

Оглавление

1. Теоретическая часть	12
1.1 Техничко- экономическое обоснование	12
1.1.1 Блочный полистирол.....	12
1.1.2 Суспензионный полистирол.....	13
1.1.3 Эмульсионный полистирол	14
1.2 Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов.....	15
1.2.1 Стирол	15
1.2.2 Полистирол	18
1.3 Физико-химические основы технологического производства	19
1.3.1 Закономерности эмульсионной полимеризации.....	19
1.3.2 Кинетика процесса	23
1.3.3 Термодинамика полимеризационных процессов	25
1.3.3 Химизм процесса эмульсионной полимеризации стирола.....	26
1.3.4 Влияние физических и химических факторов на процесс	29
2. Технология полимеризации	32
2.1. описание технологической схемы	32
3. Материальные расчеты	36
3.1 Блок-схема.....	36
3.2. Общий материальный баланс	36
3.2.1 Загрузка сырья	39
3.2.2 Полимеризация.....	40
3.2.4 Промывка и центрифугирование суспензии ПС	41
3.2.5 Сушка	41
3.2.6 Просеивание и упаковка	42
4. Технологический расчет основного аппарата	43
4.1 Выбор материала и конструкции основного аппарата.....	43
4.2 Расчет объема реактора	45
4.2.1 Тепловой расчёт основного аппарата.....	47
4.2.2 Расчет и подбор вспомогательной аппаратуры	53
4.3 Механический расчет	58
4.3.1 Толщина стенки обечайки	58
4.3.2 Подбор крышки, днища и фланцев	59
4.3.3 Подбор штуцеров	61
4.3.4 Расчет опор.....	63

5. Аналитический контроль производства67
6. Автоматический контроль.....76
7. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение....Ошибка! Закладка не определена.
- 7.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбереженияОшибка! Закладка не определена.
- 7.1.1 Потенциальные потребители результатов исследованияОшибка! Закладка не определена.
- 7.1.2 Анализ конкурентных технических решений..... Ошибка! Закладка не определена.
- 7.1.3 SWOT-анализ Ошибка! Закладка не определена.
- 7.2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований.....Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3 Планирование научно-исследовательских работ..... Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.1 Структура работ в рамках научного исследования..... Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.3 Разработка графика проведения научного исследования..... Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ) Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.5 Расчет материальных затрат НТИ Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.6 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ.....Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.7 Основная заработная плата исполнителей темы Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.8 Дополнительная заработная плата исполнителей темы.....Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.9 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....Ошибка! Закладка не определена.
- 7.3.10 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта Ошибка! Закладка не определена.
- 7.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования..... Ошибка! Закладка не определена.
8. Социальная ответственность..... Ошибка! Закладка не определена.
- 8.1 Производственная безопасность..... Ошибка! Закладка не определена.
- 8.1.1 Выявление и анализ вредных факторов производственной средыОшибка! Закладка не определена.
- 8.2 Выявление и анализ опасных факторов производственной среды..... Ошибка! Закладка не определена.
- 8.2.1 Электробезопасность Ошибка! Закладка не определена.
- 8.2.2 Пожаровзрывобезопасность..... Ошибка! Закладка не определена.

8.3 Охрана окружающей среды. Анализ воздействия объекта на литосферу..	Ошибка! Закладка не определена.
8.4 Защита в чрезвычайных ситуациях	Ошибка! Закладка не определена.
8.4.1 Перечень возможных ЧС на рабочем месте	Ошибка! Закладка не определена.
8.4.2 Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации ее последствий	Ошибка! Закладка не определена.
8.5 Правовые вопросы обеспечения безопасности	Ошибка! Закладка не определена.
Заключение.....	79
Список использованных источников.....	80

Введение

Промышленность пластмасс зародилась на рубеже XX века. Легко полимеризующийся стирол и его стеклообразный твердый полимер сразу же привлекли внимание. Основы химии и технологии производства полистирола заложили Оstromысленский и Штаудингер. Последний предложил цепной механизм образования макромолекул полистирола.

Стимулом к бурному развитию послужило создание в США, во время второй мировой войны, крупнотоннажного производства бутадиен-стирольного каучука что, естественно, привело к снижению цен на стирол. Разработка таких эффективных продуктов; как пенополистирол, ударопрочные полимеры стирола, АБС-пластики, позволила полистирольным пластикам в целом занять третье место в мировом производстве пластмасс после полиэтилена и поливинилхлорида.

Ударопрочный полистирол и его модификации получили широкое применение в сфере бытовой техники и электроники (корпусные элементы бытовых приборов).

Полистирол имеет большое значение среди современных видов конструкционных пластмасс. Хотя в настоящее время удельный вес полистирола в объеме производства синтетических смол и пластмасс составляет менее 6%, но области применения этого вида полимера,

обусловленные широким спектром физико-механических свойств, охватывают все сферы промышленности, начиная от производства товаров народного потребления и заканчивая автомобильной промышленностью и строительством.

1. Теоретическая часть

1.1 Техничко- экономическое обоснование

В последние годы в связи с научно-техническим прогрессом возросла потребность в новых материалах и синтез полимеров стал играть важную роль в развитии промышленности всего мира. Полимерные материалы используют во многих отраслях промышленности, таких как машиностроение, авиация, медицина, сельское хозяйство, строительство и т. д. В настоящее время получают 124 млн. тонн полимеров в год и очевидно, что в дальнейшем эта цифра будет увеличиваться [1].

К наиболее массовым полимерам относится полистирол. Способ проведения полимеризации оказывает влияние на экономику процесса и на характеристику получаемого продукта. Поэтому необходимо кратко проанализировать особенности существующих традиционных способов проведения процессов.

В промышленности полимеризацию стирола осуществляют в блоке (в массе), эмульсии и суспензии. Полимеризация в растворе не нашла широкого применения, так как получаемый полимер имеет сравнительно небольшую молекулярную массу и выделение его из раствора представляет значительные трудности. К тому же раствор полистирола (например лак. клей) не может быть использован из-за низкой ударной прочности образующегося лакового покрытия, клеевого шва [2].

1.1.1 Блочный полистирол

Полимеризация стирола в массе (блоке) может проводиться как в присутствии инициатора, так и в его отсутствии.

При полимеризации в присутствии инициатора продукты его распада входят в состав макромолекул полистирола, вследствие чего этим способом не удастся получить полистирол с высокими диэлектрическими показателями.

Полимеризация без инициатора (термическая полимеризация) позволяет

получить полимер высокой степени чистоты. Существует два вида термической полимеризации: с полной и неполной конверсией.

Достоинства блочной полимеризации по сравнению с другими методами:

1. чистота продукта, так как отсутствуют разбавители;
2. технология по сравнению с другими методами проведения процесса;
3. наибольшая (при прочих равных условиях) экономичность процесса;
4. отсутствие химически загрязненных сточных вод.

Данный способ процесса полимеризации обладает существенными недостатками:

1. сложность перехода с выпуска одной марки ПС на выпуск другой марки, и вследствие этого узость марочного ассортимента;
2. процесс плохо поддается регулированию, вследствие огромных значений вязкости реакционной среды и затрудненного теплообмена;
3. относительно низкая молекулярная масса.

1.1.2 Суспензионный полистирол

Суспензионный полистирол применяется для получения различных малотоннажных марок полистирола и сополимеров стирола. Преимущества суспензионной полимеризации:

1. наличие водной дисперсной среды, что облегчает отвод тепла, упрощает управление процессом и регулирование режима работы реактора;
2. остаточное содержание мономера в полимере очень мало 0.1%, что позволяет применять его для производства изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами;
3. возможность получения большого ассортимента марок полистирола;
4. возможность получения полимера с более низкой степенью полидисперсности;
5. полимер имеет более узкое молекулярно-массовое распределение, по сравнению с блочным полимером, а следовательно большая ударная вязкость и

теплостойкость.

Но в то же время данный способ полимеризации стирола имеет ряд недостатков:

1. многостадийность и многокомпонентность;
2. загрязнения продукта следами стабилизатора и других добавок;
3. значительное количество сточных вод, требующих очистки;
4. трудоемкость перевода на непрерывную схему.

1.1.3 Эмульсионный полистирол

Полистирол, полученный эмульсионным методом, применяется главным образом для получения пенополистирола. К достоинствам данного метода можно отнести следующее:

1. наличие водной дисперсной среды, что облегчает отвод тепла, упрощает управление процессом и регулирование режима работы реактора;

2. возможность проводить процесс при более низких температурах («холодная полимеризация»), чем при полимеризации в суспензии и в массе;

3. отсутствие зависимости между скоростью полимеризации и молекулярной массой образующегося полимера, т.е. есть возможность изменять эти параметры в широких пределах независимо друг от друга;

4. эмульсионный полистирол имеет более высокую молекулярную массу и самый маленький размер полимерных частиц, чем полимер, получаемый другими методами.

Но наряду с преимуществами этот способ имеет и свои недостатки:

1. многостадийность и многокомпонентность;
2. загрязнение продукта следами эмульгатора и других добавок;
3. худшие диэлектрические свойства по сравнению с продуктами получаемыми другими методами;
4. необходимость отделения водной фазы, отмывки реакционной среды,

сушки тонкодисперсного полистирола и первичной переработки;

5. значительное количество сточных вод, требующих очистки.

Из вышесказанного следует, что эмульсионный метод полимеризации полистирола в отличие от блочного характеризуется большими достоинствами, в настоящее время широко применяется для получения пенополистирола [3].

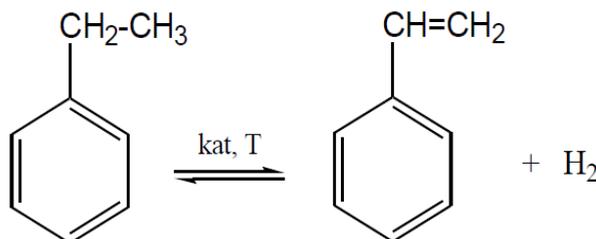
1.2 Характеристика исходного сырья, материалов и полупродуктов

1.2.1 Стирол

Стирол представляет собой прозрачную жидкость. Химическое название и формула: фенилэтилен - C_8H_8 . Стирол является сырьем для производства самых разнообразных материалов: полистирольных пластмасс, бутадиенстирольных каучуков, лакокрасочных материалов, клеев, АБС-пластиков, термоэластопластов, является растворителем полиэфиров и полиэфирных смол.

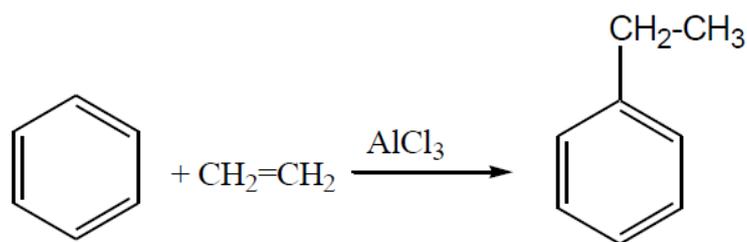
Отечественная промышленность выпускает стирол двух основных марок: СДЭБ, СДМФК.

В промышленности стирол получают, в основном, дегидрированием этилбензола в присутствии катализаторов:

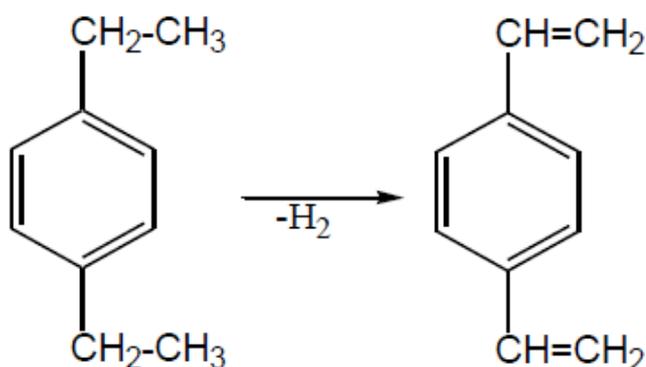


Стирол отделяют от примесей ректификацией.

Исходный продукт для синтеза стирола - этилбензол в промышленности получают из бензола и этилена, главным образом жидкофазным методом в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора:



Реакция алкилирования протекает с образованием не только моноалкилбензола, но и полиалкилбензола. Очистку сырого этилбензола производят ректификацией. Особенно важно удалить из него *n*-диэтилбензол, который при дегидрировании образует *n*-дивинилбензол:



В присутствии *n*-дивинилбензола при полимеризации стирола происходит сшивание линейных макромолекул полистирола, в результате чего получается неплавкий и нерастворимый продукт сетчатого строения, который не поддается переработке. Нежелательной примесью является также этилбензол, который при выделении из полистирола вызывает его растрескивание или потускнение. Вода, находящаяся в мономере, вызывает помутнение полимера и ухудшение его диэлектрических свойств.

Присутствие в стироле полимера, образующегося при длительном хранении, также является нежелательным.

Для предотвращения самопроизвольной полимеризации стирол обычно ингибируют трет-бутилпрокатехином или гидрохиноном. Ингибиторы удаляют перегонкой мономера в вакууме или промывкой разбавленной щелочью, после чего мономер тщательно высушивают.

Если стирол предназначен для полимеризации в эмульсии или суспензии, то после щелочной отмывки водой мономер не сушат [3].

Стирол легко полимеризуется даже при хранении на холоде. В темноте и при отсутствии катализаторов он постепенно превращается в твердую, прозрачную и бесцветную массу. Стирол хорошо растворяется в ароматических углеводородах и ограниченно в этиленгликоле, пропиленгликоле, диэтиленгликоле, глицерине, пентаэритрите.

Приведены физико-химические показатели стирола как товарного продукта по ГОСТ 10003-90.

Таблица 1- Техническая характеристика стирола (согласно ГОСТ 10003-90)

Показатель	Значение		Метод испытаний
	СДЭБ	СДМФК	
Внешний вид	Прозрачная однородная жидкость без нерастворенной влаги и механических примесей		п. 3.2 ГОСТ
Массовая доля стирола, %, не менее	99,80	99,80	п. 3.3 ГОСТ
Массовая доля фенилацетилена, %, не более	0,01	–	п. 3.3 ГОСТ
Массовая доля метилэтилакролеина, %, не более	–	0,006	п. 3.3 ГОСТ
Массовая доля дивинилбензола, %, не более	0,0005	–	п. 3.3 ГОСТ
Массовая доля ацетофенона, %, не более	–	0,006	п. 3.3 ГОСТ

Продолжение таблицы 1

Массовая доля карбонильных соединений в пересчете на бензальдегид, %, не более	0,01	0,01	п. 3.4 ГОСТ
Массовая доля перекисных соединений в пересчете на активный кислород, %, не более	0,0005	0,0005	п. 3.5 ГОСТ
Массовая доля полимера, %, не более	0,001	0,001	п. 3.6 ГОСТ
Цветность по платиново-кобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	10	10	п. 3.7 ГОСТ
Массовая доля стабилизатора пара-трет-бутилпирокатехина, %	0,0005 - 0,0010	0,0005 - 0,0010	п. 3.8 ГОСТ

1.2.2 Полистирол

Полистирол – термопластичный аморфный полимер с формулой $[-CH_2-C(C_6H_5)N-]_n$

Полистирол – прозрачное стеклообразное вещество, молекулярная масса 30-500 тыс., плотность 1,06 г/см³(20 °С), температура стеклования 93°С.

