

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(Наименование учебного структурного подразделения)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки / специальности)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему: Расчёт установки переэтерификации вторичного
полиэтилентерефталата диоксановыми спиртами.

Обучающийся

Е.Н.Петрова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, Ю.Н.Орлов

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

Аннотация

Выпускная квалификационная работа на тему: «Расчёт установки переэтерификации вторичного полиэтилентерефталата диоксановыми спиртами».

Цель выпускной квалификационной работы - расчёт материального и теплового баланса переработки полиэтилентерефталата, рассмотрение технологической схемы производства, а также расчёт и выбор переэтерификатора и конденсатора для переработки полиэтилентерефталата переодическим способом.

Ключевым вопросом в дипломной работе является обоснование решения по переработке вторичного полиэтилентерефталата в пластифицирующую композицию.

В литературном обзоре рассмотрены основные свойства полиэтилентерефталата, история развития производства полиэтилентерефталата, исходное сырьё для производства, способы и технология переработки полиэтилентерефталата.

В расчётной части составлена схема потоков, рассчитаны материальный и энергетический балансы переработки полиэтилентерефталата, произведен расчет переэтерификатора и теплообменника-конденсатора, а также определены их основные параметры, конструктивные размеры и сделаны чертежи данных аппаратов.

В заключении приведены основные выводы о обосновании решения по переработке вторичного полиэтилентерефталата в пластифицирующую композицию.

Abstract

Final qualifying work on the topic: "Calculation of the secondary polyethylene terephthalate transesterification unit with dioxane alcohols".

The purpose of the final qualification work is the calculation of the material and thermal balance of polyethylene terephthalate processing, consideration of the technological scheme of production, as well as the calculation and selection of a transesterifier and condenser for processing polyethylene terephthalate in an intermittent manner.

The key issue in the thesis is the rationale for the decision to recycle recycled polyethylene terephthalate into a plasticizing composition.

The literature review examines the main properties of polyethylene terephthalate, the history of the development of polyethylene terephthalate production, raw materials for production, methods and technology of processing polyethylene terephthalate.

In the calculation part, a flow diagram was drawn up, the material and energy balances of polyethylene terephthalate processing were calculated, the re-etherifier and heat exchanger-condenser were calculated, and their main parameters, design dimensions were determined and drawings of these devices were made.

In conclusion, the main conclusions on the rationale for the decision to process recycled polyethylene terephthalate into a plasticizing composition are presented.

Содержание

Перечень сокращений и обозначений	5
Введение	6
1 Литературный обзор.....	8
1.1 История развития производства полиэтилентерефталата.....	8
1.2 Основные свойства полиэтилентерефталата	10
1.3 Исходное сырье и мономеры. Диметиловый эфир терефталевой кислоты.....	12
1.4 Исходное сырье и мономеры. Этиленгликоль	13
1.5 Способы получения диметилтерефталата	14
1.6 Способы переработки полиэтилентерефталата.....	16
1.7 Описание технологии переработки ПЭТФ	20
2 Технологическая часть переработки ПЭТФ	23
3 Расчетная часть.....	28
3.1 Расчет материального баланса.....	28
3.2 Расчёт основного аппарата.....	31
3.3 Расчет конденсатора.....	32
Заключение.....	43
Список используемой литературы и используемых источников.....	44
Приложение А.....	48
Приложение Б	49

Перечень сокращений и обозначений

В работе используются следующие сокращения и обозначения:

ДТФ	Диметилтерефталат
ДЭТК	Диметиловый эфир терефталевой кислоты
ПЭТФ	Полиэтилентерефталат
ПВХ	Поливинилхлорид
ТФК	Терефталевая кислота
ЭГ	Этиленгликоль

Введение

Полиэтилентерефталат, известный как ПЭТФ, является одним из самых востребованных материалов в различных отраслях промышленности. Его популярность обусловлена уникальными свойствами и широким спектром применения.

Его прочность, устойчивость к воздействию различных факторов, легкость и удобство в обработке делают его идеальным материалом для создания разнообразных товаров.

Благодаря этим уникальным свойствам ПЭТФ занимает одно из ведущих мест в мировом рейтинге потребления материалов. Спрос на него постоянно растет, что свидетельствует о его значимой роли в современной промышленности.

Для производства полиэтилентерефталата (ПЭТФ) часто используется диметиловый эфир терефталевой кислоты (ДЭТК) с этиленгликолем (ЭГ) в качестве сырья. Процесс получения данного материала осуществляется путем поликонденсации терефталевой кислоты (прозрачные кристаллы) или ее диметилового эфира с этиленгликолем (жидкость) в два этапа посредством периодической или непрерывной схемы.

Этот процесс является важным звеном в производстве полимеров, который требует точного соблюдения технологических параметров и контроля за каждым этапом. Полимеры, полученные таким способом, обладают высокой химической стабильностью и прочностью, что делает их востребованными в различных отраслях промышленности.

При производстве полиэтилентерефталата катализатор играет ключевую роль в контроле процесса деструкции молекул полимера через сложные эфирные связи. Катализатор является неотъемлемой частью производственного процесса полиэтилентерефталата, поскольку он способствует активации реакций, ускоряет химические превращения и обеспечивает оптимальные условия для синтеза высококачественного

полимера. Благодаря катализатору происходит эффективное формирование молекулярной структуры полиэтилентерефталата, что в конечном итоге влияет на его физико-химические свойства и технические характеристики. Важно отметить, что правильный выбор катализатора и его оптимальное использование способствуют повышению качества и производительности процесса переработки ПЭТФ.

Целью работы является расчёт материального и теплового баланса переработки полиэтилентерефталата, рассмотрение технологической схемы производства, а также расчёт и выбор переэтерификатора и конденсатора для переработки полиэтилентерефталата периодическим способом.

Задачи выпускной квалификационной работы:

- Исследовать процесс переработки полиэтилентерефталата;
- Составить материальный баланс;
- Составить энергетический баланс;
- Провести расчет основного и вспомогательного оборудования;
- Проанализировать дополнительное оборудование;
- Разработать технологическую схему процесса, чертежи основного аппарата и вспомогательного оборудования.

1 Литературный обзор

1.1 История развития производства полиэтилентерефталата

В 1850-ых гг. были разработаны первые пластмассы из природных молекул, имевших связанные между собой цепочки. При их взаимодействии с другими химическими веществами образовывались материалы с уникальными свойствами гибкости. Это открытие было воспринято как революционное, несмотря на недостатки первых пластмасс, такие как воспламеняемость и хрупкость.

Полиэферы, к которым относится ПЭТФ, были впервые созданы в 1833 году и применялись главным образом в производстве жидких лаков. Их физические свойства сильно отличались от привычной твердой формы.

Искусственные пластмассы, полученные синтетическим путем, обладали более удивительными характеристиками, но до 1990-х годов их использование было ограничено. В течение десятилетий было разработано множество новых видов пластмасс, которые то отвергались, то снова становились актуальными.

В 1941 году инноваторы из «British Calico Printers» в Великобритании создали ПЭТФ в форме синтетического волокна. Права на применение этого нового материала были куплены корпорациями «DuPont» и «ICI», которые в свою очередь распространяли лицензии на использование ПЭТФ волокна среди множества других предприятий.

«В течение 60-х годов ПЭТФ применяли в текстильной индустрии, однако с середины десятилетия его начали использовать для производства упаковочных материалов. А к началу 70-х годов в «DuPont» появилась первая ПЭТ-бутылка»[5].

Компания стремилась создать пластиковую упаковку, способную конкурировать со стеклом в производстве бутылок для газированных и

негазированных напитков. Сейчас производство упаковки для пищевых продуктов остается ключевым направлением использования ПЭТФ гранул.

«Полимеры кардинально изменили многие аспекты жизни человека с момента запуска их серийного промышленного производства. В 2013 году во всем мире было потреблено 235 миллионов тонн синтетических полимеров в таких важных секторах экономики, как электропромышленность, упаковочная промышленность, строительство и автомобилестроение»[29].

ПЭТФ играет важную роль в мире синтетических волокон. Большинство тканей и одежды изготавливаются из этого полимерного волокна, которое отличается высокой прочностью и стойкостью к износу. В текстильной сфере ПЭТФ часто называют просто полиэстером, а сокращение «ПЭТ» чаще всего используется для обозначения упаковки и пластиковой тары. На сегодняшний день мировое производство полиэфира составляет около 18%, и ПЭТФ занимает третье место по значимости среди продуктов синтетической промышленности.

«ПЭТФ производится как на небольших предприятиях, так и на крупных заводах. В зависимости от условий производства, применяемых технологических процессов и особенностей ПЭТФ, обычно производится от шести до десяти партий в день. Часто установки, работающие по циклу, создаются в качестве универсальных производственных комплексов, где выпускаются разнообразные сорта полиэфиров. В связи с высоким спросом на данный полимер, актуальной становится задача о строительстве заводов с непрерывным циклом производства»[2].

«Благодаря хорошим свойствам и приемлемой цене производство ПЭТФ-волокон стало более выгодным, чем любого другого синтетического волокна. Производство бутылок было представлено в 1973 году как новая область применения ПЭТФ»[12].

«На сегодняшний день по данным статистики с 2013 года по 2021 год производство ПЭТФ возрастает. ПЭТФ является универсальным не только с точки зрения применения, но также универсален в том, что касается методов

производства. ПЭТФ можно легко перерабатывать с помощью литья под давлением, экструзии, выдувного формования, термоформования и 3D-печати»[1].

«Выпуск первичного ПЭТФ в России в 2023 году вырос по итогам года на 5,8% и достиг максимальных значений за все время его производства в стране. В прошедшем году выпуск этого полимера увеличили все предприятия»[3].

