подачи эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» в процессе низкотемпературной эмульсионной сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола приводит к улучшению технологических свойств латекса СКС-30АРК, обеспечивает повышение агрегативной, механической и термомеханической устойчивости [15].

На сегодняшний день специалистами Омского завода синтетического разработан метод получения бутадиен-метилстирольных каучуков марок

«СКМС-30АРК», «СКМС-30АРКМ-27» и «СКМС-30АРКПН», с применением технологического приема дробного ввода канифольного мыла, который позволяет уменьшить его количество на ~ 10 % в рецептах сополимеризации [11].

Проведенным исследованием свойств полученных каучуков с уменьшенной дозировкой эмульгатора показано, что снижение содержания свободных органических кислот в каучуках не оказывает отрицательного влияния на их пласто-эластические свойства.

В условиях производства при одновременном выпуске каучука марки «БСК-1502» и «СКС-30АРКМ-15» на одной водной фазе, приготовленной из расчета 5,4 м.ч. эмульгатора на 100 м.ч. мономеров, применение дробной подачи позволит снизить его расходную норму за счет соответствующей корректировки рецепта полимеризации при одновременном выпуске безмасляного и маслonaполненной марки каучука.

Анализ результатов исследования комплекса физико-химических свойств полученных каучуков «БСК-1502», как с применением разовой, так и дробной дозировки комплексного эмульгатора, а также физико-механических показателей резиновых смесей и вулканизатов на их основе (таблица 2.6) показывает, что все образцы полностью соответствуют требованиям ТУ 2294-023-48158319-2010 с изм. № 4, 5 «Каучук синтетический БСК-1502» [15].

## 2.2 Описание технологической схемы процесса полимеризации

Охлажденная до температуры 4-8 °С углеводородная шихта из кожухотрубного теплообменника № 1 непрерывно подается в смеситель № 3 и смешивается с охлажденной до температуры 6-15 °С разбавленной водной фазой, непрерывно поступающей из пластинчатого теплообменника № 2.

Соотношение углеводородной и водной выдерживается как 100 : 200.

Эмульсия углеводородов из смесителя № 3 центробежным насосом № 4 подается через распределительный коллектор в полимеризационные батареи № 1-5.

Расходы эмульсии углеводородов по батареям измеряются расходомерами и выдерживаются регуляторами расхода поз.1а, клапаны которых установлены на линии эмульсии углеводородов в полимеризационные батареи № 1-5.

Давление в линиях эмульсии углеводородов в полимеризационные батареи № 1-5 измеряется приборами поз. 4а.

Для равномерного расходования третдодецилмеркаптана в процессе полимеризации и получение полимера с заданной молекулярной массой его вводят в три точки по ходу процесса:

- в линию углеводородной шихты перед смесителем в виде раствора трет-додецилмеркаптана в стироле, расход которого измеряется расходомером и выдерживается регулятором расхода поз.13а, клапан установлен на линии нагнетания насоса № 9;
- на конверсию 20-30% (в полимеризатор №5/3,4,5) в виде эмульсии третдодецилмеркаптана от насоса № 12;
- на конверсию 35-45 % (в полимеризатор №5/6,7,8) в виде эмульсии третдодецилмеркаптана от насоса №12.

Расходы эмульсии регулятора в полимеризаторы № 5/3-5, № 5/6-8 каждой полимеризационной батареи измеряются расходомерами и выдерживаются регуляторами расхода поз. 2а и 3а, клапаны установлены на линиях эмульсии регулятора в полимеризаторы № 5/3-5, 5/6-8 полимеризационных батарей № 1-5.

Эмульсия инициатора подается в линию эмульсии углеводородов после смесителя № 3, измеряется расходомером и выдерживается регулятором расхода поз.11а, клапан установлен на линии нагнетания насоса № 10.

Эмульсия углеводов, заправленная раствором регулятора и эмульсией инициатора, через распределительный коллектор насосом № 4 непрерывно подается в полимеризатор № 5/1.

Ввод второй порции эмульгатора в виде 10 % водного раствора «ЭДиСКАН 1010-1418» осуществляется в полимеризационные аппараты 5/6,7 (при степени превращения 47-53 %).

Ввод второй порции позволяет получить латекс с повышенной агрегативной устойчивостью за счет того что поступающий в при этом эмульгатор расходуется на стабилизацию полимерно-мономерных частиц, сформировавшихся на первой стадии процесса .

Расходы эмульгатора в полимеризаторы № 5/6,7 (каждой полимеризационной батарее) замеряются расходомерами и выдерживаются регуляторами расхода поз. 9а, клапаны которых установлены на линиях подачи эмульгатора из емкости № 9 насосом № 10.

Прием готового 10 % водного раствора эмульгатора «ЭДиСКАН 1010-1418» периодически ведется в емкость № 9 из цеха приема и откачки химического сырья.

Уровень в емкости № 9 регистрируется прибором поз. 13а.

При уровнях в емкости № 9  $\leq 20\%$  и  $\geq 80\%$  шкалы прибора поз. 13а выдаются световой и звуковой сигналы .

Емкость № 9 оборудована мешалкой для постоянного перемешивания раствора эмульгатора.

Для создания азотной «подушки» в емкость № 9 подается азот давлением 0,0005 МПа от гидрозатвора.

Узел дозирования 10 % водного раствора эмульгатора «ЭДиСКАН 1010-1418» работает непрерывно.

В цехе имеется 5 идентичных полимеризационных батарей, в каждой полимеризационной батарее по 12 полимеризаторов № 5. Все полимеризаторы в полимеризационной батарее обвязаны последовательно тремя линиями:

- рабочая, по которой эмульсия углеводородов перетекает из полимеризатора по опуску в следующий полимеризатор;
- резервная, предусматривающая возможность обвода любого полимеризатора;
- для аварийного стравливания латекса в емкость № 6 при срабатывании предохранительных клапанов полимеризаторов № 5.

Для защиты от завышения давления на каждом полимеризаторе установлен пружинно-предохранительный клапан ( $P_{откр} = 0,8$  МПа) с мембранным разрывным устройством.

При завышении давления в полимеризаторе № 5  $\geq 0,8$  МПа мембрана разрывается, латекс из полимеризатора № 5 через пружинно-предохранительный клапан попадает в емкость № 6, откуда насосом № 7 подается на распределительную «гребенку» отделения дегазации.

Сополимеризация мономеров проводится при температуре 4-12 °С и давлении 0,2 – 0,4 МПа.

Температура в полимеризаторах № 5/1-12 выдерживается регуляторами температуры поз.5а – 8а, клапаны установлены на линиях прямого рассола в полимеризаторы № 5/1-12.

Для контрольного замера температуры каждый полимеризатор имеет «карман», в который вставляется термометр.

Давление в полимеризаторе № 5/1-12 контролируется техническим манометром.

Процесс сополимеризации проводится до определенной, заданной по режиму глубины полимеризации или степени превращения мономеров (конверсии).

Для контроля за конверсией проводится отбор проб латекса, выходящего из полимеризатора № 5. Каждый полимеризатор оборудован пробоотборником, установленным на линии перетока латекса из полимеризатора в полимеризатор.

На одной из батарей (контрольной) ведется контроль кинетики процесса путем отбора проб после полимеризаторов № 5/1, 3, 5, 7, 9, 12. На других батареях контроль кинетики процесса ведется выборочно.

При достижении заданной по технологическому режиму конверсии мономеров в латекс вводится прерыватель процесса сополимеризации (стоппер).

В результате введения стоппера (прерывателя) происходит ингибирование реакции сополимеризации, т.к. прерыватель химически взаимодействует с остатками инициатора и полимерными цепочками и переводит растущие полимерные радикалы в устойчивые соединения, неспособные к дальнейшей сополимеризации.

Для прекращения роста полимерной цепи и повышения агрегативной устойчивости латекса в процессе отгонки мономеров в него вводится 0,3-0,5 % раствор стоппера.

В качестве стоппера применяется раствор диэтилгидроксиламина (ДЭГА).

Расход разбавленного раствора стоппера в линию латекса, выходящего из последнего полимеризатора каждой полимеризационной батареи № 1-5, замеряется электромагнитным расходомером и выдерживается регулятором расхода поз.10а, клапан установлен на линии подачи стоппера от насоса № 13.

Разбавленный раствор стоппера насосом № 13 периодически подается в полимеризаторы № 5/9-12 полимеризационной батареи № 1-5.

Полимеризатор № 5 оборудован мешалкой, внутренним змеевиком и «рубашкой» охлаждения.

Процесс полимеризации протекает с выделением значительного количества тепла. Для съема тепла и выдерживания регламентной температуры сополимеризации в змеевик и «рубашку» полимеризатора № 5 из коллектора прямого рассола подается рассол с температурой минус (8-12) °С.

### 2.3 Характеристика сырья и готовой продукции

Характеристика исходного сырья и энергоресурсов представлена в таблице 2.3.