По физическим свойствам полистирол представляет собой термопластичный полимер линейного строения. Аморфный, бесцветный, прозрачный, хрупкий продукт. Не токсичен. Для полистирола характерна легкость переработки, склеиваемость, хорошая окрашиваемость в массу и очень хорошие диэлектрические свойства.

Достоинства полистирола - высокая водостойкость и стойкость к действию водных растворов кислот, щелочей и солей, прозрачность, удовлетворительные механические свойства, хорошая окрашиваемость,

хорошая перерабатываемость в изделия литьем под давлением и экструзией.

Недостатки полистирола - повышенная хрупкость при ударных нагрузках, невысокая рабочая температура, старение под действием солнечного света и склонность вследствие этого к растрескиванию.

Таблица 2 - Физико-химические свойства полистирола, полученного эмульсионным методом [4]

Параметр	Значение
Плотность, кг/м ³	1050 ÷ 1070
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	39,2÷44
Ударная вязкость, кДж/м ²	21,6
Относительное удлинение при разрыве, %	2,0
Твердость по Бринеллю, МПа	137÷196
Теплостойкость по Вика, °С	100÷105
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	$2 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-4}$
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,6
Содержание остаточного мономера, %	0,15÷0,2
Водопоглощение за 24 ч. %	0,07

1.3 Физико-химические основы технологического производства

1.3.1 Закономерности эмульсионной полимеризации

Реакционная система в эмульсионной полимеризации представляет собой 30-60% эмульсию мономера в воде, стабилизированную поверхностно-активным веществом (ПАВ). В эмульсионной полимеризации обычно используются анионно-активные ПАВ, содержащие в качестве полярной группы анион органической или неорганической кислоты, в качестве неполярной- достаточно длинный углеводородный радикал. Молекулы ПАВ уже при очень небольших концентрациях, порядка 1 %, образуют ассоциаты, называемые мицеллами. Концентрации ПАВ, используемые в эмульсионной

полимеризации (до 5 %), как правило, превышают критические концентрации мицеллообразования (ККМ). Поэтому реакционная система в эмульсионной полимеризации содержит два типа частиц: капли размером 10^3 - 10^4 нм и мицеллы размером 5-10 нм[5].

В мицеллах ПАВ полярные группы обращены в воду, неполярные – внутрь мицеллы. Внутренняя неполярная область может поглощать заметное количество неполярного растворителя. Подобное явление называется сопряженной растворимостью. Оно играет ключевую роль в механизме эмульсионной полимеризации. Закономерности эмульсионной полимеризации стирола послужили основой при создании Эвартом и Смитом теории этого процесса. В одном литре воды растворяется около 0,1 г стирола, однако если в воде содержатся мицеллы анионно - активного ПАВ, то растворимость стирола может достигнуть 4-5 г/л.

К числу обязательных компонентов традиционного варианта эмульсионной полимеризации, помимо мономера, воды, эмульгатора, относится также водорастворимый инициатор, как правило, окислительно-восстановительная система, например, одна из систем, включающих персульфат.

В качестве дополнительных компонентов часто вводятся регуляторы молекулярной массы (буферные смеси). Эмульсионную полимеризацию обычно проводят при интенсивном перемешивании в достаточно широком интервале температур 20-80 °С.

С точки зрения природы основных процессов, протекающих в реакционной системе, эмульсионная полимеризация может быть разбита на три этапа.

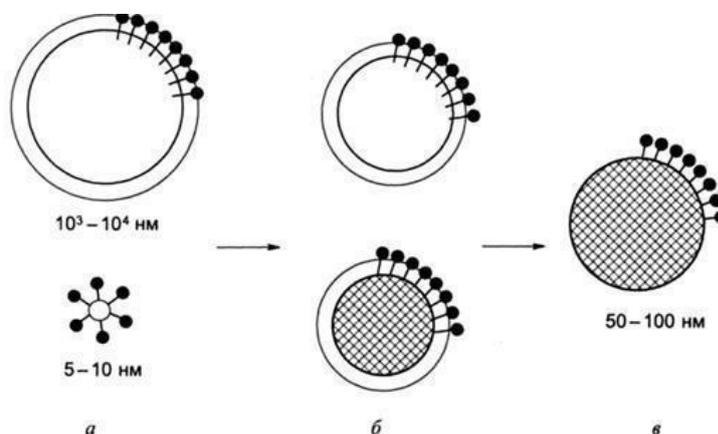


Рисунок 1- Частицы дисперсной фазы при эмульсионной полимеризации: а- исходная эмульсия содержит капли мономера, стабилизированные эмульгатором, и мицеллы эмульгатора, насыщенные мономером вследствие сопряженной растворимости; б-реакционная система содержит «похудевшие» капли мономера и полимер-мономерные частицы, стабилизированные эмульгатором. Конечный продукт-латекс-содержит полимерные частицы, стабилизированные эмульгатором.

Первый этап является коллоидно-химическим, поскольку его главным результатом является возникновение агрегатов - устойчивых полимер-мономерных частиц (ПМЧ). Существуют три пути их формирования:

При эмульсионной полимеризации практически не растворимых в воде мономеров стирола (0,1 г/л) и бутадиена (0,8 г/л) первичные радикалы, образовавшиеся при распаде инициатора в водной фазе, диффундируют в мицеллы, где инициируют полимеризацию находящегося там мономера. В капли радикалы практически не попадают, т.к. суммарная поверхность мицелл примерно на два порядка превышает суммарную поверхность капель.

Мономеры, заметно растворимые в воде - винилхлорид (4- 15 г/л), винилацетат (25 г/л), полимеризуются достаточно интенсивно в водной фазе. Поскольку соответствующие полимеры в воде не растворимы, в результате образуются ПМЧ, стабилизированные ПАВ, которые находятся в водной фазе.

Параллельно с образованием первичных частиц по тому или другому механизму происходит их слипание (коагуляция). В результате удельная поверхность частиц, а с ней и свободная поверхностная энергия уменьшаются, и система становится более устойчивой.

К концу первого этапа число частиц уменьшается на 2-3 порядка и далее не изменяется. Следует подчеркнуть, что размер образовавшихся ПМЧ соизмерим с размером мицелл и много меньше размера мономерных капель. В зависимости от природы мономера на первом этапе образуется 2-12% полимера, для частично растворимых в воде мономеров этот этап заканчивается быстрее.

Второй этап эмульсионной полимеризации протекает в псевдостационарных условиях, которые характеризуются относительным постоянством числа частиц, концентрации мономера в них и постоянной концентрацией радикалов роста.

Концентрация мономеров в ПМЧ (20-60%) поддерживается на одном уровне за счет того, что убыль мономера в результате полимеризации компенсируется его диффузией в ПМЧ из мономерных капель.

Стационарная концентрация радикалов роста во время второго этапа эмульсионной полимеризации является следствием постоянства числа ПМЧ, которая составляет величину порядка 10^{14} в см^3 . Если каждая из частиц содержит по одному радикалу, то их средняя концентрация по объему составит величину порядка 10^{-6} моль/л. Это примерно на два порядка превышает среднюю стационарную концентрацию радикалов роста по сравнению с полимеризацией в растворе или блоке и, следовательно, по сравнению с ними скорость обрыва в эмульсионной полимеризации должна быть на четыре порядка выше. Поэтому попадание второго радикала в частицу приводит к немедленной гибели обоих в результате реакции бимолекулярного обрыва. Радикалы поступают в частицы с постоянной скоростью - один радикал в период времени, равный примерно 10 с. Это означает, что каждая ПМЧ периодически становится активной и неактивной в течение равных промежутков времени (5-10 с). В целом, в любой момент времени половина частиц содержит по одному радикалу, другая - ни одного, в среднем же на все частицы приходится по 0,5 радикала.

Построенная на этом принципе кинетическая теория Эварта и Смита хорошо описывает эмульсионную полимеризацию практически не растворимых в воде мономеров (стирола) [6].

1.3.2 Кинетика процесса

Полимеризация стирола в эмульсии подчиняется обычным закономерностям реакции полимеризации винильных соединений, протекающей по свободнорадикальному механизму. Кислород служит инициатором полимеризации. Скорость реакции зависит от количества кислорода в газе, но поскольку значительное влияние на нее оказывает также температура и давление, эта зависимость сложная. В таблице 3 видно, что каждому значению температуры полимеризации и давления в системе соответствует определенное содержание кислорода в газе, при котором наблюдается максимальный выход полимера:

Таблица 3- Зависимость содержания кислорода от температуры и давления.

Температура, °С	Давление, атм.	Содержание кислорода, %
160	1000	0,023
160	1150	0,026
160	1350	0,021
170	1150	0,022

В общем, чем больше кислорода в газе, тем энергичнее протекает процесс, тем выше выход полимера (до определенного момента) и тем ниже его молекулярный вес.

Процесс полимеризации стирола определяется следующими кинетическими зависимостями.

Скорость разложения инициатора:

$$V_{рас.} = k_{рас}[I]$$

где: $k_{рас}$ - константа скорости распада инициатора;

$[I]$ - концентрация инициатора.

Поскольку при разложении одной молекулы инициатора возникают два

радикала, скорость их образования равна $2k_{рас}[I]$. Однако не все образовавшиеся радикалы присоединяются к этилену по его двойным связям, так что доля радикалов инициатора, инициирующих полимеризацию, выражает эффективность (f) инициатора, т.е.

$$f = \frac{V_{ин}}{V_{рад}}$$

Тогда скорость образования мономерных радикалов будет выражаться уравнением:

$$V_{рад} = 2fk_{рад}[I]$$

А скорость инициирования полимеризации уравнением

$$V_{ин} = K_{ин}[R\cdot][M]$$

где: $k_{ин}$ – константа скорости реакции инициирования; $[R\cdot]$ – концентрация радикалов; $[M]$ – концентрация мономера.

Скорость роста цепи определяется по уравнению:

$$V_p = K_p[R\cdot][M]$$

где: K_p – константа скорости роста цепи.

Скорость реакции передачи цепи определяется по уравнению:

$$V_{п} = k_{п}[R\cdot][HS]$$

где: $[HS]$ – концентрация агента передачи цепи.

Суммарная скорость обрыва цепи определяется следующим уравнением:

$$V_o = (k_{рек} + k_{дисп}) \cdot [R\cdot]^2$$

В ходе полимеризации скорость изменения концентрации радикалов быстро становится равной нулю, а это равносильно тому, что скорость инициирования и скорость обрыва цепи равны между собой. Следовательно, уравнение скорости полимеризации:

$$V_{\text{пол}} = k_p \left(\frac{f \cdot k_{\text{рас}}}{k_o} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

Длина кинетической цепи может быть выражена уравнением:

$$V = \frac{k_p^2}{2 \cdot k_o} \cdot \frac{[M]^2}{V_p}$$

Таким образом, длина кинетической цепи пропорциональна квадрату концентрации мономера и обратно пропорциональна скорости полимеризации.

Среднечисловая степень полимеризации выражается следующим уравнением:

$$P = \frac{V_p}{V_{o.p.} + V_{o.d.} + V_n}$$

где: $V_{o.p.}$ - скорость реакции обрыва цепи рекомбинацией;

$V_{o.d.}$ - скорость реакции обрыва цепи диспропорционированием.

Следовательно, степень полимеризации определяется отношением скорости роста цепи к сумме скоростей всех процессов ограничения роста цепи, т.е. обрыва и передачи цепи.

1.3.3 Термодинамика полимеризационных процессов

Возможность образования высокомолекулярного полимера из мономеров определяется термодинамическими и кинетическими факторами. Полагая, что в большинстве случаев полимеризация протекает при постоянном давлении, используем уравнение изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) системы (ΔG) для описания процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

где ΔH - изменение энтальпии системы; T - абсолютная температура;

ΔS - изменение энтропии системы.

Полимеризация становится термодинамически возможной, когда термодинамический потенциал системы уменьшается ($\Delta G < 0$). Это ещё не

означает, что в данных конкретных условиях процесс будет протекать с ощутимой скоростью или приведёт к образованию продукта с высокой молекулярной массой. И то и другое определяется кинетическими факторами [2].

При $\Delta G=0$ в полимеризационной системе должно установиться равновесие, и соответствующая температура получила название предельной температуры полимеризации ($T_{пр}$). $T_{пр}$ должна прежде всего определяться значением ΔH и фазовым состоянием компонентов системы.

Для перехода жидкий стирол - жидкий (конденсированный) полистирол предельная температура полимеризации равна примерно 427°C . Это значительно выше обычных температур, при которых в технике ведут синтез и переработку полистирола. Если рассматривать систему газообразный стирол - жидкий полистирол, то из-за увеличения значения ΔS при переходе из газообразного состояния в жидкое $T_{пр}$ понижается до 250°C .

Попытки максимально идентифицировать технологические процессы, протекающие по радикальному механизму, приводят к необходимости значительного повышения температур. Вот здесь проблема сдвига равновесия становится весьма важной. Ниже рассмотрено влияние давления на равновесную температуру полимеризации. Зависимость $T_{пр}$ от давления описывается уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

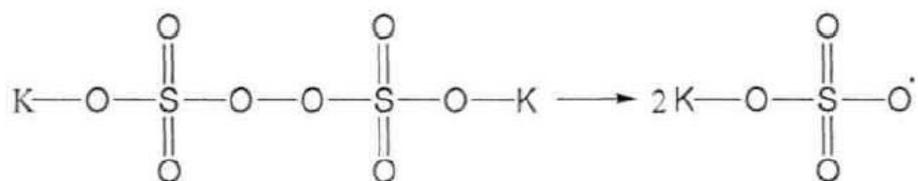
$$\frac{dT_{пр}}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{\Delta V}{\Delta H} \cdot T_{пр}$$

Определяющим, таким образом, становится изменение объема системы.