1.2 Основные свойства полиэтилентерефталата

«Полиэтилентерефталат относится к группе термопластичных полимеров. По своему химическому происхождению является продуктом поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой (или ее диметиловым эфиром). Внешне ПЭТФ представляет собой твердое вещество, которое в аморфном состоянии – бесцветное и прозрачное, а в кристаллическом – непрозрачное и имеет белый оттенок.

Важной характеристикой ПЭТФ является вязкость, так как при ее увеличении падает скорость кристаллизации. Этот параметр определяется длиной молекулы данного полимера. Помимо этого, ПЭТФ отличается высокими показателями механической прочности и ударостойкости, а также устойчивостью к истиранию и многочисленным деформациям при растяжении и изгибе. Данный полимер сохраняет свои высокие прочностные показатели в рабочем диапазоне температур от - 40°C до + 60°C»[26].

«Полиэтилентерефталат (который также известен как терилен или лавсан), представляет собой насыщенный полиэфир с ароматическими свойствами и обладает следующей структурой (рисунок 1)»[25].

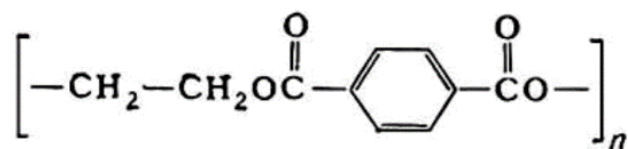


Рисунок 1 - Структура полиэтилентерефталата

На рисунке 2 показана структурная формула ПЭТФ:

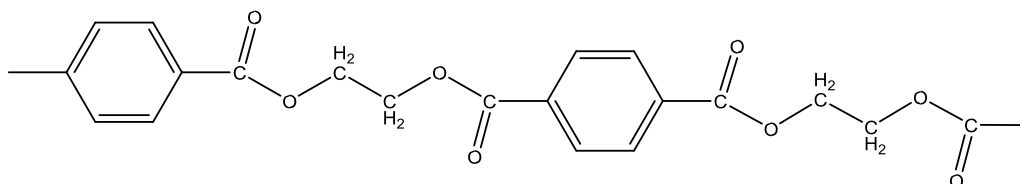


Рисунок 2 – Структурная формула ПЭТФ

«ПЭТФ – это светло-кремовое, ближе к белому цвету вещество. Полиэтилентерефталат в органических растворителях (нитробензол, фенол, дифенил и другие органические жидкости) нерастворим»[6].

«ПЭТФ может находиться в аморфном состоянии, если расплав быстро охладить, также он может становиться прозрачным. Способен к кристаллизации (образование кристаллов начинается при 80°C). При дальнейшем повышении температуры (от 80°C до температуры плавления) скорость кристаллизации проходит через максимум»[25].

«Сам ПЭТФ и сделанные из него изделия обладают хорошей химической стойкостью к действию фтористоводородной (HF), фосфорной (H₃PO₄), муравьиной (HCOOH), уксусной (H₃COOH) и щавелевой (HOOC – COOH) кислот даже при высоких температурах и концентрациях. Но воздействия серной (H₂SO₄), соляной (HCl) и азотной кислоты (HNO₃) разрушают ПЭТФ: наблюдается снижение прочности, повышается хрупкость и происходит выделение мономерной терефталевой кислоты»[10].

1.3 Исходное сырье и мономеры. Диметиловый эфир терефталевой кислоты

«Для создания полиэтилентерефталата используются исходные компоненты - диметилтерефталат (ДМТ) и этиленгликоль (ЭГ). В процессе синтеза также добавляют катализаторы, стабилизаторы температуры, красители, пигменты и специальные добавки, улучшающие процесс переработки полимера»[17].

«Терефталевая кислота (1,4 – бензолдикарбоновая кислота, п – фталевая кислота) относится к дикарбоновым кислотам ароматического ряда. Терефталевая кислота (ТФК) является одним из важнейших химических продуктов»[21].

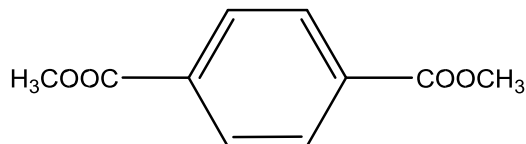


Рисунок 3 – Структура диметилтерефталата

ТФК – белый кристаллический порошок с плохой растворимостью с H_2O и CH_3COOH , но с хорошей растворимостью в щелочах.

«Диметилтерефталат (чистый) поставляется в состоянии кристаллического порошка белого цвета. Товарная форма ДТФ может быть двух видов: первый – это плоские чешуйки, получаемые при кристаллизации расплава на холодном барабане; второй – это крупные гранулы»[17].

«ТФК является кристаллическим веществом, которое в сравнении с бензойной и изомерными дикарбоновыми кислотами наименее растворима в воде и органических жидкостях. Терефталевая кислота и ее диметиловый эфир (диметилтерефталат) играют важную роль в производстве синтетического волокна лавсан (терилен) — продукта их поликонденсации с этиленгликолем, а также в производстве фактически всех фталатов. Для получения терефталевой кислоты используют *n*-ксилол, толуол, а также фталевый ангидрид полученный из *o*-ксилола или нафталина»[24].

«Основное практическое значение имеет сополимер ТФК с этиленгликолем – полиэтилентерефталат (ПЭТФ), из которого вырабатывают полиэтилентерефталатные волокна: лавсан (Россия), терилен (Англия), дакрон (США), полиэстер (Германия) и другие, а также прочные и прозрачные пленки для упаковочных материалов»[21].

1.4 Исходное сырье и мономеры. Этиленгликоль

«Этиленгликоль (НОСН₂СН₂ОН) или 1,2 – этандиол, является известным органическим соединением. Это бесцветная вязкая жидкость со слабым запахом, которая взаимодействует с водой и спиртами»[26].

Способы получения ЭГ (рисунок 4):

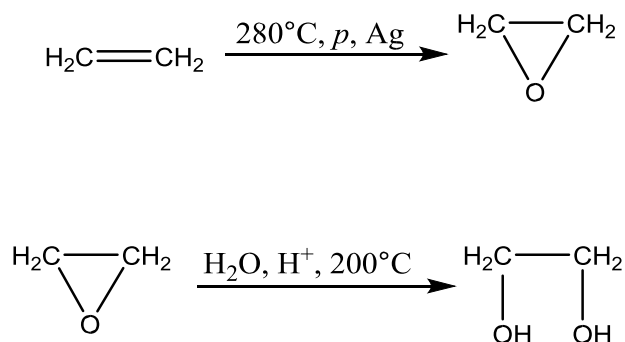


Рисунок 4 - Получение этиленгликоля

Этиленгликоль является гигроскопичным, но при этом хорошо растворяет смолы, красители и некоторые вещества растительного происхождения.

«Этиленгликоль сохраняет свои основные свойства как при нагревании до высоких температур, так и при охлаждении до критических отметок – вплоть до -70 градусов. При заморозке вещество остается текучим и не дает кристаллизоваться другим компонентам раствора»[2].

«Этиленгликоль – токсичное, опасное вещество из группы двухатомных спиртов. Оно широко применяется в промышленности, но при попадании в организм вызывает необратимые последствия»[2].

1.5 Способы получения диметилтерефталата

«В промышленности ПЭТФ получают из этиленгликоля и диметилтерефталата в несколько стадий:

1. Подготовка сырья;
2. Переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем (рисунок 5):

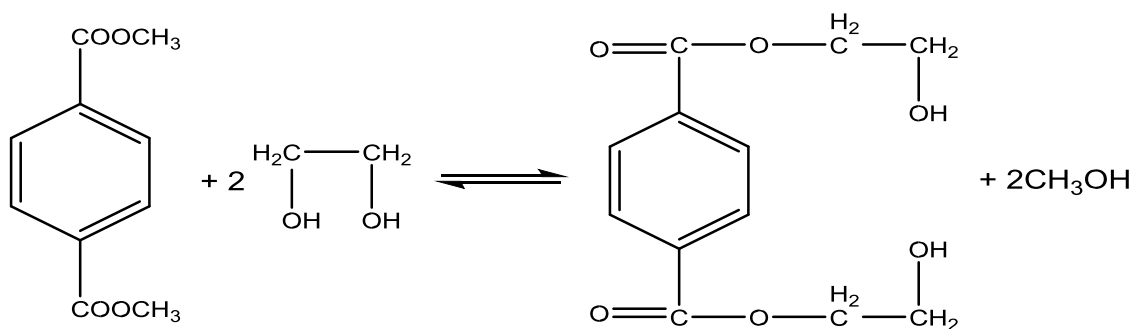


Рисунок 5 – Переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем

3. Поликонденсация дигликольтерефталата (рисунок 6):

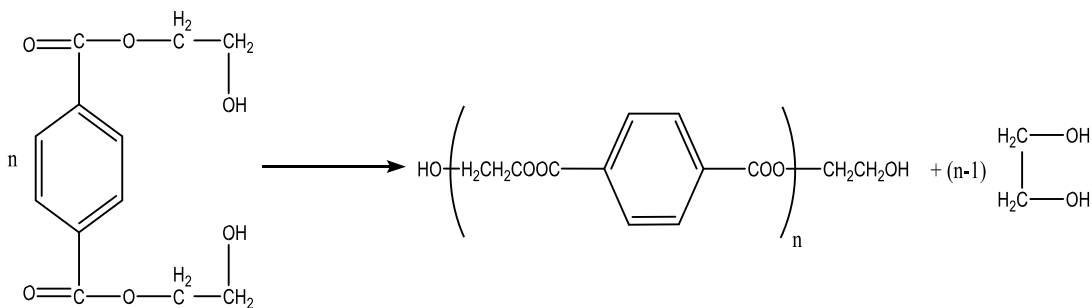


Рисунок 6 – Поликонденсация дигликольтерефталата

4. Охлаждение и измельчение полимера.

