

Н. А. Шкенева, Р. Н. Фаткуллин, В. В. Лексин

ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДЕЙСТВУЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ ПВХ

Ключевые слова: поливинилхлорид, суспензионная полимеризация, интенсификация, дозирование инициатора, обратный конденсатор, теплосъем.

Рассматриваются возможные пути повышения эффективности существующих промышленных производств суспензионного поливинилхлорида. Предлагается комплексное решение, предусматривающее особый способ загрузки реактора, позволяющий исключить из цикла стадию разогрева, альтернативную технологию подачи иницирующей системы и повышение эффективности теплосъема за счет оптимизации режимов работы парциальных теплообменников

Keywords: polyvinyl chloride, suspension polymerization, intensification, initiator dosage, reflux condenser, heat take-off

Possible ways of increase in efficiency of the existing units for production of polyvinyl chloride are studied. A comprehensive solution including a special reactor charge method what enables to eliminate reactor heating-up, an alternative technology of initiator dosage and increase in efficiency of heat take-off through optimization of operating conditions of partial heat-exchangers is offered

Промышленность полимерных материалов в настоящее время переживает бурный подъем, что объясняется значительным расширением областей их применения. Постоянный рост объемов потребления полимеров в России остро ставит вопрос о необходимости повышения производительности существующих предприятий.

Одним из важнейших и наиболее распространенных в наше время пластиков является поливинилхлорид, в промышленности получаемый в результате полимеризации мономера винилхлорида в эмульсии, в массе или в суспензии. Суспензионный способ производства ПВХ наиболее широко распространен и в общем виде включает стадии полимеризации винилхлорида в реакторах автоклавного типа, снабженных охлаждающей рубашкой, дегазации суспензии полимера, центрифугирования и сушки. Производительность процесса, как правило, определяется стадией полимеризации.

Наиболее простым, на первый взгляд, способом повышения производительности является использование высокопроизводительных реакторов-полимеризаторов большого объема. Увеличение масштабов аппаратов приводит к соответствующему повышению их производительности без увеличения числа единиц основного и вспомогательного оборудования и штата рабочих, однако, несет с собой определенные сложности: ведет к уменьшению соотношения площади охлаждающей поверхности рубашки и объема реактора, что значительно осложняет отвод тепла реакции и поддержание необходимых условий полимеризации [1]. Кроме того, данный метод является затратным, так как реакторы-полимеризаторы представляют собой наиболее капиталоемкую часть установки. В связи с этим особую значимость приобретают вопросы интенсификации работы действующего оборудования.

Интенсификация работы оборудования - это повышение его производительности без увеличения размеров, что достигается двумя путями [2]:

- 1) улучшением конструкции аппаратов;
- 2) совершенствованием технологических процессов в аппаратах данного вида.

Стадию полимеризации винилхлорида по суспензионному способу можно условно разделить на непосредственно полимеризацию и ряд вспомогательных операций, таких как: загрузка сырья, разогрев реактора (вывод на режим), выгрузка суспензии ПВХ. Значительно повысить производительность процесса позволяет особая технология загрузки реактора, предусматривающая ввод заранее подогретого винилхлорида и горячей воды. Такие технологические приемы позволяют исключить из цикла стадию разогрева, тем самым сократить непроизводительное время вспомогательных операций и, кроме того, положительно сказываются на однородности ПВХ по молекулярной массе [3]. Однако, реализация их требует дополнительных капитальных затрат на модернизацию производств и остро ставит вопрос обеспечения безопасности процесса.

При условии постоянства остальных параметров процесса производительность реактора-полимеризатора определяется кинетическими закономерностями и условиями отвода тепла реакции. В связи с этим еще один широко применяемый способ оптимизации процесса заключается в ускорении реакции полимеризации винилхлорида с одновременной интенсификацией охлаждения реактора. В общем случае это достигается подбором более эффективных инициаторов, использованием смешанных иницирующих систем и условиями их загрузки.

Классическая технология предусматривает разовую одновременную загрузку всего количества инициатора или смеси инициаторов с различным периодом полураспада. Заданный температурный режим при этом поддерживается регулированием расхода охлаждающей воды в рубашку реактора. Данный способ характеризуется существенными различиями интенсивности тепловыделения в течение процесса полимеризации, в результате чего тепловая мощность охлаждающих систем используется не эффективно, что отражено на рисунке 1.