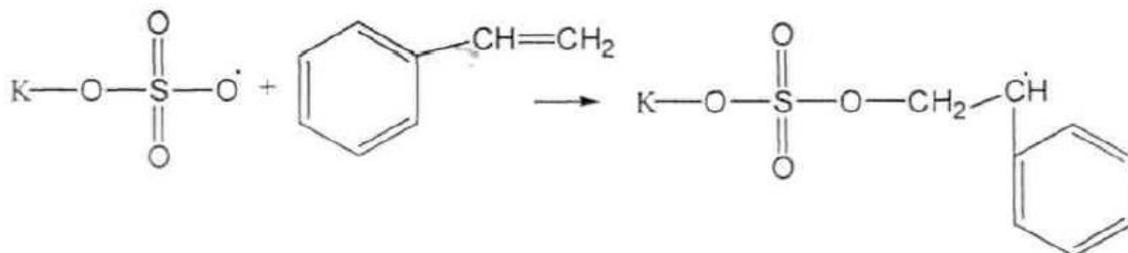
1.3.3 Химизм процесса эмульсионной полимеризации стирола

При проведении эмульсионной полимеризации стирола в качестве эмульгатора используем олеат натрия, инициатор- персульфат калия.

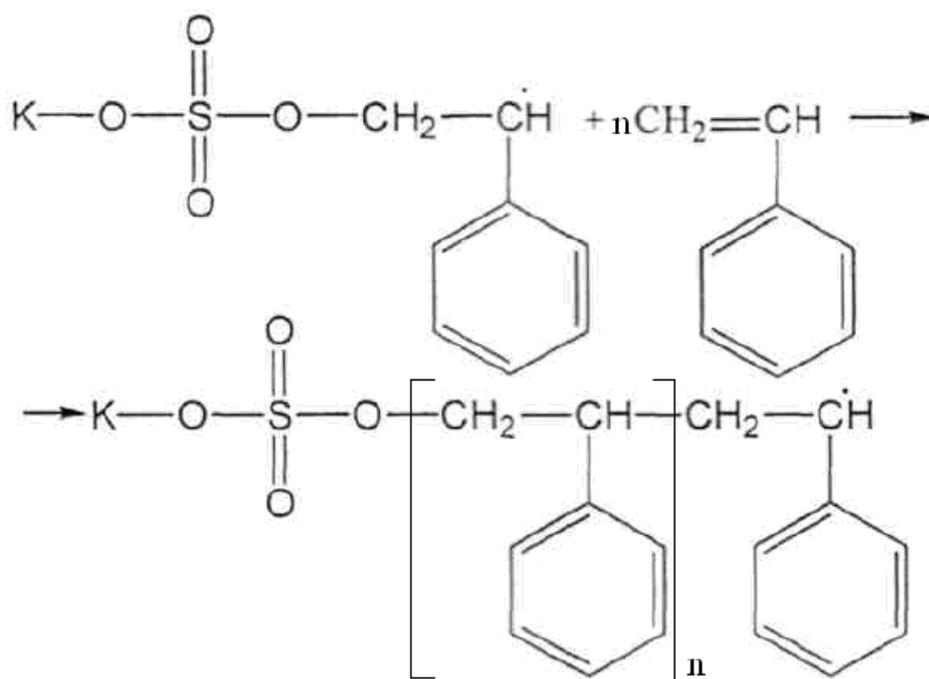
1. Распад инициатора на радикалы



2. Иницирование



3. Рост цепи



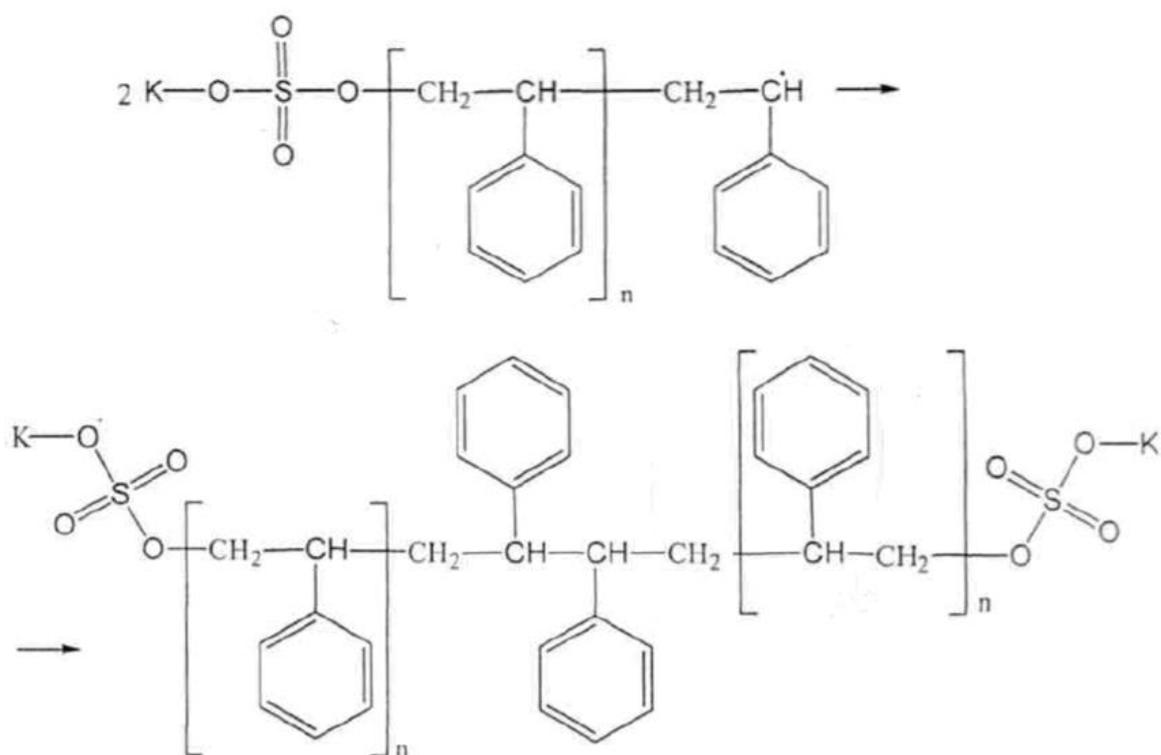
4. Обрыв цепи.

Для радикального процесса полимеризации стирола характерна реакция обрыва цепи путем взаимодействия двух полимерных радикалов друг с другом.

Так же характерна и другая реакция, приводящая к обрыву полимерных цепей. Это спонтанная реакция передачи цепи на мономер

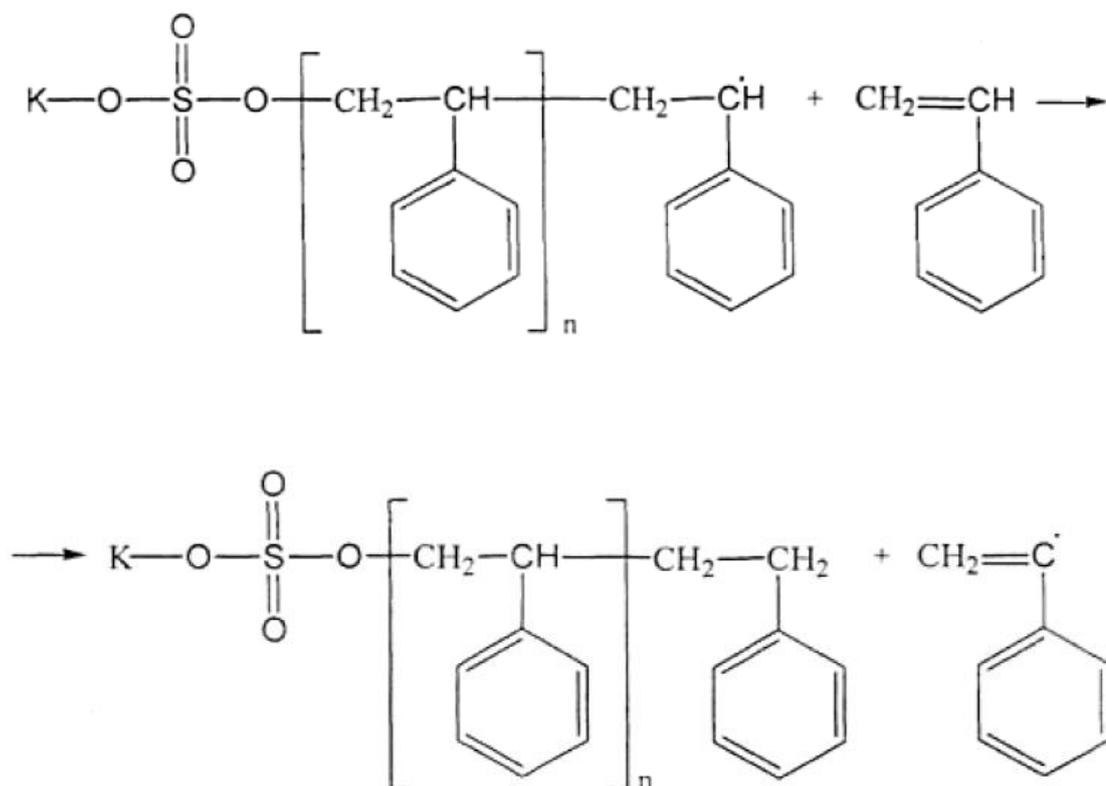
а) Обрыв цепи путем взаимодействия двух полимерных радикалов.

1) Рекомбинация



2) Диспропорционирование

б) Спонтанная реакция передачи цепи на мономер.



1.3.4 Влияние физических и химических факторов на процесс

На скорость радикальной полимеризации и на величину молекулярной массы оказывают влияние следующие факторы:

1. Температура;
2. Давление;
3. Концентрация мономера;
4. Концентрация инициатора;
5. Продолжительность процесса полимеризации.

1. Влияние температуры.

Повышение температуры приводит к увеличению констант скоростей всех элементарных стадий процесса полимеризации. Наиболее существенное влияние изменение температуры оказывает на стадию инициирования. Повышение скорости инициирования приводит к увеличению числа активных центров и, следовательно, к увеличению роста цепи:

$$V_p = K_p \cdot [M\cdot] \cdot [M]$$

Одновременно растет и скорость обрыва цепи:

$$V_{об} = \kappa_{об} \cdot [M\cdot]^2$$

Так как концентрация активных центров входит в уравнение обрыва цепи во второй степени, а в уравнение роста цепи в первой степени, это значит, что с повышением температуры скорости обрыва будет возрастать в большей степени, чем скорость роста цепи. Следовательно, с повышением температуры скорости полимеризации возрастает, молекулярная масса полимера уменьшится.

2. Влияние давления.

Обычно с повышением давления повышается скорость и молекулярная масса полимера.

3. Влияние концентрации мономера.

С увеличением концентрации мономера повышается скорость полимеризации и увеличивается средняя степень полимеризации.

4. Влияние концентрации инициатора.

С увеличением концентрации инициатора увеличивается скорость полимеризации, но уменьшается молекулярная масса полимера.

Зависимость скорости полимеризации от времени.

Из основного кинетического уравнения полимеризации следует, что скорость процесса должна уменьшаться с течением времени, поскольку уменьшается концентрация мономеров, а скорость линейно зависит от неё. Но в реальности для большинства полимеров характерно автоускорение, то есть увеличение скорости полимеризации по мере образования полимера.

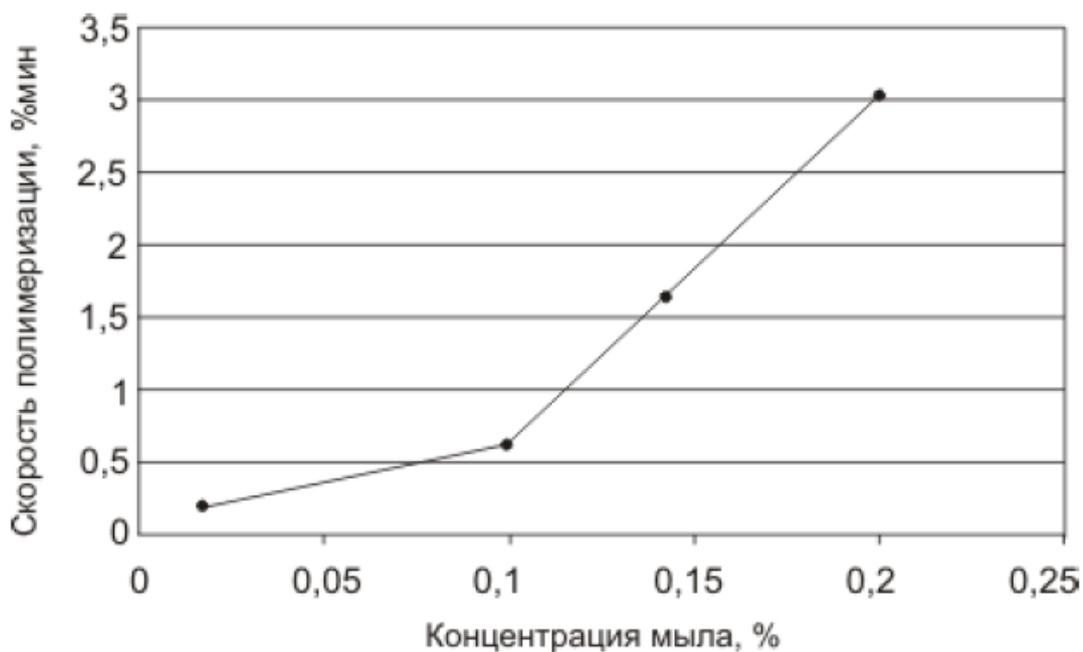


Рисунок 2- Зависимость скорости полимеризации стирола при 60° С от концентрации эмульгатора

На скорость эмульсионной полимеризации стирола также оказывает влияние и концентрация эмульгатора. При увеличении концентрации эмульгатора скорость полимеризации увеличивается (рисунок 2) [7].

2. Технология полимеризации

2.1. описание технологической схемы

Основные стадии эмульсионной полимеризации стирола периодическим способом:

1. Подготовка исходного сырья;
2. Полимеризация стирола;
3. Осаждение ПС из реакционной массы (коагуляция латекса);
4. Отделение маточного раствора и промывка ПС;
5. Сушка ПС;
6. Грануляция ПС;
7. Рассеивание на вибросите и упаковка ПС.