Процесс характеризуется лёгкостью удаления образующегося в процессе синтеза низкомолекулярного продукта – метанола, посредством создания вакуума в системе»[11].

– «Прямое взаимодействие терефталевой кислоты и этиленгликоля:

Основной реакцией на первой стадии синтеза ПЭТФ является этерификация ТФК – ЭГ»[11]. (Рисунок 7):

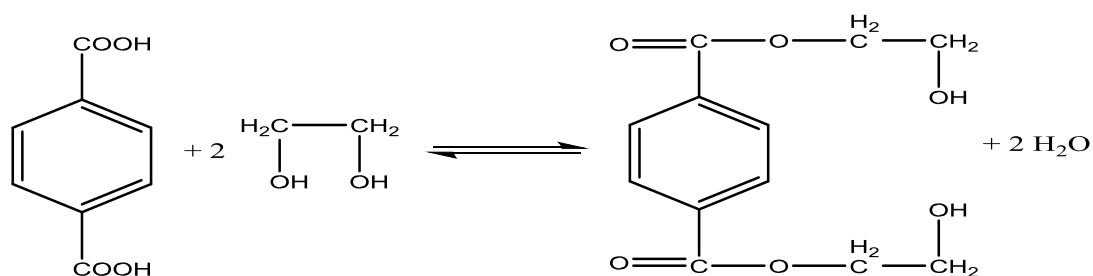


Рисунок 7 – Взаимодействие терефталевой кислоты и этиленгликоля

«Реакция обратима. Для смещения равновесия вправо процесс ведут в избытке ЭГ при непрерывном удалении паров реакционной воды. Реакция катализируется Н⁺ - ионами терефталевой кислоты и не требует дополнительных катализаторов.

На стадии этерификации в процесс вводится катализатор поликонденсации – триацетат сурьмы (SbAc₃), а в конце ее - термостабилизатор Н₃РO₄»[11].

Реакция поликонденсации протекает по схеме (рисунок 8):

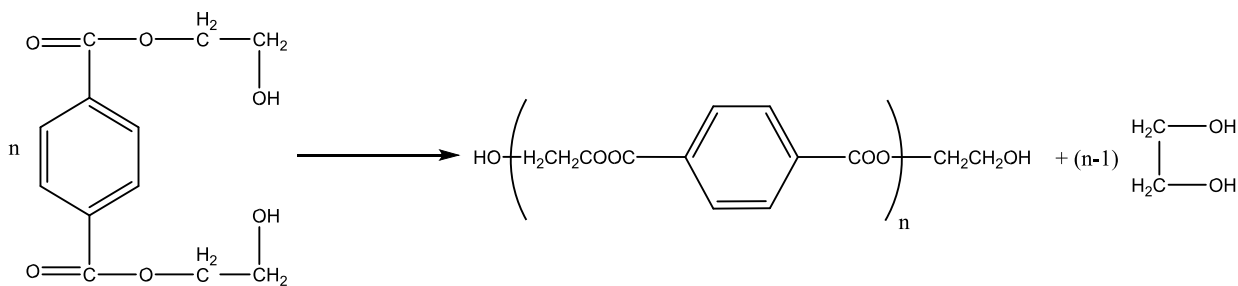


Рисунок 8 – Реакция поликонденсации

«Реакция также является обратимой, и для смещения равновесия в сторону образования ПЭТФ необходимо быстро и эффективно удалять из зоны реакции образующийся ЭГ. Для этого поликонденсацию проводят в глубоком вакууме. Для удаления реакционного ЭГ используется поток инертного газа – азота. Поскольку реакция осуществляется при относительно невысоких температурах, и в твердой фазе ее скорость определяется процессом диффузии ЭГ на поверхность гранул, то требуются значительные времена пребывания и высокий расход инертного газа»[11].

«Рассматривая данные способы получения можно сделать вывод, что первый способ является экономически выгодным. Для синтеза ПЭТФ вторым способом необходима чистая (99,97%) терефталевая кислота и процесс является затруднительным» [13].

1.6 Способы переработки полиэтилентерефталата

ПЭТФ является одним из ключевых термопластичных полиэфиров, который широко применяется в производстве упаковки для бутилированной воды и других напитков, а также в производстве пленок и текстильных волокон. Благодаря своим характеристикам, таким как прозрачность, прочность, тонкие стенки, низкая проницаемость для углекислого газа и относительно невысокая стоимость, применение ПЭТФ имеет важное значение для повседневных и коммунальных потребностей.

«Многотоннажное производство пластиковой тары, пищевой и фармацевтической упаковки, изделий технического назначения из полиэтилентерефталата обуславливает накопление огромного количества отходов этого полимера, устойчивого к химическому и биологическому разложению и сохраняющегося в экосистемах в течение восьми десятков лет. Решением проблемы, позволяющим снизить негативное влияние на природу, является развитие и применение технологий переработки полимерных отходов»[15].

Существуют разные способы переработки отходов ПЭТФ:

- 1) Захоронение;
- 2) Сжигание;
- 3) Разложение под воздействием высоких температурных значений;
- 4) Сольволиз;
- 5) Грануляция;
- 6) Экструзия.

Первый способ – «захоронение отходов - размещение отходов в назначенном месте для хранения в течение неограниченного срока, исключаящее опасное воздействие захороненных отходов на незащищенных людей и окружающую природную среду.

«Объекты размещения отходов - полигоны, шламохранилища, хвостохранилища и другие сооружения, обустроенные и эксплуатируемые в соответствии с экологическими требованиями, а также специально оборудованные места для хранения отходов на предприятиях в определенных количествах и на установленные сроки»[19].

Процесс сжигания – это контролируемый процесс окисления, при котором подвергаются воздействию твердые, жидкости или газообразные материалы, способные гореть. При сжигании образуются углекислый газ, водяной пар и пепел. Сера и азот, содержащиеся в отходах, при сжигании превращаются в различные оксиды, а хлор восстанавливается до соединений с водородом. Кроме того, в процессе сжигания отходов возникают твердые

остатки, включая металлы, стекло, шлак и прочее, которые нуждаются в дальнейшей переработке или отправке на полигоны отходов.

Пиролиз - это термическое разложение органических соединений под воздействием высоких температур (обычно в пределах 400-800°С) в отсутствие воздуха или других окислителей. При этом происходят различные химические реакции, в результате которых формируются более простые органические соединения, газы и твердые остатки (уголь, кокс и др.).

«Под сольволизом понимаются обменные реакции между растворителем и растворенным веществом, которые сопровождаются разложением растворителя и растворенного вещества с образованием новых химических соединений. Сольволиз может протекать в жидких растворах и в газовой фазе (между парами растворителя и газообразными веществами)»[20].

«Грануляция – это стадия подготовки полимеров к переработке, заключающаяся в превращении полимерного материала в сыпучий продукт. Гранулированные материалы имеют большую насыпную плотность, прочность, хорошую сыпучесть и стабильные характеристики в течение длительного времени хранения»[28].

Экструзия – метод переработки отходов, применяемый для пластических изделий (таких как пленки, волокна, трубы, шланги и т.д.). Расплавленный пластик выдавливают через выходное отверстие головки экструдера, что и придает желаемый профиль расплавленного термопласта.

Для утилизации отходов из ПЭТФ чаще всего применяются механическая переработка и сольволиз. Механическая переработка обычно используется для превращения использованной упаковки в волокна и пленки, где требуется ПЭТФ с более низкой вязкостью. Снижение вязкости достигается при экструзии ПЭТФ за счёт термического гидролитического разложения.

«Сольволиз отходов ПЭТФ не требует их тщательной предварительной очистки и представляет собой деполимеризацию под действием воды, спиртов, гликолей или аминов. Продукты деполимеризации – мономеры или олигомеры – могут быть использованы в качестве сырья для производства полиэтилентерефталата, а также щавелевой кислоты, пластификаторов, полиолов, полибутилентерефталата, терефталилдиамида» [5].

Таблица 1 – Способы переработки ПЭТФ

Способы переработки	Достоинства	Недостатки
Сжигание	- Позволяет избавиться от большого количества отходов; - Бытовой отход утилизации.	- Образуются плотные, ядовитые дымовые завесы; - Образуется зола, которую нужно утилизировать .
Разложение под воздействием высоких температурных значений	- Безотходный процесс; - Выработка большого количества тепловой энергии; - Создание невозполнимых ресурсов, в том числе, синтетической нефти.	- Дорогое оборудование; - Сложность оборудования.
Сольволиз	- Получение вторичного волокна хорошего качества; - Полученное переработанное волокно имеет высокие механические свойства и длину волокна.	- Некоторые растворители, используемые при сольволизе, могут быть токсичными для окружающей среды.

Продолжение таблицы 1

Грануляция	- Высокая производительность; - Удобство упаковки и транспортировки.	Высокая стоимость оборудования; - Дополнительные затраты на измельчение и пересушку сырья; - Высокое энергопотребление.
Экструзия	- Низкая стоимость готового изделия, отличная гибкость; - Непрерывный процесс.	- Значительное отклонение размеров из-за расширения; - Возможны ограниченные виды продукции.

1.7 Описание технологии переработки ПЭТФ

Пластификация полимеров:

«Пластификаторы – это органические соединения, которые при добавлении к полимерам способны изменять их свойства. Они не вступают в химическую реакцию с полимерами, но включаются в их структуру, что позволяет придавать им различные свойства. Например, они могут придать полимеру эластичность, увеличить морозостойкость, повысить устойчивость к водным и органическим средам, снизить температуру переработки, изменить вязкость расплава и т. д.»[7].

