

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ГЛИБОКОЇ ПЕРЕРОБКИ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛ: КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю спеціальності
133 Галузеве машинобудування,
спеціалізації «Комп'ютерно-інтегровані технології проектування обладнання хімічної
інженерії»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2022

Інноваційні технології глибокої переробки органічних матеріал: конспект лекцій [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 133 Галузеве машинобудування, спеціалізації «Інжиніринг та комп'ютерно-інтегровані технології проектування інноваційного галузевого обладнання» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: М.П. Швед, А.Р. Степанюк, Д.М. Швед – Електронні текстові данні (1 файл: 29,8 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 221 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 6 від 24.06.2022 р.)
за поданням Вченої ради інженерно-хімічного факультету
(протокол № 4 від 31.05.2022р.)*

Електронне мережне навчальне видання

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ГЛИБОКОЇ ПЕРЕРОБКИ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛ: КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Укладачі: *Швед Микола Петрович*, канд. техн. наук, доцент
Степанюк Андрій Романович, канд. техн. наук, доцент
Швед Дмитро Миколайович, канд. техн. наук, пров. інженер

Відповідальний редактор *Корнієнко Я.М.* докт. техн. наук, професор

Рецензент: *Сокольський О.Л.*, канд.тех. наук, доц.

У посібнику розглянуто переробку нафтових газів, процеси термічного і термокаталітичного крекінгу, коксування, каталітичного риформінгу, процеси гідроочищення і гідрознесірчення, виробництво алкільованих бензинів та мастил, виробництво бітуму, розглянуто загальні властивості полімерів, основні види термопластичних полімерів та області їх застосування, основи теорії хімічних реакторів, процеси та машини перероблення пластичних мас, принцип дії і конструктивні схеми екструдерів. До кожного розділу наведено контрольні запитання та перелік посилань.

КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022

Зміст

1 ПЕРЕРОБКА НАФТОВИХ ГАЗІВ	7
1.1 Газофракціювання	7
1.2 Технологічна схема установки конденсаційно-компресійного типу для насичених вуглеводнів	10
1.3 Технологічна схема газофракціювання ненасичених вуглеводнів	12
1.4 Контрольні запитання	16
2 ТЕРМІЧНИЙ КРЕКІНГ	17
2.1 Призначення процесу термічного крекінгу	17
2.2 Технологічна схема крекінг-установки з виносною реакційною камерою ..	18
2.3 Контрольні запитання	21
3 КОКСУВАННЯ	22
3.1 Призначення процесу	22
3.2 Технологічна схема коксування	23
3.3 Контрольні запитання	25
4 ТЕРМОКАТАЛІТИЧНИ КРЕКІНГ	26
4.1 Пизначення процесу термокаталітичного крекінгу	26
4.2 Технологічна схема процесу термокаталітичного крекінгу	29
4.3 Контрольні запитання	31
5 КАТАЛІТИЧНИЙ РИФОРМІНГ	32
5.1 Призначення процесу каталітичного риформінгу	32
5.2 Технологічна схема каталітичного риформінгу	36
5.3 Контрольні запитання	38
6 ПРОЦЕСИ ГІДРООЧИЩЕННЯ І ГІДРОЗНЕСІРЧЕННЯ	39
6.1 Призначення процесів гідроочищення і гідрознесірчення	39
6.2 Технологічна схема гідроочистки дистилятів дизельного палива	41
6.3 Технологічна схема гідрокрекінгу в стаціонарному шарі каталізатора	43
6.4 Технологічна схема гідрокрекінгу з псевдозрідженим шаром каталізатора ..	49
6.5 Технологічна схема гідродоочистки нафтових мастил	53

	4
6.7 Гідроочистка важких та вакуумних газойлів	62
6.8 Технологічна схема каталітичної демеркаптанізації	74
6.8 Контрольні запитання	75
7 ВИРОБНИЦТВО АЛКІЛЬОВАНИХ БЕНЗИНІВ	77
7.1 Сірчано - кисле алкілювання	77
7.2 Технологічна схема – установка сірчаноокислого алкілювання	78
7.3 Фтороводневе алкілювання	80
7.4 Виробництво полімер-бензинів	82
7.5 Установка полімеризації ББФ каталітичного крекінгу на фосфорноокислотному каталізаторі	83
7.6 Установка Селектопол	84
7.7 Схема олігомеризації ізобутиленів фірми Бауер	85
7.8 Отримання метил – третбутилового етеру	86
7.9 Контрольні запитання	87
8. ВИРОБНИЦТВО МАСТИЛ	89
8.1 Загальні відомості	89
8.2 Технологічна схема виробництва базових мастил	90
8.5 Виробництво пластичних мастил	98
8.4 Установка періодичного виробництва мильних і вуглеводневих мастил	105
8.5 Установка періодичного виробництва мильних мастил із застосуванням контактора	109
8.6 Установка напівбезперервного виробництва мастил на сухих милах	111
8.7 Установка виробництва мастил на неорганічних загущувачах	113
8.8 Контрольні запитання	114
9 ВИРОБНИЦТВО БІТУМУ	116
9.1 Властивості бітумів	116
9.2 Бітумна установка безперервної дії колонного типу	118
9.3 Бітумна установка з реактором змієвикового типу	122
9.4 Контрольні запитання	124
10 ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ	125

10.1 Вступ.....	125
10.2 Класифікація високомолекулярних речовин	127
10.3 Контрольні запитання.....	133
11 ОСНОВНІ ВИДИ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ОБЛАСТІ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ.....	135
11.1 Поліолефіни	135
11.2 Полістирол і його співполімери	137
11.3 Полівінілхлорид і його співполімери.....	138
11.4 Полівінілацетатні пластмаси.....	140
11.5 Поліметилметакрилат	140
11.6 Поліаміди	141
11.7 Поліетилентерефталат	142
11.8 Наповнювачі та композиційні матеріали на основі полімерів.....	142
11.9 Контрольні запитання.....	150
12 ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ. ОСНОВИ ТЕОРІЇ.....	151
12.1 Хімічні реактори.....	151
12.2 Гідродинамічна обстановка	152
12.3 Умови теплообміну з навколишнім середовищем	153
12.4 Фазовий склад реакційної суміші.....	154
12.5 Спосіб організації процесу.....	155
12.6 Конструктивні характеристики	156
12.7 Основи теорії хімічних реакторів. Реактори для гомогенних процесів...	159
12.8 Математична модель реактора ідеального змішування періодичного дії	160
12.8 Математична модель реактора ідеального витіснення безперервної дії .	162
12.9 Математична модель реактора ідеального змішування безперервної дії	165
12.10 Контрольні запитання.....	166
13 ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПЛАСТИЧНИХ МАС	168
13.1 Загальні відомості	168
13.2 Фізико-хімічні основи переробки пластмас	170
13.3 Текучість і її використання під час переробки полімерів	173

13.4 Реологічні рівняння розплавів полімерів	176
13.5 Контрольні запитання	182
14 ПРИНЦИП ДІЇ І КОНСТРУКТИВНІ СХЕМИ ЕКСТРУДЕРІВ.....	184
14.1 Черв'ячні екструдери і їх застосування	184
14.2 Багатостадійні екструдери	193
14.3 Шестеренні насоси в каскадній дисково-шестеренній екструзії	197
14.3 Загальна будова та принцип дії черв'ячного екструдера	204
14.4 Загальна будова і принцип дії комбінованих та каскадних екструдерів .	208
14.5 Контрольні запитання	218
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	219

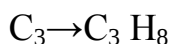
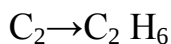
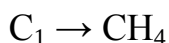
1 ПЕРЕРОБКА НАФТОВИХ ГАЗІВ

1.1 Газофракціювання

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Газ – це речовина без кольору, смаку і запаху. В норм умовах в газовому стані можуть знаходитись вуглеводні від C_1 до C_5 .

В нафтопереробці прийнято позначати вуглеводні літерою «С».



Побутовий газ - це суміш газів пропан і бутан, як варіант можуть бути інші гази, які деодоровані меркаптанами.

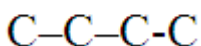
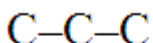
Меркатан – сірко-органічна сполука.

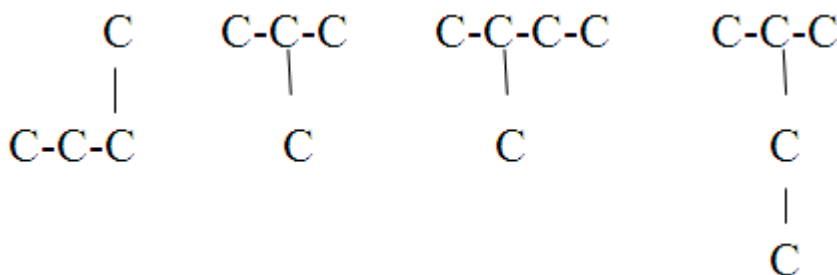
Деодорований – газ, збагачений ароматизаторами, зазвичай меркаптаном.

Газ, який отримується після установок газофракціювання – це індивідуальні вуглеводні (насичені і ненасичені, можуть бути також ізомери високої частоти).

Ізомери – це сполуки, які мають однакову к-ть елементів та різні просторові будови.

Вуглеводні можуть мати ізомери лише з кількістю вуглеців не менше 4-ох:





Існують установки, які розділяють гази з насичених вуглеводнів і окремо – з ненасичених.

В загальному випадку установки газофракціювання містять наступні блоки:

- 1) виділення індивідуальних вуглеводнів C_3 і вище;
- 2) деетанізація сировини;
- 3) ректифікація рідких вуглеводнів;
- 4) доочистка сировини і готової продукції.

Сировиною є гази, що були розчинені в нафті-сирці та гази, отримані при первинній переробці нафти (гази, які отримані на нафтових родовищах, як правило, спалюються, тому що їх транспортування економічно не вигідне). При транспортуванні газу по трубопроводах його охолоджують і зріджують при тиску 70 атм, а газоперекачувальні станції ставляться на відстані близько 100 км одна від іншої.

Газ, що отриманий під час глибокої переробки нафти: термічні процеси та термо-каталітичні процеси (крекінг, термічний крекінг, гідро очистка) містять насичені і ненасичені вуглеводневі фракції. До цих процесів також відносяться такі процеси: первинна переробка нафти, каталітичний реформинг і гідро-крекінг, вторинна переробка бензину та гідро очистка. Ненасичені вуглеводні получають з установок термічного і каталітичного крекінгу, установок піролізу і коксування.

Склад газів наведено у таблиці 1.1

Таблиця 1.1 – Кількісний склад газів, що отримується на установках переробки нафти:

Компоненти, %	Термічний крекінг	Уповільнене коксування	Коксування в киплячому шарі	Каталітичні реформи та бензиновий режим	Каталітичні реформи та газовий режим	Піроліз	Каталітичні реформи та хім. режим	Гідро- крекінг	Гідроочистка
H ₂ O+ CO ₂	0,2	0,4	1,5	2,5	1	16	8,5	0	0
CH ₄	10	32,5	26,5	11	9,5	34,4	5	27	34
C ₂ H ₄	2,5	4,5	12,5	6	4	29,3	0	0	0
C ₂ H ₆	17	21,5	20	8	5	5	35	21	24,5
C ₃ H ₆	9	4	12,5	22	24	10,5	0	0	0
C ₃ H ₈	21,5	15	11	12,5	9,5	0,2	38	41	20,5
Ізо C ₄ H ₈	4,5	2,2	5	6	10,5	1,3	0	0	0
C ₄ H ₈	9,8	4,4	5	14	15	1,2	0	0	0
Ізо C ₄ H ₁₀	5	7	0,7	14	16,5	0	19	11	21
n C ₄ H ₁₀	14,5	8,5	4,6	4	4	0,5	20		
C ₄ H ₆	0	0	0,7	0	1	1,5	0	0	0
Вихід газу у відсотках до сировини	7	7	12	17	30	77	12	1,8	0,8

Використання сировини після установок газофракціювання

Етанова фракція – для вироб спиртів, полімерів, сировина піролізу, для виробн. Енсилену.

Пропанова фракція – сировина для піролізу, як розчинник; сировина для нафтохімії (для виробництва полімерів), побутовий газ та паливо, холодоагент.

Ізобутан – сировина для алкілування, сировина для виробництва синтетичного каучуку.

Бутанова фракція – сировина для виробництва бутадієна 1,3; зріджений газ (як паливо), добавка в бензин для підвищення тиску парів.

Ізопентанова фракція – для виробництва ізопренового каучуку та як компонент бензину.