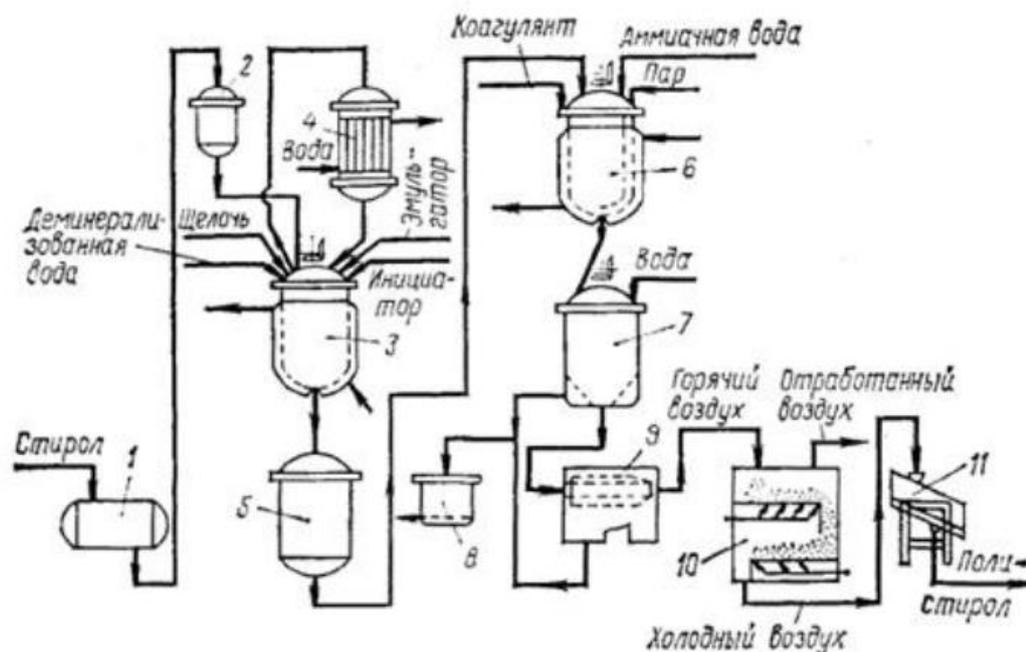


Рисунок 3 - Схема процесса эмульсионного полистирола периодическим способом: 1- хранилище стирола; 2-мерник; 3-полимеризатор; 4-холодильник кожухотрубный; 5- промежуточная емкость; 6-осадитель; 7-промыватель полистирола; 8-ловушка; 9-центрифуга; 10-сушилка с кипящим слоем; 11-вибрационное сито.

Стирол поступает в полимеризатор 3, снабженный рубашкой, мешалкой и обратным холодильником. Предварительно в полимеризатор подают деминерализованную воду, нагретую до 50 °С, и при перемешивании — эмульгатор и раствор едкого натра. После перемешивания реакционной смеси в полимеризатор вводят также раствор инициатора в воде. Смесь нагревают до 65—70 °С. Дальнейшее повышение температуры до 85—95 °С происходит за счет выделения теплоты экзотермической реакции. Общая продолжительность процесса 5—6 ч; содержание остаточного мономера — не более 0,5%. Полученный продукт представляет собой тонкодисперсную устойчивую суспензию. Для выделения полистирола проводят коагуляцию суспензии раствором алюмокалиевых квасцов, доводя рН среды до 5,5—6,0. Для этого реакционную смесь медленной струей подают в осадитель 6, в котором находится раствор квасцов. Смесь продувают острым паром, нагревают ее до 75—85 С, перемешивают в течение 1,5/—2 ч, добавляют аммиачную воду, отделяют маточный раствор и полимер промывают горячей водой.

После осаждения полимера маточный раствор спускают в систему очистки сточных вод. Промытый в аппарате 7 и отжатый от воды на центрифуге 9 полистирол передают в сушилку 10. Сушку осуществляют в сушилках с кипящим слоем, а также в пневмосушилках, представляющих собой трубу с винтовой насадкой. Остаточная влажность не должна превышать 0,5%. Высушенный полистирол просеивают на вибрационном сите 11 и передают на упаковку. Если эмульсионный полимер предназначен для изготовления пенополистирола, то после просеивания он выпускается как товарный продукт в виде тонкодисперсного порошка. В остальных случаях после просева полистирол подвергается грануляции. Целью грануляции помимо получения полуфабриката, пригодного к дальнейшей переработке, является снижение молекулярной массы за счет частичной деструкции для облегчения переработки литьем под давлением. Это вызвано тем, что эмульсионный полистирол имеет молекулярную массу около 1 000 000 и очень низкую текучесть при литье под давлением. Эмульсионную полимеризацию непрерывным способом проводят

на установках, представляющих собой систему аппаратов, в которых выполняется весь комплекс операций, связанных с полимеризацией, очисткой и сушкой полимера. Процесс полимеризации протекает в каскаде аппаратов «идеального» смешения в присутствии окислительно-восстановительных систем — гидропероксида изопропилбензола (окислитель) и сульфита натрия (восстановитель). В качестве эмульгатора используют олеат натрия.

Эмульсию готовят в отдельном аппарате из нержавеющей стали снабженном мешалкой, в который непрерывно дозировочными насосами подают деминерализованную воду, эмульгатор, инициатор и стирол. В приготовленную эмульсию вводят окислитель и восстановитель. Смесь нагревают до 430 °С в подогревателе и направляют в первый аппарат каскада полимеризаторов. Полимеризаторы представляют собой эмалированные аппараты, снабженные мешалками и рубашками, в которых циркулирует нагретая вода для поддержания необходимой температуры реакции[2].

Полимеризацию проводят с постепенным повышением температуры от первого аппарата к последнему, начиная от 50 и кончая 75 °С. При необходимости избыточная теплота реакции отводится латексом, для чего предусмотрена возможность циркуляции его через выносной теплообменник.

Контроль реакции в полимеризаторах проводят по содержанию свободного стирола. На выходе из последнего аппарата количество непрореагировавшего стирола в смеси не должно превышать 3%. Латекс из последнего полимеризатора непрерывно поступает в аппарат для коагуляции, в который подается раствор алюмокалиевых квасцов и вода для разбавления смеси. Образовавшаяся водная суспензия далее направляется в аппарат, обогреваемый острым паром, в котором происходит укрупнение частиц и отгонка оставшегося свободного мономера. После нейтрализации суспензии аммиачной водой и охлаждения ее до 45 °С полистирол отжимают на центрифуге непрерывного действия и многократно промывают его на той же центрифуге деминерализованной водой. Промытый полистирол, содержащий около 60% влаги, поступает на сушку в непрерывнодействующие сушилки

(например, в сушилки с кипящим слоем) и высушивается до остаточной влажности не более 0,5%.

3. Материальные расчеты

3.1 Блок-схема

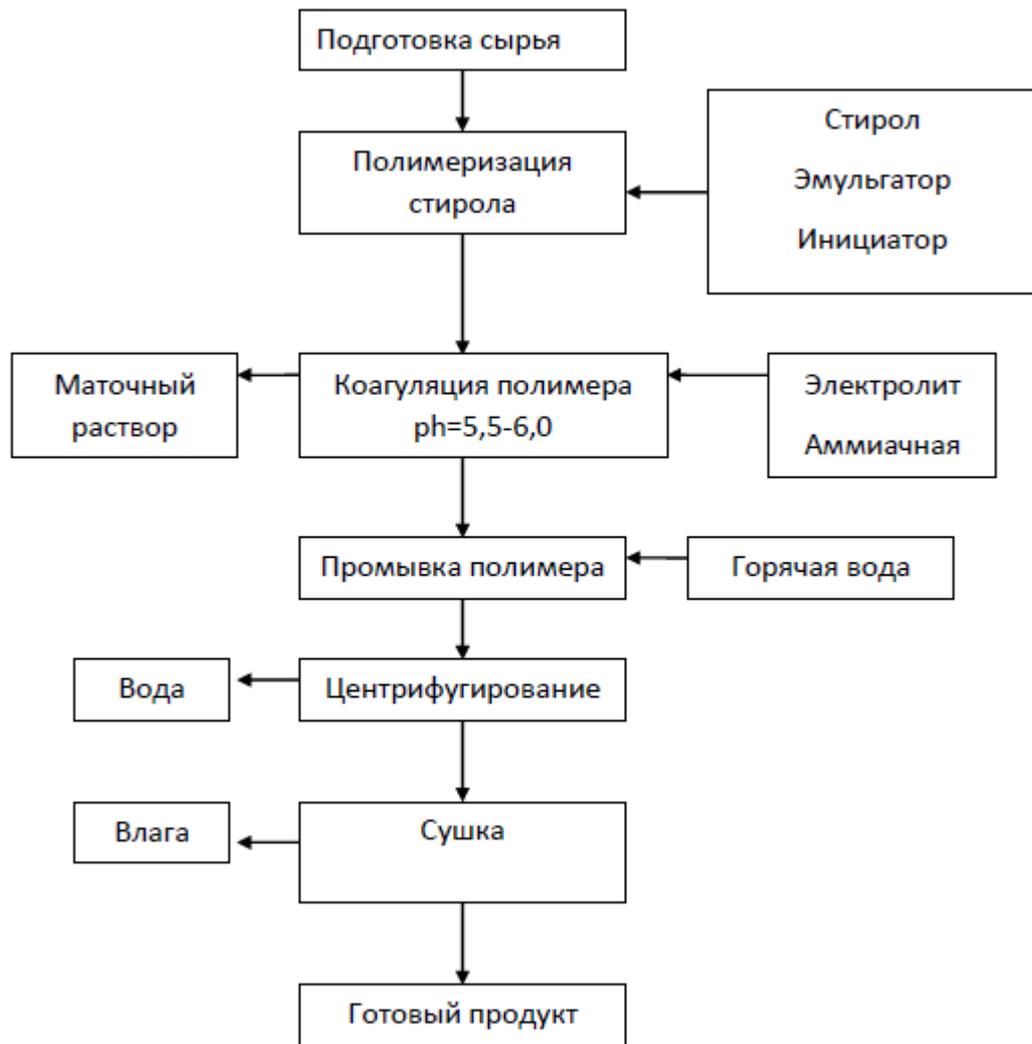


Рисунок 4- схема материальных потоков

3.2. Общий материальный баланс

Годовая производительность производства – 2800 т/год

Годовой фонд рабочего времени– 340 суток

Содержание влаги в готовом продукте – 0,6 %

Рецептура

стирол – 100 масс. частей

вода – 200 масс. частей

олеат натрия 1-3 масс. частей

персульфат калия 0,25-0,5 масс. частей

Потери по стадиям

Потери при полимеризации-0,7%.

Потери при осаждении-0,3%

Потери при центрифугировании и промывке-0,1%.

Потери при сушке-0,2%.

Потери при просеивании и упаковке-0,2%

Число рабочих дней в году равно: $365-25=340$.

Производительность в сутки без учета потерь составляет:

$$P_c = \frac{2800}{340} = 8,23 \frac{\text{т}}{\text{сут}}$$

Потери полистирола по стадиям равны:

Потери при полимеризации-0,7%.

Потери при осаждении-0,3%

Потери при центрифугировании и промывке-0,1%.

Потери при сушке-0,2%.

Потери при просеивании и упаковке-0,2%

Итого - $a=1,5\%$. Тогда производительность в сутки с учетом потерь составляет:

$$P_c = \frac{8,23}{1 - \frac{1,5}{100}} = 8,36 \frac{\text{т}}{\text{сут}}$$

Производительность в сутки без учета потерь на абсолютно сухой полимер (влажность готового продукта - $0,6\%$):

$$P_c = \frac{8,23}{1 + \frac{6}{100}} = 7,76 \frac{\text{т}}{\text{сут}} = 7760 \frac{\text{кг}}{\text{сут}}$$

Производительность в сутки с учетом потерь на абсолютно сухой полистирол составляет:

$$P_c = \frac{8,36}{1 + \frac{6}{100}} = 7,89 \frac{\text{т}}{\text{сут}} = 7890 \frac{\text{кг}}{\text{сут}}$$

Общие потери полистирола составляют: $7890 - 7760 = 130$ кг/сут.

Потери полимера по стадиям в весовых единицах составят:

- полимеризация - $\frac{130 \cdot 0,7}{1,5} = 60,6 \frac{\text{кг}}{\text{сут}}$;

- осаждение - $\frac{130 \cdot 0,3}{1,5} = 26 \frac{\text{кг}}{\text{сут}}$;

- промывка и центрифугирование - $\frac{130 \cdot 0,1}{1,5} = 8,7 \frac{\text{кг}}{\text{сут}}$;

- сушка - $\frac{130 \cdot 0,2}{1,5} = 17 \frac{\text{кг}}{\text{сут}}$;

- просеивание и упаковка - $\frac{130 \cdot 0,2}{1,5} = 17 \frac{\text{кг}}{\text{сут}}$.

Рецептура загрузки сырья на полимеризацию:

Стирол 100 вес. частей

Олеат натрия 1 вес. частей

Персульфат калия 0,3 вес. частей

Умягченная вода 200 вес. Частей

3.2.1 Загрузка сырья

Таблица 5 - Материальный баланс стадии транспортировки и загрузки сырья

Приход	кг/сут	вес. %	Расход	кг/сут	вес. %
Стирол	7898	33,2	Стирол	7890	33,17
Инициатор	23,72	0,1	Потери		
Олеат натрия	71,11	0,3	стирола	7,89	0,033
Умягченная			Инициатор	23,62	0,1
вода	15795,8	66,4	Потери		
			инициатора	0,1	0,00042
			Олеат натрия	71,01	0,3
			Потери		
			олеата натрия	0,2	0,00084
			Умягченная		
			вода	15795,8	66,4
Итого:	23788,63	100	Итого:	23788,63	100

Потери стирола при транспортировке и загрузке – 0,1%. Суточный расход стирола с учетом всех потерь

$$\frac{7890}{1 - \frac{0,1}{100}} = 7898 \frac{\text{кг}}{\text{сут}}$$

3.2.2 Полимеризация

Таблица 6 – Материальный баланс стадии полимеризации

Приход	кг/сут	вес. %	Расход	кг/сут	вес. %
1. Стирол	7897,9	32,15	1. Латекс, в том числе:		
Инициатор	791,33	3,22	Полистирол	7870,27	32,034
Олеат натрия	83,07	0,34	Инициатор	779,46	3,172
2. Умягченная			Олеиновая кислота	83,07	0,338
вода	15795,8	64,293	2. Умягченная вода	16563,39	64,294
			3. Непрореагировавший стирол	39,5	0,161
Итого:	24568,1	100	Итого:	24568,1	100

3.2.3. Коагуляция

Таблица 7 – Материальный баланс стадии коагуляции (осаждения)

Приход	кг/сут	вес. %	Расход	кг/сут	вес. %
Латекс, в том числе:	24508,1	33,26	Эмульсия ПС	49147,87	66,7
Полистирол	7870,27	10,68	в том числе:		
Водный р-р	16637,83	22,58	Полистирол	7844,27	10,65
Аммиачная			Потери ПС	26	0,03
вода	98,13	0,133	Маточник	16663,83	22,62
Квасцы 4% раствор	4961,16	6,73			
Умягченная вода	19606,48	26,61			
Итого:	73681,97	100	Итого:	73681,97	100

3.2.4 Промывка и центрифугирование суспензии ПС

Таблица 8 – Материальный баланс стадии промывки и центрифугирования

Приход	кг/сут	вес.%	Расход	кг/сут	вес.%
1.Эмульсия ПС	49147,87		1.ПС с		
2.Умягченная			влажностью		
вода	15537,4		5%,	8118,44	12,55
			в том числе		
			сухого ПС	7760	12
			Потери ПС	8,7	0,013
			Промывная		
			вода	48798,13	75,44
Итого:	64685,27	100	Итого:	64685,27	100

3.2.5 Сушка

Таблица 9 – Материальный баланс стадии сушки

Приход	кг/сут	вес.%	Расход	кг/сут	вес.%
Полистирол с			Полистирол с,		
влажностью			влажностью		
5%	8118,44	100	0,5%	7760	95,58
			Потери ПС	17	0,22
			Удаленная		
			вода	341,4	4,2
Итого:	8118,44	100	Итого:	8118,44	100

3.2.6 Просеивание и упаковка

Таблица 10 - Материальный баланс стадии просеивания и упаковки

Приход	кг/сут	вес.%	Расход	кг/сут	вес.%
Полистирол с влажностью 0,6%	7760	100	Полистирол с влажностью 0,6%, в том числе абсолютно сухой ПС Влага Потери полистирола	7743 7696,54 46,46 17	99,78 99,18 0,6 0,22
Итого:	7760	100	Итого:	7760	100

4. Технологический расчет основного аппарата

4.1 Выбор материала и конструкции основного аппарата

Реактор — аппарат, в котором протекает основной процесс химической технологии — образование нового продукта в результате сложного взаимодействия исходных веществ, должен работать эффективно, т.е. обеспечивать требуемую глубину и избирательность химического превращения. Реактор должен удовлетворять следующим требованиям: иметь необходимый реакционный объем, обеспечивать заданную производительность и определенный гидродинамический режим движения реагентов, создавать требуемую поверхность контакта фаз. Поддерживать необходимый теплообмен в процессе, уровень активности катализатора и т.д. Устройство реактора определяет ряд факторов: агрегатное состояние реагирующих и образующихся веществ и консистенция реакционной массы, интенсивность перемешивания реагентов, температура реакции и давление, тепловой эффект и интенсивность теплообмена, химические свойства перерабатываемых веществ, наличие или отсутствие катализаторов, заданная производительность процесса, удобство монтажа и ремонта аппарата, простоту его изготовления и т.д.