«В качестве пластификаторов могут применяться органические соединения различных классов — сложные эфиры дикарбоновых и фосфорной кислот, углеводороды и их производные, растительные масла и продукты их модификации и др. Основным потребителем пластификаторов (более 90%) является производство изделий из поливинилхлорида»[7].

«В настоящее время мировая промышленность производит достаточно большой ассортимент пластификаторов, основной удельный вес среди

которых благодаря хорошим пластифицирующим свойствам принадлежит эфирам фталевой кислоты. Фталатные пластификаторы занимают более 80% рынка, при этом свыше 90% производимых фталатов используется для пластификации ПВХ. Пластифицированные ими поливинилхлоридные композиции широко применяются в производстве различных изделий и материалов в строительном секторе, технике, в сельском хозяйстве, а также в быту - это линолеум, обои, материалы для кабелей, изоляции, шлангов, декоративная клеенка, лента липкая, искусственная кожа, прозрачные пленки и др.»[8].

«В сравнении с традиционными фталатными пластификаторами, вторичные пластификаторы имеют положительные гигиенические характеристики (III и IV класс опасности) и более низкую стоимость. Однако следует отметить и их существенные недостатки, а именно повышенную летучесть, гидрофильность, невысокую пластифицирующую способность, низкие термические характеристики, а также низкую совместимость с ПВХ»[9].

«Таким образом, даже самые широко используемые фталатные пластификаторы имеют существенные ограничения по применению, а их альтернативы производятся в меньшем объеме и с большими затратами»[14].

«Различают два метода пластификации:

- внешняя пластификация;
- внутренняя пластификация.

Внешняя (первичная) пластификация – это вид пластификации, в котором пластификатор и полимер не связаны химически и пластификатор может быть выведен путем испарения или экстракции»[18].

«При проникновении пластификатора в фазу полимера может происходить молекулярное или коллоидное его диспергирование. Если пластификатор обладает хорошим сродством к полимеру, то происходит молекулярное диспергирование, т.е. образуется истинный раствор

пластификатора в полимере. Если же пластификатор не имеет сродства, то он самопроизвольно в полимер не проникает»[16].

«Внутренняя пластификация - ослабление межмолекулярных связей между цепями полимера, что является следствием изменения структуры самой цепи в результате какой - либо химической реакции»[23].

«Достоинствами внутренней пластификации является устойчивость полученного пластифицирующего эффекта, практически не изменяющегося во времени. В отличие от физико-химических методов пластификации отсутствует эффект «выпотевания» пластификатора. Однако сложность синтеза и химической обработки, требующие специального оборудования и доступных в большинстве случаев только предприятиям химической промышленности, ограничивают возможность использования данного метода на других предприятиях»[10].

2 Технологическая часть переработки ПЭТФ

«Технология переработки вторичного полиэтилентерефталата в пластифицирующую композицию для поливинилхлорида и других полимеров включает растворение вторичного полиэтилентерефталата в флотореагенте-оксале марки «Оксанол», содержащем фракцию диоксановых спиртов; переэтерификацию с образованием диалкилтерефталатов; отгонку этиленгликоля, непрореагировавших диоксановых спиртов, их простых эфиров и формалей под вакуумом; разделение отгона азеотропной ректификацией с толуолом и последующее выделение этиленгликоля из азеотропной смеси»[15].

На рисунке 7 представлена схема получения пластификатора.

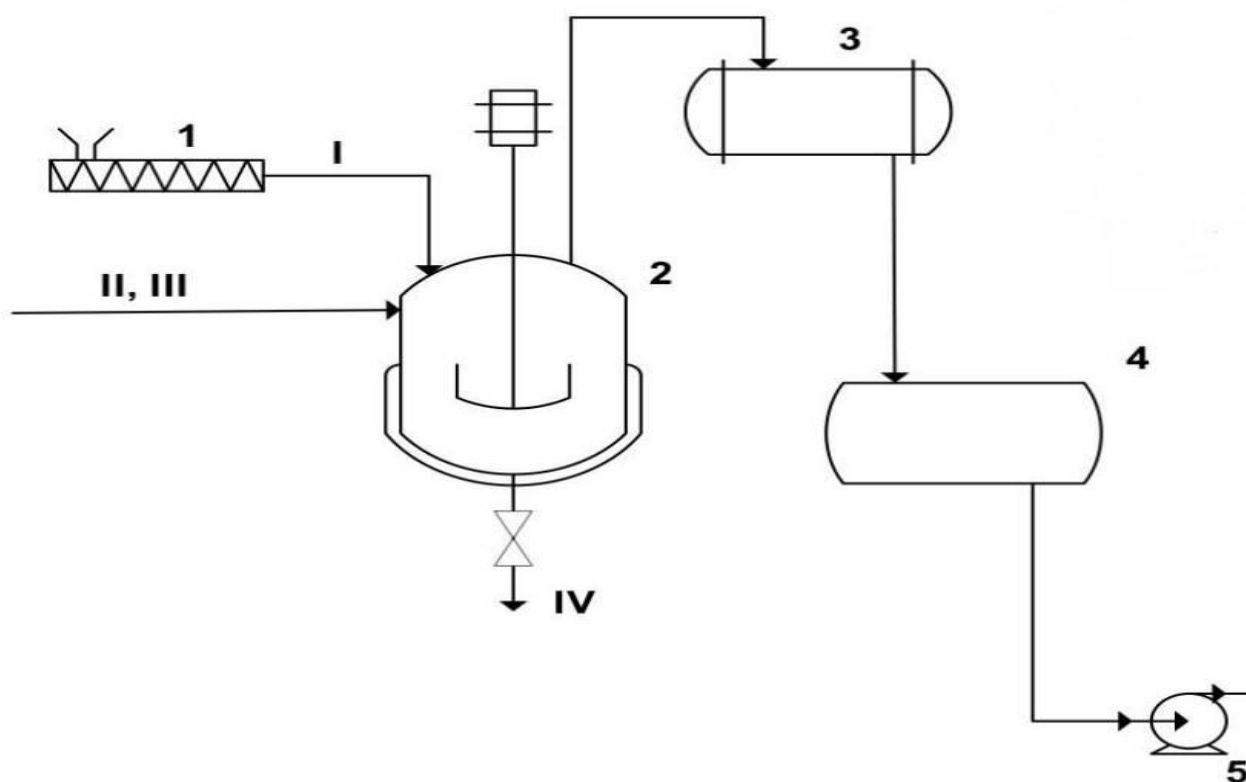


Рисунок 7 – Схема получения пластификатора

1 – шнек; 2 – реактор; 3 – конденсатор; 4 – ёмкость; 5 – насос; 6 – ректификационная колонна.

Потоки: I – вторичный полиэтилентерефталат; II – «Оксанол»; III – катализатор; IV – пластификатор;

«Приготовление раствора реагентов, переэтерификацию и вакуумную отгонку проводят в реакторе периодического действия 2, снабжённом скребковой мешалкой. В реактор загружают «Оксанол» и вторичный полиэтилентерефталат, под избыточным давлением азота смесь нагревают путём подачи пара в рубашку аппарата и перемешивают до полного растворения полиэтилентерефталата. После растворения полиэтилентерефталата вводят катализатор – раствор тетрабутоксититана и проводят переэтерификацию ПЭТФ диоксановыми спиртами. По окончании переэтерификации в реакторе создают разрежение с помощью парожекционной установки и отгоняют образующиеся пары этиленгликоля, непрореагировавших диоксановых спиртов, их простых эфиров и формалей. Полученный после отгонки данных компонентов пластификатор выгружают из аппарата»[15].

«Оксанол – это крупнотоннажный побочный продукт производства изопрена, содержащий до 70% диоксановых спиртов»[6].

Таблица 2 – Основные характеристики оксанола

Свойство	Характеристика
Внешний вид	Подвижная жидкость от бесцветного до светло-желтого, светло-зеленого цвета
Массовая доля ДМД, %, не более	-
Массовая доля диоксановых спиртов, % не менее	55
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,3
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	120
Температура застывания, °С, не выше	-
Температура начала кипения, °С, не менее	225
Плотность, г/см ³	1,06 - 1,1
Массовая доля воды, %, не более	0,15
Массовая доля механических примесей, %	0,05

На рисунке 8 представлена схема выделения этиленгликоля из отгона.