Таблица 2.3

#### Характеристика исходного сырья и энергоресурсов

Наименование сырья, энергоресурсов	Государственный или отраслевой стандарт, ТУ	Регламентируемые показатели	Норма
1	2	3	4
Бутадиен-1,3	ТУ 38.103658-88 с изм. № 1-8	<p>Внешний вид</p> <p>Массовая доля бутадиена-1,3, %, не менее</p> <p>Массовая доля легколетучих (углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>), %, не более</p> <p>Массовая доля монозамещенных ацетиленовых углеводородов, %, не более</p> <p>Массовая доля тяжелого остатка, %, не более</p>	<p>Бесцветная или желтоватая жидкость</p> <p>98,0</p> <p>0,4</p> <p>0,02</p> <p>0,3</p>
Стирол	ГОСТ 10003-90	<p>Внешний вид</p> <p>Массовая доля стирола, %, не менее</p> <p>Массовая доля фенилацетилена, %, не более</p> <p>Массовая доля дивинилбензола, %, не более</p> <p>Массовая доля карбонильных соединений в пересчете на бензальдегид, %, не более</p> <p>Массовая доля перекисных соединений в пересчете на активный кислород, %, не более</p> <p>Массовая доля полимера, %, не более</p>	<p>Прозрачная однородная жидкость без нерастворенной влаги и механических примесей</p> <p>99,8</p> <p>0,01</p> <p>0,0005</p> <p>0,01</p> <p>0,005</p> <p>0,001</p>

Продолжение таблицы № 2.3

1	2	3	4
Комплексный эмульгатор «ЭДиСКАН 1010-1418»	ТУ 2253-038-00279893-2003 с изм. 1-8	<p>Массовая доля сухого остатка, %</p> <p>Кислотное число исходного продукта до омыления, мг КОН/г, не менее</p> <p>Массовая доля свободных смоляных кислот в исходном продукте до омыления, %</p> <p>Массовая доля кислот с сопряженными двойными связями (в пересчете на свободную абиетиновую кислоту) в исходном продукте до омыления, %, не более</p> <p>Массовая доля кислот с сопряженными двойными связями (в пересчете на свободную абиетиновую кислоту) в исходном продукте до омыления, %, не более, (при длине волны 241нм)</p> <p>Показатель рН</p> <p>Массовая доля свободной щелочи в перерасчете на сухой остаток, %</p>	<p>32,0-37,0</p> <p>170,0</p> <p>44-50</p> <p>0,1</p> <p>0,5</p> <p>10,5-11,3</p> <p>0-0,15</p>
Додецилмеркаптан третичный	ТУ 38.10252-79 с изм. № 1- 4	<p>Внешний вид</p> <p>Массовая доля третичного додецилмеркаптана, % вес., не менее</p>	<p>Прозрачная жидкость от бесцветного до бледно-желтого цвета.</p> <p>96,5</p>
Диспергатор НФ технический	ГОСТ 6848-79 с изм. 1,2	<p>Внешний вид</p> <p>Массовая доля активного вещества в пересчете на сухой продукт, %, не менее</p> <p>Массовая доля золы в пересчете на сухой продукт, %, не более</p> <p>Массовая доля воды, %, не более</p> <p>Массовая доля кальция в пересчете на сухой продукт, %, не более</p>	<p>Жидкость коричневого цвета. Допускается осадок.</p> <p>52</p> <p>36</p> <p>68</p> <p>0,05</p>
Железо двухвалентное серно-кислое 7-водное	ГОСТ 4148-78 с изм. 1,2	<p>Массовая доля 7-водного серно-кислого железа, %</p> <p>Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более</p>	<p>98-101</p> <p>0,02</p>

## Продолжение таблицы № 2.3

1	2	3	4
Соль динатриевая этилендиамин -N,N,N',N'- тетрауксусно й кислоты, 2-водная (Трилон Б)	ГОСТ 10652-73 с изм. 1,2	Массовая доля 2-водной динатриевой соли, этилендиамин- N,N,N',N',-тетраук-сусной кислоты (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> • 2H <sub>2</sub> O), % Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	99,8-100,2  0,005
Ронгалит	ТУ 6-14-61-79 с изм. № 1-3	Внешний вид  Массовая доля формальдегидсульфоксилата натрия (NaHSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O), %, не менее	Сыпучая масса в виде порошка и гранул белого цвета  73
Гидропереки- си на основе гидрирован- ных терпеновых углеводо- родов	ТУ 2416-052- 58604719-2005	Внешний вид  Массовая доля основного вещества, % Массовая концентрация органических кислот, ммоль/см <sup>3</sup> , не более Показатель преломления n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Прозрачная жидкость от бесцветного до светло- желтого цвета  50-55  0,5 1,467-1,490
Раствор диэтилгидрок силамина (ДЭГА)	ТУ 6-00- 05763441-74-93	Массовая доля ДЭГА, %	5-8
Сода кальцини- рованная техническая	ГОСТ 5100-85 с изм.1	Внешний вид  Массовая доля углекислого натрия (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), % не менее	Гранулы белого цвета  99,0
CaCl <sub>2</sub> – холод-рассол	ПрФ-08-07	Плотность, кг/л рН Температура, °С	1,22 8-10 -8 ÷ -12
Вода деаэрирован- ная		Содержание CO <sub>2</sub>  Растворенный кислород, мг/л, не более	следы  0,03

Характеристика получаемого продукта: латекса СКС-30АРК  
представлена в таблице 2.4.

Таблица 2.4

## Характеристика латекса СКС-30АРК

Наименование сырья, получаемых продуктов	Государственный или отраслевой стандарт, ТУ	Регламентируемые показатели	Норма
Латекс СКС-30АРК	ТУ 2294-461-05742686 -2010	Массовая доля стирола, %, не более: - для каучука СКС-30 АРКМ-15 - для каучука БСК-1502 Вязкость по Муни латекса, ед. Муни: -для каучука СКС-30 АРКМ-15 -для каучука БСК-1502 Сухой остаток в латексе, %, не менее Конверсия мономеров, % масс	0,3 0,2 70-95 40-65 18 80-90

Каучук синтетический марки БСК-1502 и СКС-30АРКМ-15 должен соответствовать требованиям, указанным в таблице 2.5. На каучук синтетический марки БСК-1502 распространяются технические условия ТУ 2294-023-48158319-2001. На синтетический каучук СКС-30АРКМ-15 распространяются технические условия ТУ2294-044-48158319-2010.

Таблица 2.5

 Характеристика синтетического каучука  
 марки БСК-1502 и СКС-30АРКМ-15

Наименование показателя	Норма для каучука БСК-1502	Норма для каучука СКС-30АРКМ-15
1	2	3
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)	45-57	36-56
Массовая доля легколетучих веществ,	не более 0,6	не более 0,6
Потеря массы при сушке, %	не более 0,5	не более 0,5
Массовая доля антиоксиданта, % ВС-1	0,7-2,0	0,15-0,35
Массовая доля незаполимеризованного винильного мономера, %	не более 0,1	-
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22,0	не менее 21,0
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 400-650	не менее 400-650
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	не менее 9,8	не менее 9,8
Массовая доля масла, %	-	14-17

## Продолжение таблицы 2.5

1	2	3
Массовая доля золы, %	не более 0,6	не более 0,6
Массовая доля органических кислот, %	5,0-7,2	5,0-6,7
Массовая доля мыл органических кислот, %	не более 0,25	не более 0,3
Массовая доля связанного винильного мономера, %	21-24	21-24
Время достижения 50% степени вулканизации ( t 90) минут	7-11	7-11
Время достижения 50% степени вулканизации ( t 90) минут	14,0-20,0	14,0-20,0
Время до начала вулканизации, минут	1,6-5,5	2,0-5,5

Паспорт безопасности внесен в регистр за № 48158319.22.16015 от 08.08.2006 г.

#### 2.4 Сравнительная характеристика каучука марки «БСК-1502» по физико-химическим и пласто-эластическим показателям

Сравнительная характеристика физико-химических и пласто-эластических свойств каучука марки «БСК-1502» при дозировке комплексного эмульгатора на 100 м. ч. при варианте ввода 5.8 м.ч. в начале процесса и дробном ведении 5,4 + 0,4 м.ч. представлена в таблице 2.6.

Таблица 2.6

#### Физико-химические и пласто-эластические характеристики каучука марки «БСК-1502»

Наименование показателя	Норма по ТУ 2294-023- 48158319-2010 с изм. № 4, 5	Дозировка комплексного эмульгатора (м.ч. на 100 м.ч. мономеров), вариант ввода	
		5,8, в начало процесса	(5,4+0,4), дробно
1	2	3	4
Химические характеристики каучуков			
Массовая доля связанного стирола, %	21,0÷24,0	22,3	21,5
Массовая доля золы, %	не более 0,6	0,6	0,5
Массовая доля органических кислот, %	5,0÷7,2	6,0	5,3

Продолжение таблицы 2.6

1	2	3	4
Массовая доля мыл органических кислот, %	не более 0,25	0,25	0,20
Потеря массы при сушке, %	не более 0,5	0,1	0,1
Массовая доля антиоксиданта Агидол-2, %	-	1,0	1,2
Молекулярно-массовые характеристики каучуков			
1/ $\Delta t g \delta$ (RPA MMP)	-	4,6	4,0
$\Delta t g \delta$ (RPA ДЦР)	-	1,5	1,7
Релаксационный показатель каучуков			
Полупериод релаксации крутящего момента, с	-	0,8	0,6
Пласто-эластические показатели каучуков			
Вязкость по Муни, MML 1+4 (100 °C)	51±6	47	46
Жесткость по Дефо, Н	-	7,65	6,96
Эластическое восстановление после определения жесткости, мм	-	3,2	2,9
Индекс сохранения пластичности, %	-	50	47
Вулканизационные характеристики резиновых смесей			
Минимальный крутящий момент (ML), дН×м	1,60÷3,60	1,95	1,96
Максимальный крутящий момент (MH), дН×м	14,00÷24,00	15,24	15,1
Время до начала вулканизации (ts1), мин	1,6÷5,5	3,7	3,7
Время 50 % степени вулканизации (t' 50), мин	7,0÷11,0	9,6	9,9
Время 90 % степени вулканизации (t' 90), мин	14,0÷20,0	17,7	18,2
Упруго-прочностные свойства вулканизатов (при продолжительности вулканизации 35 мин)			
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22,0	22,6	22,1
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	не менее 9,8	9,9	10,1
Относительное удлинение при разрыве, %	400-650	595	605
Остаточное удлинение при разрыве, %	-	19	21
Упруго-прочностные свойства вулканизатов (при продолжительности вулканизации 50 мин)			
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22,0	23,3	22,6
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	не менее 9,8	12,9	12,6
Относительное удлинение при разрыве, %	400-650	530	560

Проведение процесса низкотемпературной эмульсионной сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола с применением разового (5,8 м.ч. на 100 м.ч. мономеров) и дробного ((5,4+0,4) м.ч. на 100 м.ч. мономеров) ввода комплексного эмульгатора «ЭДиСКАН 1010-1418» в реакционную среду показывает, что значения химических показателей полученных сополимеров при степени превращения мономеров 81 % идентичны (таблица 2.6) : массовая доля золы составляет  $0,5 \div 0,6$  % (при нормированном значении – не более 0,6 %), массовая доля органических кислот –  $5,3 \div 6,0$  % (при нормированном значении –  $5,0 \div 7,2$  %), массовая доля мыл органических кислот –  $0,20 \div 0,25$  % (при нормированном значении – не более 0,25 %) и потеря массы при сушке – 0,1 % (при нормированном значении – не более 0,5 %).