Процесс полимеризации стирола эмульсионным методом можно проводить как непрерывным, так и периодическим способом. Учитывая, что потребность в эмульсионном полистироле и заданная производительность установки сравнительно невысоки, получение полистирола непрерывным методом нецелесообразно. Поэтому процесс синтеза проводят в реакторе периодического действия. Таким образом, учитывая кинетические закономерности процесса полимеризации полистирола и сведения о производительности и потребности в эмульсионном полистироле, для проведения процесса полимеризации выбираем реактор смешения периодического действия.

Выбор материала, из которого изготавливается реактор, определяется рабочим давлением, температурой стенки аппарата, химическим составом и

свойствами среды. Часто выбор того или иного материала зависит не от агрессивности среды, а от влияния материала на перерабатываемые вещества и технологический процесс. При выборе материалов, из которых изготавливается реактор, учитываются их каталитические свойства, вызывающие побочные реакции.

Основным фактором при выборе конструкционного материала является его коррозионная стойкость. Во–первых, коррозия ставит под угрозу прочность аппарата, во–вторых, она вызывает загрязнение перерабатываемого продукта. В первом случае можно согласиться на изготовление аппарата из менее стойких и дефицитных материалов, при этом увеличив толщину стенки реактора. Во втором случае целесообразно применять материалы, исключаящие возможность коррозии.

На основании вышесказанного, для изготовления реактора полимеризатора используем сталь X18H10T. Из этой стали изготавливаются обечайка, днище и крышка реакционного аппарата, а также штуцера для ввода исходных реагентов и для вывода продукта реакции и перемешивающее устройство.

Для изготовления деталей полимеризатора, не соприкасающихся с агрессивной средой, используем сталь марки Ст 3. Следовательно, из стали марки Ст 3 изготавливают рубашку, штуцера для ввода и выхода хладагента, а также фланцевые соединения.

4.2 Расчет объема реактора

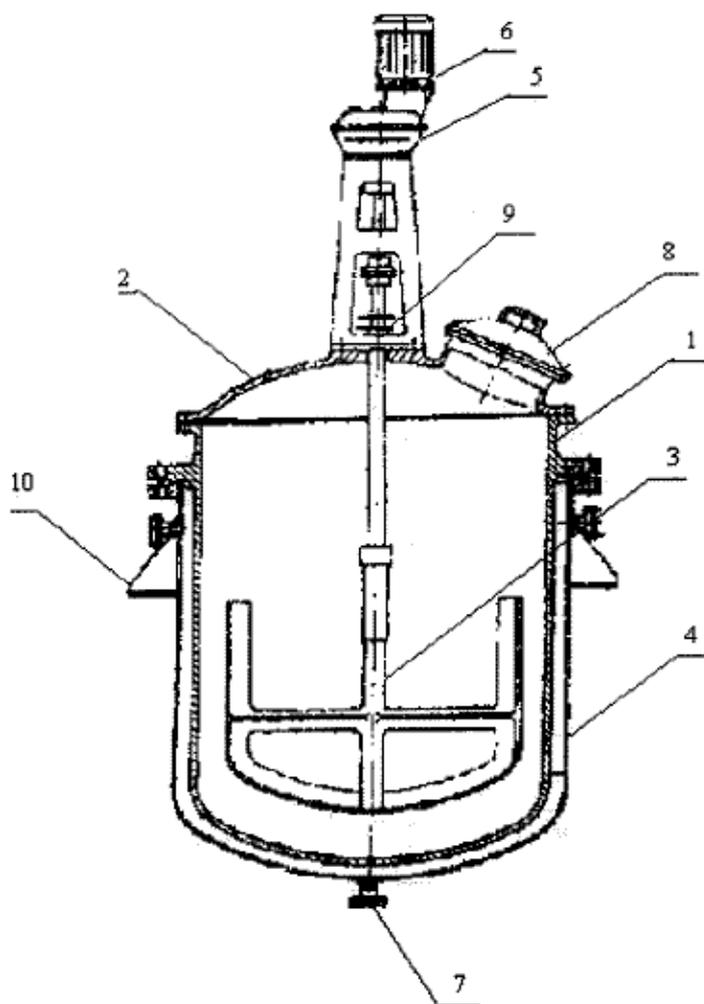


Рисунок 5- Эскиз аппарата емкостного типа периодического действия ;1 – корпус; 2 – крышка; 3 – мешалка; 4 – рубашка; 5 – редуктор; 6 – электродвигатель; 7 – сливной штуцер; 8 – лаз; 9 – торцевое уплотнение; 10 – лапы.

Корпус 1 и крышка 2 аппарата выполняются из двухслойной стали. Для смешения компонентов реакции аппарат снабжен мешалкой 3 рамного типа выполненной из легированной стали. Привод мешалки осуществляется от электродвигателя 6 через редуктор 5. Для уплотнения вала мешалки используют торцевое уплотнение 9. Обогрев или охлаждение реакционной массы осуществляется с помощью приварной, гладкой, односекционной рубашки 4.

Основной задачей технологического расчета является определение

размеров аппарата, обеспечивающего заданную производительность.

Для проведения процесса полимеризации выбран реактор смешения периодического действия (РПД) емкостного типа.

Общий объем РПД определяем по формуле:

$$V_p = \frac{n \cdot G \cdot \tau_u}{24 \cdot \rho \cdot \varphi}$$

где G – производительность аппарата по загрузке, кг/сут;

ρ – плотность реакционной массы, кг/м³;

φ – коэффициент заполнения реактора ($\varphi = 0,75$);

n – коэффициент запаса производительности ($n = 1,059$);

τ_u – время цикла работы реактора.

Плотность смеси рассчитаем по формуле:

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{x_{см}}{\rho_{см}} + \frac{x_{в.ф}}{\rho_{в}} \quad (8)$$

где x – массовые доли компонентов смеси;

$$\frac{1}{\rho_{эм}} = \frac{0,32}{1060} + \frac{0,0317}{2477} + \frac{0,0034}{1100} + \frac{0,643}{1000} = 0,00096$$

$$\rho_{эм} = \frac{1}{0,00096} = 1042 \text{ кг/см}^3$$

$$\tau_u = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5$$

где τ_1 – время загрузки аппарата;

τ_2 – время, затрачиваемое на перемешивание и нагрев реакционной массы;

τ_3 – время проведения химического процесса в реакторе;

τ_4 – время, затрачиваемое на охлаждение реакционной массы;

τ_5 – время выгрузки готового продукта из реактора;

$$\tau_{\text{ц}} = 0,5 + 1 + 2 + 1 + 0,5 = 5 \text{ ч.}$$

$$V_p = \frac{n \cdot G \cdot \tau_{\text{ц}}}{24 \cdot \rho \cdot \phi} = \frac{1,059 \cdot 24568,1 \cdot 5}{24 \cdot 1042 \cdot 0,75} = 6,936 \text{ м}^3$$

По ОСТ 26-01-984-74 принимаем следующие параметры реактора:

$$V = 8 \text{ м}^3$$

$$D = 1600 \text{ мм}$$

$$H = 3649 \text{ мм}$$

$$F = 19,5 \text{ м}^2$$

4.2.1 Тепловой расчёт основного аппарата

Цель теплового расчета - установить, удовлетворяет ли выбранный реактор условиям теплообмена. Расчет сводится к составлению теплового баланса с целью:

- определения поверхности теплообмена аппарата;
- расчета необходимого количества теплоносителя или охлаждающего агента.

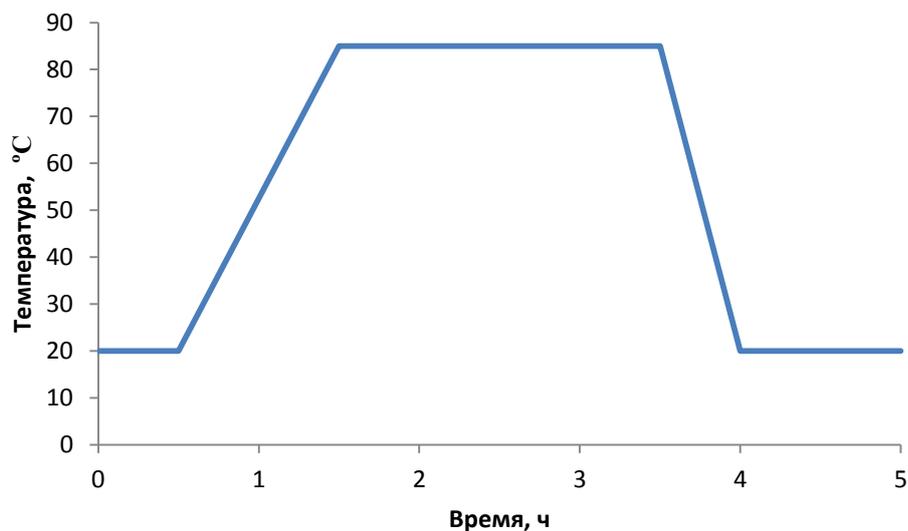


Рисунок 6 – Диаграмма изменения температуры от времени процесса.

Реагенты поступают в реактор при температуре 20 °С, продолжительность загрузки –0,5 часа. Затем в течение часа происходит перемешивание и нагрев реакционной массы от 20 до 85 °С. Полимеризация проводится в течение 2 часов при повышении температуры от 80 до 85 °С. После окончания полимеризации смесь охлаждают до 20 °С в течение 0,5 часа и в течение 1 часов выгружается из реактора.

Таблица 11 - Теплоемкости стирола, водной фазы и полистирола при различных температурах

Температура, °С	Теплоемкости веществ, кДж/кгС		
	Стирол	Вода	Полистирол л
20	1,735	4,20	-
40	1,748	4,23	-
50	1,749	4,304	1,363
62,5	1,826	4,40	-
80	1,927	4,50	1,346
85	1,957		1,343

$$Q_{\text{прив}} = Q_{\text{расх}} + Q_{\text{ном}}$$

1. Количество тепла, вносимого в аппарат исходными реагентами:

$$Q_{\text{ex}} = G_{\text{cm}} \cdot C_{P_{\text{cm}}} \cdot T + G_{\text{e}} \cdot C_{P_{\text{e}}} \cdot T,$$

$G_{\text{cm}}, G_{\text{e}}$, - количество стирола и водной фазы соответственно, кг;

$C_{P_{\text{cm}}}, C_{P_{\text{e}}}$, - теплоемкость стирола и водной фазы соответственно, кДж/кг·С;

T - температура стирола, водной фазы и эмульгатора поступающих в реактор, С;

$$Q_{\text{вх}} = 1,73 \cdot 1974,5 \cdot 20 + 658,15 \cdot 4,2 \cdot 20 = 400029,5 \text{ кДж}$$

Секундное количество тепла, вносимое в аппарат исходными веществами:

$$q_{\text{ex}} = \frac{Q_{\text{ex}}}{\tau_1 \cdot 3600},$$

где τ_1 - время загрузки и перемешивания реакционной массы, ч.

$$q_{\text{вх}} = \frac{400029,5}{0,5 \cdot 3600} = 222,24 \text{ кВт}$$

2. Количество тепла, требующееся для нагрева реакционной массы до 65°С

$$Q_{\text{н}} = G_{\text{cm}} \cdot C_{P_{\text{cm}}} \cdot (T_{\text{P}} - T) + G_{\text{e}} \cdot C_{P_{\text{e}}} \cdot (T_{\text{P}} - T),$$

$G_{\text{cm}}, G_{\text{e}}$ - количество стирола и водной фазы соответственно, кг;

$C_{P_{\text{cm}}}, C_{P_{\text{e}}}$ - теплоемкость стирола и водной фазы соответственно, кДж/кг·К;

T_p - конечная температура реакционной массы, К;

$$Q_H = 1,73 \cdot 1974,5 \cdot 65 + 3948,95 \cdot 4,2 \cdot 65 = 1300095,9 \text{ кДж}$$

Секундное количество тепла, требующееся для нагрева реакционной массы до 65°C :

$$q_H = \frac{1300095,9}{1 \cdot 3600} = 361,13 \text{ кВт};$$

τ_2 - время, затрачиваемое на нагрев реакционной массы, ч.