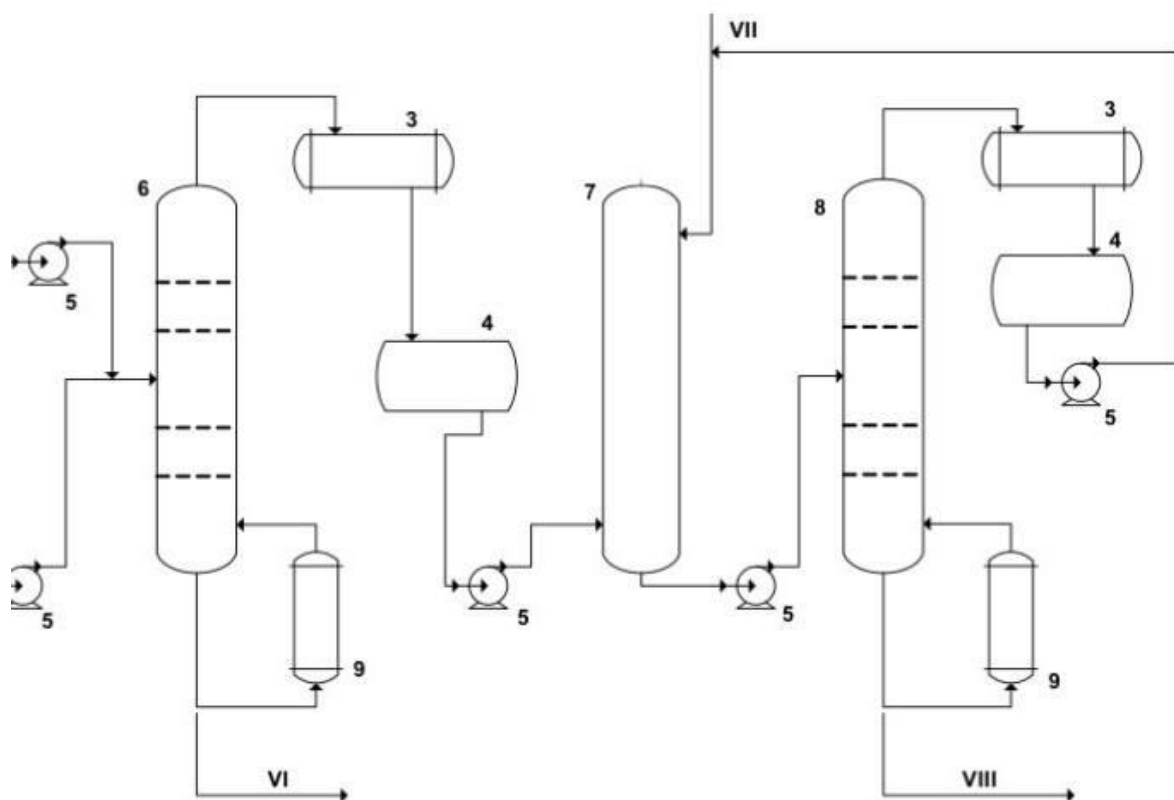


Рисунок 8 – Схема выделения этиленгликоля из отгона

5 – насос; 6, 8 – ректификационные колонны; 7 – экстракционная колонна; 9 – кипятильник.

Потоки: V – толуол; VI – непрореагировавшие диоксановые спирты, их простые эфиры и формали; VII – вода; VIII - этиленгликоль.

«Выделение этиленгликоля из отогнанной под вакуумом смеси после её конденсации производят методом азеотропной ректификации в колонне 6. С этой целью в питание колонны 6 вместе с разделяемой смесью подают толуол, образующий азеотропную смесь с этиленгликолем. Азеотропную смесь толуола с этиленгликолем удаляют с верха колонны 6 и направляют на выделение этиленгликоля. Кубовый остаток, содержащий непрореагировавшие диоксановые спирты, простые эфиры и формали диоксановых спиртов, может быть использован в качестве флотореагента или

абсорбента. В колонне 7 производят экстракцию этиленгликоля из азеотропной смеси водой. Тoluол возвращают в питание колонны 6. Водный раствор этиленгликоля подают в ректификационную колонну 8 для разделения смеси на компоненты. Пары воды с верха колонны 8 конденсируют, конденсат возвращают на экстракцию в колонну 7. Выделенный этиленгликоль может быть использован в производствах ПЭТФ, щавелевой кислоты, в качестве антифриза»[15].

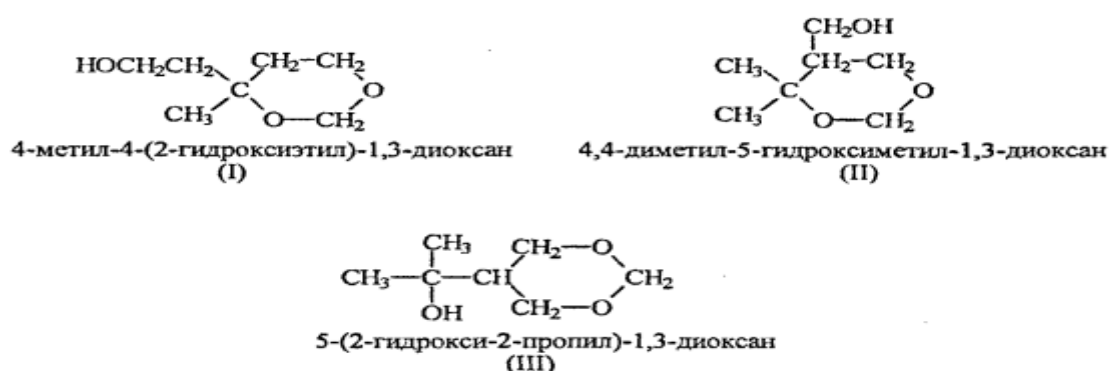


Рисунок 8 – Изомеры диоксановых спиртов

Основные характеристики ПЭТ-флексы представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные характеристики полиэтилентерефталата

Свойство	Характеристика
Внешний вид	Частицы неправильной формы
Цвет	Прозрачный, голубой, зеленый, коричневый либо их оттенки
Размер частиц (фракция) до 95 % массы	6-12 мм
Температура плавления	246-250 °С
Характеристическая вязкость	Не менее 70 мг/л
Содержание прочих пластиков, кроме ПВХ	0 %
Содержание ПВХ	0%

Продолжение таблицы 3

Содержание клея	0 %
Содержание бумаги	0 %
Содержание металла, в том числе цветного	0 %
Насыпная плотность	260-280 г/л
Влажность (при взвешивании)	До 1 % массы

Созданная методика изготовления пластификатора остается востребованной в настоящее время и не уступает конкурентам на рынке. Применение данной технологии поможет решить проблему утилизации отходов вторичного полиэтилентерефталата и побочных продуктов изопрена.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса

Для расчета материально баланса были приняты исходные данные:

- Производительность ПЭТФ $G_{\text{год}} = 7\,000$ т/год;
 - Количество дней работы установки $\Pi = 350$ дней (15 дней – капитальный ремонт)
 - Расходные нормы:
 - ПЭТ-флекс – 478 кг/т.;
 - Оксанол (содержание диоксановых спиртов 55%) – 2176 кг/т.;
 - Тетрабутоксититан – 11,5 кг/т.
- ρ (оксанола) = 1,05 г/см³ = 1050 кг/м³

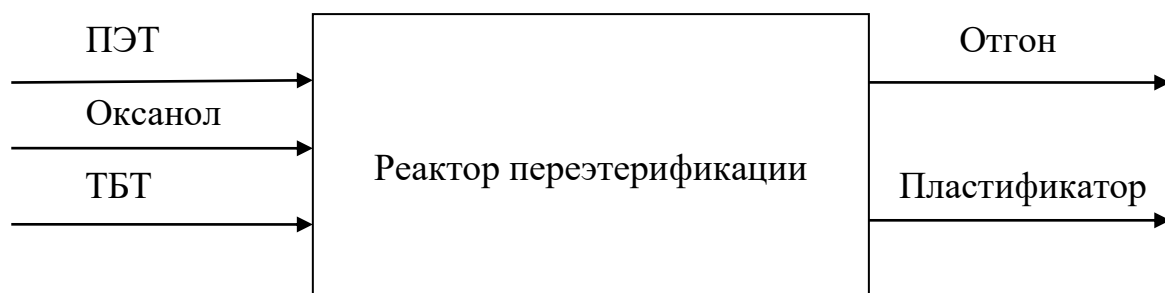


Рисунок 9 - Схема материальных потоков

Переэтерификация:

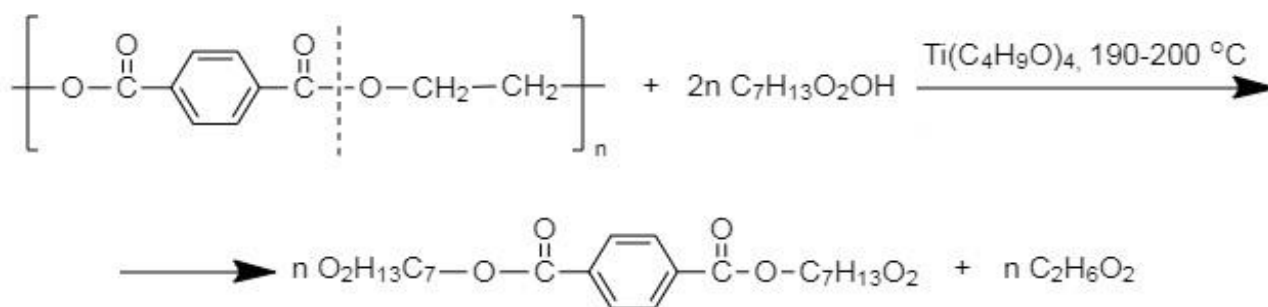


Рисунок 10 – Реакция переэтерификации ПЭТФ диоксановыми спиртами

«Взаимодействие полиэтилентерефталата с диоксановыми спиртами происходит в присутствии катализатора – тетрабутоксититана»[7].