Значения молекулярно-массовых параметров каучука «БСК-1502» не зависят от метода проведения процесса сополимеризации и находятся на одном уровне (таблица 2.6). Так показатель молекулярно-массового распределения (ММР)  $1/\Delta \text{tg} \delta - 4,0 \div 4,6$ , где  $1/\Delta \text{tg} \delta$  – обратная величина показателя изменения коэффициента механических потерь, который представляет собой разницу между значением  $\text{tg} \delta$ , измеренном при низкой частоте деформации, и значением  $\text{tg} \delta$ , при высокой частоте деформации. Показатель длинноцепных разветвлений (ДЦР)  $\Delta \text{tg} \delta - 1,5 \div 1$ , где  $\Delta \text{tg} \delta$  – показатель изменения коэффициента механических потерь, который представляет собой разницу между значением  $\text{tg} \delta$ , измеренном при низкой деформации, и значением  $\text{tg} \delta$ , при высокой деформации.

Величина полупериода релаксации крутящего момента ( $\frac{\tau_1}{2}$ ) варьируется в интервале  $0,6 \div 0,8$  с (значение вязкости по Муни  $46 \div 47$  ед., конверсия мономеров на уровне 81 %). Из литературных данных известно, что величина  $\frac{\tau_1}{2}$  для бутадиен-стирольных каучуков находится в интервале  $0,4 \div 2,0$  с (большинство образцов имеют значение  $\frac{\tau_1}{2}$  в интервале  $0,6 \div 1,2$  с) [16]. Поскольку полупериод релаксации является мерой технологичности

полимеров, можно предположить, что каучуки, полученные как в контрольном варианте, так и при дробной подачи комплексного эмульгатора «ЭДиСКАН 1010-1418», в процессе переработки будут вести себя одинаково. Показатель релаксации полученных сополимеров (полупериод релаксации крутящего момента) определен согласно формуле:

$$\tau_1 = \frac{1}{k^2}$$

$$k = 0,129 \left( \frac{M_t^{100}}{M_\tau} - 1 \right),$$

где  $M_t^{100}$  – значение вязкости по Муни,  $M_\tau$  – значение вязкости по Муни при остановленном роторе  $\tau = 60$  с.

Анализ результатов исследования комплекса физико-химических свойств полученных каучуков «БСК-1502», как с применением разовой, так и дробной дозировки комплексного эмульгатора, а также физико-механических показателей резиновых смесей и вулканизатов на их основе (таблица 2.6) показывает, что все образцы полностью соответствуют требованиям ТУ 2294-023-48158319-2010 с изм. № 4, 5 «Каучук синтетический БСК-1502».

## 2.5 Экологические свойства исходного сырья и готового продукта

Экологические свойства исходного сырья и готового продукта представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7

№	Название, формула	Свойства
1	2	3
1	Бутадиен-1,3 (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	При нормальных условиях бесцветный газ с характерным запахом, в 1,88 раза тяжелее воздуха. По степени опасности относится к 4-му классу. Жидкий бутадиен-1,3 – это бесцветная или слегка желтоватая, прозрачная, легкоподвижная жидкостью. Это пожаро-взрывоопасный продукт. Температура кипения минус 4,5 °С. Температура воспламенения паров в воздухе 420 °С,

	самовоспламенения 430 °С. Концентрационные пределы воспламенения от 2 до 11,5 % объемных. ПДК (предельно допустимая концентрация) паров бутадиена-1,3 для воздуха
--	---

## Продолжение таблицы 2.7

1	2	3
		рабочей зоны – 100 мг/м <sup>3</sup> . При высоких концентрациях в воздухе действует угнетающе на нервную систему, в малых дозах раздражает слизистые глаз и верхних дыхательных путей вызывает, сдвиги нервной системы. В организме не накапливается. Местное действие жидкого бутадиена-1,3, попавшего на кожу, проявляется в обморожении за счет быстрого испарения. При контакте с кислородом образует перекисные соединения, они способны скапливаться в застойных зонах оборудования и разлагаться с взрывом от нагрева удара.
2	Стирол (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	Бесцветная жидкость со специфическим запахом. Обладает общетоксическим действием, он обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектом, имеет очень неприятный запах (порог ощущения запаха - 0,07 мг/м <sup>3</sup> ). По степени опасности относится 2-му классу. Это легко воспламеняющаяся жидкость, температура вспышки 31 °С, температура воспламенения 64 °С, температура кипения 145 °С, температура самовоспламенения 490 °С. Плотность при температуре 20 °С = 906 кг/м <sup>3</sup> . В смеси с воздухом пары образуют взрывоопасную смесь, пределы взрываемости 0,9 – 6,8 % объемных. Стирол не образует токсичных соединений с другими веществами в воздушной среде и сточных водах. ПДК паров для воздуха рабочей зоны – 5 мг/м <sup>3</sup> . Его пары раздражают слизистую. При попадании на кожу стирол вызывает ее покраснение, жжение и трещины. При длительном воздействии на организм человека вызывает изменение состава крови, увеличение печени.
3	ЭДиСКАН 1010-1418 (фракции C <sub>12</sub> - C <sub>18</sub> )	Слабощелочной водный раствор калиевых и натриевых солей смоляных кислот. По степени опасности относится к 4-му классу. Обладает раздражающим действием на слизистые оболочки глаз, дыхательных путей и кожу человека. Температура вспышки 190 °С. ПДК паров для воздуха рабочей зоны 4,0 мг/м <sup>3</sup> (по канифоли)
4	Пинан (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> )	Гидроперекись на основе гидрированных терпеновых углеводородов, прозрачная жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета. По степени опасности относится к 3-му классу. Легковоспламеняющаяся жидкость. Легко воспламеняется от искр и пламени, при нагревании. Может взорваться при ударе и трении. Емкости могут взорваться при нагревании. Горение переходит во взрыв. При нагревании разлагается, разложение самоускоряется и может закончиться взрывом. Может воспламенять горючие вещества. Температура вспышки 43 °С, температура кипения 63 °С, температура самовоспламенения 209 °С. Концентрационные пределы воспламенения 1,6-8,4 % объемных. Умеренно опасное по воздействию на организм вещество. ПДК паров для воздуха рабочей зоны – 20 мг/м <sup>3</sup> .

5	Железо двухвалентное сернокислое 7-водное (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Представляет собой зеленовато-голубые кристаллы, обладает общетоксическим действием при попадании в организм, раздражает кожный покров и слизистые оболочки. По степени опасности относится к 3-му классу. Температура кипения 100 °С. ПДК паров для воздуха рабочей зоны 1мг/м <sup>3</sup> .
---	--	--

## Продолжение таблицы 2.7

1	2	3
6	ДЭГА (C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO)	Водный раствор диэтилгидроксиламина жидкость от бесцветного до светло-коричневого цвета. Вызывает раздражение глаз, органов дыхания и кожи. По степени опасности относится к 3-му классу. Марка А температура вспышки 18 °С, температура воспламенения 46 °С, температура самовоспламенения 260 °С. Марка Б температура вспышка 37 °С, температура воспламенения 73°С, температура самовоспламенения 287 °С. Концентрационные пределы воспламенения 5,0-11,5 % объемных.
7	Лейканол (C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> )	Продукт поликонденсации β-нафталин-сульфокислота с формальдегидом. Жидкость коричневого цвета. По степени опасности относится к 3-му классу. Жидкий лейканол пожаробезопасен. Пары лейканола раздражают кожу и слизистые оболочки. Температура самовоспламенения 615 °С. ПДК паров для воздуха рабочей зоны 2мг/м <sup>3</sup> .
8	Третичный додecil- меркаптан (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH)	Прозрачная жидкость от бесцветного до бледно-желтого цвета с выраженным неприятным запахом и местным действием на кожу. По степени опасности относится к 3-му классу. Температура вспышки 96 °С, температура кипения 106 °С, температура кипения 225-259 °С, температура самовоспламенения 191 °С. Нижний предел воспламенения 0,92 % объемных. ПДК паров для воздуха рабочей зоны 5мг/м <sup>3</sup> .
9	Трилон «Б» (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O)	Динатровая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, 2-водный - белый кристаллический порошок. По степени опасности относится к 3-му классу. Оказывает влияние на центральную нервную систему. Трилон «Б» – трудно-горючее вещество. Температура воспламенения 335 °С; самовоспламенения 470 °С. ПДК паров для воздуха рабочей зоны 2 мг/м <sup>3</sup> .
10	Сода кальцини- рованная техническая (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Порошок или гранулы белого цвета. При попадании на влажную кожу или слизистые оболочки может вызвать раздражение. По степени опасности относится к 3-му классу. Предельно допустимая концентрация паров для воздуха рабочей зоны 2,0мг/м <sup>3</sup> (аэрозоль).
11	Ронгалит (NaHSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	Смесь безводного формальдегидсульфоксилата натрия и его кристаллогидрата. Внешний вид – чешуйки или куски белого, светло-желтого или серого цвета, горючее вещество. По степени опасности относится к 4-му классу. Температура самовоспламенения 360 °С. ПДК паров для воздуха рабочей зоны 0,5мг/м <sup>3</sup> .
12	Латекс	Представляет собой коллоидную систему, в которой мелкие частицы каучука находятся во взвешенном состоянии и имеют одинаковый электрический заряд. степень обуславливается стабильность латекса. До отгонного агрегата содержит в себе

		значительное количество дивинила и стирола, поэтому является огнезрывоопасным продуктом.
12	Рассол (CaCl <sub>2</sub> )	Водный раствор хлористого кальция. Рассол представляет собой прозрачную светло-желтую жидкость с сильным горьким вкусом. При попадании на кожу может вызвать раздражение.