3. Количество тепла, выделяющееся в результате протекания химической реакции при стационарном режиме:

$$Q''_{x.p.} = (G_{cm} / 24) \cdot \Delta H_{x.p.} \cdot \lambda,$$

G_{cm} - количество стирола кг;

$\Delta H_{x.p.}$ - теплота реакции полимеризации, кДж/кг;

λ - конечная степень превращения мономера в полимер;

$$Q_{x.p.} = 700 \cdot 1974,5 \cdot 0,95 = 1313042,5 \text{ кДж}$$

Секундное количество тепла, выделяющееся в результате протекания химической реакции при стационарном режиме:

$$q_{x.p.} = \frac{1313042,5}{2 \cdot 3600} = 182,37 \text{ кВт};$$

τ_3 - время полимеризации, ч;

4. Секундное количество тепла, вносимое в аппарат в результате работы перемешивающего устройства:

$$Q_M = 0,2 \cdot Q_{x.p.} = 182,37 \cdot 0,2 = 36,474 \text{ кВт};$$

5. Количество тепла, уносимое из аппарата продуктами полимеризации.

$$Q_{\text{вын}} = G \cdot C_{p_{\text{сус}}} \cdot T_{\text{в}}$$

G-количество суспензии, кг;

$C_{p_{\text{сус}}}$ -теплоемкость суспензии кДж/кг·К;;

$T_{\text{в}}$ – температура выгрузки продукции, К;

$$Q_{\text{вын}} = 1967,57 \cdot 35 \cdot 1,343 + 4140,85 \cdot 35 \cdot 4,563 + 9,875 \cdot 1,9567 \cdot 35 = 754476,365 \text{ кДж};$$

Секундное количество тепла, уносимое из аппарата продуктами полимеризации:

$$q_{\text{вых}} = \frac{Q_{\text{вын}}}{\tau_{\text{вых}} \cdot 3600},$$

где $Q_{\text{вых}}$ - количество тепла, уносимого из аппарата продуктами полимеризации, кДж;

$\tau_{\text{вых}}$ - время выгрузки продуктов реакции из реактора, ч.

$$q_{\text{вых}} = \frac{754476,365}{1 \cdot 3600} = 209,58 \text{ кВт}$$

6. Количество тепла, которое затрачивается на охлаждение реакционной массы.

$$Q_{\text{охл}} = G \cdot C_{p_{\text{сус}}} \cdot (T_p - T_{\text{в}})$$

G-количество суспензии, кг;

$T_{\text{в}}$ – температура выгрузки продукции, К;

$C_{p_{\text{сус}}}$ -теплоемкость суспензии кДж/кг·К

T_p - конечная температура реакционной массы, К;

$$Q_{\text{ВЫХ}} = 1967,57 \cdot 20 \cdot 1,363 + 4140,85 \cdot 20 \cdot 4,304 + 9,875 \cdot 1,7488 \cdot 20 = 410425,71 \text{ кДж}$$

Секундное количество тепла, уносимое из аппарата продуктами полимеризации:

$$q_{\text{ВЫХ}} = \frac{Q_{\text{охл}}}{\tau_{\text{охл}} \cdot 3600},$$

где $Q_{\text{охл}}$ - количество тепла, которое затрачивается на охлаждение реакционной массы., кДж;

$$q_{\text{ВЫХ}} = \frac{410425,71}{0,5 \cdot 3600} = 228 \text{ кВт}$$

Наиболее теплонапряженной является стадия нагрева реакционной массы до 65°C , поэтому поверхность теплообмена рассчитаем, опираясь на количество тепла выносимого на этой стадии

$$F = \frac{q_{\text{ВЫХ}}}{K \cdot \Delta t_{\text{cp}}}$$

где $q_{\text{ВЫХ}}$ - количество тепла на самой напряженной стадии, Вт;

K - коэффициент теплопередачи, Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$);

Δt_{cp} - движущая сила процесса теплообмена.

Коэффициент теплопередачи принимаем равным $300 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{\Delta t_{\bar{\theta}} - \Delta t_{\bar{m}}}{\ln \frac{\Delta t_{\bar{\theta}}}{\Delta t_{\bar{m}}}},$$

где $\Delta t_{\bar{\theta}} = t_{\text{гор.н.}} - t_{\text{хол.н.}} = 85 - 20 = 65^{\circ}\text{C}$;

$\Delta t_{\bar{m}} = t_{\text{гор.н.}} - t_{\text{хол.н.}} = 85 - 65 = 20^{\circ}\text{C}$;

$$\Delta t_{cp} = \frac{65-20}{\ln \frac{65}{20}} = 38,17 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$F = \frac{361,13 \cdot 10^3}{300 \cdot 38,17} = 31,54 \text{ м}^2.$$

В соответствии с рассчитанной поверхностью охлаждения берем 2 реактора с $F=19,5 \text{ м}^2$, а значит нагрузка распределяется между реакторами т. е. $31,54:2=15,8 \text{ м}^2$

$19,5 \text{ м}^2 > 15,8 \text{ м}^2$, т.е. менее действующей поверхности охлаждения.

4.2.2 Расчет и подбор вспомогательной аппаратуры

Кроме реактора в производстве полистирола используется также следующая аппаратура: смесители, сито, центрифуга, сушилка.

- Смеситель для мономерной фазы

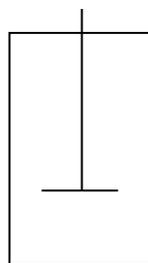


Рисунок 7 – Смеситель

Объем смесителя рассчитываем по формуле:

$$V = \frac{G \cdot \tau}{\rho \cdot \varphi}$$

где G – массовый расход, кг/ч;

τ – время цикла, ч;

ρ – плотность, кг/м³;

ϕ – коэффициент заполнения.

$$V = \frac{G \cdot \tau}{\rho \cdot \phi} = \frac{1974,5 \cdot 5}{24 \cdot 1042 \cdot 0,8} = 0,49 \text{ м}^3$$

По ГОСТ 13372-78 принимаем объем смесителя равный 0,5 м³.

- Смеситель для водной фазы

Рассчитываем объем по формуле (10):

$$V = \frac{G \cdot \tau}{\rho \cdot \phi} = \frac{3948,95 \cdot 5}{24 \cdot 1000 \cdot 0,8} = 1,03 \text{ м}^3$$

По ГОСТ 13372-78 принимаем объем смесителя равный 1,25 м³.

- Сито

Сито предназначено для задерживания комков полимера диаметром более 5 мм.

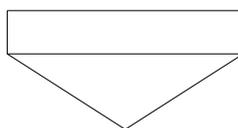


Рисунок 8– Сито

Выбираем сетку тканую полотняного переплетения с квадратными ячейками.

- Промежуточная емкость



Рисунок 9- Промежуточная емкость

Находим плотность реакционной смеси по формуле:

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{0,32}{1060} + \frac{0,643}{1000} = 0,000945 \text{ м}^3/\text{кг}$$

$$\rho_{см} = 1058 \text{ кг/м}^3$$

$$V = \frac{G \cdot \tau}{\rho \cdot \phi} = \frac{24568,1 \cdot 5}{24 \cdot 1058 \cdot 0,8} = 6,05 \text{ м}^3$$

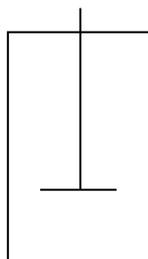


Рисунок 10 – Емкость

По ГОСТ 13372-78 принимаем объем емкости равный 6,3 м³.

- Центрифуга ОГШ-352К-03

Предназначена для разделения суспензий в химической и других отраслях промышленности.

Центрифуга – негерметизированная, со взрывозащищенным оборудованием.

Детали центрифуги, соприкасающиеся с обрабатываемым продуктом, изготовлены из стали 12Х18Н10Т.

Изготовление по ТУ 26-01-388-80.

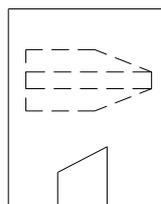


Рисунок 11 – Эскиз центрифуги[18].

Техническая характеристика

Ротор:

наибольший внутренний диаметр, мм	350
наибольшая частота вращения, об/мин	4000
наибольший фактор разделения	3140
отношение рабочей длины ротора к его диаметру	2,85

Электродвигатель:

тип	B180M2
мощность, кВт	30
частота вращения вала, об/мин	2940
масса, кг	300

Габаритные размеры центрифуги (с электродвигателем и виброизолирующим устройством), мм 2630×1860×1135

Масса, кг:

общая	2025
центрифуги (без электродвигателя и виброизолирующего устройства)	1435

- Сушилка кипящего слоя модель Ф1000х10000

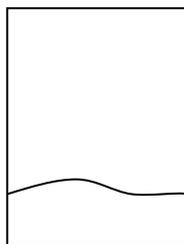


Рисунок 12 – Эскиз сушилки[17].

Техническая характеристика

Модель	Ф1000х10000
Угол наклона корпуса	3-5

барабана к горизонту (%)	
Скорость вращения (об/мин.)	3-8
температура входящего в барабан воздуха (°С)	≤ 700
Мощность (кВт)	5,50
Производительность (т/час)	1,0-3,5
вес (т)	5,60

- Насос

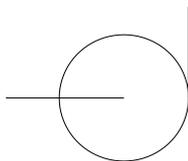


Рисунок 13– Насос центробежный

Выбираем центробежный насос марки X90/19, для которого при оптимальных условиях работы производительность $Q = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$, напор $H = 13 \text{ м}$, к.п.д. насоса $\eta_n = 0,70$. Насос снабжен двигателем А02-51-2 номинальной мощностью 10 кВт ($\eta_d = 0,88$, частота вращения вала $n = 48,3 \text{ об/с}$).

4.3 Механический расчет

4.3.1 Толщина стенки обечайки

Толщина стенки обечайки рассчитывается по уравнению:

$$S_R = \frac{P_R \cdot D}{2[\sigma]\varphi - P_R};$$

$$S \leq S_R + C;$$

где C- прибавка;

P_R – расчетное давление в аппарате;

φ – коэффициент прочности сварного шва;

$[\sigma]$ – предельно-допустимое напряжение для материала изготовления.

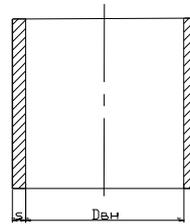


Рисунок 14 – Обечайка

Принимаем давление $P_R = 0,6$ МПа; $\varphi=1$;

$$[\sigma]=\sigma^* \cdot \eta,$$

где η – поправочный коэффициент, учитывающий условия работы аппарата, $\eta = 1,0$ [10, с.408];

σ^* - номинальное допускаемое напряжение, $\sigma^* = 145$ Мн/м² [10, с.406 рис.14.2].

$$[\sigma]=145 \cdot 1=145 \text{ Мн/м}^2$$

$$S_R = \frac{0,2 \cdot 1600}{2 \cdot 145 \cdot 1 - 0,2} = 1,11 \text{ мм}$$

$$C = C_k + C_э + C_d + C_0$$

где $C_k = 1$ мм – прибавка на коррозию;

$C_э = 0$ – прибавка на эрозию;

$C_0 = 9$ мм – прибавка на округление размера;

$$C = 1 + 0 + 9 = 10 \text{ мм}$$

$$S \leq 1,11 + 10 = 11,11 \text{ мм.}$$

Принимаем толщину стенки обечайки $S = 12$ мм.

4.3.2 Подбор крышки, днища и фланцев

Составными элементами корпусов химических аппаратов являются крышки и днища, которые обычно изготавливаются из того же материала, что и обечайки, и привариваются к ней. Форма крышек и днища может быть эллиптической, сферической, конической и плоской. Наиболее рациональной формой для цилиндрических аппаратов является эллиптическая. Эллиптические днища и крышки изготавливаются из листового проката штамповкой и могут использоваться в аппаратах с избыточным давлением до 10 МПа. Применение эллиптического днища предотвращает образование застойных зон в реакторе. Днище привариваем к обечайке аппарата, крышку соединяем с корпусом аппарата при помощи фланцев.

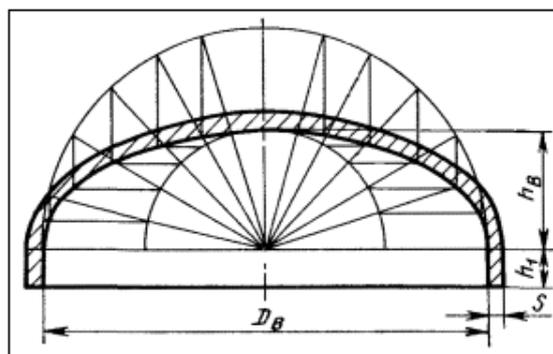


Рисунок 15 – Днище эллиптическое

Подбираем стандартные стальные отбортованные днище и крышку по ГОСТ 6533-78 с размерами [10, с.440 табл16.1]:

Таблица 12 – Днище эллиптическое

D_B , мм	s , мм	h_B , мм	h_1 , мм	F_B , м ²	V , м ³	m , кг
1600	10	400	40	2,98	614,1	189,1

Фланцы для обечайки и крышки по данным Гипронефтемаша [10, с.554 табл.21.12]

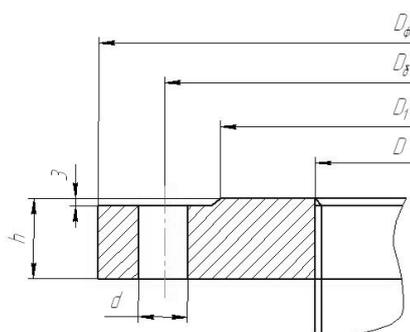


Рисунок 16 – Фланец

Таблица 13 – Фланцы

D , мм	D_ϕ , мм	$D_б$, мм	S , мм	h , мм	Z , шт	$d_б$, мм	m , кг
1600	1740	1700	10	48	60	M20	95,7

Рубашка

Выбираем неразъемную рубашку из углеродистой стали с эллиптическим отбортованным днищем. Рубашка по ОН 26-01-73-68 [10, с. 485, табл. 17.1]

Таблица 14 – Основные размеры рубашки

$D_{в}, мм$	$D_{р}, мм$	$D, мм$	$H, мм$	$h, мм$	$h_1, мм$	$a, мм$	$s, мм$	$s_1, мм$	$F, м^2$
1600	1700	220	1730	160	140	30	8	10	9,3

4.3.3 Подбор штуцеров

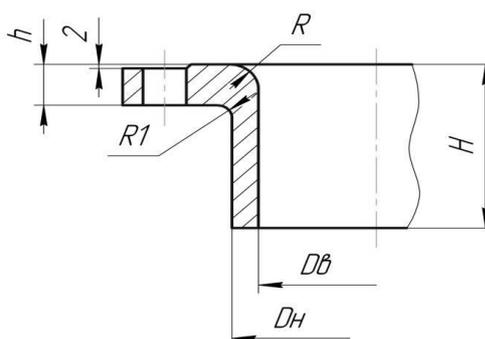


Рисунок 17- Штуцер

С помощью штуцеров осуществляется разъемное присоединение труб к химическим аппаратам, так как в большинстве случаев трубы и особенно арматура и измерительные приборы имеют разъемное присоединение к аппаратам, что обуславливается удобством (главным образом) их осмотра, ремонта и замены. Наибольшим распространением пользуются фланцевые штуцера для присоединения труб, арматуры, приборов.

Расчёт штуцеров сводится к определению диаметра штуцера по уравнению:

$$d_{\text{ен.ум.}} = \sqrt{\frac{4G}{\pi \cdot \rho \cdot w_{\text{ум}}}},$$

где G – массовый расход, кг/сек; $\omega_{шт}$ – скорость потока, м/сек; ρ – плотность смеси, кг/м³.

