**Лекция 6.**

**Введение в технологию синтеза полимерных материалов**

***Термины и определения***

В технологии получения полимерных материалов рассматривает-ся совокупность физических и химических явлений, из комплекса кото-рых и складывается технологический процесс. Он включает в себя сле-дующие стадии:

• подвода реагирующих компонентов в зону реакции;

• химические реакции – полимеризация или поликонденсация;

• отвода полученных продуктов из реакционной зоны и др.

Общая скорость технологического процесса может лимитировать скорость одного из трех составляющих элементарных процессов (ста-дий), который протекает медленнее других. Так, если наиболее медлен-но протекают химические реакции и они лимитируют общую скорость, то процесс протекает в кинетической области. В этом случае технологи стремятся усилить именно те факторы (концентрации мономера и ини-циатора, температура, давление и т. д.), которые влияют особенно на скорость реакции. Если общую скорость процесса лимитирует подвод реагентов в зону реакции или отвод полимеров, то это значит, что процесс происхо-дит в диффузионной области. Скорость диффузии стремятся увеличить прежде всего перемешиванием (турбулизацией реагирующей системы), повышением температуры и концентрации мономера и перевода систе-мы из многофазной в однофазную и т. п. Если скорости всех элементов, составляющих технологический процесс, соизмеримы, то необходимо воздействовать прежде всего такими факторами, которые ускоряют как диффузию, так и реакцию, т.е. повышать концентрации исходных ве-ществ и температуру. Для функционирования любого процесса весьма важным является поддержание его технологического режима на оптимальном уровне. Технологическим режимом называется совокупность основных факто-ров (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество полимерного материала. Для полимеризационных процессов основными параметрами режима являются температура, давление, продолжитель-ность реакции, концентрации мономера и инициатора.

Полимеризационный процесс базируется на технологии и обору-довании. По определению, технология – совокупность знаний и спосо-бов ведения процессов превращения мономеров в полимеры, а также сами процессы. В любом технологическом процессе важное значение имеют конструкции реакторов и машин, а также вся сумма эмпириче-ских знаний, опыта и приемов, получивших в практике название *know-how* – «ноу-хау» процесса (т. е. умение вести процесс). Способ ведения процесса излагается как последовательное описа-ние операций, протекающих в соответствующих аппаратах и машинах. Такое описание называют технологической схемой. Таким образом, технологическую схему можно рассматривать как некоторую совокуп-ность технологических узлов. При этом технологическим узлом назы-вают аппарат или группу аппаратов с обвязочными трубопроводами и арматурой. В общем случае в технологической схеме встречаются сле-дующие узлы:

• транспортирования жидкостей с помощью насосов различных типов;

• компримирования перерабатываемых газов с помощью ком-прессоров;

• обвязки вакуум-насосов;

• ректификации;

• осушки и фильтрации;

• обвязки реакторов и т.п.

Трубопроводная арматура – механизмы и устройства, предназна-ченные для полного или частичного отключения отдельных участков трубопровода, предотвращение обратного тока жидкости или газа. Это вентили, задвижки, краны, обратные клапаны и др.

***Основные технологические узлы химических производств***

Одним из наиболее распространенных элементов каждой техноло-гической схемы любого производства является комбинация «емкость – насос». Жидкие продукты, перерабатываемые в несколько ступеней, на промежуточных стадиях собирают в сборники. Объем сборников дол-жен обеспечить поддержание запаса жидкости для компенсации кратко-временных нарушений в работе последующих или предыдущих стадий, например прекращение питания одной или нескольких связанных по-следовательно ректификационных колонн. *Сборники и насосы* являются основным оборудованием прицехо-вого склада жидкого сырья. В зависимости от особенностей процесса сборники могут находиться при атмосферном давлении, под вакуумом или под избыточным давлением. Выпускаются вертикальные и горизон-тальные сборники.

Наибольшее распространение получили в промышленности сле-дующие типы насосов – центробежные, центробежно-вихревые, лопаст-ные, поршневые, а также герметичные бессальниковые насосы с элек-трическим приводом. Последние применяются для перекачивания аг-рессивных и токсичных жидкостей. Сведения о насосах разных типов можно найти в каталогах отечественной и зарубежной промышленно-сти. На рис. 5.1 представлена схема обвязки технологического узла «емкость – центробежный насос».