Пентанова фракція – для виробн. полімерів, алілових спиртів, сировина для ізомеризації та піролізу.

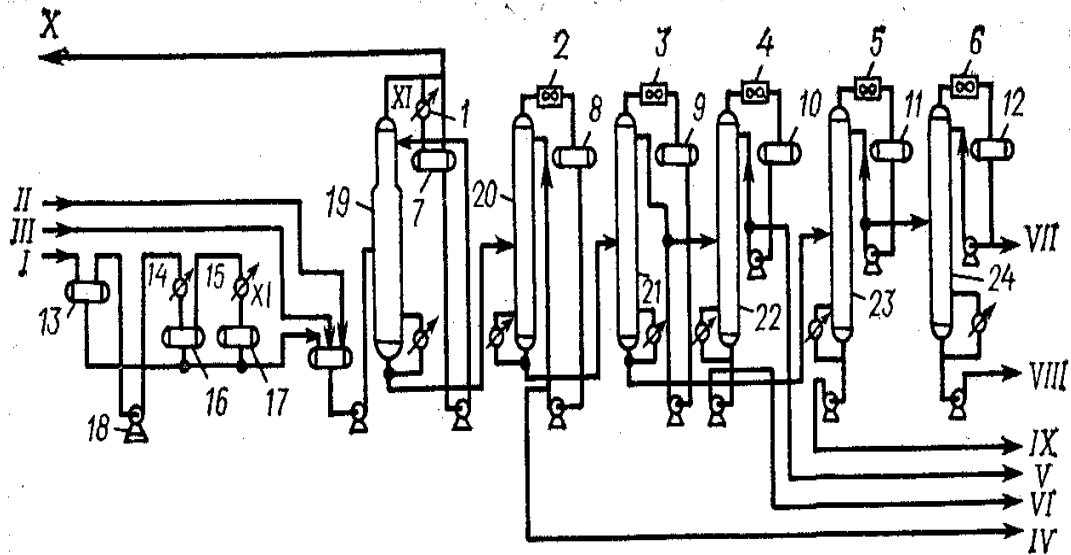
Окрім того, отримуються більш широкі фракції ненасичених вуглеводнів :

- пропан - пропіленова фракція – сировина для алкілювання та нафтохімії;
- бутан - бутиленова фракція – сировина для алкілювання, виробн. метил-етил-кетону; полі-ізо-бутилену; синтетичного каучука.

1.2 Технологічна схема установки конденсаційно-компресійного типу для насичених вуглеводнів

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Сировина через сепаратор 13 подається у рідкому стані до збірника; газоподібна через компресор 18, аміачні холодильники 14,15 та сепаратори 16, 17, у зрідженому стані теж до збірника. Сюди ж подається головка стабілізації установок АТ (атмосферно-трубчаті печі) АВТ, та головка стабілізації каталітичного реформингу. Суміш подається на ректиф колону 19. З верхньої частини відбирається метанова фракція, яка частково подається на склад, а частково після стискування та охолодження, використовується, як зрошення верхньої тарілки колони. Кубові залишки подаються на колону 20 (пропанова колона), частину кубових залишків через ребойлер (парогенератор, кип'ятильник) подаються під нижню тарілку 19. З колони 20 (пропанова), 21 (ізобутанові), 22 (бутанова), 23 і 24 працюють аналогічним чином. Окрім того, що у 19-ій колоні як холодоагент використовується аміак, а у інших стоять повітряні холодильники (Рисунок 1.1).



1—6, 14, 15 — конденсатори-холодильники; 7—12 — ємкості; 13, 16, 17 — сепаратори; 18 — компресор; 19—24 — колони;

I — газ установок АТ і АВТ; II — голівка стабілізації АТ і АВТ; III — голівка стабілізації каталітичного риформінга; IV — пропанова фракція; V — ізобутанова фракція; VI — бутанова фракція; VII — ізопентанова фракція; VIII — пентанова фракція; IX — фракція C_6 і вище; X — сухий газ; X/ — аміак.

Рисунок 1.1 – Газофракціонуюча установка конденсаційно-компресійного типу

Стандарти на індивідуальні вуглеводневі гази

Етанова фракція за ТУ 38.101489 – 79.

Показники	Вища марка	Марка А	Марка Б
Вуглеводневий склад у % :			
Метан не більше	2	2	20
Етан не менше	96	95	60
Пропан не більше	2	3	Не нормується
Вуглеводні C_4 і вище:			

Не більше	відсутні	відсутні	2 %
Домішки у % не більше:	0,02	Не	Не
Двоокис вуглецю	0,02	нормується	нормується
Сірководень (H_2S)		0,02	0,02

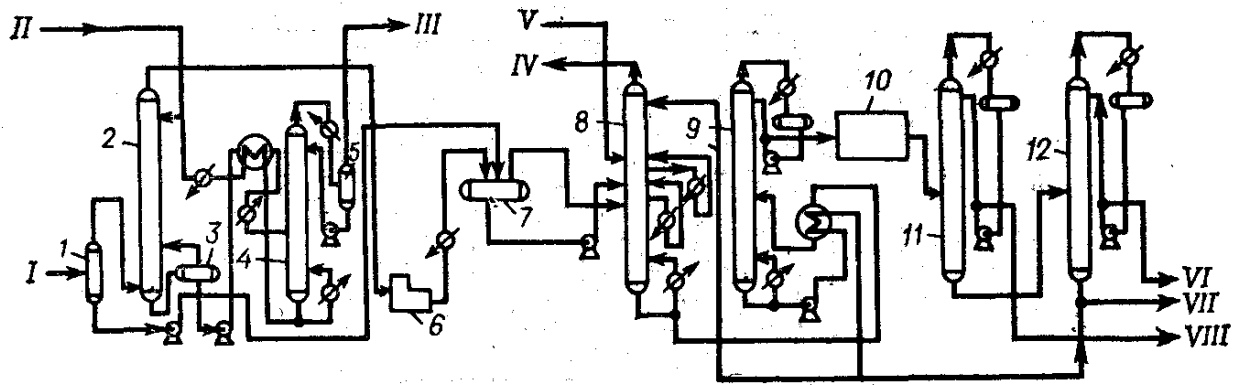
Пропанова фракція

показники	Вища марка	Марка А	Марка Б
Вуглеводневий склад у % :			
Сума вуглеводнів C_1 і C_2 не більше	1,5	2	4
Вуглеводні сумарні C_3 не менше	97	96	90
У тому числі пропілену не більше	0,2	0,2	10
Сума вуглеводнів C_4	2,5	3	10
Сума вуглеводнів C_5 і вище, не більше	відсутній	відсутній	1
Домішки у % :	Відсутній	0,03	0,03
Сірководень, не більше			
Вода і луги	відсутні	відсутні	відсутні

1.3 Технологічна схема газофракціювання ненасичених вуглеводнів

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Газ з установки каталітичного крекінгу подається на сепаратор 1. Рідка фракція відбирається до збірника сепаратора 7, газоподібна фракція подається до абсорбера 2. Як зрошення абсорбера подається суміш моно етанол аміну (МЕА) та лугу. Очищені гази стискаються в компресорі 6, охолоджуються і далі подаються до збірника сепаратора 7 (Рисунок 1.2).



1, 3, 5, 7 — сепаратори; 2 — абсорбер; 4 — колона очищення МЕА від сірководню; 6 — компресор; 8 — фракціонуючий абсорбер; 9 — стабілізатор; 10 — блок очищення; 11 — пропанова колона; 12 - бутанова колона.

I — газ з установки каталітичного крекінгу; II — свіжий розчин МЕА; III — сірководень; IV — сухий газ; V — нестабільний бензин; VI — бутан-бутиленова фракція

Рисунок 1.2 – Газофракціонуюча установка абсорбційно-ректифікаційного типу

Суміш МЕА з лугом та сірчаними з'єднаннями подаються до сепаратора 3, газоподібна фракція використовується як парове живлення колони 2, а рідка фракція підігрівається в печі і подається на ректифікаційну колону 4. Очищений МЕА після охолодження подається як флегма абсорбера 2, а сірководень відводиться на склад. Рідка фракція з сепаратора 7 та газоподібна фракція подається на фракціонуючий абсорбер 8. З верхньої частини відбирають сухі гази C_1 , C_2 . З середньої частини колони відбирають нестабільний бензин, з нижньої частини у суміші з бензином відводяться гази C_3 , C_4 . У верхню частину як зрошення подається стабільний бензин. Суміш бензину з газами C_3 , C_4 подаються на стабілізатор 9. З нижньої частини стабілізатора 9 відбирається стабільний бензин, який частково подається на склад, а частково на зрошення колони 8. З верхньої частини колони 9 суміш газів подається на пропанову колону 11, зверху якої відбирається пропан-пропіленова фракція. Кубові

залишки колони 11 подаються на бутанову колону 12, де зверху відбирається бутан-бутиленова фракція, а знизу – стабільний бензин.

Продуктивність установки до 500 тис. т сировини на рік.

Існує багато схем установок по газофракціюванню. Деякі з них наведено на рисунку 11.3.

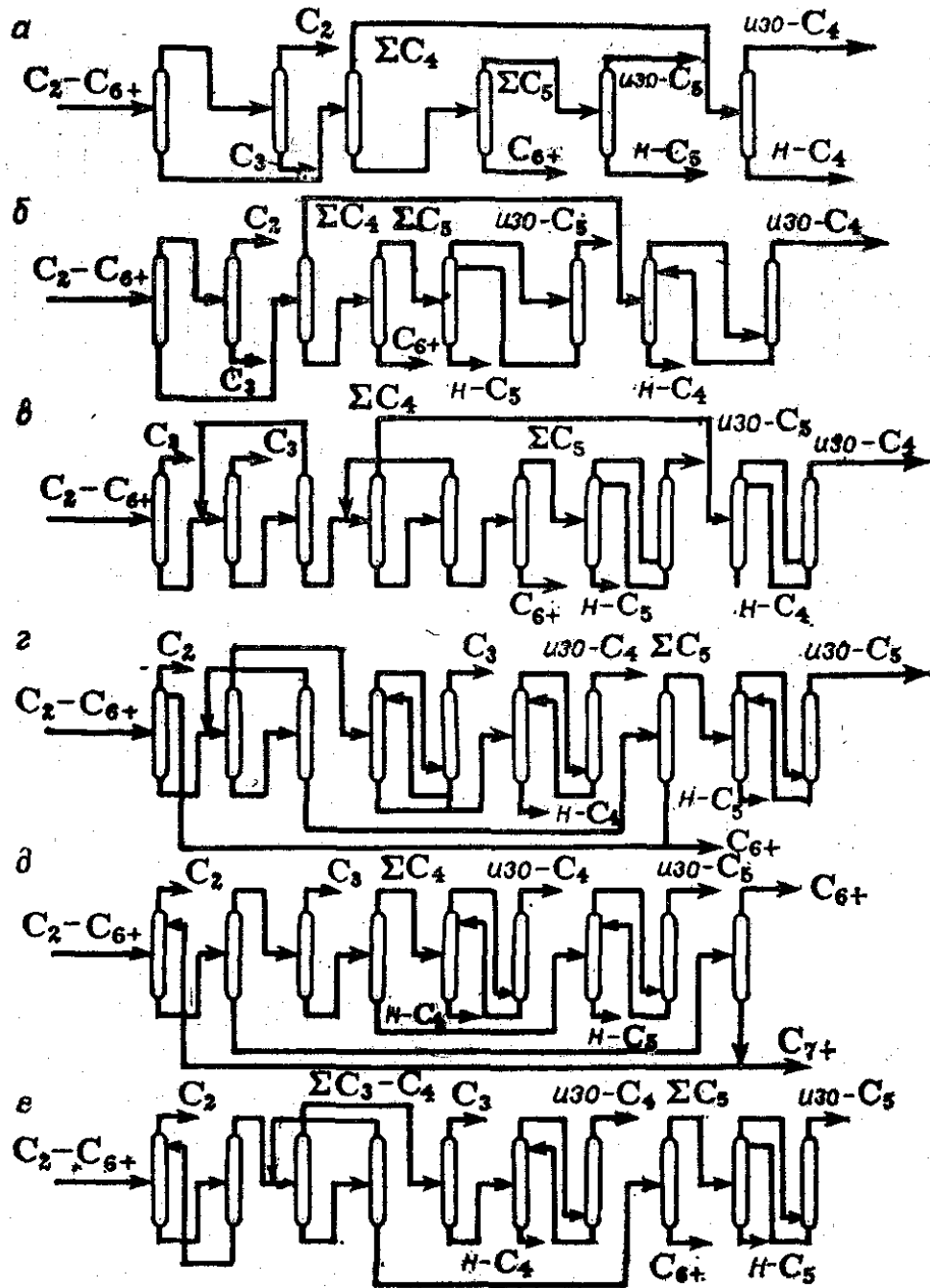
Кількість колон визначається якістю кінцевої продукції та кількістю компонентів, що буде отримано. В СРСР використовувались установки, що містили від 6 до 10 колон. Кількість витрат росте пропорційно кількості колон. Загальне число тарілок від 390 до 720.