1. Диаметр штуцера для стирола $d_{шт}$

$$G=7897,9/24/3600=0,0914 \text{ кг/сек}$$

$$d_{\text{стир}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0914}{3,14 \cdot 909 \cdot 0,5}} = 0,016 \text{ мм}$$

Примем диаметр штуцера, рекомендованный для реакторов емкостью 10 м³ равный 50мм.

2. Диаметр штуцера для воды $d_{шт}$

$$G=15795,8/24/3600=0,183 \text{ кг/сек}$$

$$d_{\text{воды}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,183}{3,14 \cdot 1000 \cdot 0,5}} = 0,021 \text{ мм}$$

Примем диаметр штуцера, рекомендованный для реакторов емкостью 10 м³ равный 50мм.

$$G=73681,97/24/3600=0,853 \text{ кг/сек}$$

Плотность реакционной массы ρ

$$\rho = \rho_{\text{воды}} \cdot 0,59 + \rho_{\text{пс}} \cdot 0,4$$

$$\rho = 1000 \cdot 0,59 + 1050 \cdot 0,4 = 1010 \text{ кг/м}^3$$

$$d_{\text{р.м.}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,853}{3,14 \cdot 1010 \cdot 0,5}} = 0,046 \text{ мм}$$

Примем диаметр штуцера, рекомендованный для реакторов емкостью 10 м³ равный 160 мм.

4.3.4 Расчет опор

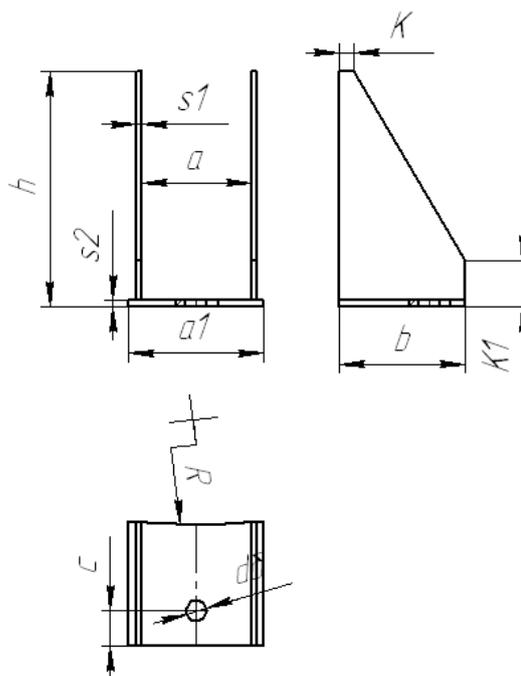


Рисунок 18 – Стандартная опора для стальных сварных вертикальных цилиндрических аппаратов.

Установка химических аппаратов на фундаменты или специальные несущие конструкции осуществляется большей частью с помощью опор.

Вертикальные аппараты обычно устанавливают или на стойках, когда их размещают внизу в помещении, или на подвесных лапах, когда аппарат размещают между перекрытиями в помещении или на специальных стальных конструкциях.

При конструировании опор, одним из основных элементов которых является ребро, рекомендуется отношение вылета к высоте ребра принимать равным 0,5:

$$\frac{l}{h} = 0,5$$

Расчетная толщина ребра s' определяется по формуле:

$$s' = \frac{2,24G}{knz l \sigma_{с.д.}} + C_K + C_{ОКР}$$

где G – максимальный вес аппарата при гидроиспытании, МН;

n – число опор, используем 6 опор;

z – число ребер в опоре, принимаем 2;

$\sigma_{с.л.}$ – допускаемое напряжение на сжатие (примем равным 100 МН/м²);

l – вылет опоры, м;

k – коэффициент, примем равным 0,6.

Для того чтобы выбрать опору, необходимо рассчитать вес всего аппарата в рабочем состоянии (при гидроиспытании).

Масса корпуса аппарата:

$$M_K = M_O + M_{KP} + M_\Phi$$

где M_O – масса обечайки аппарата;

M_{KP} – масса крышек аппарата;

M_Φ – масса фланцев аппарата.

Масса обечайки:

$$M_O = H \cdot \pi \cdot (D_H^2 - D_B^2) \cdot \rho / 4$$

где H – высота обечайки аппарата, м;

D_H – наружный диаметр обечайки, м;

D_B – внутренний диаметр обечайки, м;

ρ – плотность стали, кг/м³.

$$M_O = 3 \cdot 3,14 \cdot (1,62^2 - 1,6^2) \cdot 7900 / 4 = 1198,13 \text{ кг}$$

$$M_{KP} = 189,1 \text{ кг}$$

$$M_\Phi = 95,7 \text{ кг}$$

Тогда масса корпуса будет равна:

$$M_K = 1198,13 + 189,1 + 95,7 = 1483 \text{ кг}$$

Масса жидкости:

$$\text{Объем аппарата: } V_a = 8,00 \text{ м}^3;$$

Масса воды в аппарате (при гидроиспытании):

$$M_{B1} = V_a \cdot \rho_B$$

где B - плотность воды.

$$M_{B1} = 8 \cdot 1000 = 8000 \text{ кг}$$

Таким образом, суммарная масса аппарата (при гидроиспытании):

$$\Sigma M = M_K + M_{B1} = 8000 + 1483 = 9483 \text{ кг}$$

Вес всего аппарата:

$$G = \Sigma M \cdot g = 9483 \cdot 9,8 = 92933,4 \text{ Н} = 0,093 \text{ МН}$$

Рассчитаем толщину ребра:

$$s' = \frac{2,24G}{knz l \sigma_{с.д.}} + C_K + C_{ОКР} = \frac{2,24 \cdot 0,093}{0,6 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 0,34 \cdot 100} + 0,0013 + 0,046 = 0,049 \text{ м}$$
$$= 49 \text{ мм}$$

Для установки аппарата используем четыре опоры, значит вес, приходящийся на одну опору – 23233,35 Н. Опора ОВ II – Б – 1000 ОН 26-01-69 – 68, типа II с $G \cdot 10^2 = 4,0 \text{ МН}$ [10, с.673].

$$L = 170 \text{ мм};$$

$$R = 18 \text{ мм};$$

$$L_1 = 190 \text{ мм},$$

$$b = 40 \text{ мм};$$

$$L_2 = 160 \text{ мм},$$

$$b_1 = 115 \text{ мм};$$

$$B = 315 \text{ мм},$$

$$h = 24 \text{ мм};$$

$$B_1 = 145 \text{ мм},$$

$$H = 390 \text{ мм},$$

$$B_2 = 155 \text{ мм},$$

$$d = 35 \text{ мм},$$

$$a = 40 \text{ мм};$$

$$d_B = \text{М24};$$

$$a_1 = 80 \text{ мм};$$

$$s = 10 \text{ мм}.$$

$$a_2 = 160 \text{ мм};$$

Подкладной лист

$$s_1 = 16 \text{ mm};$$

$$H_1 = 510 \text{ mm}.$$

$$L_3 = 250 \text{ mm};$$

5. Аналитический контроль производства

Основным сырьём для получения полистирола является стирол.

Современная техника полимеризации предъявляет большие требования к чистоте исходных мономеров. Наличие даже незначительных количеств примесей отражается как на кинетике процесса полимеризации, так и на структуре полимеров. Чистота мономеров приобретает особое значение, если полимер предназначен для применения в качестве диэлектрика.

Для характеристики качества мономеров применяются химические, физические и физико-химические методы анализа.

1. Определение концентрации мономеров

Методы количественного определения мономеров весьма разнообразны. Наиболее широкое применение нашли методы галогенирования с использованием реактива Кауфмана, раствора брома в ледяной уксусной кислоте, раствора хлористого йода, методы с применением уксуснокислой ртути, а также методы, основанные на определении температуры замерзания, показателя преломления и др.

В последние годы широко используется для анализа мономеров метод газовой хроматографии, позволяющий определить не только содержание мономера, но и примесей.

2. Определение стирола по температуре замерзания

Метод основан на зависимости температуры замерзания стирола от содержания в нём примесей. Для определения необходимы: ацетон; углекислота твёрдая; углерод четырёххлористый; пипетка на 10мл.

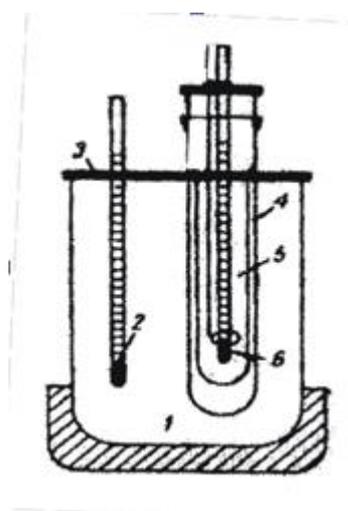


Рисунок 19- Прибор для определения температуры замерзания стирола

1 — сосуд Дьюара; 2 — термометр для измерения температуры смеси; 3 — пробка; 4 — пробка; 5 — пробирка для пробы стирола; 6 — термометр для измерения температуры замерзания стирола.

Прибор состоит из двух стеклянных пробирок диаметром 25 и 16 мм, вставленных на шлифе одна в другую. Внутренняя пробирка снабжена пробкой с двумя отверстиями: для термометра со шкалой от -33 до -30 °С и от $+0,2$ до $0,2$ °С с ценой деления $0,02$ °С и для мешалки из нихромовой проволоки. Пробирки помещают в сосуд Дьюара, снабжённый термометром со шкалой от -50 °С до $+10$ °С.

Ход определения

Сосуд Дьюара заполняют смесью, состоящей из ацетона и четырёххлористого углерода (1:1), охлаждённой твёрдой углекислотой до температуры -42 °С. Уровень смеси в сосуде должен быть выше уровня пробы стирола во внутренней пробирке не менее чем на 1 см. Температуру смеси в сосуде Дьюара необходимо поддерживать во время определения в пределах от 40 до -42 °С. В чистую сухую внутреннюю пробирку вливают 10 мл анализируемого стирола. В пробирку с пробкой опускают термометр и

следят за охлаждением пробы. Когда уровень ртути в термометре достигнет середины резервуара, находящегося между делениями -30°C и $-0,2^{\circ}\text{C}$, начинают перемешивать пробу мешалкой и при понижении температуры пробы до -30°C фиксируют температуру с точностью до $0,01^{\circ}$ через каждые 30 сек.

Во время процесса охлаждения температура стирола падает до минимума, затем быстро повышается. В этот момент прекращают перемешивание, продолжая отмечать температуру. В течение некоторого времени температура остаётся постоянной, а затем начинает медленно падать. Сделав несколько замеров во время падения температуры, прекращают определение, вынимают пробирку с пробой, дают ей принять комнатную температуру и, в случае необходимости, повторяют определение.

Полученные значения температуры наносят на график в координатах время - температура и строят кривую зависимости температуры от времени.

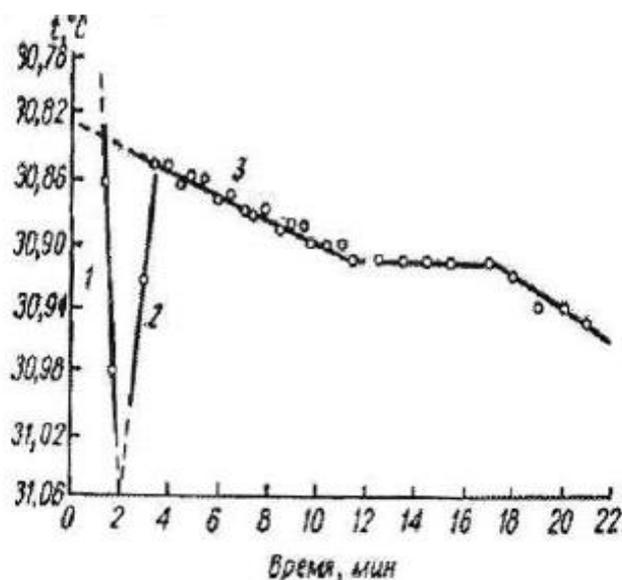


Рисунок 20- Кривая зависимости температуры замерзания стирола от времени охлаждения

1 - кривая охлаждения жидкости; 2 - кривая переохлаждения жидкости; 3 - кривая охлаждения твердого вещества.

Температуру замерзания анализируемого стирола находят по графику. Для этого продолжают кривую охлаждения твёрдого вещества до пересечения с кривой охлаждения жидкости. Точка пересечения является

температурой замерзания.

Содержание стирола x (в %) вычисляют по формуле:

$$x = 100 + 2,47 \cdot [(-t) + (-30,63)]$$

где t — температура замерзания анализируемого стирола;

-30,63 — температура замерзания 100% стирола;

2,47 — процент этилбензола, понижающий температуру замерзания стирола на 1° .

Незначительное содержание полистирола не мешает определению.

Продолжительность определения ≈ 1 ч. Относительная ошибка определения 0,05% при содержании стирола 96 — 99%.

3. Определение примесей в мономере

Мономеры в качестве примесей могут содержать карбонильные и перекисные соединения, полимер, гидрохинон, воду, а также примеси, связанные со способом получения мономера. Присутствие этих примесей влияет на процесс полимеризации и свойства получаемых полимеров. Так, например, незначительное количество дивинилбензола в стироле приводит к получению «сшитых» (нерастворимых) полимеров. Определение указанных примесей проводится полярографическим, спектрофотометрическим, хроматографическим, электрометрическим и титриметрическим методами.

4. Определение этилбензола в стироле методом инфракрасной спектроскопии

Метод основан на измерении интенсивности характеристической полосы поглощения 2873 см^{-1} CH_3 -группы этил бензола (CH_3 -симметричное валентное колебание).

Для определения необходимы: стирол, не содержащий примеси этилбензола; этилбензол, свежеперегнанный; кюветы с окнами из фтористого лития или хлористого натрия с прокладками толщиной 0,70 мм; спектрометр инфракрасный с призмой из фтористого лития.

Приготовление эталонных растворов и построение градуировочного графика:

Приготавливают эталонные растворы этилбензола в стироле, содержащие: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; и 1,0% этилбензола. Снимают спектры эталонных растворов в области $2800 - 2900 \text{ см}^{-1}$ по отношению к стиrolу, который использовался при приготовлении эталонов. Толщина слоя $0,70 \text{ мм}$.

Для каждого эталона определяют значение оптической плотности полосы поглощения 2873 см^{-1} в максимуме $-D_{2873\text{см}^{-1}}$. При этом берут среднее из трёх измерений.