1) Суточная производительность:

$$G_1 = \frac{G_{\text{год}}}{\Pi}, \text{ кг/сут}$$

где $G_{\text{год}}$ – годовая мощность производства, кг/год;

Π – годовой фонд времени работы, дней.

$$G_1 = \frac{7000000}{350} = 20\,000 \text{ кг/сут.} = 20 \text{ т/сут.}$$

Синтез проводим 3 раза в сутки:

$$G_1 = \frac{20 \text{ т/сут}}{3} = 6,67 \text{ т.}$$

2) Суммарный расход реагентов на одну загрузку процесса:

$$G_{\text{пЭтФ}} = 478 \text{ кг/т} \cdot 6,67 \text{ т} = 3188,26 \text{ кг.}$$

$$G_{\text{оксанол}} = 2176 \text{ кг/т} \cdot 6,67 \text{ т} = 14513,92 \text{ кг.}$$

$$G_{\text{тБТ}} = 11,5 \text{ кг/т} \cdot 6,67 \text{ т} = 76,71 \text{ кг.}$$

$$\Sigma G = 3188 \text{ кг.} + 14513,92 \text{ кг.} + 76,71 \text{ кг.} = 17778,89 \text{ кг.}$$

$$\approx 18 \text{ т. на 1 загрузку}$$

3) Выход отгона:

$$17778,89 \text{ кг/т} - 7000 \text{ кг/т} = 10778,89 \text{ кг/т.}$$

4) Выход отгона с учетом потерь:

$$10778,89 \text{ кг/т} - 3,19 \text{ кг/т} = 10775,7 \text{ кг/т.}$$

5) Объем аппарата:

$$V = \frac{17778,89 \text{ кг}}{1050 \text{ кг/м}^3} = 16,93 \text{ м}^3$$

$$V = \frac{16,93 \text{ м}^3}{0,8} = 21,165 \text{ м}^3$$

Выбираем аппарат переэтерификатор с перемешивающим устройством объемом - 25 м³.

Потери получения пластификатора:

$$\text{Ппэтф} = \frac{0,1\% \cdot 3188,26 \text{ кг}}{100\%} = 3,19 \text{ кг.}$$

Таблица 4 – Материальный баланс на 1 загрузка синтеза

Материальный баланс			
Приход		Расход	
	т, кг/т		т, кг/т
ПЭТ	3188,26	Пластификатор	7000
Оксанол	14513,92	Отгон	10775,7
Тетробутоксити тан	76,71		
		Потери	3,19
Итого:	17778,89	Итого:	17778,89

Вывод: Определены необходимые количества реагентов на одну загрузку: полиэтиленетерфталата в количестве 3188,26 кг., оксанола 14513,92 кг. и тетробутоксититана 76,710 кг. Исходя из материального баланса, был выбран основной аппарат для синтеза объемом 25 м³ с электронагревателем.

3.2 Расчёт основного аппарата

«Основным аппаратом является переэтерификатор. Реакция переэтерификации осуществляется в аппарате с мешалкой в присутствии катализатора. Переэтерификатор имеет электронагреватель и тихоходную мешалку»[10].

Характеристики переэтерификатора:

Рабочий объем емкости: 25 м³

Конструкция емкости: вертикально-цилиндрическая с наклонным усиленным дном

Размеры емкости (диаметр · высота): 2900 · 5200 мм

Вес пустой емкости без мешалки: 1470 кг.

Максимальное разрежение внутри емкости: 0,02 бар

Максимальное избыточное давление в емкости: 0,04 бар

Рассчитан на плотность жидкости: 1200 кг/м³

Характеристики перемешивающего устройства:

Тип перемешивающего устройства: лопастной, 3-х ярусный

Мощность мотор-редуктора: 4,0 кВт

Число оборотов: 56 об/мин

Вес мешалки с приводом: 150 кг.

1) Расход отгона:

$$G = \frac{10778,89}{3ч \cdot 3600 с} = 0,99 \text{ кг/с.}$$

2) «По окончании переэтерификации в реакторе создают разрежение с помощью парожекционной установки и отгоняют образующиеся пары этиленгликоля, непрореагировавших диоксановых спиртов, их простых эфиров и формалей»[15].

Выбираем теплоту испарения диоксановых спиртов по значению из справочника – 54,2 кДж/моль.

M (диоксановых спиртов) – 146 г/моль.

Находим теплоту испарения:

$$r = \frac{54,2 \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 1000 \text{ кг}}{146 \text{ г/МОЛЬ}} = 371,23 \text{ кДж/кг.}$$

3) Рассчитаем требуемую мощность обогрева:

$$Q = r \cdot G$$

$$Q = 371,23 \cdot 0,99 = 367,52 \text{ кДж/с или } 367,52 \text{ кВт.}$$

Так как для испарения нужны высокие температуры, выбираем переэтефикатор с электронагревателем. Помимо электрообогрева их можно достичь с помощью обогрева паром высокого давления или дымовыми газами, но для этих способов нужно снабжение паром и требуется печь для сжигания топлива. А электрообогрев более удобен.

Вывод: Реакция переэтерификации осуществляется в аппарате с тихоходной мешалкой в присутствии катализатора. Этот процесс проводится в среде диоксановых спиртов, формалей и простых эфиров. Рассчитаны следующие показатели: выход отгона, теплота испарения, количество теплоты.

3.3 Расчет конденсатора

Исходные данные для расчета, полученные исходя из материального баланса:

- $G = 0,99 \text{ кг/с.}$
- «Температура конденсации $t_{\text{конд}} = 80^\circ\text{C.}$
- Температура паров на входе в конденсатор $t_{\text{п}} = 184,6^\circ\text{C.}$

- Температура конденсата на выходе из аппарата $t_{ж} = 40^{\circ}\text{C}$
- Удельная теплота конденсации при 80°C , $r = 371,23 \text{ кДж/кг}$.
- Удельная теплоемкость паров при $184,6^{\circ}\text{C}$, $C_{п} = 2,7730 \text{ кДж/(кг} \cdot ^{\circ}\text{C)}$
- Удельная теплоемкость конденсата при 40°C , $C_{ж} = 2,1481 \text{ кДж/(кг} \cdot ^{\circ}\text{C)}$
- Удельная теплоемкость воды при 20°C , $C_{в} = 4,183 \text{ кДж/(кг} \cdot ^{\circ}\text{C)}$
- Температура охлаждающей воды на входе $t_{в.н} = 20^{\circ}\text{C}$ – Температура охлаждающей воды на выходе $t_{в.к} = 45^{\circ}\text{C}$ »[27].

1) Энтальпия поступающего перегретого пара равна:

$$I = C_{п} \cdot (t_{п} - t_{конд}) + r + C_{ж} \cdot t_{ж}$$

$$\begin{aligned} I &= 2,7730 \cdot (184,6 - 40) + 371,23 + 2,1481 \cdot 40 \\ &= 793,69 \text{ кДж/(кг} \cdot ^{\circ}\text{C)} \end{aligned}$$

2) Тепловой баланс:

$$GI + WC_{втв.н} = GC_{ж}t_{ж} + WC_{втв.к} + Q_n$$

3) Определим расход охлаждающей воды:

$$W = \frac{G(I - C_{ж}t_{ж}) - Q_n}{C_{в}(t_{в.к} - t_{в.н})}$$

4) Рассчитаем потери теплоты:

$$Q_{п} = (Q_1 + Q_2 + Q_3) \cdot 0,03$$

$$Q_{п} = (287,16 + 363,84 + 85,06) \cdot 0,03 = 22,08 \text{ кВт}$$

$$W = \frac{0,99(891,57 - 2,1481 \cdot 40) - 22,08}{4,183(45 - 20)} = 7,42 \text{ кг/с}$$

5) Количество тепла, передаваемого через поверхность охлаждения каждой из зон:

Для зоны охлаждения перегретого пара:

$$Q_1 = G_{\text{сп}}(t_{\text{п}} - t_{\text{конд}}) = W C_{\text{в}}(t_{\text{в.к}} - t_{\text{в2}})$$

Для зоны конденсации:

$$Q_2 = G_{\text{р}} = W C_{\text{в}}(t_{\text{в2}} - t_{\text{в1}})$$

Для зоны охлаждения конденсата:

$$Q_3 = G_{\text{ж}}(t_{\text{конд}} - t_{\text{ж}}) = W C_{\text{в}}(t_{\text{в1}} - t_{\text{в.н}})$$

$$Q_1 = 0,99 \cdot 2,7730(184,6 - 80) = 287,16 \text{ кВт}$$

$$Q_2 = 0,99 \cdot 367,52 = 363,84 \text{ кВт}$$

$$Q_3 = 0,99 \cdot 2,1481(80 - 40) = 85,06 \text{ кВт}$$

6) Промежуточные температуры охлаждающей воды:

$$t_{\text{в1}} = t_{\text{в.н}} + \frac{Q_3}{W \cdot C_{\text{в}}}$$

$$t_{\text{в2}} = t_{\text{в.к}} + \frac{Q_1}{W \cdot C_{\text{в}}}$$

$$t_{\text{в1}} = 20 + \frac{85,06}{7,40 \cdot 4,183} = 22,75^{\circ}\text{C}$$

$$t_{в2} = 45 - \frac{287,16}{7,40 \cdot 4,183} = 35,72^{\circ}\text{C}$$

7) Средняя разность температур для каждой зоны:

$$\Delta t_{ср} = \frac{(t_{\text{диокс. сп.}} - t_{в}) - (t_{\text{диокс. сп.}} - t_{в})}{\ln\left(\frac{(t_{\text{диокс. сп.}} - t_{в})}{(t_{\text{диокс. сп.}} - t_{в})}\right)}$$

где $t_{\text{диоксановых спиртов}}$ – температура диоксановых спиртов;

$t_{в}$ – температура охлаждающей воды

Для зоны охлаждения перегретого пара:

$$\Delta t_{ср1} = \frac{(184,6 - 45) - (80 - 35,72)}{\ln\left(\frac{139,6}{44,28}\right)} = 83,01^{\circ}\text{C}$$

Для зоны конденсации:

$$\Delta t_{ср2} = \frac{(80 - 45) - (80 - 35,72)}{\ln\left(\frac{35}{44,28}\right)} = 39,46^{\circ}\text{C}$$

Для зоны охлаждения конденсата:

$$\Delta t_{ср3} = \frac{(80 - 22,75) - (40 - 20)}{\ln\left(\frac{57,25}{20}\right)} = 35,42^{\circ}\text{C}$$

8) Ориентировочное значение требуемой поверхности для каждой из зон:

$$F_{оп} = \frac{Q}{\Delta t_{ср} \cdot K_{оп}}$$

9) Коэффициент теплопередачи $K_{op} = 1250 \text{ Вт/ (м}^2 \cdot \text{К)}$.