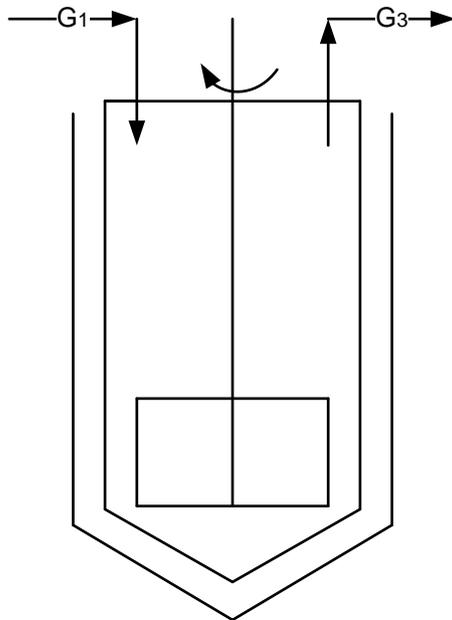
Продолжение таблицы 2.7

1	2	3
13	Коагулюм	Твердые отходы, при производстве бутадиен-стирольного латекса и каучука. Куски от белого до коричневого цвета, представляет собой обезводненный разнородный бутадиен-стирольный сополимер со слабым запахом. По классу опасности относится к 4-му классу. Предельно допустимая концентрация 5мг/м <sup>3</sup> (по стиролу). Жидкие и газообразные отходы, при производстве бутадиен-стирольного латекса и каучука отсутствуют.
14	Каучук [(-CH <sub>2</sub> -CH=CH- CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH-CH <sub>2</sub> -] <sub>m</sub>	Малоопасное вещество по степени на организм воздействия. Невзрывоопасный горючий продукт. Горит только при внесении источника огня. Температура самовоспламенения 336-337 °С, температура воспламенения 285-290 °С. При неполном сгорании выделяет угарный газ, вдыхание паров даже в небольших количествах может нанести вред здоровью человека. ПДК паров воздуха рабочей зоны 20 мг/м <sup>3</sup> (по окиси углерода).

### 3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Материальный расчет и материальный баланс

Схема материальных потоков:



$G_1$  - количество углеводородной эмульсии  
 $G_2$  - количество раствора прерывателя  
 $G_3$  - количество латекса

Материальный баланс  $G_1 + G_2 = G_3$

Основные положения к материальному балансу :

Производительность по каучуку 80000 т/год

Процент полимеризации стирола 48%

Процент полимеризации бутадиена-1,3 67%

Расчетный коэффициент по бутадиену-1,3 0,73т

Расчетный коэффициент по стиролу 0,22т

Процент механических потерь бутадиена-1,3 0,8%

Процент механических потерь стирола 0,8%

Процент связанного бутадиена-1,3 77%

Процент связанного стирола 23%

Рецепт процесса низкотемпературной эмульсионной сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола с получением латекса СКС-30 АРК представлен в таблице 3.1

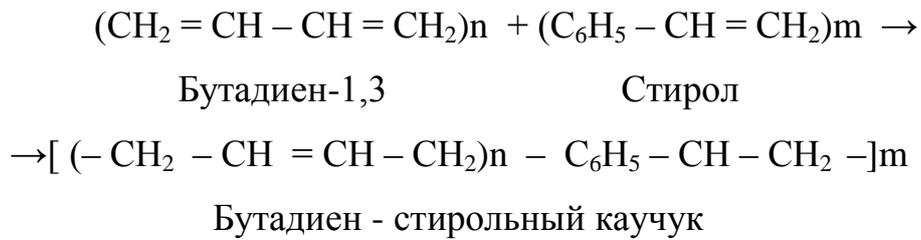


Таблица 3.1

## Рецепт полимеризации

Наименование компонента	Дозировка компонента, м.ч. на 100 м.ч. мономеров
Бутадиен-1,3	70
Стирол	30
Комплексный эмульгатор	5,8
Диспергатор НФ	0,33
Карбонат натрия	0,28
Трилон Б	0,025
Железо сернокислое закисное семиводное	0,012
Ронгалит	0,1
Гидроперекись пинана	0,075
Вода деаэрированная	194
Третичный додецилмеркаптан	0,24
Диэтилгидроксиламин	0,04
Примечание: дозировка диэтилгидроксиламина указана в м.ч. на 100 м.ч. каучука	

1. Часовая производительность отделения по каучуку составляет:

$$80000 \cdot 1000/8520 = 9389,7 \text{ кг/ч}$$

2. Количество полимеров в товарном каучуке:

$$9389,7 \cdot (100 - 6,902)/100 = 8741,6 \text{ кг/ч,}$$

где 6,902 – процентное содержание примесей.

3. Количество полимера бутадиена в товарном каучуке:

$$8741,6 \cdot 77/100 = 6731 \text{ кг/ч}$$

4. Количество полимера стирола в товарном каучуке:

$$8741,6 \cdot 23/100 = 2010,57 \text{ кг/ч}$$

5. Часовой расход бутадиена:

$$9389,7 \cdot 0,73 = 6854,48 \text{ кг/ч}$$

6. Часовой расход стирола:

$$9389,7 \cdot 0,22 = 2065,73 \text{ кг/ч}$$

7. Потери бутадиена:

$$6854,48 - 6731,1 = 123,3 \text{ кг/ч}$$

8. Потери стирола:

$$2065,73 - 2010,51 = 55,22 \text{ кг/ч}$$

9. Количество полимера бутадиена с учетом потерь:

$$6854,48 \cdot 0,8/100 + 6731,1 = 6785,92 \text{ кг/ч}$$

10. Количество полимера стирола с учетом потерь:

$$2065,73 \cdot 0,8/100 + 2010,51 = 2027,03 \text{ кг/ч}$$

11. Количество бутадиена, поступающего в полимеризацию:

$$6785,92 \cdot 100/67 = 10128,25 \text{ кг/ч}$$

12. Количество стирола, поступающего на полимеризацию:

$$2027,03 \cdot 100/48 = 4464,82 \text{ кг/ч}$$

13. Количество возвратного бутадиена:

$$10128,25 - 6785,92 = 3342,33 \text{ кг/ч}$$

14. Количество возвратного стирола:

$$4464,82 - 2027,03 = 2437,8 \text{ кг/ч}$$

15. Количество абсолютных углеводородов:

$$10128,25 + 4464,82 = 14593,07 \text{ кг/ч}$$

16. В рецикле находится:

$$\text{бутадиена } 10128,25 - 6854,48 = 3273,77 \text{ кг/ч}$$

$$\text{стирола } 4464,82 - 2065,73 = 2399,09 \text{ кг/ч}$$

Расчет количества и состава компонентов углеводородной шихты представлен в таблице 3.2 – 3.4

Таблица 3.2

Количество и состав бутадиена – ректификата

Наименование	кг/ч	%, массовые
Бутадиен-1,3	10128,25	98,7
Бутилены	133,40	1,3
Итого	10261,65	100

Таблица 3.3

## Количество и состав стирола – ректификата

Наименование	кг/ч	%, массовые
Стирол	2027,03	99,7
Примеси	6,1	0,3
Итого	2033,13	100

Таблица 3.4

## Количество и состав стирола – дистиллята

Наименование	кг/ч	%, массовые
Стирол	2437,8	95,0
Примеси	128,30	5,0
Итого	2566,10	100

Из общего количества стирола 387,6 кг/ч идет на приготовление раствора регулятора.

Количество и состав углеводородной шихты, поступающей на полимеризацию представлен в таблице 3.5

Таблица 3.5

## Количество и состав углеводородной шихты

Наименование	кг/ч	%, массовые
Бутидиен	10128,25	68,2
Стирол	4464,83	30,0
Бутилены	133,4	0,9
Примеси	134,4	0,9
Итого	14860,88	100

Расчет количества и состава водной фазы, поступающей на полимеризацию представлен в таблице 3.6 – 3.10

Таблица 3.6

## Количество и состав кальцинированной соды

Наименование	кг/ч	%, массовые
Сода	40,9	10
Вода	368,1	90
Итого	409,0	100

Таблица 3.7

## Количество и состав лейканола

Наименование	кг/ч	%, массовые
Лейканол	48,2	52,0
Вода	44,5	48,0
Итого	92,7	100

Таблица 3.8

## Количество и состав железо – трилонового комплекса

Наименование	кг/ч	%, массовые
Трилон “Б”	3,6	2,0
Сернокислое железо	1,8	1,0
Вода	174,6	97,0
Итого	180,0	100

Таблица 3.9

## Количество и состав ронгалита

Наименование	кг/ч	%, массовые
Ронгалит	14,6	6,0
Вода	228,7	94,0
Итого	243,3	100

Общее количество эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» 5,8 м.ч. на 100 м.ч. углеводов.

Из них 0,4 м.ч. осуществляется в виде 10 % водного раствора; 0,18 м.ч. на приготовление эмульсии инициатора и 0,04 м.ч. на приготовление эмульсии регулятора.

Итого:  $5,8 - 0,4 - 0,18 - 0,04 = 5,18$  м.ч. дозируется в водную фазу.

Таблица 3.10

## Количество и состав эмульгатора

Наименование	кг/ч	%, массовые
ЭДиСКАН	755,92	30
Вода	1763,81	70
Итого	2519,73	100

17. Количество деаэрированной воды:

$$14593,07 \cdot 194/100 = 28310,55 \text{ кг/ч}$$

18. Количество деаэрированной воды исключая воду в растворах ингредиентов:

$$28310,55 - (1763,81+525,6+44,5+368,1+506,8+174,6+228,7 + 660,0) = 23963,55 \text{ кг/ч}$$

Количество и состав водной фазы поступающей на полимеризацию представлен в таблице 3.11

Таблица 3.11

Количество и состав водной фазы поступающей на полимеризацию

Наименование	кг/ч	%, массовые
ЭДиСКАН	2519,73	9,1
Железо – трилоновый комплекс	180,0	0,6
Диспергатор НФ	92,7	0,3
Сода	409,0	1,5
Ронгалит	243,3	0,9
Вода	23963,55	87,1
Итого	27408,28	100

Расчет количества и состава второй порции 10 % водного раствора эмульгатора, эмульсии инициатора, раствора регулятора, эмульсии регулятора и раствора прерывателя представлен в таблице 3.12 – 3.16

Таблица 3.12

Количество и состав эмульгатора ( вторая порция 0,4 м.ч.)