Відносні приведені затрати наступні:

а – 100%, б – 108%, в – 127%, г – 131%, д – 133%, е – 135%

Витрати при виділенні індивідуальних вуглеводнів:

Витрати	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	Ізо-C ₄ н-C ₄	Ізо-C ₅ н-C ₅
Експлуатаційні витрати, %	5-12	15-20	15-55	7-12	20-30	15-20
Капітальні витрати, %	2-8	7-10	10-16	5-10	25-35	25-35



а — ЦГФУ Нижнекамського НХК (загальне число тарілок $N=390$); б — ЦГФУ Новокуйбишевського НХК ($N=546$); в—ЦГФУ Киришського НПЗ ($N=582$); г— ЦГФУ I Новокуйбишевського НХК ($N=650$); д — АГФУ Ново-Горьковського НПЗ ($N=626$); е — ЦГФУ II Омського НХК ($N=690$).

Рисунок 1.3 - Технологічні схеми установок газофракціювання на різних НПЗ

1.4 Контрольні запитання

1. Проаналізуйте будову органічних газів
2. Обґрунтуйте необхідність деодорації
3. Обґрунтуйте осовні блоки установки газофракціювання
4. Проаналізуйте використання сировини після установок газофракціювання
5. Проаналізуйте технологічну схему установки конденсаційно-компресійного типу для насичених вуглеводнів
6. Проаналізуйте стандарти на індивідуальні вуглеводневі гази
7. Проаналізуйте технологічну схему газофракціювання ненасичених вуглеводнів
8. Проаналізуйте витрати при виділенні індивідуальних вуглеводнів.
9. Проаналізуйте технологічні схеми установок газофракціювання на різних НПЗ

2 ТЕРМІЧНИЙ КРЕКІНГ

2.1 Призначення процесу термічного крекінгу

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Призначення процесу: для отримання додаткової кількості світлих нафтопродуктів, термогазойля (сировина для виробництва сажі), дистилятного крекінг-залишку (сировина для виробництва коксу).

Відомо кілька варіантів оформлення схем:

1. крекінг в реакційному змійовику;
2. крекінг з виносною реакційною камерою;
3. повторний крекінг в окремій печі;
4. крекінг в суміші з початковими продуктами;
5. крекінг з додатковою розгонкою;
6. крекінг з додатковою розгонкою крекінг-залишку під вакуумом.

Варіантом термічного крекінгу є візбрекінг (легкий крекінг). Цей крекінг служить для отримання котельного палива з гудрону.

Теоретичні основи

Термічний крекінг – це процес перетворення нафтової сировини під дією високих температур в газоподібні, тверді і рідкі продукти. Кількісна характеристика продукції визначається сировиною, температурою процесу, тиском в зоні реакції, агрегатним станом і часом перебування в реакторі. Під час реакції проходить перехід високомолекулярної нафтової сировини з великим запасом вільної енергії в низькомолекулярні сполуки. Виділяється два основних фактори:

1. необхідно зменшити кількість коксу, що утворюється;

2. забезпечити високу ефективність роботи обладнання.

Сировина і продукція має різnorідний хімічний склад, який практично неможливо визначити, тому сировину і продукції розділяють по груповому признаку (групи близьких по складу компонентів) та по технологічному признаку – газ, бензин, газойль, кокс.

Сировина

Мазути, гудрони, асфальти, екстракти, тяжкі газойлі каталітичного крекінгу, нафтові залишки з очисних споруд.

Продукція

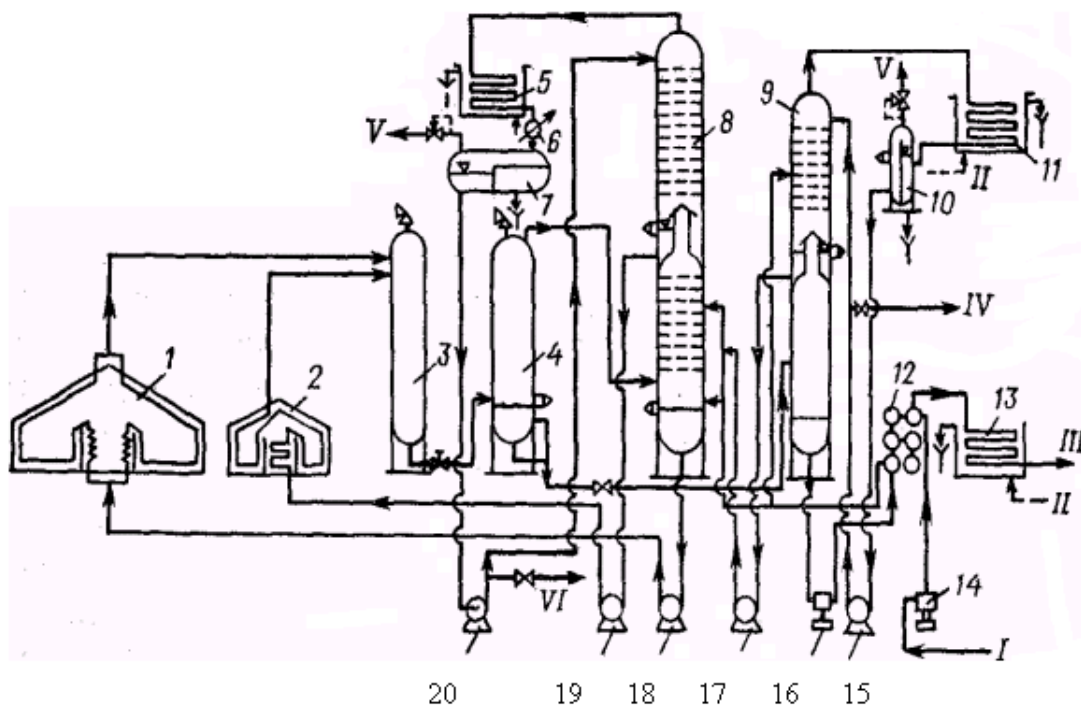
Всі гази CH_4 , які в собі містять H_2S (сірководень) використовуються для виготовлення сірчаної кислоти. Насичені і ненасичені вуглеводні, що мають: бензин з октановим числом від 54 до 70, який містить багато ненасичених вуглеводнів і мало сірки; газойлева фракція, що використовується для виробництва сажі, як компонент котельного палива, компонент дизельного палива; крекінг-залишок для виробництва коксу і як компонент котельного палива.

2.2 Технологічна схема крекінг-установки з виносною реакційною камерою

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Сировина насосом 14 подається в теплообмінник-рекуператор 12, звідки поступає на ректифікаційну колону 8 при температурі 275-320°C. (Рисунок 2.1).

З верхньої частини колони 8 газ при температурі 190-210°C поступає у теплообмінники 5,6 і в сепаратор 7, де розділяється на газ, що подається на склад і бензин, який насосом 20 частково подається на склад, а частково на зрошення верхньої тарілки колони 8.



1 — печі важкої сировини (печі легкого крекінгу); 2 — печі легкого сировини (важкого крекінгу); 3 — виносна реакційна камера; 4 — випарник високого тиску; 5, 11 — конденсатори-холодильники; 6, 13 — холодильники; 7 — газосепаратор високого тиску; 8 — ректифікаційна колона; 9 — випарник низького тиску; 10 — газосепаратор низького тиску; 12 — теплообмінник; 14 — 20 — насоси; / — сировина; // — вода; /// — крекінг-залишок; IV — газойль; V — газ; VI — бензин.

Рисунок 2.1 – Технологічна схема крекінг-установки

З нижньої частини колони 8 кубовий залишок насосом 18 подається в піч 1 (піч називається “тяжкої сировини” “легкого крекінгу”). Сировина розігрівається до температури 450-490°C, тиск – 4-5.5 МПа, і подається в виносну реакційну камеру. Тиск у виносній реакційній камері 1.5-2.9 МПа, температура 470-500°C. З камери 3 продукція поступає в сепаратор високого тиску 4, температура 415-430°C, тиск 0.8-1.2 МПа.

З верхньої частини сепаратора 4 гази поступають в нижню частину колони 8.

З нижньої частини сепаратора 4 продукція поступає на ректифікаційну колону 9 (випарник низького тиску).

З середини колони 8 насосом 19 сировина поступає в піч “легкої сировини” (“тяжкого крекінгу”), де підігрівається до температури 540-545°C, тиск 2.2-2.7Мпа і далі подається на реакційну камеру 3.

З верхньої частини колони 9 при температурі 190-195°C відбирається газ, який через теплообмінник 11 подається на сепаратор 10. Газ, що не сконденсувався відбирається на склад. Рідка фракція (газойль) насосом 15 частково подається на склад, а частково на зрошення верхньої тарілки. Балансову кількість нафтопродукту відбирають з середньої частини колони 9 і насосом 17 подається в колону 8.

З нижньої частини колони 9 крекінг-залишок компресором 16 подається на теплообмінники 12, 13 і на склад.

Потужність установок 0.6-1.5 млн. тон в рік.

Склад продукції

- вуглеводневий газ 3.5%
- головка стабілізації 3.5%
- бензин ~20%
- крекінг-газойлева фракція 8-10%
- крекінг-залишок до 65%.

Витратні показники на 1 т. сировини

- водяна пара 0.12 ГДж
- електроенергія 11 кВт/год
- вода 15м³
- паливо 33 кг

2.3 Контрольні запитання

1. Проаналізувати призначення процесу термічного крекінгу
2. Проаналізувати варіанти оформлення схем процесу термічного крекінгу
3. Проаналізувати теоретичні основи процесу термічного крекінгу
4. Проаналізувати сировину процесу термічного крекінгу
5. Проаналізувати склад продукції процесу термічного крекінгу
6. Проаналізувати технологічну схему крекінг-установки з виносною реакційною камерою
7. Проаналізувати витратні показники на 1 тону сировини процесу термічного крекінгу

3 КОКСУВАННЯ

3.1 Призначення процесу

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Виробництво коксу диетиленових продуктів (бензин і газойль) з тяжких вуглеводневих стоків. Частково отримується газ.

Існує три схеми виробництва коксу.

Перша схема – періодичне коксування.

Процес проходить в спеціальних камерах. Принцип дії установки: вмикається установка, нагрівається необхідна кількість сировини, заливається в коксуву камеру і вистояється до отримання коксу. Проходить процес перерозподілу кисню і водню, які у вигляді парів виходять з камери, де залишається чистий кокс. Недоліком такої схеми є низька продуктивність і збільшена енергоємність обладнання.

Друга схема – уповільнене коксування.

Здійснюється в необігрітих камерах.

Третя схема – коксування у псевдозрідженому шарі.

Перевагою такої установки є більша її продуктивність, а недоліком є те, що псевдозріджений шар існує в досить вузьких швидкісних границях, тому ці установки майже не використовуються.

Розглянемо установку уповільненого коксування в необігрітих камерах.

Процес коксування – це різновид процесу термічного крекінгу. Температура, тиск дають такий же вплив на процес, як і при термічному крекінгу.

Сировина: залишки перегонки нафти, мазути і гудрони; залишки процесів виробництва мастил (асфальти і екстракти); залишки процесів термокаталітичні (крекінг-залишки, тяжкі смоли піролізу – це процес зрідження газу за рахунок

збільшення довжини молекул); важкий газойль крекінгу . Склад сировини підбирається таким чином, щоб забезпечити максимальну міцність коксу, температуростійкість, підвищену коксуємість – властивість утворювати кокс. Продукція, яка утворюється – кокс, використовується для виробництва електродів.

Газ використовується як нафтохімічна сировина, що розділяється на газофракціонуючих установках, і як паливо.

Бензин характеризується великою кількістю ненасичених вуглеводнів і тому низькою хімічною стабільністю. Після гідроочистки і риформінгу використовується як базовий компонент в бензині.

Легкий газойль, з температурою кипіння $160-350^{\circ}\text{C}$, використовується для виробництва дизельного, пічного і газотурбінного палив.

Тяжкий газойль, за температурою кипіння більше 350°C , використовується як добавка в котельне паливо (мазути) і для виробництва сажі.