Для зоны охлаждения перегретого пара:

$$F_{op1} = \frac{287160}{83,01 \cdot 1250} = 2,77 \text{ м}^2$$

Для зоны конденсации:

$$F_{op2} = \frac{412030}{39,46 \cdot 1250} = 8,35 \text{ м}^2$$

Для зоны охлаждения конденсата:

$$F_{op3} = \frac{85060}{35,42 \cdot 1250} = 1,92 \text{ м}^2$$

10) Суммарная поверхность теплообмена $13,04 \text{ м}^2$.

11) Выбираем разборный пластинчатый конденсатор по ГОСТ 15518-83.

«Поверхность теплообмена $16,0 \text{ м}^2$.

Число пластин – 56.

Поверхность пластины – $0,3 \text{ м}^2$.

Эквивалентный диаметр канала $d = 8 \text{ мм}$.

Поперечное сечение канала $S_{сеч} = 11 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

Приведённая длина канала $L = 1,12 \text{ м}$ »[4].

12) Скорость движения жидкости и число Re:

$$w_2 = \frac{G_2}{\rho_2 \cdot \left(\frac{N}{2}\right) \cdot S}$$

где: G_2 – массовый поток воды; ρ_2 – плотность воды

при $t_{cp} = \frac{20+45}{2} = 32,5^\circ\text{C}$

N – число пластин

S – площадь сечения канала

$$w_2 = \frac{7,40}{994,85 \cdot \left(\frac{56}{2}\right) \cdot 0,0011} = 0,24 \text{ м/с}$$

$$Re_2 = \frac{w_2 \cdot d \cdot \rho_2}{\mu}$$

где: d – эквивалентный диаметр;

μ_2 – вязкость воды при $32,5^\circ\text{C}$

$$Re_2 = \frac{0,24 \cdot 0,008 \cdot 994,85}{0,00076445} = 2498,67$$

13) Коэффициент теплоотдачи к жидкости во всём теплообменнике:

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_2}{d} \cdot a \cdot Re_2^{0,73} \cdot Pr_2^{0,43}$$

λ_2 – коэффициент теплопроводности воды при $32,5^\circ\text{C}$;

a – коэффициент, зависящий от площади пластины;

Pr_2 – критерий Прандтля.

$$Pr_2 = \frac{C_v \cdot \mu_2}{\lambda_2}$$

$$Pr_2 = \frac{4183 \cdot 0,00076445}{0,62225} = 5,14$$

$$\alpha_2 = \frac{0,62225}{0,008} \cdot 0,1 \cdot 238,99 \cdot 1,92 = 3569,08 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Определим для каждой из зон требуемую поверхность теплообмена:

Для зоны охлаждения перегретого пара:

14) Скорость движения пара и число Re:

$$w_1 = \frac{G_1}{\rho_1 \cdot \left(\frac{N}{2}\right) \cdot S}$$

где G_1 – массовый поток пара диоксановых спиртов;

ρ_1 – плотность диоксановых спиртов при 184,6°C;

N – число пластин; S – площадь сечения канала

$$w_1 = \frac{0,99}{688,89 \cdot \left(\frac{56}{2}\right) \cdot 0,0011} = 0,047 \text{ м/с}$$

$$Re_1 = \frac{w_1 \cdot d \cdot \rho_1}{\mu}$$

где d – эквивалентный диаметр;

μ_1 – вязкость диоксановых спиртов при температуре 184,6°C

$$Re_1 = \frac{0,047 \cdot 0,008 \cdot 688,89}{0,000295} = 878,04$$

15) Коэффициент теплоотдачи от пара:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{d} \cdot a \cdot Re_1^{0,73} \cdot Pr_1^{0,43}$$

$$Pr_1 = \frac{C_m \cdot \mu_1}{\lambda_1}$$

$$Pr_1 = \frac{2773 \cdot 0,000295}{0,1033} = 7,92$$

$$\alpha_1 = \frac{0,1033}{1,12} \cdot 322 \cdot 114,94 \cdot 2,29 = 7817,09 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

- 16) Сумма термических сопротивлений стенки пластин и загрязнений со стороны жидкости составит:

$$\Sigma \frac{\delta}{\lambda} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{17,5} + \frac{1}{5800} = 0,000229 \text{ (м}^2 \cdot \text{К)}/\text{Вт}$$

Теплопроводность нержавеющей стали $\lambda = 17,5 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$

Толщина пластины $\delta = 0,001\text{м}$

- 17) Коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}}$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{7817,09} + \frac{1}{3569,08} + 0,000229} = 1569,59 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

- 18) Требуемая поверхность теплообмена:

$$F_1 = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}}$$

$$F_1 = \frac{287160}{1569,59 \cdot 83,01} = 2,20 \text{ м}^2$$

Для зоны конденсации:

- 19) Определим число Re и коэффициент теплоотдачи от пара:

$$Re_1 = \frac{G_1 \cdot L}{\mu_1 \cdot \text{For}}$$

где G_1 – массовый поток диоксановых спиртов;

L – длина труб;

μ_1 – вязкость диоксановых спиртов при температуре 80°C.

$$Re_1 = \frac{0,99 \cdot 1,12}{0,000295 \cdot 16} = 234,92$$

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{d} \cdot a \cdot Re_1^{0,73} \cdot Pr_1^{0,43}$$

$$Pr_1 = \frac{C_M \cdot \mu_1}{\lambda_1}$$

$$Pr_1 = \frac{2317 \cdot 0,00165}{0,1281} = 29,84$$

$$\alpha_1 = \frac{0,1281}{1,12} \cdot 322 \cdot 45,67 \cdot 3,89 = 6542,86 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

20) Сумма термических сопротивлений стенки пластин и загрязнений со стороны жидкости составит:

$$\Sigma \frac{\delta}{\lambda} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{17,5} + \frac{1}{5800} = 0,000229 \text{ (м}^2 \cdot \text{К)}/\text{Вт}$$

Теплопроводность нержавеющей стали $\lambda = 17,5 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$

Толщина пластины $\delta = 0,001\text{м}$

21) Коэффициент теплопередачи составляет:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}}$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{6542,86} + \frac{1}{3569,08} + 0,000229} = 1515,34 \text{ Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$$

22) Требуемая поверхность теплообмена составляет:

$$F_2 = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}}$$

$$F_2 = \frac{412030}{1515,34 \cdot 39,46} = 6,89 \text{ м}^2$$

Для зоны охлаждения конденсата:

23) Определим число Re и коэффициент теплоотдачи от пара:

$$Re_1 = \frac{0,99 \cdot 1,12}{0,000493 \cdot 16} = 140,57$$

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{d} \cdot a \cdot Re_1^{0,73} \cdot Pr_1^{0,43}$$

$$Pr_1 = \frac{C_m \cdot \mu_1}{\lambda_1}$$

$$Pr_1 = \frac{2148 \cdot 0,000493}{0,1374} = 7,71$$

$$\alpha_1 = \frac{0,1374}{1,12} \cdot 322 \cdot 31,88 \cdot 2,26 = 2846,11 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

24) Коэффициент теплопередачи составляет:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}}$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{2846,11} + \frac{1}{3569,08} + 0,000229} = 1162,06 \text{ Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$$

25) Требуемая поверхность теплообмена составляет:

$$F_3 = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}}$$

$$F_3 = \frac{85060}{1162,06 \cdot 35,42} = 2,07 \text{ м}^2$$

26) Сумма поверхностей теплообмена всех зон:

$$F_{\text{сумм}} = F_1 + F_2 + F_3$$

$$F_{\text{сумм}} = 2,20 + 6,89 + 2,07 = 11,16 \text{ м}^2$$

Вывод: подобран теплообменник площадью $F = 16 \text{ м}^2$, который подходит с запасом $\Delta = 30,25 \%$.

Заключение

Тема выпускной квалификационной работы затрагивает проблему накопления большого количества отходов ПЭТФ из-за большого производства изделий из полиэтилентерефталата. Решением проблемы, позволяющим снизить негативное влияние на природу, является развитие и применение технологий переработки полимерных отходов. Поэтому был проведен расчет установки переработки вторичного полиэтилентерефталата в пластифицирующую композицию. Так же в работе были изучены особенности ПЭТФ, прослежена его эволюция от зарождения до современности, рассмотрены способы переработки ПЭТФ, разработана технологическая схема процесса, чертежи основного аппарата и вспомогательного оборудования.

В расчетной части составлены материальный и энергетический балансы производства ПЭТФ, произведен расчет переэтерификатора и конденсатора, а также определены их основные параметры, конструктивные размеры, сделаны чертежи основного вида данных аппаратов.

Исходя из данных материального баланса, можно сделать вывод, что для переработки ПЭТФ производительностью 7 тыс. тонн/год затрачивается: ПЭТ-флекса – 3188,26 кг., оксанол – 14513,92 кг., тетробутоксититан – 76,71 кг/ч.

Выбран переэтерификатор рабочим объемом - 25 м³, с мощностью электрообогрева - 367,52 кВт., а также теплообменник для конденсации диоксановых спиртов номинальной поверхностью $F = 16 \text{ м}^2$ который подходит с запасом $\Delta = 30,25 \%$.

Таким образом, решением проблемы, позволяющим снизить негативное влияние на природу, является развитие и применение технологий переработки полимерных отходов. Тема переработки ПЭТФ является актуальной на сегодняшний день.