Наименование	кг/ч	%, массовые
ЭДиСКАН	58,4	10
Вода	525,6	90
Итого	584,0	100

Для регулирования молекулярной массы полимера третичный додецилмеркаптан подается в виде 5 % раствора регулятора и 2 % эмульсии регулятора.

Таблица 3.13

## Количество и состав раствора регулятора

Наименование	кг/ч	%, массовые
Меркаптан	20,4	5,0
Стирол	387,6	95,0
Итого	408,0	100

Таблица 3.14

## Количество и состав эмульсии регулятора

Наименование	кг/ч	%, массовые
Меркаптан	14,59	2,0
ЭДиСКАН	5,84	1,0
Вода	660,0	97,0
Итого	681,0	100

Таблица 3.15

## Количество и состав эмульсии инициатора

Наименование	кг/ч	%, массовые
Гидроперекись пинана	10,9	2,0
ЭДиСКАН	27,3	5,0
Вода	506,8	93,0
Итого	545,0	100

Таблица 3.16

## Количество и состав раствора прерывателя

Наименование	кг/ч	%, массовые
ДЭГА	5,8	0,5
Вода	1154,2	99,5
Итого	1160	100

Количество и состав компонентов эмульсии углеводов, поступающих на полимеризацию представлен в таблице 3.17

Таблица 3.17

## Количество и состав эмульсии углеводородов

Наименование	кг/ч	%, массовые
Углеводородная шихта	14860,88	33,7
Водная фаза	27408,28	62,15
Водный раствор эмульгатора	584,0	1,32
Эмульсия инициатора	545,0	1,24
Раствор регулятор	20,4	0,05
Эмульсия регулятора	681,0	1,54
Итого	44099,56	100

Количество и состав латекса представлен в таблице 3.18

Таблица 3.18

## Количество и состав латекса поступающего на дегазацию

Наименование	кг/ч	%, массовые
Полимер дивинила	6785,92	15,0
Полимер стирола	2027,03	4,5
Мономер дивинила	3342,33	7,4
Мономер стирола	2437,8	5,4
Прочие углеводороды	267,8	0,6
Водная фаза с ингредиентами	30399,56	67,1
Итого	45260,44	100

Материальный баланс представлен в таблице 3.19

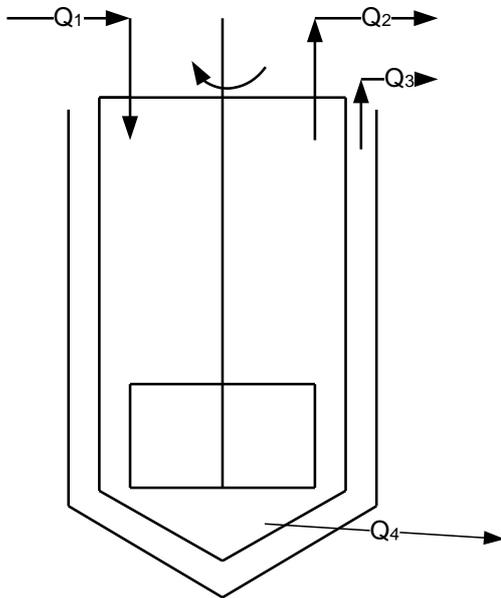
Таблица 3.19

## Сводная таблица материального баланса

Приход		Расход	
Компонент	кг/ч	Компонент	кг/ч
Эмульсия углеводородов, в т.ч.:		Латекс в т.ч.:	
углеводородная шихта	14860,88	полимер дивинила	6785,92
водная фаза	27408,28	полимер стирола	2027,03
водный раствор эмульгатора	584,0	мономер дивинила	3342,33
эмульсия инициатора	545,0	мономер стирола	2437,8
раствор регулятор	20,4	прочие углеводороды	267,8
эмульсия регулятора	681,0	водная фаза с ингредиентами	30399,56
Раствор прерывателя	1160		
Всего	45259,56	Всего	45260,44

### 3.2 Тепловой расчет и тепловой баланс

Схема тепловых потоков:



$Q_1$  - тепло с углеводородной эмульсии

$Q_2$  - тепло с латексом

$Q_3$  - тепло с рассолом

$Q_4$  - тепло реакции

Тепловой баланс:  $Q_1 + Q_4 = Q_2 + Q_3$

1. Теплота реакции полимеризации:

$$Q_{\text{п}} = (6785,93 + 2027,03) / 3600 \cdot 1340,8 = 3282,33 \text{ кВт} = 3282337,99 \text{ Вт},$$

где 6785,93 кг/ч – количество полимера бутадиена с учетом потерь;

2027,03 кг/ч – количество полимера стирола с учетом потерь;

1340,8 кДж/кг °С – теплота реакции полимеризации приходящаяся на 1 кг полимера.

2. Тепло, поступающее с водной фазой:

$$Q_{\text{в}} = 27408,28 / 3600 \cdot 4,19 \cdot 8 = 255,202 \text{ кВт}$$

где 27408,28 кг/ч – расход водной фазы;

4,19 кДж/кг °С – теплоёмкость водной фазы;

8 °С – температура водной фазы.

3. Тепло, поступающее с углеводородной шихтой:

$$Q_{\text{ш}} = 14860,88 / 3600 \cdot 2,095 \cdot 8 = 69,19 \text{ кВт} = 69185,65 \text{ Вт},$$

где 14860,88 кг/ч – расход углеводородной шихты;

2,095 кДж/кг °С - теплоёмкость углеводородной шихты;

8 °С - температура углеводородной шихты.

4. Тепло, приходящее с растворами водного раствора эмульгатора, инициатора, раствора и эмульсии регулятора:

$$Q_p = (545,0 + 408,0 + 681,0 + 584,0) / 3600 \cdot 4,19 \cdot 25 = 64,538 \text{ кВт}$$

где 545,0 кг/ч – расход инициатора;

408,0 кг/ч – расход раствора регулятора;

681,0 кг/ч – расход раствора регулятора;

584,0 кг/ч – расход водного раствора эмульгатора;

4,19 кДж/кг °С – теплоемкость растворов;

25 °С – температура растворов.

5. Общее количество приходящего тепла:

$$Q_{об} = 3282,337 + 255,202 + 69,185 + 64,538 = 3671,262 \text{ кВт}$$

6. Количество тепла, приходящее из окружающей среды принимаем 5 % от общего количества:

$$3671,262 \cdot 1,05 = 3854,8251 \text{ Вт}$$

7. Тепло, уходящее с латексом:

$$45260,44 / 3600 \cdot 3,352 \cdot 5 = 210,712 \text{ кВт}$$

где 45260,44 кг/ч – количество латекса;

3,352 кДж/кг °С – теплоёмкость латекса;

5 °С – температура латекса.

8. Тепло, отдаваемое рассолу при охлаждении всех полимеризаторов:

$$3671,262 - 210,712 = 3460,55 \text{ кВт}$$

Тепловой баланс представлен в таблице 3.20

Таблица 3.20

Сводная таблица теплового баланса.

Приход	Вт	Расход	Вт
Тепло реакции полимеризации	3282337,0	Тепло, уходящее с латексом	210712,0
Тепло, поступающее с шихтой	69185,0	Тепло, отдаваемое рассолу при охлаждении всех полимеризаторов	3460550,0
Тепло, поступающее с водной фазой	255202,0		
Тепло приходящее с растворами	64538,0		
Всего	3671262,0	Всего	3671262,0

### 3.3 Расчет и подбор основного аппарата

Полимеризатор № 5 предназначен для проведения процесса сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола. Процесс полимеризации протекает с выделением значительного количества тепла. Для съема тепла и выдерживания регламентной температуры сополимеризации полимеризатор снабжен рамной мешалкой, «рубашкой» и внутренним змеевиком. В качестве хладагента используется рассол – 25% раствор хлористого кальция с температурой минус 10 °С.

1. Рассчитаем количество необходимого числа полимеризаторов, исходя из объёма реакционной смеси, поступающей на полимеризацию, и времени полимеризации при непрерывном оформлении процесса по формуле:

$$N = V_{\text{час}} \cdot Z_{\text{ц}} / V_{\text{р}} \cdot \phi, \quad (3.1)$$

где  $N$  - количество аппаратов;

$V_{\text{час}}$  - часовой расход вещества, потребляемый отделением полимеризации, м<sup>3</sup>/ч;

$Z_{\text{ц}}$  - продолжительность процесса = 12 часов;

$\phi$  - коэффициент заполнения аппарата = 1,0;

$V_{\text{р}}$  - единичный объём аппарата = 12 м<sup>3</sup>.

$$V_{\text{час}} = G_{\text{час}} / \rho, \quad (3.2)$$

где  $G_{\text{час}}$  - часовой расход вещества, потребляемый отделением полимеризации = 44099,560 кг/ч;

$\rho$  - плотность эмульсии углеводородов = 905 кг/м<sup>3</sup>.

$$V_{\text{час}} = 44099,560 / 905 = 48,732 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$N = 48,732 \cdot 12 / 12 \cdot 1,0 = 48 \text{ аппаратов.}$$

Принимаем типовой полимеризатор:

объём = 12 м<sup>3</sup>;

диаметр аппарата  $D = 2400$  мм;

диаметр рубашки  $d = 2500$  мм;

высота центральной части  $h = 1985$  мм.

Устанавливается 5 батарей по 12 полимеризаторов на каждой батарее.

Итого 60 аппаратов. Одна батарея в резерве.

2. Рассчитаем тепло, отдаваемое при охлаждении одного полимеризатора:

$$3465,504 / 48 \cdot 3600 = 259912,8 \text{ кДж},$$

где 3465,504 кВт – тепло, отдаваемое рассолу, при охлаждении всех полимеризаторов;

48 – количество аппаратов.