3.2 Технологічна схема коксування

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Сировина двома паралельними потоками насосами 33 подається в рекуперативні теплообмінники 4, де підігрівається до температури 425°C , попадає в праву пару печей 31, де підігрівається до температури $515-520^{\circ}\text{C}$. Після цього сировина попадає в ректифікаційну колону 6. З нижньої частини колони 6 кубові залишки насосами 30 подаються в печі 32, де знов підігріваються до температури 520°C і через розподільчі клапани 2 подаються попарно в колону 1 (коксівна колона). Поки одна пара колон 1 заливається, у другій парі йде процес утворення коксу, охолодження водою, різка коксу водяним різакон, вивантаження коксу через нижні люки. З верхньої частини коксових камер відбираються пари води, які подаються в скруббер 37, де

розділяються на воду і нафтопродукти. В коксову камеру також подаються антипінні присадки (Рисунок 3.1).

З середньої частини ректифікаційної колони 6 нафтопродукти подаються в ректифікаційну колону 10. З нижньої частини колони 10 сировина насосом 16 через печі 31 теж подається в коксові камери 1. З верхньої частини колони 6 пар бензину і газ подається в повітряний конденсатор 7, водяний холодильник 8 і на сепаратор 9 при температурі 40°C . З верхньої частини сепаратора відбирається газ, з нижньої – бензин і вода. Через теплообмінник 17 подається в ректифікаційну колону 18 бензин. Вода з сепаратора 9 через збірник 12, насос 14 подається на теплообмінник 29, на піч 31 і на колону 1.

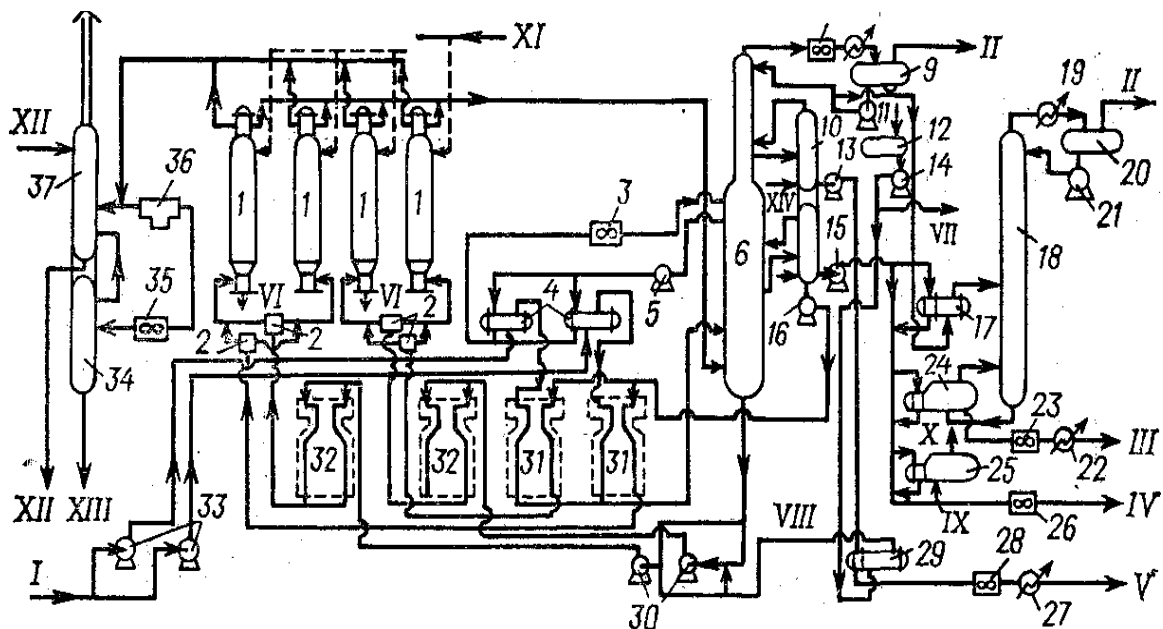


Рисунок 3.1 – Технологічна схема коксування

Тяжкий газойль з третьої тарілки колони 6 подається в низ колони 10. Легкий газойль з чотирнадцятої тарілки подається на верх колони 10. З нижньої частини колони 10 насосом 15 через теплообмінники 17, 24, 25 тяжкий газойль подається на склад. З верхньої частини колони 10 частина парів подається на колону 6, а частина через теплообмінник 29, холодильники 28, 27 легкий газойль подається на склад. Надлишок тепла з колони 6 відбирається насосом 5 на теплообмінник 4, холодильник 3, і назад в колону 6. З верху вісімнадцятої колони забирається газ через холодильник 19, сепаратор 20 і насос 21. Частина,

що не сконденсувалась, йде назад на зрошення. З нижньої частини колони 18 через кип'ятильник 24 частина парів подається в колону 18, а частина через холодильник 23, 22 подається на склад бензину. Кип'ятильник 25 використовується як генератор пари для потреб заводу.

Потужність установок коксування від 300-600 тис. тон/рік по сировині, по коксу 100-240 тис. тон/рік, за добу- 300-800 тон.

Коксова камера має форму циліндра з діаметром до 5 м. і висотою 30-35 м.

3.3 Контрольні запитання

1. Проаналізуйте призначення процесу коксування
2. Проаналізуйте технологічні схеми коксування
3. Обґрунтуйте сировину процесу коксування
4. Проаналізуйте продукцію процесу коксування
5. Проаналізуйте технологічну схему процесу коксування

4 ТЕРМОКАТАЛІТИЧНИ КРЕКІНГ

4.1 Пизначення процесу термокаталітичного крекінгу

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Термокаталітичний крекінг – це процес каталітичної деструкції (перетворення, розщеплення) нафтових фракцій в моторні палива, сировину для нафтохімії алкелювання, сировини для виробництва технічних вуглеводнів, для коксу.

В умовах каталітичного крекінгу протікає багато реакцій: розрив вуглецевих зв'язків, перерозподіл водню, ароматизації(утворення бензольних кілець), полімеризації, коксоутворення.

Теплові ефекти реакцій різні по знаку. Більшість реакцій ендотермічні, а реакції перерозподілу водню, полімеризації та ін. – екзотермічні.

Механізм реакції каталітичного крекінгу пояснюється карбокатионовою теорією, згідно якої активні карбокатиони утворюються при розриві зв'язків під дією каталізатора. Ці карбокатиони самостійно приймають участь в реакціях.

Швидкість протікання реакції міняється в залежності від якості сировини, її складу, каталізатора, повноти його регенерації, параметрів технологічного режиму (T , P) і конструкції апаратів.

Для каталізатора характерна постійна кількість виходу продукції, що не залежить від заданої ступені конверсії та інших параметрів. Визначаючими параметрами є ступінь конверсії сировини, температура реакції, час контакту каталізатора з сировиною, повноти регенерації каталізатора.

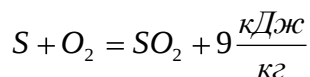
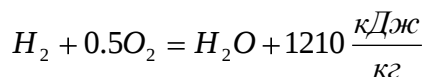
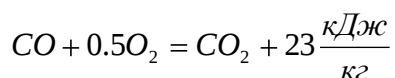
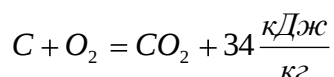
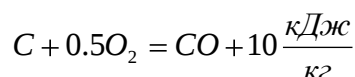
З ростом ступеня конверсії сировини вихід легкого продукту і бензину проходить через максимум, а потім падає.

Зниження парціального тиску парів сировини за рахунок збільшення подачі парів води викликає зменшення виходу бензину і газу. Для реакції використовуються цеолітові каталізатори . Час реакції в насипних каталізаторах

180-190 с, а в ліфт-реакторах – 4-8 с., тому використовуються в основному ліфт-реактори.

Каталізатори підбираються таким чином, щоб забезпечити мінімальний вихід коксу в розмірах 0.8-1% (від сировини, що падає). Після регенерації при температурі 650-700 °С, закоксованість каталізатора стає 0.05-0.1%. Коксоутворення – основна причина регенерації каталізатора недоліки якої вдалося перетворити в переваги процесу за рахунок того, що енергія, яка виділяється під час регенерації йде на нагрів каталізатора для процесу крекінга.

Тепловий ефект процесу регенерації



Сировина

Сировиною є вакуумні дистиляти різних нафт, що містять 5-10% (об'ємних) фракцій з температурою кипіння <350 °С і кінцевою температурою кипіння 500-540 °С. Використовуються також і фракції з нижчими температурами кипіння – це прямогонні фракції, крекінг-газойливі фракції з термічних і коксових процесів і мазут.

Фактори, які впливають на процес

1. Характеристичний фактор – К. Використовується для класифікації нафт і фракцій по хімічному складу.

$K=13$ для парафінових вуглеводнів

$K=11.5$ для нафтових вуглеводнів

$K=10.5$ для ароматичних вуглеводнів.

Використання нафти з більшим характеристичним фактором покращує умови крекінгу.

2. Груповий склад – це склад нафтопродуктів по хімічним групам (парафінові, ароматичні вуглеводні і т.д.). В більшості вакуумний дистилят ??? містить від 15-30% парафінів, 20-30% нафтенів, 15-60% ароматичних вуглеводнів. Зі збільшенням кількості ароматичних вуглеводнів збільшується вихід газів C_1 , C_2 і коксу, зменшується вихід бензину.

3. Смоли і асфальтени, які містяться у сировині, зменшуються вихід бензину і газу і збільшують вихід коксу.

4. Коксуємість зменшує вихід бензину і газу, а також вихід коксу.

5. Домішки металу, азоту і сірки зменшують активність каталізатора. Забруднені каталізатори не відновлюються. Крім того, сірка може переходити у продукти, що погіршує їх якість.

Продукція

1. Гази – фракція C_1, C_2, C_3, C_4 . Бутан, газ – C_5 .

2. Бензинова фракція з постійною температурою кипіння $195^\circ C$ (базовий компонент бензину).

3. Фракція з постійною температурою кипіння $195-350^\circ C$, фракція з температурою кипіння більше $350^\circ C$. При паливному варіанті - $195-350^\circ C$.

4. При нафтохімічному варіанті фракція з постійною температурою кипіння $195-270^\circ C$, $270-420^\circ C$, більше ніж $420^\circ C$

Каталізатори

Використовують каталізатори, що містять 10 – 25 % цеоліту у рідкоземельній чи декатіоновій формах, які рівномірно розподілені в 75 – 90 % аморфного алюмосилікату. Каталізатор сформовано у вигляді сфер діаметром 60 – 65 мкм і діаметром 3 – 4 мм.

Активним компонентом є цеоліт. Аморфна частина забезпечує пористу структуру, відвід тепла з активних точок. До 80 % каталізаторів в світі дрібно сферичні.

Склад каталізатора:

- окис алюмінію 35 – 40 %,
- окиси рідкоземельних елементів 2 – 4 %,
- оксид натрію 0.3 – 0.4 %,
- густина 0.8 – 0.9 г/см³.

4.2 Технологічна схема процесу термокаталітичного крекінгу

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Потужність установок до 1.2 млн тон в рік (рисунок 4.1).

Сировина пароводи і рециркуляр при температурі 270⁰С подаються на вхід в ліфт–реактор 2, сюди ж подається мілко сферичний каталізатор самоплином з регенератора 6. за 4 – 6 секунд каталізатор проходить ліфт – реактор 2 з температурою 270 – 420 ⁰С і попадає в зону форсованого киплячого шару 3, де починає виділятися сировина від каталізатора. В верхній частині відстійної зони 4 вмонтовано циклони для очистки парів від каталізатору. Каталізатор попадає в відпарну зону 5. Сюди ж подаються пари води для очистки каталізатора від нафтопродуктів. Каталізатор самоплином подається в регенератор 6. Сюди ж подається свіже повітря компресором 8. Під час пускового періоду повітря

подається через піч 9. В регенераторі згорає в повітрі кокс, що наліпився на каталізатор. При температурі $630 - 670^{\circ}\text{C}$ каталізатор очищується і розігрівається, і самоплином подається у вузол змішування 1. Енергію каталізатор використовує для реакції каталітичного крекінгу. Гази, що утворилися в регенераторі 6 виділяються в зоні регенератора 7 на батарейних циклонах і подаються на станцію очистки.

Продукти реакції з зони 4 подаються на фракціонуєчу колону 10. Зверху відбирається газ, через повітряний холодильник 13, водяний 14 подається на газосепаратор 15. З верхньої частини газ забирається через акумулятор 16 і компресором 17 на склад. Знизу колони 15 відбирається вода, трохи вище відбирається нестабільний бензин.