Рис. 5.1. Схема технологического узла сборник – насос: *1* – напорный бачок; *2* – насосы; *3* – обратные клапаны; *4* – гребенки регулирующих кла-панов; *5* – диафрагма расходомера; *6* – уровнемер; *7* – термопара; *8* – манометр; *9* – объект

Напорный бачок *1* работает при атмосферном давлении; от него питаются три центробежных насоса *2*, из которых два насоса должны работать постоянно, а третий – резервный. Всасывающий трубопровод является общим для всех насосов, количество нагнетательных коллек-торов зависит от числа точек, в которые необходимо направить перека-чиваемую жидкость. Каждый насос *2* имеет запорную арматуру на вса-сывающей и нагнетательной сторонах. При подобной обвязке (когда на-сосы работают «на коллектор») на каждом нагнетательном трубопроводе следует предусмотреть обратный клапан *3*, предотвращающий вра-щение рабочего колеса насоса в обратном направлении при неожидан-ной остановке (например вследствие выхода из строя электродвигате-ля).

Рис. 5.2. Принципиальная схема дозирования кислорода на всасывание компрес-сора промежуточного давления (*а*) и на всасывание компрессора реакционного давления (*б*): *1, 11* – буферные емкости; *2* – расходомер кислорода; *3,* 7, *12* – регулирующие клапаны; *4 –* устройство для отсечки подачи кислорода от системы; *5* – расходомер этилена; *6* – регулятор соотношения потоков этилена и кислорода; *8* – емкость для приготовления этилен-кислородной смеси; *9 –* дозировочный компрессор; *10* – регулятор давления; *13* – регулятор расхода

*Узел компримирования* включает следующие типы компрессоров: поршневые, ротационные, центробежные. В компрессорный агрегат большой производительности, предназначенный для сжатия газа до вы-соких давлений, входит следующее оборудование: компрессор, холо-дильники газа, маслоотделители, гасители вибрации, масляные насосы, сборники масла и др. Компрессорный агрегат часто является частью технологической схемы производства полимеров и связан с ней с по-мощью всасывающего и нагнетательного газопроводов и ряда вспомо-гательных трубопроводов.

*Узел дозирования инициатора.* Дозирование кислорода при поли-меризации этилена осуществляется на стадии его компримирования.

Возможны два варианта дозирования: на всасывание компрессора про-межуточного давления (при давлении 1…2 МПа) или на всасывание компрессора реакционного давления (при давлении 25…30 МПа). Принципиальная технологическая схема дозирования кислорода приведена на рис. 5.2. Кислород из сети поступает через клапан, регулирующий давле-ние, в емкость *1* (рис. 5.2 *а*), а затем через расходомер *2*, регулирующий клапан *3*, и устройство для надежной отсечки линии кислорода от линии этилена *4* направляется на смешение с этиленом. Процесс полимеризации очень чувствителен к концентрации ки-слорода, поэтому дозирование кислорода должно быть стабильным. Попадание кислорода в линию этилена или этилена в линию ки-слорода может привести к взрыву. Для предотвращения этого устройст-во *4* работает автоматически, таким образом, что отсечка происходит при прекращении потока этилена (например, при остановке компрессо-ра) или при снижении давления кислорода в трубопроводе. Схема дозирования кислорода на всасывание компрессора реак-ционного давления приведена на рис. 5.2 *б.* В этом случае в емкости *8* приготавливается этилен-кислородная смесь. С помощью расходомера этилена *5* и регулятора соотношения потоков этилена и кислорода *6* в емкости *8* всегда поддерживается постоянная концентрация кислорода в этилене в пределах 1…4 % (по массе) (при концентрации этилена более 6 % смесь становится взрывоопасной). Далее этилен-кислородная смесь сжимается дозировочным компрессором *9* до давления 25…30 МПа и через буферную емкость *11* и регулирующий клапан *12* вводится в тру-бопровод этилена. Концентрация кислорода в реакционной смеси регу-лируется в необходимых пределах регулятором расхода *13.* Для сжатия используются специальные мембранные компрессо-ры, в которых смазка не подается в этилен-кислородную смесь, что ис-ключает опасность взрыва этой смеси. Такой способ дозирования более удобен для регулирования про-цесса полимеризации, так как сокращается время от момента изменения дозировки до изменения концентрации кислорода в реакторе, однако он требует использования более сложного оборудования. Объемная концентрация кислорода в реакционной смеси на входе в реактор составляет обычно 0,0015…0,0030 %. *Вакуумные установки.* Многие процессы полимеризации прово-дятся под вакуумом. Обычно вакуумная установка состоит из вакуум-насоса, вакуумных аппаратов коммуникаций, арматуры и вспомога-тельных приспособлений. В качестве вакуум-насосов используются компрессоры различных типов: поршневые, ротационные со скользя-щими пластинами (при откачивании сухих газов), ротационные с жид-костным поршнем (при откачивании больших количеств влажных па-ров, которые затем необходимо сконденсировать). Широко применяют-ся также пароэжекционные вакуум-насосы.