3. Рассчитаем расход рассола, для охлаждения одного полимеризатора:

$$259912,8 / 2,866 \cdot (-2 - (-10)) = 11336,43 \text{ кг/ч},$$

где 2,866 кДж/кг °С – теплоемкость рассола;

-10 °С – начальная температура рассола;

-2 °С – конечная температура рассола.

4. Рассчитаем поверхность теплообмена рубашки:

$$S_{\text{руб}} = S_{\text{об}} + S_{\text{д}}, \quad (3.3)$$

где  $S_{\text{руб}}$  – площадь теплообмена рубашки, м<sup>2</sup>;

$S_{\text{д}}$  – поверхность днища принимается для аппаратов диаметром 2,4 м согласно справочных данных = 10,0 м<sup>2</sup>;

$S_{\text{об}}$  – площадь теплообмена обечайки рубашки, м<sup>2</sup>.

$$S_{\text{об}} = h_{\text{цч}} \cdot \pi \cdot D, \quad (3.4)$$

где  $h_{\text{цч}}$  – высота цилиндрической части аппарата = 1,985 м;

$D$  – диаметр аппарата = 2400 мм.

$$S_{\text{об}} = 1,985 \cdot 3,14 \cdot 2,4 = 15,0 \text{ м}^2$$

$$S_{\text{руб}} = 15,0 + 10,0 = 25,0 \text{ м}^2$$

5. Рассчитаем тепловую нагрузку на рубашку:

$$Q_{\text{руб.}} = K \cdot F_{\text{руб.}} \cdot \Delta t_{\text{ср}}, \quad (3.5)$$

где  $Q_{\text{руб.}}$  – количество тепла, которое необходимо отвести, кДж;

$K$  – коэффициент теплопередачи, кДж/м<sup>2</sup>·°С;

$$F_{\text{руб}} = S_{\text{руб}} = 25,0 \text{ м}^2$$

$\Delta t_{\text{ср}}$  – средняя разность температур.

$K$  – коэффициент теплопередачи вычислим по формуле:

$$K=1/(1/\alpha_1 + 1/\alpha_2 + S_1/\lambda_1 + S_2/\lambda_2 + S_3/\lambda_3), \quad (3.6)$$

где  $\alpha_1$  - коэффициент теплоотдачи от реакционной среды к стенке аппарата;

$\alpha_2$  - коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата к рассолу;

$S_1$  - толщина обечайки;

$S_2$  - толщина плёнки каучука на стенке полимеризатора;

$\lambda_1$  - коэффициент теплопроводности, соответствующий стали  
= 46,5 Вт/м·К;

$\lambda_2$  - коэффициент теплопроводности, соответствующий полимера  
= 0,94 Вт/м·К.

Определим  $\alpha_1$  - коэффициент от реакционной среды к стенке полимеризатора для жидкости, теплоотдачи перемешиваемой механической мешалкой, по формуле:

$$\alpha_1 = 0,36 \cdot \lambda / D \cdot Re_m^{2/3} \cdot Pr^{1/3} \cdot (\mu / \mu_{ст})^{0,14}, \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{°C}, \quad (3.7)$$

где  $\lambda$  - теплопроводность латекса = 0,49 Вт/м·К;

$D$  - диаметр аппарата = 2,4 м;

$\mu / \mu_{ст}$  - принимают равным 1.

Определим критерий Рейнольдса (режим движения среды):

$$Re_m = d_m^2 \cdot n \cdot \rho / \mu \cdot q, \quad (3.8)$$

где  $d_m$  - диаметр мешалки, 1,25 м;

$n$  - число оборотов мешалки, 48/60 = 0,8 об/с;

$q$  - ускорение силы тяжести = 9,81 м/с<sup>2</sup>;

$\rho$  - плотность реакционной среды = 854 кг/м<sup>3</sup>;

$\mu$  - вязкость жидкости = 0,00306 Па·с.

$$Re_m = 1,25^2 \cdot 0,8 \cdot 854 / 0,00306 \cdot 9,81 = 35561,3$$

Режим движения турбулентный.

Определим критерий Прандтля:

$$Pr = 3600 \cdot C_p \cdot \mu \cdot q / \lambda, \quad (3.9)$$

где  $C_p$  - теплоёмкость реакционной среды = 3350 Дж/кг·К.

$$Pr = 3600 \cdot 3,350 \cdot 0,00306 \cdot 9,81 / 0,49 = 738,8$$

$$\alpha_1 = 0,36 \cdot 0,49/2,4 \cdot 35561,3^{2/3} \cdot 738,8^{1/3} \cdot 1^{0,14} = 728 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{°C}$$

Определим  $\alpha_2$  - коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата к рассолу:

$$\alpha_2 = 0,68 \lambda/d \cdot (D/D-d)^{0,45} \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Pr}^{0,4}, \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{°C}, \quad (3.10)$$

где  $D$  - внешний диаметр аппарата = 2,5 м;

$d$  - внутренний диаметр аппарата = 2,4 м;

$\lambda$  - теплопроводность латекса = 0,49 Вт/м · К;

Определим критерий Рейнольдса:

$$\text{Re} = \omega \cdot d_{\text{экв}} \cdot \rho / \mu, \quad (3.11)$$

где  $d_{\text{экв}}$  - эквивалентный диаметр, м ;

$\mu$  - вязкость жидкости =  $3,14 \cdot 10^{-3}$  Па · с;

$\rho$  - плотность рассола = 1244 кг/м<sup>3</sup>;

$\omega$  - скорость движения рассола, м/с.

Определим эквивалентный диаметр:

$$d_{\text{экв}} = 4F / \Pi, \quad (3.12)$$

где  $F$  – площадь поперечного сечения перегородки, м<sup>2</sup>.

$$F = a \cdot b, \quad (3.13)$$

где  $a$  и  $b$  - размеры рёбер, принимаем 0,05 и 0,1 м

$$F = 0,05 \cdot 0,10 = 0,005 \text{ м}^2;$$

$\Pi$  – периметр части кожуха, участвующий в теплообмене, м.

$$\Pi = 2a + 2b \quad (3.14)$$

$$\Pi = 2 \cdot 0,05 + 2 \cdot 0,10 = 0,3 \text{ м};$$

$$d_{\text{экв}} = 4 \cdot 0,005 / 0,3 = 0,067 \text{ м};$$

Определим скорость движения рассола:

$$\omega = G_{\text{расс}} / 3600 \cdot F, \quad (3.15)$$

где  $G_{\text{расс}}$  - количество рассола = 11336,043 кг/час

$$G_{\text{расс}} = 18137,613 / 1244 = 9,113 \text{ м}^3/\text{час}$$

$$\omega = 9,113 / 3600 \cdot 0,005 = 0,506 \text{ м/с}$$

$$\text{Re} = 0,506 \cdot 0,067 \cdot 1244 / 3,14 \cdot 10^{-3} = 13431,238$$

Определим критерий Прандтля:

$$\text{Pr} = 3600 \cdot C_p \cdot \mu \cdot q / \lambda, \quad (3.16)$$

где  $C_p$  - удельная теплоёмкость рассола = 2866 Дж /кг · К.

$$Pr = 3600 \cdot 2,866 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81 / 0,49 = 648,6$$

$$\alpha_2 = 0,68 \cdot 0,49 / 2,4 \cdot (2,5 / 2,5 - 2,4)^{0,45} \cdot 13431,23^{0,8} \cdot 648,6^{0,4} = 15338,24 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{°C}$$

Общий коэффициент теплоотдачи составит:

$$K = 1 / (1/728 + 1/15338,245 + 0,02/46,5 + 0,001/0,94) = 340,100 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{°C}$$

Определяем среднюю разность температур:

$$\begin{array}{ccc} 8 & \rightarrow & 5 \\ -2 & \leftarrow & -10 \end{array}$$

$$\Delta T_{cp} = (10 + 15) / 2 = 12,5$$

Тепловая нагрузка на рубашку:

$$Q_{руб} = 340,100 \cdot 25,0 \cdot 12,5 = 106281,250 \text{ кДж}$$

6. Расход рассола в рубашку составляет:

$$G_{расс} = 106281,25 \cdot 11336,043 / 259912,8 = 4635,435 \text{ кг/ч}$$

7. Расход рассола в змеевик:

$$G_{зм} = 11336,043 - 4635,435 = 6700,608 \text{ кг/час}$$

8. Рассчитаем поверхность теплообмена змеевика:

$$F_{зм} = Q_{зм} / K_1 \cdot \Delta T_{cp}, \quad (3.17)$$

где тепловая нагрузка на змеевик:

$$Q_{зм} = Q_{общ} - Q_{руб} \quad (3.18)$$

$$Q_{зм} = 259912,8 - 106281,25 = 15363,55 \text{ кДж}$$

Коэффициент теплопередачи вычисляется по формуле:

$$K_1 = 1 / (1/\alpha_{расс} + S_1/\lambda_1 + 1/\alpha_{зм} + S_2/\lambda_2), \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{°C}, \quad (3.19)$$

где  $S_1$  - толщина стенки трубы, 0,0045 м;

$S_2$  - толщина слоя полимера, 0,001 м;

$\lambda_1$  - теплопроводность стали, 46,5 Вт/(м · К);

$\lambda_2$  - теплопроводность полимера, 0,94 Вт/(м · К)

Определим  $\alpha_{расс}$  - коэффициент теплоотдачи от рассола к реакционной смеси по формуле (т.е. от рассола к стенке змеевика):

$$\alpha_{расс} = 0,023 \lambda / d \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \quad (3.20)$$

Определим критерий Рейнольдса:

$$Re = \omega \cdot d \cdot \rho / \mu \quad (3.21)$$

Определим скорость движения рассола в змеевике:

$$\omega = G_{3M} / (\pi d^2 / 4) \cdot 3600, \text{ м/с}, \quad (3.22)$$

где  $G_{3M}$  – количество рассола поступающего в змеевик,  $\text{м}^3/\text{ч}$

$$G_{3M} = 6700,608 / 1244 = 5,386 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$d$  - диаметр труб змеевика, 0,089 м;

$$\omega = 5,386 / (3,14 \cdot 0,089^2 \cdot 3600) = 0,0601 \text{ м/с}$$

$$Re = 0,0601 \cdot 0,089 \cdot 1244 / 3,14 \cdot 10^{-3} = 2199,118$$

Критерий Прандтля остаётся тем же, так как он характеризует отношение вязкостных и температуропроводных свойств теплоносителя.

$$\alpha_{\text{расс}} = 0,023 \cdot 0,49 / 0,089 \cdot 2199,118^{0,8} \cdot 648,6^{0,4} = 778,308 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{°C}$$

Определим  $\alpha_{3M}$ - коэффициент теплоотдачи от стенки змеевика к реакционной среде:

$$\alpha_{3M} = 0,87 \lambda / D \cdot Re^{0,62} \cdot Pr^{1/3} \quad (3.23)$$

Критерий Рейнольдса и Прандтля те же, что и у рубашки, так как их определяют те же физические величины:

$$\alpha_{3M} = 0,87 \cdot 0,49 / 2,4 \cdot 35561,3^{0,62} \cdot 738,8^{1/3} = 1041,8 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{°C}$$

$$K = 1 / (1/778,308 + 0,0045/46,5 + 1/1041,8 + 0,001/0,94) = 294,1 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{°C}$$

$$F_{3M} = 153635,50 / 294,1 \cdot 12 = 41,78 \text{ м}^2$$

9. Принимаем многоэлементный змеевик, каждый элемент состоит из 4-х труб.