На колоні 11 відбирається фракція з температурою кипіння $195 - 270^{\circ}\text{C}$. Гази, що не сконденсувалися йдуть в колону 10, рідина – на склад. Фракція $270 - 420$ йде на колону 12, ще нижче відбирається фракція 420°C на склад.

Балансова кількість рециркулята і кубові залишки колони 10 відбираються до сировини на вузлі змішування 1.

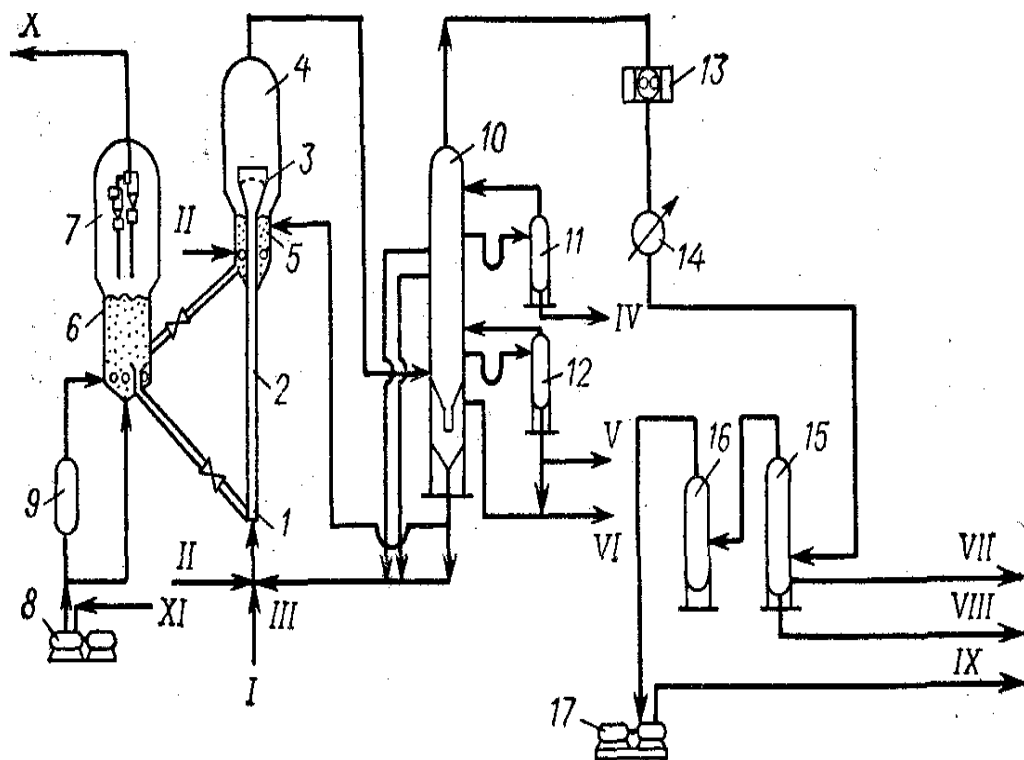


Рисунок 4.1 – Установка термокаталітичного крекінгу

4.3 Контрольні запитання

1. Проаналізувати призначенням процесу термокаталітичного крекінгу
2. Проаналізувати тепловий ефект регенерації каталізатора процесу термокаталітичного крекінгу
3. Обґрунтувати принципи вибору сировини процесу термокаталітичного крекінгу
4. Проаналізувати фактори, які впливають на процес термокаталітичного крекінгу
5. Проаналізувати продукцію процесу термокаталітичного крекінгу
6. Проаналізувати каталізатори процесу термокаталітичного крекінгу
7. Проаналізувати технологічну схему процесу термокаталітичного крекінгу

5 КАТАЛІТИЧНИЙ РИФОРМІНГ

5.1 Призначення процесу каталітичного риформінгу

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Призначається для підвищення детонаційної стійкості бензину і отримання ароматичних вуглеводнів (бензол, ксилол, толуол). Побічний продукт процесу є водневий газ.

Процес проходить під тиском в присутності H_2 . проходять 3 основні процеси:

- 1) ароматизація,
- 2) ізомеризація,
- 3) гідрокрекінг (процес перетворення вуглеводнів в присутності надлишкового водню (H_2)).

Нас цікавить процес ароматизації. Він проходить на каталізаторі. На каталізаторі здійснюють вплив присутність ядів і утворення коксу.

- 1) Реакції дегідрування 6–членних нафтенів в ароматичні вуглеводні. Надзвичайно велика швидкість приводить до швидкого встановлення рівноваги.
- 2) Перетворення парафінових вуглеводнів в ізомери.
- 3) Реакції ізомеризації 5–членних нафтенів в 6–членні.
- 4) Перетворення 5-членних нафтенів в ізомери.
- 5) Перетворення парафінових вуглеводнів в мономерні.
- 6) Перетворення парафінових вуглеводнів в ароматичні.

Перетворення парафінових вуглеводнів в ароматичні найбільш ефективно підвищення октанового числа бензину. Тому всі процеси будуються на основі вирішення проблеми максимального виходу ароматичних вуглеводнів.

Швидкість реакції каталітичного риформінгу залежить від каталітичних ядів в сировині.

1. Сіркові з'єднання в процесі реакції перетворюються в сірководень. Сірководень подавляє процес дегідратування, гідрування. При невеликих кількостях сірки і малому часі контакту каталізатора з сіркою процес отримання каталізатора зворотній.

Для відновлення каталізатора від сірки необхідно проводити окисно – відновні реакції.

Під час пуску установки спеціально додають сірку в сировину для подавлення реакції гідрогеналізу.

2. З'єднання азоту в результаті реакції утворюється аміак. Зниження азоту

3. З'єднання хлору, води і кисню. Використовуються ці яди для регулювання кислотної функції каталізатора. Велика кількість хлору провокує розвиток гідрокрекінгу і збільшує вихід коксу.

Вода теж подавляє кислотну функцію каталізатора, але сприяє виносу хлору з каталізатора.

4. Металоорганічні сполуки свинцю, міді, миш'яку. Отрують каталізатор, зменшують швидкості всіх реакцій, збільшують вихід коксу. Отруєння каталізаторів металами незворотнє. Каталізатор необхідно змінювати.

5. Оксид вуглецю. Збільшує вихід коксу, гальмує швидкості реакції. В пусковий період необхідно повністю позбавити сировину від оксиду вуглецю.

Сировина і продукція

Основною сировиною установок каталітичного риформінгу є прямогонні бензинові фракції, які містять парафіни, нафтени, ароматичні вуглеводні $C_6 - C_{10}$. Після глибокої очистки додають бензини вторинних процесів: термічний крекінг, коксування, бензинних установок гідро очистки керосинів, бензин з установок виробництва дизельних палив, бензин гідро- крекінгу і каталітичного крекінгу.

Розробляються схеми переробки бензинів, які отримуються з установок гідрогенізації вугілля, сланців, з синтез – газу.

Для виробництва високоактивних компонентів бензину використовуються фракції з температурою кипіння $85 - 180^{\circ}\text{C}$. Для виробництва ароматичних вуглеводнів $\text{C}_6 - \text{C}_8$ використовуються фракції з температурою кипіння $65 - 150^{\circ}\text{C}$.

Вимоги до сировини

По температурі кипіння:

- початок кипіння 85°C ;
- 10% википає при 100°C ;
- 50% - при $120 - 130^{\circ}\text{C}$;
- 90% - при 160°C ;
- кінець кипіння при 180°C .

За складом:

- сірка < 1 мг/кг;
- азот < 1 мг/кг;
- хлор < 1 мг/кг;
- миш'як < 1 мг/кг;
- свинець < 20 мг/кг;
- мідь < 25 мг/кг.

Каталізатори

Використовуються каталізатори трьох типів:

- монометалічні АП – 56, АП – 64;
- біметалічні серії КР;

– поліметалічні серії КР.

Склад каталізаторів: носій – оксид алюмінію, каталізатори – платина і галогени (хлор, фтор) в якості промотора.

Промотор – це модифікатор властивостей каталізатора.

Кількість платини в поліметалічних каталізаторах в 1,5 – 1,7 разів менше ніж в монометалічних.

Показники	Типи					
	АП - 56	АП - 64	КР- 101	КР- 102	КР- 104	КР-106, 108, 110
Платина, %	0,55	0,62	0,6	0,36	0,36	0,36
Фтор, %	0,32	—	—	—	—	—
Хлор, %	—	0,7	0,75	1,35	1,2	1,35
Число промоторів	—	—	1	1	2	2
Втрати при регенерації, %	7	7	4	4	4	4
Відносна стабільність	1	1	1	2	3	3/3/4

Строк служби каталізатора АП до 5 років, КР – 6–7 років. Проте каталізатори КР вимагають більш повної очистки сировини від ядів. Регенерація проводиться випалюванням коксу з наступним окисним хлоруванням каталізатора.

5.2 Технологічна схема каталітичного риформінгу

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Всі види сировини гідрогенізуються на каталізаторах для очищення від сірки, азоту та інших речовин. Гідрогенізатор випарюють для видалення вологи, сірководню, аміаку і хлорводню (рисунок 5.1).

Сировина насосом 1 подається до регенеративного теплообмінника 3 і печі 4, де підігрівається до температури 500 °С. Далі сировина подається в регенератор стаціонарного шару 5, регенеративний кип'ятильник 6, теплообмінники 3,8, попадає в сепаратор 9 при температурі 50 – 100 °С. Зверху виділяється вуглеводневий газ, сірководень, аміак, хлорводень. З нижньої частини сировина поступає на відпарну колону 7. Стабільний бензин забирається з нижньої частини, а з верхньої частини забирається вуглеводневий газ, в якому є вода, сірководень, аміак.

Частина вуглеводневого газу з сепаратора 9 компресором 2 подається на вхід в установку для збалансування необхідної кількості водню.

Недоліками установки є те, що процес проходить в одну стадію при жорстких температурних режимах, що суттєво зменшує степінь конверсії. Цього недоліку позбавлена трьох стадійна схема каталітичного риформінгу. Цикл регенерації каталізатора в ній від 6 до 12 місяців. Простої установки на регенерацію і технічний огляд від 20 до 40 діб в рік.

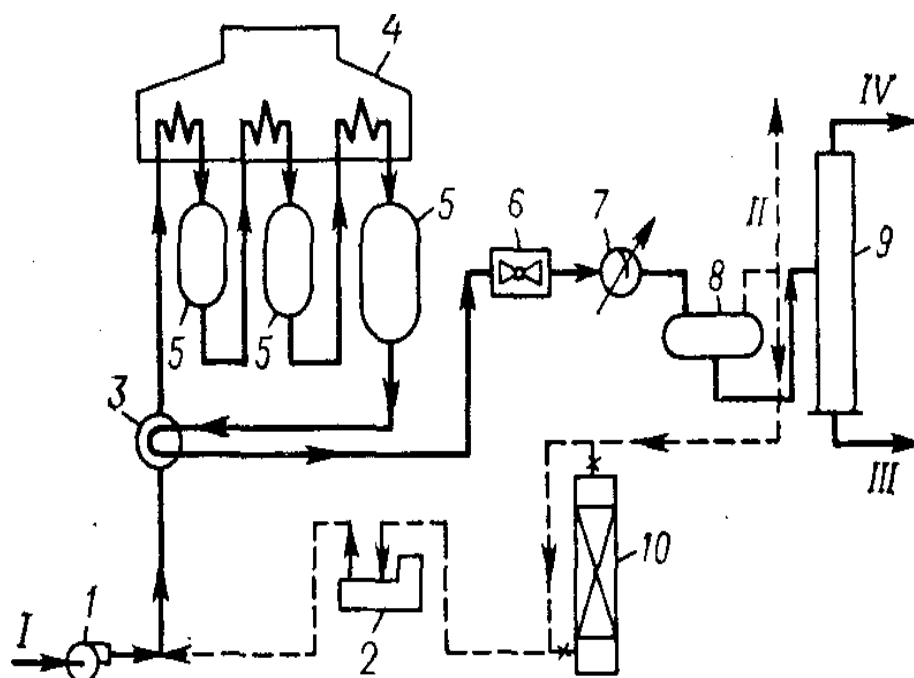


Рисунок 5.1 – Технологічна схема трьохстадійної установки риформінгу зі стаціонарним шаром каталізатора

Сировина через регенеративний теплообмінник 3 поступає до печі 4 і періодично підігріваючись поступає на блок реактора 5. температура на вході в останній реактор 520°C . Поступовий нагрів дає м'який режим перетворення і більш повну конверсію. Сировина охолоджується в теплообміннику 3, в повітряному холодильнику 6, водяному холодильнику 7 до температури $20 - 40^{\circ}\text{C}$ і подається в сепаратор 8. З верхньої частини відбирається водяний газ, який частково подається на склад, а частково, якщо необхідно досушити, через блокосушки 10 (адсорбер), за необхідністю зі стаціонарним шаром компресором 2 подається на вхід до установки.