Список используемой литературы и используемых источников

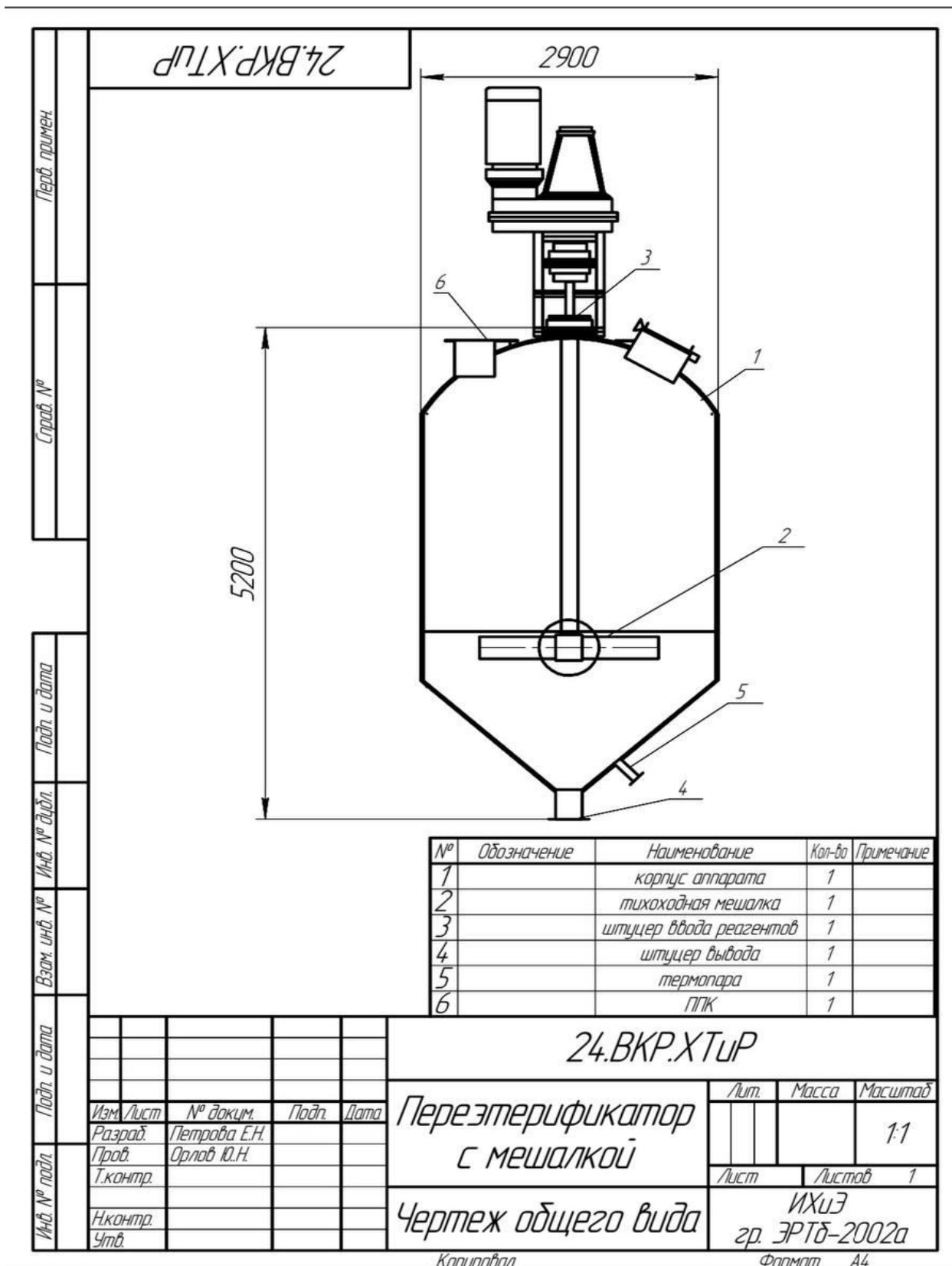
1. Ассоциация производителей и переработчиков полиэтилентерефталата «АРПЭТ». Экология., 2019 г.
2. Виноградова К.И. Этиленгликоль [Электронный ресурс]. URL: <https://5drops-ru.turbopages.org/5drops.ru/s/blog/statya/etilenglikol/> (дата обращения: 12.04.2024).
3. Выпуск первичного ПЭТФ [Электронный ресурс]. URL: <https://rupec.ru/news/52951> (дата обращения: 15.04.2024).
4. Гост 15518-87 Аппараты теплообменные пластинчатые [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200021721> (дата обращения: 15.04.2024).
5. Ишалина О. В. Анализ методов переработки отходов полиэтилентерефталата / О. В. Ишалина, С. Н. Лакеев, Р. З. Миннигулов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2016. – №3 – С. 39-48.
6. Крутогин. Д.Г. Краткий курс химической технологии волокнистых материалов. - М.:, 2019. - с.98
7. Курбатова Е.А. Получение пластифицирующей композиции на основе сложных эфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 2 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022 – С. 279-280. URL: https://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/72522/1/conference_tpu-2022-C27_V2_p278-279.pdf (дата обращения: 21.04.2024).
8. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Ишалина О.В. Основы производства пластификаторов / Учебное пособие Уфа, 2015. – 24с. URL: <http://chemteq.ru/articles/plastbook.html> (дата обращения: 21.04.2024).

9. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Маскова А.Р., Буйлова Е.А. Новые фталатные пластификаторы для поливинилхлоридного линолеума. Том 13 №3. URL: <http://ngdelo.ru/article/view/1888> (дата обращения: 21.04.2024).
10. Нафикова Р.Ф, Фаткуллин Р.Н., Афанасьев Ф.И., Степанова Л.Б., Исламутдинова А.А Исследование влияния пластификатора ДЭС М-2 на физико-механические и технологические свойства ПВХ пластикатов, 2020г. URL: [Нафикова_Пластмассы_2020_№3-4.pdf](#) (дата обращения: 21.04.2024).
11. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 2020. 768 с.
12. Никифоров В.А. Общая химическая технология полимеров: Учебное пособие. Тверь, 2016. 160 с.
13. Несмеянов А.Н. Начала органической химии.- Москва, 2019- 2 том. - с.179
14. Описание технологического процесса. Регламент получения гранулята полиэтилентерефталата. Тверь: ОАО «Сибур–ПЭТФ», 413 с
15. Орлов Ю.Н. Оценка совместимости с поливинилхлоридом сложных диэфиров терефталевой кислоты и диоксановых спиртов // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2021. №3. URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 21.04.2024).
16. Орлов Ю.Н., Курбатова Е.А. Технология переработки вторичного полиэтилентерефталата в пластифицирующую композицию для поливинилхлорида и других полимеров. С. 5-6.
17. Полимерные электроты [Электронный ресурс]. URL: <https://studfile.net/preview/1825239/page:8/> (дата обращения: 21.04.2024).
18. Производство изделий из полимерных материалов: Учеб. пособие /В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. СПб.: Профессия, 2016. 464 с.
19. ПЭТ [Электронный ресурс]. URL: <https://e-plastic.ru> (дата обращения: 21.04.2024).

20. Размещение (захоронение отходов). Полигоны отходов [Электронный ресурс]. URL: <https://studfile.net/preview/9330600/page:7/> (дата обращения: 21.04.2024).
21. Свиридов, В. В. Физическая химия: учебное пособие для вузов / В. В. Свиридов, А. В. Свиридов. - Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 600с - Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. URL: <https://e.lanbook.com/book/187778> (дата обращения: 12.04.2024).
22. Синтез ароматических и гетероароматических карбоновых кислот и их эфиров: монография / А. Р. Байгузина, Т. Р. Просочкина, М. Н. Рахимов, Р. И. Хуснутдинов. - Уфа: УГНТУ, 2019. - 264 с. - ISBN 978-5-7831-1696-4. Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. URL: <https://e.lanbook.com/book/166906> (дата обращения: 11.04.2024).
23. Степин С.Г. Растворы высокомолекулярных соединений (основы химии полимеров) / Методическое пособие для студентов М. 2019 г. URL: <https://studfile.net/preview/3053160/> (дата обращения: 21.04.2024).
24. Структура и свойства пластифицированных полимеров [Электронный ресурс]. URL: https://studwood.net/1719606/tovarovedenie/struktura_svoystva_plastifitsirovannyh_polimerov (дата обращения: 21.04.2024).
25. Теревталева кислота (ТФК) [Электронный ресурс]. URL: <https://proplast.ru/articles/tereftalevaya-kislota/> (дата обращения: 11.04.2024).
26. Технологический процесс производства полиэтилентерефталата [Электронный ресурс]. URL: <https://studfile.net/preview/9168642/page:4/> (дата обращения: 11.04.2024).
27. Термодинамика и транспортные свойства [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ethermo.us> (дата обращения: 12.04.2024).
28. Характеристики и применение этиленгликоля [Электронный ресурс]. URL: <https://www.products.pcc.eu/ru/blog/характеристики-и-применение-этиленг/> (дата обращения: 12.04.2024).

29. Химические проблемы современности 2023: Сборник материалов VII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности»: материалы конференции / под редакцией А. В. Белого. - Донецк: ДонНУ, 2023. - 377 с. - Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. URL: <https://e.lanbook.com/book/380081> (дата обращения: 11.04.2024).
30. Polytrimethylene terephthalate [Электронный ресурс] Nachrichten aus der Chemie. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471440264.pst292> (дата обращения 15.04.2024).

Приложение А
Чертеж общего вида основного аппарата – перезтерификатора



Копировал

Формат А4

Приложение Б
Чертеж общего вида дополнительного оборудования теплообменник-конденсатор