Рис. 5.3. Вакуумная установка с водокольцевым вакуум-насосом: *1* – вакуум-насос; *2* – водоотделитель; *3* – холодильник рабочей жидкости; *4* – циркуляционный насос; *5* – барометрический конденсатор; *6* – смотровой фо-нарь; *7* – барометрический сборник; *8* – гребенка регулирующего клапана; *9* – диафрагма расходомера; *10* – термопара регулятора температуры

На рис. 5.3 изображена установка с водокольцевым вакуум-насосом *1*. Отсасываемые пары поступают в барометрический конденсатор *5*. В зависимости от свойств паров он может быть поверхностным, или конденсатором смешения. Барометрический конденсатор (а при ис-пользовании поршневого компрессора – вакуум-ресивер) устанавлива-ется на высоте, позволяющей свободно отводить конденсирующуюся влагу без нарушения вакуума в системе. Эта так называемая барометри-ческая высота колеблется в пределах от 6 до 12 м. Сконденсировавшая-ся вода стекает в барометрический сборник *7*, откуда либо сливается в канализацию, либо откачивается для дальнейшего использования. *Ректификационные колонны.* Основным элементом узла ректифи-кации является ректификационная колонна. Колонны классифицируют-ся следующим образом: по способу осуществления контакта между па-ром и жидкостью (*1*); по давлению, при котором проводится ректифи-кация (*2*); по назначению (*3*) и по другим принципам.

1. Тарельчатые и насадочные колонны. Тарельчатые колонны подразделяются на колпачковые и бесколпачковые (сетчатые, решетчатые, дырчатые и др.). Насадочные колонны различают по типу насадки и по способу заполнения ею колонны.

2. Вакуумные, атмосферные и колонны, работающие под избы-точным давлением.

3. Колонны промышленных установок, например термического и каталитического крекинга, ректификации сжиженных газов, отпарки легкокипящих и т. д.

Все перечисленные колонны могут применяться в непрерывных и периодических процессах. На рис. 5.4 изображена схема установки для разделения двухком-понентной смеси. Жидкость поступает в сборник *1*, затем насосом *2* че-рез теплообменник *3* и подогреватель *4* направляется в ректификацион-ную колонну тарельчатого типа *5*. При проектировании следует преду-сматривать несколько вводов питания колонны, так как это позволяет в условиях эксплуатации скорректировать неточности, допущенные при расчете, и учесть колебания состава сырья. Подвод тепла в колонну осуществляется в выносном кожухотруб-чатом кипятильнике *6*, в межтрубное пространство которого подается водяной пар. Кипятильник, устанавливаемый, как правило, вертикально, располагается так, чтобы его верхняя трубная решетка была на 200…300 мм выше уровня жидкости в колонне.

Такое взаимное расположение колонны и выносного кипятильни-ка, во-первых, создает оптимальные условия для естественной циркуля-ции испаряемой жидкости и, во-вторых, дает возможность поддержи-вать постоянный уровень жидкости в колонне и кипятильнике с помощью только одного регулятора уровня, устанавливаемого на кубе ко-лонны.

Конденсат водяного пара, подаваемого в кипятильник (обычно применяется «глухой» пар), через конденсатоотводчик выводится в об-щецеховую систему сбора конденсата. Часть остатка непрерывно выводится из системы ректификации как целевой, промежуточный или побочный продукт. Обычно он имеет довольно высокую температуру, и поэтому предварительно направляет-ся в теплообменник *3*, в котором подогревается смесь, направляемая на ректификацию.

Рис. 5.4. Схема установки для разделения двухкомпонентной смеси: *1* – промежуточный сборник; *2* – насос; *3* – теплообменник; *4* – подогреватель; *5* – ректификационная колонна; *6* – выносной кипятильник; *7* – дефлегматор; *8* – сепаратор

*Узел абсорбции.* Обычно процесс абсорбции применяется для раз-деления газов термического и каталитического крекинга, извлечения ароматических углеводородов из газов пиролиза или продуктов реакции из циркуляционных газов, а также для очистки и сушки газов. Как правило, процесс абсорбции сочетается с обратным процес-сом – десорбцией.

По конструкции абсорберы и десорберы во многом сходны с рек-тификационными колоннами. Они также подразделяются на тарельча-тые и насадочные и могут работать под избыточным или атмосферным давлением и под вакуумом.