Рідка фракція з сепаратора 8 попадає на фракціонуючу (відпарну) колону 9. З верхньої частини колони 9 відбирається вуглеводневий газ, з нижньої – стабільний гідрогенізар (стабільний бензин).

Потужність установки від 500 тисяч тон в рік до 1 млн. Витратні показники: на 1 тону сировини йде $0,6 - 0,8$ ГДж пари води, вода оборотна від 3

– 10 м³ (технічна вода, що йде на охолодження), електроенергії йде від 20 до 30 кВт/год, палива – 80 – 100 кг.

5.3 Контрольні запитання

1. Проаналізувати призначення процесу каталітичного риформінгу
2. Проаналізувати сировину і продукцію процесу каталітичного риформінгу
3. Проаналізувати вимоги до сировини процесу каталітичного риформінгу
4. Проаналізувати каталізатори процесу каталітичного риформінгу
5. Проаналізувати технологічну схему каталітичного риформінгу

6 ПРОЦЕСИ ГІДРООЧИЩЕННЯ І ГІДРОЗНЕСІРЧЕННЯ

6.1 Призначення процесів гідроочищення і гідрознесірчення

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Основною метою процесу гідроочищення і гідрознесірчення паливних дистилятів є поліпшення якості останніх за рахунок видалення таких небажаних компонентів, як сірка, азот, кисень, металорганічних з'єднань і смолистих речовин, неграничних з'єднань.

Гідроочищення і гідрознесірчення бензинових фракцій проводять з метою підготовки сировини для установки каталітичного риформингу. Така попередня обробка сприяє поліпшенню важливих показників процесу риформинга, а саме: глибини ароматизації сировини, октанового числа отримуваного бензину, а також збільшенню терміну служби каталізатора [1].

Гідроочістку газових і дизельних фракцій проводять з метою зниження вмісту сірки до меж, встановлених стандартом, і для отримання товарних паливних дистилятів з поліпшеними характеристиками згорання і термічною стабільністю, одночасно знижується корозійна агресивність палив.

Гідроочищення використовується для різних фракцій: бензинові фракції мають різні температурні межі викіпання залежно відподальшої їх переробки: з фракцій 85-180⁰С і 105-180⁰С – зазвичай шляхом платформингу отримують високоякісні бензини, а з фракцій 60-85, 85-105, 105-140 і 130-165⁰С – концентрати відповідно бензолу, толуолу і ксилолів. Основним продуктом, що отримується при гідроочищенні бензинових фракцій, є стабільний гідрогенізатор, вихід якого складає 90-99масс., вміст в гідрогенізаторі сірки не перевищує 0,002масс.

Типовою сировиною при гідроочищенні газових дистилятів є фракції 130-240 і 140-230⁰С прямої перегонки нафти. Проте при отриманні деяких видів

палив верхня межа википання може досягати 315°C . Цільовим продуктом процесу є гідроочищена гасова фракція, вихід якої може досягати 96-97масс. Крім того, виходять невеликі кількості низькооктанової бензинової фракції (відгін), вуглеводневі гази і сірководень.

Однією з важливих областей застосуванні гідроочищення є виробництво малосірчистого дизельного палива з відповідних дистилятів сірчистих нафт. В якості початкового дистиляту зазвичай використовують гасо-газойлеві фракції з температурами википання $180\text{--}330$, $180\text{--}360$ і $240\text{--}360^{\circ}\text{C}$ (метод розгону стандартний). Вихід стабільного дизельного палива з вмістом сірки не більше 0,2масс. складає 97масс. Побічними продуктами процесу є низькооктановий бензин (відгін), вуглеводневий газ, сірководень і водневмісний газ.

Гідроочищенню нерідко піддають дистиляти вторинного походження (газойлі коксування, каталітичного крекінгу, вісбрекінгу, тощо) як такі або частіше в суміші з відповідними прямогінними дистилятами.

Процес гідроочищення здійснюють на алюмо-кобальт-молібденових (Al-Co-Mo) або на алюмо-нікель-молібденових (Al - Ni - Mo) каталізаторах за умов, приведених нижче:

Показники	Бензинові фракції	Гасові фракції	Дистиляти дизельних палив
Каталізатор	Al—Ni—Mo Al—Ni—Mo	Al—Ni—Mo Al—Ni—Mo*	Al—Ni—Mo Al—Ni—Mo
Температура, $^{\circ}\text{C}$	380-420	350-360	350-410
Тиск, МПа	2,5-5,0	7,0	3,0-4,0
Обємна швидкість подачі сировини, г^{-1}	1-5	5-10	4-6
Кратність циркуляції воднемісного газу, $\text{м}^3/\text{м}^3$ сировини	100-600	300-400	300-400
* Цесолітомісний.			

Використовуваний воднемісний газ, як правило, отримують з установки каталітичного риформінгу, вміст водню коливається від 60 до 95 об. %.

Технологічні схеми промислових установок гідроочищення мають багато спільного і розрізняються по потужності, розмірами і технологічним оформленням секцій сепарації і стабілізації. У складі промислових комбінованих установок, наприклад, на комбінованій установці ЛК6У [2] є секції для гідрознесірчення дистилятів дизельних і реактивних палив.

6.2 Технологічна схема гідроочистки дистилятів дизельного палива

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Установка, призначена для гідроочистки дистилятів дизельного палива, технологічна схема якої приведена на рисунку 6.1, включає реакторний блок, що складається з печі і одного реактора, системи стабілізації гідроочищених продуктів, видалення сірководню з циркуляційного газу, а також промивання від сірководню дистиляту. Процес проводиться в стаціонарному шарі алюмо-кобальт-молібденового каталізатору.

Сировина, що подається насосом 1 змішується з водневонмісним газом, що нагнітається компресором 16. Після нагріву в теплообмінниках 6 і 4 і в змішувачу трубчастої печі 2 суміш при температурі 380-425 °С надходить в реактор 3. Різниця температур на вході в реактор і виході з нього не повинна перевищувати 10 °С.

Продукти реакції охолоджуються в теплообмінниках 4, 5 і 6 до 160 °С, нагріваючи одночасно газосиринну суміш, а також сировину для стабілізаційної колони. Подальше охолодження газопродуктової суміші здійснюється в апараті повітряного охолодження 7, а доохолодження (приблизно до 38 °С) - в водяному холодильнику 8. Нестабільний гідрогенізація відділяється від циркуляційного газу в сепараторі високого тиску 9. З сепаратора гідрогенізація виводиться знизу,

проходить теплообмінник 10, де нагрівається приблизно до 240 °С, а потім - теплообмінник 5 і надходить в стабілізаційну колону 11.

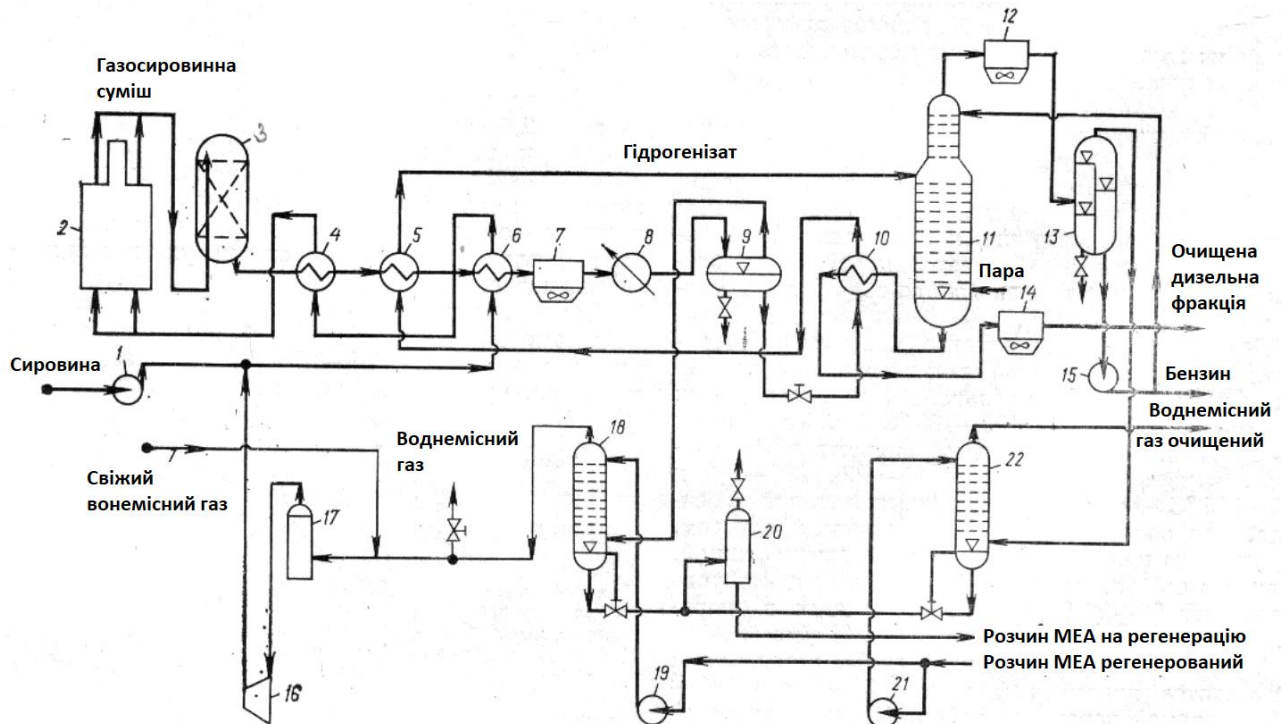


Рисунок 6.1 – Установка гідроочистки дистилятів дизельного палива

На деяких установках проводиться високотемпературна сепарація газопродуктової суміші. В цьому випадку суміш розділяється при температурі 210-230 °С в гарячому сепараторі високого тиску, рідина, що йде з сепаратора надходить в стабілізаційну колону, а гази і пари - в апарат повітряного охолодження. Утворений конденсат відділяється від газів в холодному сепараторі і направляється також у стабілізаційну колонну 4.

Циркуляційний водонемісний газ після очищення від сірководню в абсорбері 18 водним розчином моноетаноламіну повертається компресором 6 в систему.

В низ колони 11 подається водяна пара. Пари бензину, газ і водяна пара після виходу з колони при температурі близько 135 °С надходять в апарат повітряного охолодження 12, газорідинна суміш розділяється далі в сепараторі 13. Бензин з сепаратора 13 насосом 15 подається на верх колони 11, як

зрошення, а балансова його кількість виводиться з установки. Вуглеводневі гази очищаються від сірководню в абсорбері 22.

Гідроочищений продукт, який іде з низу колонни 11, охолоджується послідовно в теплообміннику 10, апараті повітряного охолодження 14 і з температурою 50°C виводиться з установки.

На установці є система для регенерації каталізатору (випал коксу) газоповітряної сумішшю при тиску 2-4 МПа і температурі 400-550 °С. Після регенерації каталізатор прожарюється при 550 °С і 2 МПа газоповітряною сумішшю, а потім система продувається інертним газом.

6.3 Технологічна схема гідрокрекінгу в стаціонарному шарі каталізатора

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Процес гідрокрекінгу призначений в основному для отримання малосірчистих паливних дистіллятів з різної сировини. Зазвичай гідрокрекінгу піддають вакуумні і атмосферні газойлі, газойлі термічного та каталітичного крекінгу, деасфальтізати і, рідше, мазути і гудрони з метою виробництва автомобільних бензинів, реактивних і дизельних палив, сировини для нафтохімічного синтезу, а іноді і зріджених вуглеводневих газів (з бензинових фракцій). Водню при гідрокрекінгу витрачається значнобільше, чим при гідроочищенні тих же видів і дрокрекінг здійснюється в одну або два ступені на нерухомому (стаціонарному) шарі каталізатора при високому парціальному тиску водню. По технологічному оформленню модифікації процесу розрізняються переважно каталізаторами. При виробництві паливних дистіллятів з прямогінної сировини зазвичай використовують одноступінчатий варіант з рециркуляцією залишку, поєднуючи в реакційній системі гідроочищення, гідрування і гідрокрекінг. При двоступінчатому процесі гідроочищення і гідрування сировини проводять в першій ступені, а гідрокрекінг - в другій. В цьому випадку досягається більш висока глибина перетворення важкої

сировини. Для гідрокрекінгу найбільше поширення отримали алюмо-кобальт-молібденові каталізатори, а також на першій ступені - оксиди або сульфіді нікелю, кобальту, вольфраму, на другій ступені - цеолитмісткі каталізатори з платиною.