Площадь одной трубы:  $F_1 = L_1 \cdot L,$  (3.24)

$$L_1 = \pi d \quad (3.25)$$

$$L_1 = 3,14 \cdot 0,089 = 0,28 \text{ м}$$

где  $L$  - длина трубы, 2,5 м

$$F_1 = 0,28 \cdot 2,5 = 0,7 \text{ м}^2$$

Площадь одного элемента:  $P = 0,7 \cdot 4 = 2,8 \text{ м}^2$

Количество элементов:  $N = F_{3M} / P,$  (3.26)

$$N = 41,78 / 2,8 = 15 \text{ (элементов)}$$

В аппарате устанавливаем 15 элементов общей поверхностью теплообмена:

$$15 \cdot 2,8 = 42,0 \text{ м}^2$$

Общая поверхность теплообмена составляет:

$$F_{\text{общ}} = F_{\text{зм}} + F_{\text{руб}}, \quad (3.27)$$

$$F_{\text{общ}} = 42 + 25 = 67 \text{ м}^2$$

10. Рассчитаем толщину стенки корпуса аппарата, по формуле согласно ГОСТ Р52857.1-207 для марка стали 08X18H10T:

$$S = S_R + c, \quad (3.28)$$

$$S_R = PD / [\sigma] \cdot \varphi - P, \quad (3.29)$$

где P - расчётное давление в аппарате, 0,92 МПа;

D - внутренний диаметр аппарата, 2400 мм;

$\varphi$  - коэффициент прочности сварного шва, 0,95;

$[\sigma]$  - напряжение, допускаемое при расчётной температуре, 126 МПа;

c - сумма прибавок на коррозию к расчётным толщинам, 1 мм.

$$S_R = 0,92 \cdot 2400/2 \cdot 126 \cdot 0,95 - 0,92 = 9 \text{ мм}$$

$$S \geq S_R + c = 9 + 1 = 10,0 \text{ мм}$$

Принимаем толщину стенки аппарата 10 мм.

11. Рассчитаем толщину днища аппарата, по формуле согласно ГОСТ Р52857.1-207 для эллиптического днища аппарата:

$$S_{\text{дн}} \geq S_{R\text{дн}} + C, \quad (3.30)$$

$$S_R = P \cdot D/2[\sigma] \cdot \varphi - 0,5, \quad (3.31)$$

где P- расчётное давление в аппарате, 0,92 МПа;

D - внутренний диаметр аппарата, 2400 мм;

$\varphi$  - коэффициент прочности сварного шва, 0,95;

$[\sigma]$  - напряжение, допускаемое при расчётной температуре, 126 МПа;

c - сумма прибавок на коррозию к расчётным толщинам, 1 мм.

$$S_R = 0,92 \cdot 2400/2 \cdot 126 \cdot 0,95 - 0,5 \cdot 0,92 = 9 \text{ мм}$$

$$S_{\text{дн}} \geq S_{R\text{дн}} + c = 9 + 1 = 10,0 \text{ мм}$$

Принимаем толщину эллиптического днища 10 мм.

12. Рассчитаем диаметр штуцера для подачи эмульсии в реактор:

$$d_{\text{вх,вых}} = 1,13 \sqrt{V/W}, \quad (3.32)$$

где  $W$  - скорость жидкости, 0,2 - 0,5 м/с;

$V$  - объём смеси, 48,732 м<sup>3</sup>/ч.

$$V = 48,732 \text{ м}^3/\text{ч} : 5 \text{ бат.} = 9,746 \text{ м}^3/\text{ч} / 3600 \text{ с} = 0,00272 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$d_{\text{вх,вых}} = 1,13 \sqrt{0,00272 / 0,2} = 0,131 \text{ м} = 131 \text{ мм}$$

Принимаем диаметр штуцера для входа эмульсии и выхода латекса 150мм.

13. Рассчитаем диаметр штуцера для подачи рассола в рубашку:

$$d_{\text{вх., вых.}} = 1,13 \sqrt{V/W}, \quad (3.33)$$

где  $W$  - скорость жидкости, 0,2 - 0,5 м/с;

$V$  - объём рассола, м<sup>3</sup>/ч .

$$V = G_{\text{руб.}} / \rho, \quad (3.34)$$

где  $G_{\text{руб.}}$  – расход рассола в рубашку = 4635,435 кг/ч

$\rho$  - плотность рассола = 1244 кг/м<sup>3</sup>

$$4635,435 / 1244 = 3,726 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V = 3,726 \text{ м}^3/\text{ч} / 3600 \text{ с} = 0,00104 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$d_{\text{вх., вых.}} = 1,13 \sqrt{0,00104 / 0,5} = 0,0512 \text{ м} = 51,2 \text{ мм}$$

Принимаем диаметр штуцера для входа рассола в рубашку и выхода рассола из рубашки 50 мм.

14. Рассчитаем диаметр штуцера для подачи рассола в змеевик:

$$d_{\text{вх., вых.}} = 1,13 \sqrt{V/W}, \quad (3.35)$$

где  $W$  - скорость жидкости, 0,2 - 0,5 м/с;

$V$  - объём рассола, м<sup>3</sup>/ч .

$$V = G_{\text{зм.}} / \rho, \quad (3.36)$$

где  $G_{\text{зм.}}$  – расход рассола в змеевик = 6700,608 кг/ч

$\rho$  - плотность рассола = 1244 кг/м<sup>3</sup>

$$6700,608 / 1244 = 5,386 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V = 5,386 \text{ м}^3/\text{ч} / 3600 \text{ с} = 0,00150 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$d_{\text{вх., вых.}} = 1,13 \sqrt{0,00150 / 0,5} = 0,0619 \text{ м} = 61,9 \text{ мм}$$

Принимаем диаметр входа рассола в змеевик и выхода из змеевика реактора 65 мм.

#### 15. Расчет мешалки

Перемешиваемая среда - углеводородная эмульсия.

Принимаем двойную рамную мешалку.

Определим мощность, потребляемую двойной рамной мешалкой:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5, \quad (3.37)$$

где  $n$  - число оборотов мешалки в сек,  $48/60 = 0,8$  об/с

$K_N$  - критерий мощности, 0,9;

$d$  - диаметр мешалки в метрах, 1,25 м;

$\rho$  - плотность жидкости равная  $98,2$  кг /м<sup>3</sup> ;

$$N_{\text{раб}} = (0,9 \cdot 98,2 \cdot 0,8^3 \cdot 1,25^5) \cdot 2 = 2,76 \text{ кВт}$$

Принимая к.п.д. = 0,85 и коэффициент запаса мощности (на случай возможных перегрузок, особенно при пуске и вследствие сопротивления в сальнике) примерно на 60% определяем мощность электродвигателя:

$$N_{\text{эл.дв.}} = (2,76 \cdot 0,6 + 2,76) / 0,85 = 5,2 \text{ кВт}$$

Принимаем электрический двигатель мощностью 7 кВт.

### 3.4 Аналитический и экологический контроль производства

Аналитический контроль производства бутадиен-стирольного каучука представлен в таблице 3.21

Таблица 3.21

#### Аналитический контроль производства

Анализируемый продукт	Контролируемые показатели	Частота контроля	Норма	Метод исследования	Кто проводит
1	2	3	4	5	6
Латекс СКС-30 АРК	Конверсия мономеров, % масс	Через 4 часа	80-90	Гравиметрический	ЛКП
	Показатель рН	Через 4 часа	не норм.	Потенциометрический	ЛКП

## Продолжение таблицы 3.21

1	2	3	4	5	6
Латекс СКС-30 АРК	Массовая доля стирола, %, не более: - для каучука СКС-30 АРКМ- 15	Через 4 часа	0,3	Отгонкой с водяным паром	ЛКП
	- для каучука БСК-1502	Через 4 часа	0,2	Отгонкой с водяным паром	ЛКП
	Массовая доля сухого остатка в латексе, %, не менее	Через 4 часа	18,0	Гравиметрический	ЛКП
	Вязкость по Муни латекса, ед. Муни: -для каучука СКС-30 АРКМ- 15	Через 3 часа	70-95	Вискозиметрический, ТУ 2294-044- 48158319-2010, ГОСТ 10722-76	ЛКП
-для каучука БСК-1502	Через 3 часа	40-65	Вискозиметрический, ТУ 2294-044- 48158319-2010, ГОСТ 10722-76	ЛКП	
Товар- ный каучук: СКС-30 АРКМ- 15	Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C)  Жесткость по Дефо, гс  Эластичное восстановление мм  Условная прочность при растяжении, МПа  Относительное удлинение при разрыве, %  Эластичность по отскоку, %	Не менее 10 проб от каждой партии 3 пробы от каждой 10-й пробы 3 пробы от каждой 10-й пробы 1 проба от каждой 5-й партии  1 проба от каждой 5-й партии 1 проба от каждой 5-й партии	Согласно требова- ниям ГОСТ 11138-78, с изм. 1,2,3,4,5,6 или ТУ 2294- 044- 48158319- 2010	На вискозиметре типа Муни, ГОСТ 10722-76  На дефометре ДМ-2, ГОСТ 10201-75  На дефометре ДМ-2, ГОСТ 10201-75  На разрывной машине, ГОСТ 270-75  На разрывной машине, ГОСТ 270-75  На приборе типа Шоба, ГОСТ 27110-86	ОТК