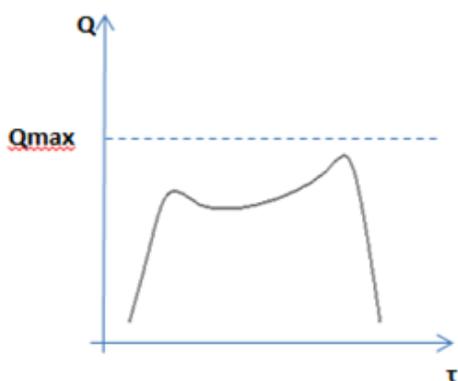


Рис. 1 – Количество тепла, снимаемого охлаждающей рубашкой, в ходе процесса суспензионной полимеризации винилхлорида при классической технологии дозирования инициатора

Альтернативой служит технология непрерывного дозирования инициатора (НДИ), по которой специально подобранный инициатор с очень коротким периодом полураспада дозируется в реактор при температуре полимеризации в ходе процессе [4]. По данному способу температура в реакторе поддерживается при помощи изменения количества вводимого инициатора; в результате наблюдается усреднение общего тепловыделения процесса по времени: рисунок 2. Технология позволяет существенно повысить коэффициент полезного использования тепловой мощности охлаждающих систем и сократить длительность стадии полимеризации на 20-25%. В данной статье будет рассматриваться второй вариант решения проблемы.

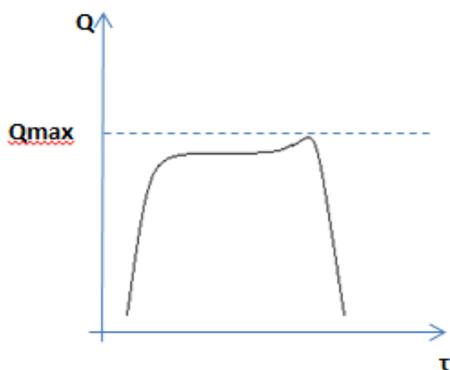


Рис. 2 – Количество тепла, снимаемого охлаждающей рубашкой, в ходе процесса суспензионной полимеризации винилхлорида при использовании технологии НДИ

Кроме того, применение технологии непрерывного дозирования инициатора положительно сказывается на качественных характеристиках получаемого полимера: способствует однородности гранулометрического распределения, улучшает однородность и собственную термостабильность ПВХ, что связано с хорошим распределением инициатора в системе и отсутствием местных перегревов. При использовании технологии НДИ возможность «горячей» загрузки реактора приобретает особое значение:

повышенная управляемость процесса и возможность прекращения подачи инициатора в любой момент обеспечивает необходимый уровень безопасности.

Перспективный способ повышения производительности реакторов-полимеризаторов винилхлорида связан с использованием обратных конденсаторов. Использование парциального охлаждения пришло из процесса в массе и является очень эффективным способом отвода тепла реакции. В производстве суспензионного ПВХ применяются типичные кожухотрубчатые теплообменники, охлаждаемые водой; при этом часть мономера испаряется из объема реактора, конденсируется в трубках обратного конденсатора, охлажденный мономер возвращается в реакционную среду.

Использование обратных конденсаторов при суспензионной полимеризации винилхлорида предопределяет некоторые особенности ведения процесса, связанные со вспениванием реакционной массы вследствие интенсивного кипения мономера, что приводит к забивке трубок обратного конденсатора полимером и потере его теплоотводящей способности. При этом газонаполнение и пенообразование реакционной массы зависят от физико-химических свойств системы, геометрических параметров реактора и интенсивности перемешивания [3].

Частично решить проблему пенообразования позволяет использование пеногасителей. В производстве ПВХ в качестве пеногасителей применяются, как правило, кремнийорганические ПАВ, отличающиеся экономичностью и безопасностью, и не оказывающие влияния на процесс полимеризации. Высокая эффективность их пеногасящего действия связана с низким поверхностным натяжением, нерастворимостью в среде пены и хорошим коэффициентом распыления [5].