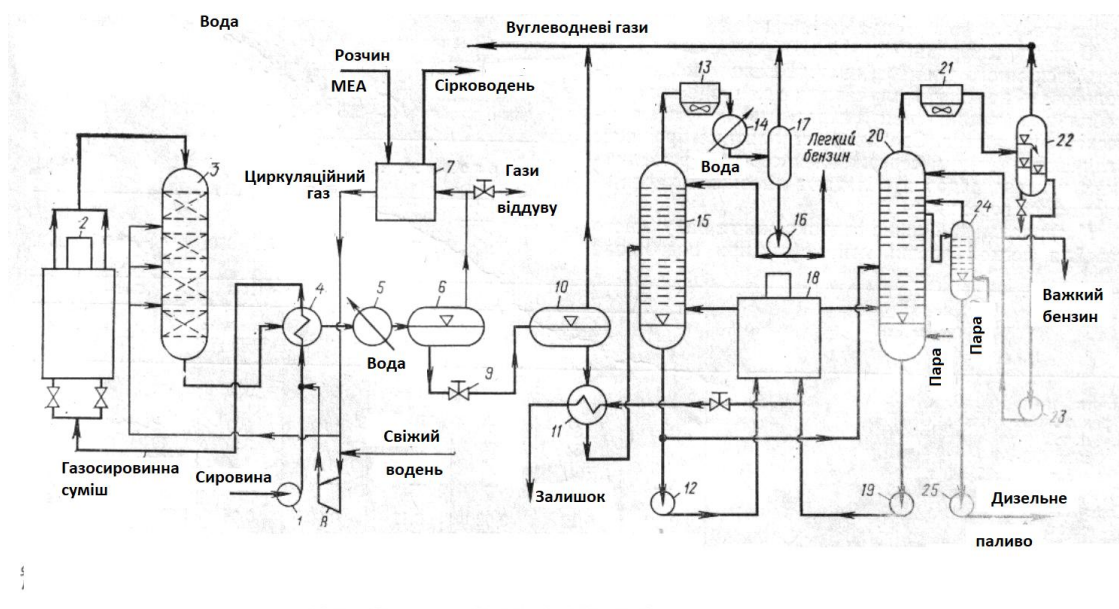
Процес гідрокрекінгу - екзотермічний, і для вирівнювання температури сировинної суміші по висоті реактора передбачено введення холодного водневмісного газу взони між шарами каталізатору. Рух сировинної суміші в реакторах зверху вниз. Технологічні установки гідрокрекінгу складаються зазвичай з двох основних блоків: реакційного, включаючого один або два реактори, і блоку фракціонування, що має різне число дистиляційних колон (стабілізації, фракціонування рідких продуктів, вакуумну колону, фракціонуючий абсорбер, тощо). Крім того, часто є блок очищення газів ввід сірководню. Потужність установок може досягати 13 000 м³/доб.

Технологічна схема одноступінчатого гідрокрекінгу з отриманням переважно дизельного палива з вакуумного газойля в стаціонарному шарі каталізатора наведена на рисунку 6.2. Сировина подається насосом 1, змішується зі свіжими водневмісним і циркуляційним газом, які нагнітаються компресором 8. Газосировинна суміш, пройшовши теплообмінник 4 і змійовики печі 2, нагрівається до температури реакції і вводиться в реактор 3 згори. Враховуючи велике тепловиділення в процесі гідрокрекінгу, в реактор в зони між шарами каталізатора вводять холодний водневмісний (циркуляційний) газ з метою вирівнювання температур по висоті реактора.

Суміш продуктів реакції і циркуляційного газу, що виходить з реактора, охолоджується в теплообміннику 4, холодильнику 5 і поступає в сепаратор високого тиску 6. Тут водневмісний газ відділяється від рідини, яка виходить з низу сепаратора через редукційний клапан 9, поступає далі в сепаратор низького тиску 10. У сепараторі 10 виділяється частина вуглеводневих газів, а рідкий потік спрямовується в теплообмінник 11, розташований перед проміжною колоною ректифікації 15. У колоні при невеликому надмірному тиску виділяються вуглеводневі гази і легкий бензин.

Бензин частково повертається в колонну 15 в виде гострого зрошення, а балансова його кількість через систему «залужування» відкачується з установки. Остаток колонни 5 розділяється в атмосферній колоні 20 на важкий бензин, дизельне паливо і фракцію $>360^{\circ}\text{C}$.

Бензин атмосферної колони змішується з бензином проміжної колонни і виводиться з установки. Дизельне паливо після відпарної колонни 24 охолоджується, «залужується» і відкачується з установки. Фракція $>360^{\circ}\text{C}$ використовується у вигляді гарячого потоку з низу колони 20, а інша частина (остаток) виводиться з установки. У випадку виробництва мастильних фракцій блок фракціювання має також вакуумну колонну.



9, 12, 16, 19, 23, 25 – насоси, 2, 18 – трубчасті печі, 3 – реактор, 4, 11 – теплообмінники, 5, 14 – водяні конденсатори – холодильники, 1, 10, 17, 22 – сепаратори, 7 – блок очистки від сірководню, 8 – компресор, 9 – редукційний клапан, 13, 21 – повітряні холодильники, 15, 20 – ректифікаційні колони, 24 – відпарна колона

Рисунок 6.2 – Установка гідрокрекінгу в стаціонарному шарі каталізатора

Воднемісний газ очищається водним розчином моноетаноламіна (МЕА) і повертається в систему. Необхідна концентрація водню в циркуляційному газі забезпечується подачею свіжого водню (наприклад, з установки каталітичного риформінгу).

Регенерація каталізатора проводиться сумішшю повітря та інертного газу, срок служби каталізатора 4—7 міс.

Режим процесу гідрокрекінгу:

Температура, °С	
І ступені	420-430
ІІ ступені	450-480
Тиск, МПа	15-20
Об'ємна швидкість подачі сировини, г ⁻¹	До 1,5
Кратність циркуляцій воднемісного газу, м ³ /м ³ сировини на витрати водню, % (масс.)	До 2000
на сировину	1,2-4,0

Матеріальний баланс одноступінчастого процесу гідрокрекінгу сірчистої і високосірчистої сировини (за таких умов: загальний тиск 5 МПа, температура 425 °С, об'ємна швидкість подачі сировини 1,0 г⁻¹, кратність циркуляції воднемісного газу 600 м³ / м³ сировини) наведено нижче.

Характеристика основних продуктів крекінгу, отриманих з цього виду сировини (сірчистої і високосірчистої сировини), наведена в таблиці.

Показники	Вакумний дистилят січистих нафт (350-500°C)	Вакумний дистилят арланської нафти		Дистилят коксування гудрону січистих нафт (200-450°C)
		Фракція 200-450°C II	Фракція 350-450°C III	
Взято, % (масс.)				
Сировина	100,0	100,0	100,0	100,0
Водень (100 %-ний H ₂)	0,9	0,9	0,9	0,9
Всього	100,9	100,9	100,9	100,9
Отримано, % (масс.)				
Бензин (н.к.—180°C)	2,8	4,3	3,2	5,6
Дизельне паливо (180—360°C)	43,3	73,3	49,2	70,7
Залишок > 360°C	49,0	17,0	41,4	18,7
Сірковдень	2,1	2,3	3,4	2,0
Аміак	0,2	0,2	0,2	0,16
Вуглеводневі гази	2,5	2,8	2,6	3,24
Втрати	1,0	1,0	1,0	1,0
Ітого	100,9	100,9	100,9	100,9

У рідких фракціях вуглеводнів C₄-C₆, міститься багато ізопарафінів. Бензини можна використовувати в багатьох випадках як компоненти автомобільних палив або направляти на каталітичний риформінг. Середні дистиляти відрізняються низьким вмістом сірки і ароматичних вуглеводнів і мають високі характеристики горіння.

Матеріальний баланс гідрокрекінгу вакуумного газойлю легкої аравійської нафти при підготовці сировини для нафтехімії (вирбництво етилену, ароматичних вуглеводнів) і компонентів дизельного палива при різній глибині конверсії наведено далі:

Показники	Менш глибока конверсія	Більш глибока конверсія
Взято, % (масс.)		
Вакумний газойль	100,00	100,0
Водень на реакції	2,12	2,60
Всього	102,12	102,60
Отримано, % (масс.)		
Гази до C ₄ (включительно)	4,30	6,90
Фракція C ₅ —85°C	2,35	4,90
Фракція 85— 193°C	13,77	28,59
Легкий газойль (193— 343°C)	23,97	32,53
Важкий газойль (343—565°C)	57,73	29,68
Всього	102,12	102,60

Показники	Сировина I		Сировина II		Сировина III		Сировина IV	
	бензин	дизельне паливо	бензин	дизельне паливо	бензин	дизельне паливо	бензин	дизельне паливо
Густина при 20°C, кг/м ³	783	861	777	841	781	861	769	861
Фракційний склад, °C								
н к.	119	180	85	193	89	173	92	181
к.к. (98 %)	181	354	186	355	181	355	184	350
Йдне число, г I/100 г	3,6	5,1	4,4	5,2	4,3	4,2	7,3	4.6
Температура загустіння, °C	—	—10	—	-10	—	—12	—	—10
Вміст								
сірки, % (масс.)	0,02	0,12	0,02	0,17	0,02	0,05	0,02	0,09
фактичних смол, мг/100 мл	<5	—	<5	—	<5	—	—	—
В'язкість кінематична, мм ² /с	—	5,6	—	5,9	—	4,8	—	—
Октанове (м.м.) або цетанове число	50	46	61,5	49	54	49	55	45

Важкий газойль гідрокрекінгу розглядається як піролізна сировина для отримання етилену, а фракції $C_5 - 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $85-193\text{ }^{\circ}\text{C}$, багаті нафтовими вуглеводнями – як сировина для каталітичного риформінгу, спрямованого на виробництва ароматчних вуглеводнів. Легкий газойль використовується як компонент дизельного палива.

6.4 Технологічна схема гідрокрекінгу з псевдозрідженим шаром каталізатора

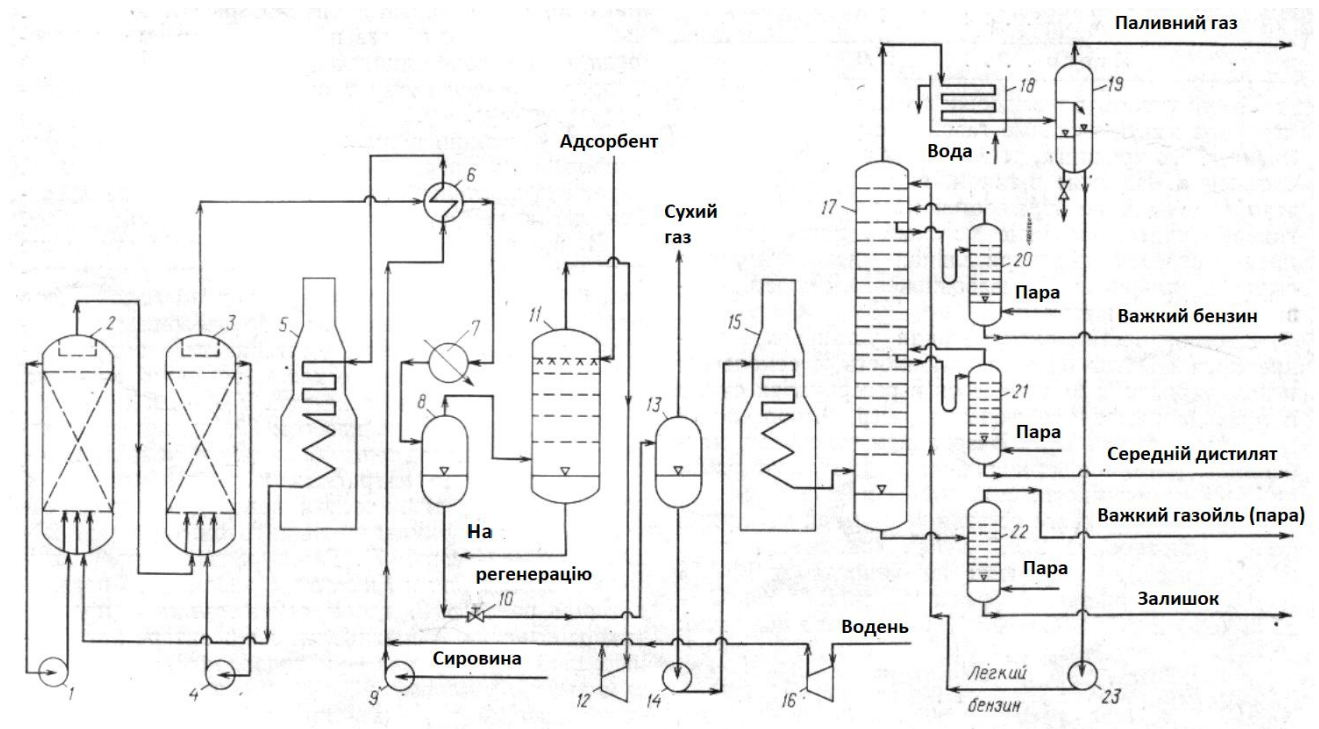
Матеріал викладено за авторами [1...8].