## Продолжение таблицы 3.21

1	2	3	4	5	6
Товарный каучук: СКС-30 АРКМ-15	Массовая доля антиоксиданта ВС-1,%	1 проба от каждой партии	Согласно требованиям ГОСТ 11138-78, с изм. 1,2,3,4,5,6 или ТУ 2294-044-48158319-2010	Колориметрически, ГОСТ 11138-78	ОТК
	Массовая доля органических кислот, %	1 проба от каждой партии		Титрованием, ГОСТ 19816.1-91	
	Массовая доля мыл органических кислот,%	1 проба от каждой партии		Титрованием, ГОСТ 19816.1-91	
	Массовая доля масла, %	1 проба от каждой партии		Экстрагированием, ГОСТ 24919-91	
	Массовая доля связанного стирола, %	1 проба от каждой партии		Рефрактометрически ГОСТ 24654-81	
	Массовая доля золы, %	1 проба от каждой 10-й партии		Озолением, ГОСТ 19816.4-91	
	Массовая доля меди, %	1 проба от каждой 10-й партии		Колориметрически, ГОСТ 19816.2-91	
	Массовая доля железа,%	1 проба от каждой 10-й партии		Колориметрически, ГОСТ 19816.2-91	
Потеря массы при сушке, %	3 пробы от каждой партии	Высушиванием, ГОСТ 19338-90			
Товарный каучук: БСК-1502	Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С)	Не менее 10 проб от каждой партии	Согласно требованиям ТУ 2294-023-48158319-2001	На вискозиметре типа Муни, ГОСТ 10722-76	ОТК
	Условная прочность при растяжении, МПа	1 проба от каждой 5-й партии		На разрывной машине, ГОСТ 270-75	
	Потери массы при сушке, %	3 пробы от каждой партии		Высушиванием, ГОСТ 19338-90	

Продолжение таблицы 3.21

1	2	3	4	5	6
Товарный каучук: БСК-1502	Относительное удлинение при разрыве, %	1 проба от каждой 5-й партии	Согласно требованиям ТУ 2294-023-48158319-2001	На разрывной машине, ГОСТ 270-75	ОТК
	Массовая доля золы, %	1 проба от каждой 5-й партии		Озолением, ГОСТ 19816.4-91	
	Массовая доля органических кислот, %	1 проба от каждой партии		Титрованием, ГОСТ 19816.1-91	
	Массовая доля мыл органических кислот, %	1 проба от каждой партии		Титрованием, ГОСТ 19816.1-91	
	Массовая доля связанного винильного мономера, %	1 проба от каждой партии		Рефрактометрически, ГОСТ 24654-81	
	Массовая доля антиоксиданта	1 проба от каждой партии		По методу, изложенному в НД	
	Массовая доля незаполимеризованного винильного мономера, %	1 проба от каждой партии		Хроматографический, ТУ 2294-023-48158319-2001	

Экологический контроль производства бутадиен-стирольного каучука представлен в таблице 3.22.

Таблица 3.22

## Экологический контроль производства

Анализируемый продукт	Контролируемые показатели	Частота контроля	Норма	Метод исследования	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6
Химически загрязненная вода	Массовая доля стирола, %, не более	1 раз в 8 часов	0,1	Отгонкой с водяным паром	ЛСЭК
	Хлориды	1 раз в неделю	не норм.	Титриметрический, ПНДФ 14.1:2.111-97	

## Продолжение таблицы 3.22

1	2	3	4	5	6
Химически загрязненная вода	Массовая концентрация каучука, г/дм <sup>3</sup> , не более	1 раз в 8 часов	0,3	Гравиметрический	ЛСЭЖ
	ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> , не более	1 раз в неделю	1200	Титриметрический, ПНДФ 14.1:2.100-97	
	Реакция среды, ед. рН, не менее	3 раза в сутки	8,0	Потенциометрический ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97	
	Массовая концентрация взвешенных веществ, мг/дм <sup>3</sup> , не более	1 раз в сутки	300	Гравиметрический, ПНДФ 14.1:2.110-97	
Воздух рабочей зоны производственных помещений	Стирол, мг/м <sup>3</sup> , не более	1 раз в сутки	5	Хроматографический	ЛСЭЖ
	Бутадиен, мг/м <sup>3</sup> , не более	1 раз в сутки	100	Хроматографический	

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате предлагаемой оптимизации процесса сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола в производстве бутадиен-стирольного каучука:

1. Проведена дробная подача эмульгатора марки «ЭДиСКАН 1010-1418» в процессе полимеризации
2. Показано, что в условиях низкотемпературной эмульсионной сополимеризации с применением дробной подачи комплексного эмульгатора получен латекс СКС-30АРК, характеризующийся повышенной агрегативной устойчивостью.
3. Достигнуто снижение расходной нормы комплексного эмульгатора при одновременном выпуске безмасляного и маслonaполненного каучуков на одной водной фазе и дробной подачи эмульгатора.
4. Показано, что комплекс физико-химических свойств, полученных каучуков «БСК-1502», как с применением разовой, так и дробной дозировки комплексного эмульгатора, а также физико-механических показателей резиновых смесей и вулканизатов на их основе полностью соответствуют требованиям ТУ 2294-023-48158319-2010 с изм. № 4, 5 «Каучук синтетический БСК-1502».

В технологической части проекта предложена модернизированная технологическая схема узла полимеризации с измененной обвязкой.

В расчетной части проекта представлены расчеты материального и теплового баланса узла полимеризации, расчет и подбор основного аппарата Аналитический и экологический контроль производства бутадиен-стирольного каучука.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аверко-Антонович, Л.А. Химия и технология синтетического каучука/ Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников. – М. : Колос, 2008. – 224 с.
2. Аверко-Антонович, И. Ю. Синтетические латексы. Химико-технологические аспекты синтеза, модификации, применения/ И.Ю. Аверко-Антонович. – М. : Альфа-М, 2005. – 113 с.
3. ПО «Синтезкаучук» Исследование процесса сополимеризации дивинила с  $\alpha$ -метилстиролом при пониженной дозировке канифольного эмульгатора// Е.М. Сире, О.А. Камаева, Т.Н. Обрубова; Отчет №751, ЦЗЛ. – Тольятти, 1991.
4. Башкатов, Т.В. Технология синтетических каучуков: учеб. пособие для техникумов/ Т.В. Башкатов, Я. Л. Жигалин. – Л. : Химия, 1987. – 360 с.
5. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы/ Т.В. Фролов. – М. : Альянс, 2004. – 97 с.
6. Говарикер, В.Р. Полимеры: пер. с англ./ В.Р. Говарикер, Н.В.Висванатхан, Дж. Шридхар; под ред. В.А. Кабанова. – М. : Наука, 1990. – 129 с.
7. Патент №2179173 РФ. Способ получения каучуков// Конюшенко В.Д., Гусев А.В., Привалов В.А. и др. (РФ).
8. Патент №2092496 РФ. Способ получения полистирольного латекса// Чечик О.С., Васильев В.К., Кузнецов В.Л. и др. (РФ).
9. Патент №2087486 РФ. Способ суспензионной полимеризации стирола// Островская А.И., Силкин С.П., Янковский Н.А. и др. (РФ).
10. Патент № 2374266 РФ. Способ получения карбоксилированного бутадиен-стирольного латекса// Рыльков А.А., Корыстина Л.А. (РФ).
11. Ершова, Э. М. Уточнение условий получения бутадиен-метилстирольных каучуков с уменьшенной дозировкой эмульгатора// Э.М. Ершова, Э.Д. Лашкина, Ю.А. Комаров; Материалы конференции «Каучуки

- эмульсионной полимеризации общего назначения. Синтез, модификация, качество». – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1988. – 46 с.
12. Патент № 2120949 РФ. Способ получения (со)полимерного каучука полихлоропренового типа// Риве Н.П., Сотерей Ф. (РФ).
  13. Патент № 2161162 РФ. Способ получения (со)полихлоропреновых латексов, клеящее вещество, добавка, (со)полихлоропреновый латекс// Риве Н.П. (РФ).
  14. ООО «Тольяттикаучук» Технологический регламент «Получение латекса СКС-30АРК» ТР-Е-1-01-13.
  15. ПО «Синтезкаучук» Исследование возможности получения латекса СКМС-30АРК (для каучука марки «БСК-1502» при применении дробной подачи эмульгатора) // С.А. Лебедева, Ю.Н. Орлов; Исследование и усовершенствование процессов, повышение эффективности производства и качества каучуков на основе диенов. – Тольятти, 2015.
  16. Афанасьев, С. А. Релаксационный метод контроля технологических свойств эластомеров/ С.А. Афанасьев. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 28 с.
  17. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, – Л. : Химия, 1974. – 200 с.
  18. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник. – М. : Химия, 1978. – 392 с.
  19. Рейхсфельд, В.О. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука/ В.О. Рейхсфельд, В.С. Шеин, В.И. Ермаков. – Л. : Химия, 1975. – 392 с.
  20. Иоффе, И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии: Учебник для техникумов/ И.Л. Иоффе. – Л. : Химия, 1991. – 352 с.
  21. Кирпичников, П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: учеб. пособие для

вузов/ П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М Попова. – Л. : Химия, 1986. – 22 с.

22. Учебно-методическое пособие по выполнению для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология органических веществ» / сост. О.С. Авдякова, И.В. Цветкова, В.Е. Стацюк. – Тольятти, 2016. – 48 с.