Рис. 5.5. Обвязка узла абсорбции: *1* – абсорбер; *2* – насос; *3* – холодильник абсорбента

В зависимости от назначения процесса и от свойств перерабаты-ваемых продуктов в каждом конкретном случае схемы абсорбции име-ют некоторые различия. В основном эти схемы сводятся к следующему (рис. 5.5). Смесь газов направляют в нижнюю часть одного или нескольких параллельно работающих абсорберов, в верхнюю часть которых насо-сами подается вода или другая жидкость – абсорбент. Стекая вниз по тарелкам или насадке, вода насыщается одним или несколькими компо-нентами. Накопившийся внизу абсорбент после охлаждения смешивает-ся с чистым абсорбентом и подается на орошение, а его балансовая часть выводится из системы. Заданный уровень жидкости в аппарате поддерживается с помо-щью регулятора уровня или переливного штуцера. Наличие уровня пре-дотвращает проскок газа в жидкостную линию. На абсорберах устанавливаются предохранительные клапаны (два клапана с переключающим вентилем). Размещать предохранительные клапаны следует как можно выше, на случай возможного выброса жид-кости. Как и в узлах ректификации, линии выброса от предохранитель-ных клапанов выводятся либо на факел, либо в атмосферу. Кроме ава-рийных сбросов, следует предусмотреть линии опорожнения, проду-вочные линии и штуцеры для отбора проб. Абсорбер, работающий под атмосферным давлением, может быть соединен с дыхательной системой цеха. Если выделение поглощенных компонентов из насыщенного аб-сорбента намечается производить путем десорбции, абсорбент предва-рительно подогревается теплом отходящих потоков или паром, а затем подается в верхнюю часть десорбера, в нижнюю часть которого вдува-ется десорбирующий агент (например чистый компонент разделяемой смеси). Отпаренный компонент вместе с десорбирующим агентом на-правляется на дальнейшую переработку, а ненасыщенный абсорбент охлаждается в теплообменнике и снова подается в абсорбер. *Узел фильтрации.* Фильтрование в производстве полимеров при-меняют для разделения суспензий полимеров на фильтрат и влажный осадок, для разделения суспензий вспомогательных веществ и раство-ров полимеров, для очистки расплавов полимеров от твердых и других включений. Интенсивность фильтрования зависит от свойств суспензии, получаемой на предыдущих стадиях технологического процесса. По-этому необходимо создавать условия, обеспечивающие образование твердых частиц с пониженным сопротивлением осадка, уменьшающие возможность появления в суспензии смолистых, слизистых и слипаю-щихся и коллоидных веществ.

Фильтровальное оборудование может работать при постоянном перепаде давления на фильтровальной перегородке или при постоянной скорости фильтрования. В зависимости от способа создания перепада давления фильтровальное оборудование можно разделить на фильтры и центрифуги, а в зависимости от организации процесса на оборудование непрерывного и периодического действия. В большинстве случаев применяемые на технологических уста-новках фильтры – это герметичные аппараты с различными фильтрую-щими материалами внутри. В непрерывных схемах следует устанавли-вать не менее двух параллельных фильтров с тем, чтобы иметь возмож-ность попеременной чистки каждого из них. Очистку фильтрующих по-верхностей можно производить либо продувкой (сетчатые фильтры), либо встряхиванием (рукавные фильтры).

Для очистки газов, сильно загрязненных твердыми частицами, применяются системы, состоящие из нескольких ступеней очистки. Сначала газ поступает в аппараты сепарационного типа (расширители, циклоны), в которых происходит отделение наиболее крупных частиц. Далее следуют фильтры грубой очистки (размер ячеек фильтрующей сетки не менее 0,5 мм) и фильтры, имеющие очень мелкую сетку, либо заполненные различными пористыми материалами (стекловолокном, слоями шерстяной фланели, силикагелем и т. п.). Подобный узел изо-бражен на рис. 5.6.

Рис. 5.6. Установка пылеочистки: *1* – циклон; *2* – бункер; *3* – сетчатый фильтр; *4* – манометры; *5* – продувочные краны

*Узел реактора.* Удачно разработанные конструкции и трубопро-водная обвязка реактора во многом предопределяет успешное осущест-вление всего технологического процесса получения полимера. Трубопроводная обвязка каждого реактора зависит от характера проектируе-мого процесса (непрерывный или периодический), от присутствия ката-лизатора или его свойств и от наличия предварительного смешения реа-гентов. На рис. 5.7 изображена схема трубопроводной обвязки одного из группы емкостных реакторов, работающих в непрерывном технологи-ческом процессе.

В таких случаях предусматривается не менее трех реакторов. При этом в одном из них идет смешение и протекает реакция, в другом – на-полнение, а в третьем – опорожнение. Для автоматического переключе-ния реакторов с одного режима на другой на всех технологических тру-бопроводах установлена запорная арматура с электро-, пневмо- или гидравлическим приводом, срабатывающая в соответствии с заранее разработанной программой. Реактор снабжен рубашкой *2*. В начале процесса в нее подается пар. После начала реакции в рубашку подают охлаждающую воду для компенсации выделяющегося тепла.

Рис. 5.7. Обвязка одного из группы реакторов периодического действия: *1* – реактор; *2* – рубашка; *3* – задвижки с электроприводом; *4* – клапан регулятора темпе-ратуры; *5* – мешалка; *6* – смеситель.