В исследовании [6] показано, что наиболее опасным с точки зрения забивки обратного конденсатора является начальный момент полимеризации. В связи с этим в начале процесса основное количество тепла реакции традиционно снимают при помощи охлаждающей рубашки, обратный конденсатор при этом не используется.

Полное использование потенциала обратных конденсаторов в процессах суспензионной полимеризации винилхлорида также ограничивает тот факт, что резкое возрастание тепловой нагрузки на обратный конденсатор приводит к увеличению среднего диаметра полимерных частиц и ухудшению качественных показателей ПВХ. Причиной этого может служить десорбция высокомолекулярных стабилизаторов с поверхности капель полимеризующейся эмульсии при интенсивном испарении винилхлорида [1]. При этом в технической литературе отсутствуют данные, определяющие границы отрицательного влияния режима работы обратных конденсаторов на качество ПВХ; оптимальный режим подбирается эмпирически.

Кроме того, эффективность парциального охлаждения значительно снижает скопление посторонних газов, не конденсирующихся в рабочих условиях обратного конденсатора, основная часть ко-

торых образуется в результате распада инициатора и вносится с сырьем. При использовании наиболее широко распространенных коммерческих инициаторов удельное выделение газов составляет около 50 г/кг инициатора, в результате чего коэффициент полезного использования тепловой мощности обратного конденсатора в ходе процесса снижается более чем на 90 %. Индикатором, по которому можно оценить эффективность функционирования обратного конденсатора является разница между температурами охлаждающей воды на его входе и на выходе. Уменьшение разницы температур свидетельствует о низкой скорости охлаждения. Эффективность действия обратных конденсаторов возможно восстановить путем удаления несконденсированных газов в систему регенерации [7].

Оптимизация технологических режимов работы обратных конденсаторов винилхлорида в производстве суспензионного ПВХ путем подбора минимального технологически обоснованного времени их подключения, регулирования их работы в ходе процесса и разработки технологии периодического удаления несконденсированных газов при условии обеспечения стабильных качественных показателей полимера позволяет сократить длительность стадии полимеризации более чем на 30 минут за счет более эффективного использования площади поверхности теплообмена. В результате обеспечивается повышение удельной производительности реакторов-полимеризаторов без дополнительных капитальных затрат.

Одновременное внедрение технологии непрерывного дозирования инициатора, технологии

загрузки в реактор предварительно подогретой водной фазы и оптимизации теплосъема в обратных конденсаторах позволяет значительно повысить эффективность функционирования действующего производства и увеличить его производительность на 40 %.

Литература

1. Ульянов, В.М. Поливинилхлорид/ В.М. Ульянов, Э.П. Рыбкин, А.Д. Гуткович, Г.А. Пишин – М.: Химия, 1992. – 288с.
2. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии/ А.Г. Касаткин – М.: Химия, 1971. – 784с.
3. Ульянов, В.М. Технологическое оборудование производства суспензионного поливинилхлорида/ В.М. Ульянов, А.Д. Гуткович, В.В. Шебырев – Н.Новг.: Изд-во Нижегород.гос.техн.ун-т, 2004. – 253с.
4. Патент РФ № 2358986. Способ полимеризации для получения (со)полимеров. Патентообладатель(и): Акцо Нобель Н.В. (nl)
5. Изикаев, А.Ф. Применение эмульсии антивспенивателя в процессе суспензионной полимеризации винилхлорида./ А.Ф. Изикаев, Н.А. Шкенева, Р.Н. Асфандияров, Р.Н. Фаткуллин, Е.А. Кантор // Материалы 1-й Международной научно-практической конференции «Теория и практика внедрения новых технологий и материалов в производстве и строительстве». – Москва, 2012.
6. Миронов, А.А. Суспензионная полимеризация винилхлорида в реакторах с обратным конденсатором/ А.А. Миронов, А.Д. Гуткович, В.В. Шебырев, Э.П. Рыбкин, Н.Н. Ольнев//Пластические массы.–1989.–№12.–С.9–12
7. Поливинилхлорид /Под ред. Дж.Саммерса, Ч. Уилки, Ч. Даниэлса. – СПб.:Профессия, 2007. – 728с.