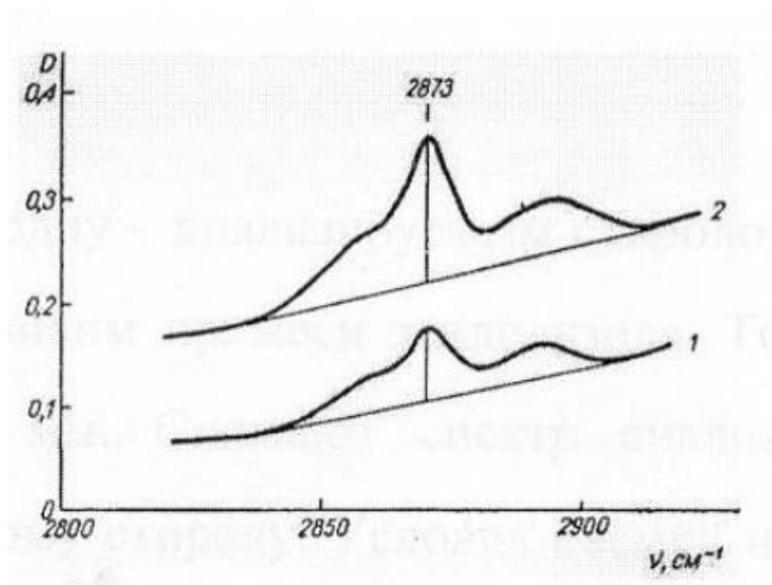


Рисунок 21- Инфракрасные спектры стирола в области $2850-2950 \text{ см}^{-1}$

По полученным значениям $D_{2873\text{см}^{-1}}$ строят градуировочный график для количественного определения этилбензола в стироле.

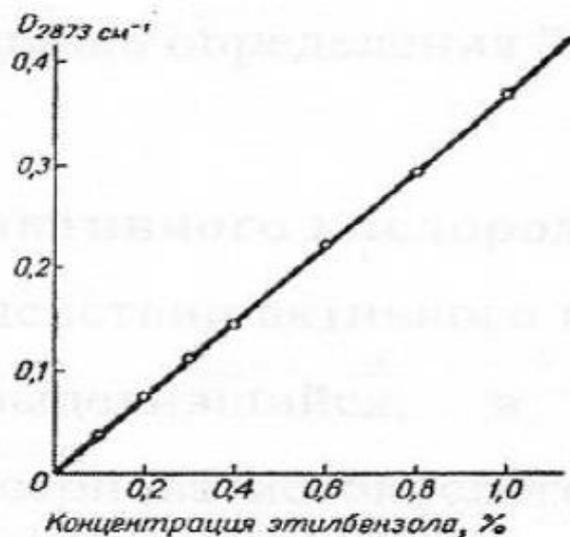


Рисунок 22-Градуировочный график для определения содержания этилбензола в стироле

Для определения содержания этилбензола x (в %), наряду с градуировочным графиком, можно пользоваться соответствующей формулой:

$$x = D_{2873\text{см}^{-1}} \cdot 2,75$$

Если при анализе толщина слоя l (в мм) в кювете отлична от 0,70 мм, то пользуются следующей формулой:

$$x = D_{2873\text{см}^{-1}} \cdot \frac{1,925}{l}$$

Ход определения

Заполняют кюветы: одну - анализируемым стиролом, другую - эталонным стиролом, не содержащим примеси этилбензола. Толщина слоя стирола в каждой кювете 0,70 мм. Снимают спектр анализируемого образца по отношению к эталонному стиролу. Условия съемки на приборе те же, что и при получении спектров эталонных растворов. Определяют значение D_{2873}^{-1} как среднее из трех измерений.

По полученному значению D_{2873}^{-1} , пользуясь градуировочным графиком

или соответствующей формулой, определяют содержание этилбензола в анализируемом стироле (в %).

Средняя относительная ошибка определения 7% для концентрации этилбензола 0,3 — 0,4%.

5. Анализ полимеров

В полимерах на основе стирола кроме физико-механических, диэлектрических свойств, определяются: содержание остаточного мономера,

влаги, пластификатора, хлора и серы, а также молекулярный вес, фракционный состав (полидисперсность) и другие.

Определение стирола в полистироле по методу Вийса

Метод основан на присоединении галогенов по месту двойной связи стирола при взаимодействии с раствором однохлористого йода с последующим йодометрическим окончанием.

Реакции протекают по уравнениям:



Для определения необходимы: калий иодистый 10% раствор; крахмал растворимый; натрий серноватистокислый 0,1N раствор; раствор Вийса: в мерной колбе емкостью 1л растворяют в 8г треххлористого или однохлористого йода и 9г металлического йода в 300мл четыреххлористого углерода и 700мл ледяной уксусной кислоты. Раствор фильтруют в склянку из темного стекла и хранят в темном месте. Реактивом можно пользоваться через три дня после его приготовления; углерод четыреххлористый; колба мерная емкостью 250мл; колба конической емкостью 500мл с пришлифованной пробкой (2 шт.); пипетки на 10, 15, 50 мл.

Ход определения

Навеску полистирола 10 г, взвешенную с точностью 0,01 г вносят в мерную колбу, приливают 150 — 200 мл CCl_4 и оставляют до растворения полимера при периодическом перемешивании. Затем добавляют CCl_4 до метки и взбалтывают. В коническую колбу вливают 50 мл приготовленного раствора полимера и 10 мл раствора Вайса. Колбу закрывают пробкой, смоченной раствором йодистого калия, и помещают в темное место на 15 минут, затем добавляют 15 мл раствора KI и 100 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляют к концу титрования раствор крахмала.

В аналогичных условиях проводят контрольный опыт с теми же количествами реактивов. Содержание стирола, считая на стирол, в полимере X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,0052 \cdot 100}{\cdot 250, 50 \cdot c}$$

где a и b - количества 0,1Н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченные на титрование контрольной и анализируемой пробы, мл; K — поправочный коэффициент 0,1Н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,0052 — количество стирола соответствующее 1 мл точно 0,1Н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ г; c — навеска полимера, г;

Продолжительность определения три часа, относительная ошибка 5% при содержании десятых и сотых долей процента стирола в полистироле.

б. Определение содержания персульфата калия в полимере

Метод основан на способности персульфата калия выделять в кислой среде свободный йод из раствора йодистого калия:



Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



По количеству выделившегося йода рассчитывают содержание персульфата калия.

Для определения необходимы: калий иодистый; кислота серная, 20% раствор; тиосульфат натрия, 0.1 Н раствор; крахмал, 0,5% раствор; капельница для взятия навески; колбы конические емкостью 250 мл с пришлифованной пробкой; цилиндры мерные емкостью 50 мл.

Ход определения

Взвешенную с точностью до 0,0002 г навеску (0,25-0,3г) анализируемой соли растворяют в конической колбе в 20-30 мл воды, добавляют 2 г и приливают 15 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 . Колбу закрывают пробкой и ставят в темное место на 3 часа. Выделившийся йод оттитровывают 0.1 Н раствором в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют две пробы, одновременно проводят в тех же условиях контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание персульфата калия X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,0135165 \cdot 100}{g}$$

где V_1 - объем 0,1Н раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; V_2 - объем 0,1Н раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл; F - поправочный коэффициент 0,1Н раствора $Na_2S_2O_3$; 0,0135165 - количество персульфата калия, соответствующее 1 мл точно 0,1Н раствора $Na_2S_2O_3$ г; g - навеска персульфата калия, г.

6. Автоматический контроль

Основными регулируемыми параметрами технологических процессов являются температура, давление, расход жидкости или газа, а также уровень жидкости или сыпучих материалов различных сосудах.

Автоматическое управление технологическими процессами осуществляется с помощью различных автоматических регуляторов, количество которых часто достигает нескольких десятков, а иногда и сотен.

Реактор для полимеризации стирола позиции снабжен средствами автоматического контроля и регулирования для предотвращения повышения температуры в реакторе. Температура контролируется с помощью прибора позиции TIRC на щите центрального пульта управления.

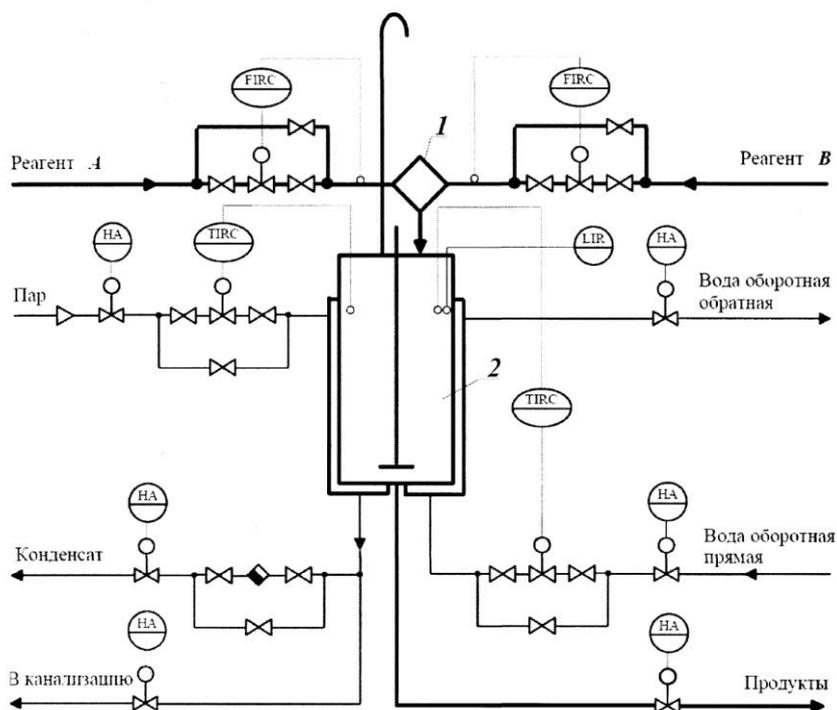


Рисунок 23 – Обвязка реактора периодического действия.

1- смеситель, 2 – реактор.

В общем случае процесс регулирования протекает по следующей схеме (рисунок 22).

Изменение параметра объекта 1 воспринимается первичным элементом 2 и преобразовывается в электрическую, пневматическую или другую энергию.

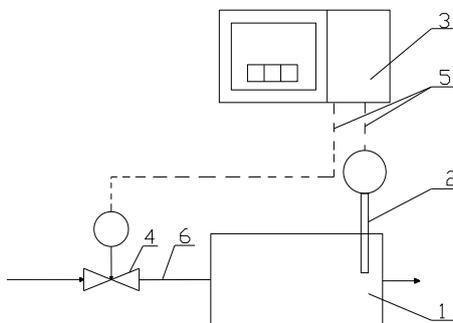


Рисунок 24 – Схема автоматического регулирования процесса

Полученный импульс по электрическим проводам или пневматическим трубкам 5 передается регулятору 3, обрабатывающему командный импульс на привод исполнительного механизма 4, и на вторичный прибор.

Привод исполнительного механизма 4 перемещает запорное устройство регулирующего органа, определенным образом изменяя проходное сечение трубопровода 6, а следовательно и количество пропускаемой жидкости или газа.

Первичные элементы измерительных систем размещаются на трубопроводах и аппаратах. Вторичные приборы автоматического регулирования устанавливаются в отдельном помещении – операторной – на специальных металлических щитах контроля и управления. Вторичные приборы имеют показывающие или самопишущие шкалы, которые дают возможность сменным операторам следить за состоянием всего производства или отдельных установок, изменять технологические параметры, а также производить пуск отдельных агрегатов непосредственно из операторной[20].

Регулирующие органы – в основном клапаны с пневматическим мембранным приводом – устанавливаются на трубопроводах.

Таблица 15 – Карта контроля технологических параметров

Место измерения параметра	Контролируемый параметр	Нормы технологических показателей	Частота и способ контроля	Кто контролирует	Методы и средства контроля
Реактор	Температура подаваемой воды в реактор поз. TIRC	20 – 130 °С	Непрерывно по прибору с записью в журнале каждый час	Аппаратчик	Термоэлектрический преобразователь ТХК-6

Заключение

В данном выпускной курсовом проекте разрабатывался процесс получения полистирола эмульсионным методом. Этот метод является наиболее экономичным и безопасным. Имеет ряд кинетических и технологических преимуществ по сравнению с другими методами: возможность проводить полимеризацию с высокими скоростями и в тоже время получать сополимер с высокой молекулярной массой; несложность регулирования скоростей реакции инициирования, обрыва и передачи цепи; относительная простота технологического оформления процесса.

Мощность производства полистирола равна 2800 т/год.

В процессе выполнения дипломной работы были изучены теоретические основы получения эмульсионного полистирола, произведен анализ сырья и готовой продукции, проведены необходимые расчеты:

Материальный расчет, показал какое количество мономеров и вспомогательных веществ необходимо для данной мощности.

Технологический расчет основного аппарата. Путем этого расчета были определены основные размеры реактора.

Тепловой расчет показал, что выбранный нами реактор удовлетворяет условиям теплообмена.

Аппаратурный расчет – подобрано необходимое количество вспомогательного оборудования.

Таким образом, разработан проект получения эмульсионного полистирола удовлетворяющий всем необходимым требованиям.

Список использованных источников

1. Рынок полимерного сырья (пластмасс в первичных формах) в России. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.marketing.rbc.ru>
2. Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
3. А. Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.: Химия, 1964. – 784 с.
4. Полимеризация виниловых полимеров. Под ред. Д. Хэма, перевод с англ. - М.: Химия, 1972. – 312 с.
5. Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Ляпков А. А. основы проектирования и оборудование производства полимеров. Учебное пособие. Часть 1. – Томск: изд. ТПУ, 1998. – 118 с.
6. <http://studopedia.org/4-76366.html>
7. Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Ляпков А. А. основы проектирования и оборудование производства полимеров. Учебное пособие. Часть 2. – Томск: изд. ТПУ, 1999. – 114 с.
8. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. 9-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 560с.
9. Лацинский А. А. Конструирование сварных химических аппаратов: Справочник. – Л.: Машиностроение, 1981. – 382 с.
10. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств. Охрана труда : учебное пособие для вузов / П. П.

Кукин, В. Л. Лапин, Е. А. Подгорных и др. — М. : Высшая школа, 1999. — 318 с.

11. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров, врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Под ред. Н. В. Лазарева, И. Д. Гадаскиной. — Л.: Химия. — 1977.

12. Зотов, Борис Иванович. Безопасность жизнедеятельности на производстве : Учебник / Б. И. Зотов, В. И. Курдюмов. — М.: Колос, 2000. — 424 с.

13. Ксензенко В.И., Кувшинников И.М., Скоробогатов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. Учебник для химико-технологических специальностей. — М.: Химия. — 2001. — 328 с.

14. Видяев И.Г. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова. — Томск: Издательство ТПУ, 2014. — 36 с.

15. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация. М.: Стандартинформ, 2007. — 10 с.

16. ГОСТ 12.3.002–75 .Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности. — М.: Стандартинформ, 2007. — 8 с.

17. Шум. Общие требования безопасности. — М.: Стандартинформ, 2008. — 13 с.

18. ГОСТ 12.1.005—88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — М.: Стандартинформ, 2008. — 49 с.

19. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения. — М.: Издательство стандартов, 1994. — 11 с.