Процес гідрокрекінгу з трифазним псевдозрідженим шаром каталізатора призначений для переробки нафтових залишків з високим вмістом смол, сірчистих і металорганічних з'єднань з метою отримання малосірчистих нафтопродуктів: бензину, реактивного, дизельного і котельного палив. Сировиною можуть служити мазут, гудрон, важкі вакуумні газойлі, газойлі коксування, крекінг-залишки, високов'язкі нафти з бітумінозного походження, тощо [16-21].

Виходи продуктів гідрокрекінгу змінюються в широких межах залежно від якості сировини і глибини процесу. Одна і та ж кількість каталізатора дає при роботі в режимі псевдозрідження глибину розкладання в середньому на 20-30% більшу, ніж в стаціонарному режимі, при близькій якості одержуваних продуктів. При однаковій глибині розкладання сировини продуктивність псевдозрідженого шару в три рази вище продуктивності стаціонарного. Гідрокрекінг дистиллятної сировини дозволяє отримувати більш якісні продукти, ніж аналогічна переробка залишкового сировини [16-21].

Практика нафтопереробки показує економічну доцільність попереднього облагороджування сировини, що надходить на гідрокрекінг: деасфальтизації, термоконтактного крекінгу, деструктивно-вакуумної перегонки, тощо.

Промислова установка гідрокрекінгу (рисунк 6.3) включає нагрівальн-реакційну секцію (печі, реактори), системи очищення і циркуляції водневомісного газу (газосепаратор високого тиску, колони осушення і очищення, водневий компресор) і блок газо- і погонорозділення (сепаратор низького тиску, колони ректифікації гідрогенізату).



1, 4, 9, 14, 23 – насоси, 2, 3 – реактори, 5, 15 – печі, 6 – теплообмінник, 7, 18 – холодильники, 8, 13, 19 – сепаратори, 10 – редукційний клапан, 11 – абсорбер, 12, 16 – компресори, 17 – фракціонуюча колона, 20, 21 – відпарні колони, 22 – вакумна колона

Рисунок 6.3 – Промислова установка гідрокрекінгу

Сировина установки змішується з циркуляційним і свіжим водневмісним газом, і газосировинна суміш нагрівається послідовно в теплообміннику 6 і змійовиках нагрівальної печі 5. Нагріта суміш надходить в низ реакторів 2 і 3 через розподільні решітки, що забезпечують рівномірний розподіл рідини і газу

в по кільовому перетині реактора. Для створення псевдозрідженого шару в низ реакторів вводять рециркулянт.

Парорідинна суміш після ступені 3 реактора II охолоджується в теплообміннику 6 і конденсаторі-холодильнику 7 і подається в сепаратор високого тиску 8.

Вілділений від рідкої фази воднемісний газ проходить очистку від сірководню в абсорбере 11, осушується і змішується з сировиною. Для поповнення водню, витраченого на реакцію гідрування, в систему постійно вводиться свіжий воднемісний газ.

Тиск рідкого гідрогенізату, що надходить через редуктор тиску 10 в сепаратор низького тиску 13, знижується до атмосферного. Після вітділення в сепараторі 13 газоподібних вуглеводнів і частково сірководню каталізатор, підігрітий в змійовиках нагрівальної печі 15, направляється на ректифікацію у фракціонуючу колону 17.

Паливний газ відводиться зверху з сепаратора 19. Знизу з відпарних колон 20 і 21 відбираються відповідно важкий бензин і середні дистиляти фракції. Вакуумна колона 22 дозволяє отримати важкий газойль і смолистий залишок.

Технологічний режим процесу гідрокрекінгу з псевдозрідженим шаром каталізатора:

Тиск в реакційній зоні, МПа	15—20
Температура, °C	400—450
Об'ємна швидкість подачі сировини, г ⁻¹	1—3
Кратність циркуляції воднемісного газу, м ³ /м ³ сировини	1000—1200
Витрати каталізатора, кг/м ³ сировини	0,08—0,57

В якості каталізаторів використовують два типи каталізаторів - мікросферичні і у вигляді гранул діаметром 0,8 мм. При переробці залишкової сировини - це алюмо-кобальт-молібденовий каталізатор (питома поверхня

400 м²/т, питомий об'єм пор 0,75 см³/г), а при переробці дистилятного-алюмоінікельвольфрамовий (питома поверхня 175 м²/т., питомий об'єм пор 0,33 см³/г).

Процес гідрокрекінгу в псевдозрідженому шарі набув широкого поширення для отримання «синтетичної» нафти з важких нафт, виділених з бітуміних пісків. При переробці такої нафти на алюмо-кобальт-молібденовому каталізаторі при температурі 450 °С, тиску водню 10 МПа, об'ємна швидкість подачі сировини (по рідккій фракції) 0,9 год⁻¹, масовому відношенні каталізатор: сировина, рівному 3:100, та глибині претворення 62,2% (мас.) були отримані наступні фракції:

Фракція	Вміст, % (масс.)
C ₅ - 270 °С	37,7
270 - 340 °С	20,2
340 - 500 °С	29,1
Вище 500 °С	5,0
Всього	92,0

Гідрокрекінг в псевдозрідженому шарі дозволяє переробляти важкі газойлі з установок каталітичного крекінгу, що працюють в режимі псевдозрідження. Наявність в такій сировині дрібного пилу каталізатора не відбивається на роботі реакторів гідрокрекінгу. На ряді установок гідрокрекінгу передбачена попередня деметалізація сировини в апаратах з псевдозрідженим шаром дешевого твердого матеріалу.

До особливостей експлуатації установок гідрокрекінгу при роботі з каталізаторами, що містять нікель, кобальт або молібден слід віднести схильність до осмолення та полімеризації зберігається в резервуарах сировини і є необхідність дотримання заходів безпеки в зв'язку з можливим утворенням токсичних карбонів металів. При гідрокрекінгу залишку вакуумної перегонки

нафти (густина до 979,2 кг/м³, вміст сірки 2,08 %(мас.), коксованість по Конрадсону 13,0% (мас.), вміст фракцій н. к. -524 °С - 25% (об.), > 524 °С -75% (об.)) було отримано:

Продукти	Вихід, кг/доба
Сірководень	6000
Фракція C ₁ —C ₃ ,	7000
Фракція C ₄ —204°С	27
Фракція 204—360°С	111
Фракція 360—524°С	106
Фракція >524°С	83

Останнім часом для усунення небезпеки каналутворення реакторах з псевдозрідженим шаром каталізатора з метою поліпшення барботажу і досягнення більш ефективного контакту газосировинної суміші з каталізатором застосовують секціонування. Для регулювання теплового режиму в них використовують посекційне введення холодного водню.

6.5 Технологічна схема гідродочистки нафтових мастил

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Каталітична гідродочістка застосовується в основному для зменшення інтенсивності забарвлення депарафінованих рафінатів, а також для покращення їх стабільності до окислення. Одночасно в результаті гідродочистки знижуються коксування і кислотність мастил, вміст сірки, температура застигання мастил може підвищуватися на 1 -2 ° С, індекс в'язкості - незначно (на 1-2 одиниці), а в'язкість мастил якщо і зменшується, то мало.

Вихід гідродочищеного мастила досягає 97- 99% (мас.) від сировини. В якості побічних продуктів у відносно невеликих кількостях утворюються відгін,

гази віддуду і технічний сірководень. Кількість водню, який бере участь безпосередньо в реакції, а також розчинилося в очищеному продукті і відводиться разом з газами віддуду, становить 0,2-0,4% (мас.) на сировину. Витрати технічного водню (свіжого газу), який поступає з установки каталітичного риформінгу від 0,6 до 1,4% (мас.) на сировину, оскільки в цьому газі присутні баластні гази.

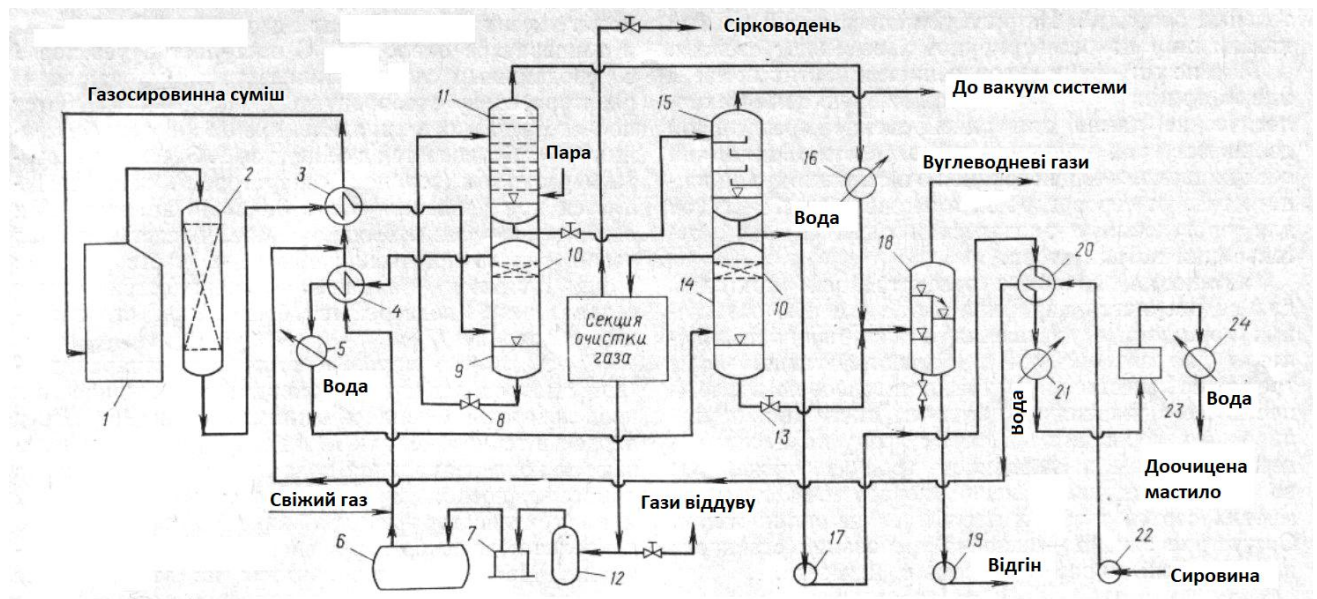
Установка гідродоочистки включає такі секції: нагрівальну, реакторну, сепараційно-стабілізаційну і секцію очищення воденемісного газу від сірководню. Для установок гідродоочистки депарафінування рафінату характерний одноразовий пропуск сировини через реактор. Воднемісний газ після очищення від сірководню знову змішується з вихідною сировиною і безперервно вводиться в систему свіжого воднемісного газу.

Щоб уникнути зниження в'язкості масла і його температури спалаху з масляного гідрогенізату прагнуть ретельно видалити розчинені гази і відгін (легкі в порівнянні з маслом рідкі фракції).

У промисловості набули поширення установки гідродоочистки мастил з високотемпературною (210-240 °C) сепарацією основної маси газів від мастильного гідрогенізату, що дозволяє виключити повторне нагрівання гідрогенізату перед видаленням відгону. Технологічна схема установки наведена на рисунку 6.4.

Сировина нагнітається насосом 22 до теплообмінника 20, далі перед теплообмінником 3, змішується з попередньо нагрітими в теплообміннику 4 газами: свіжим технічним воднем і воденемісним циркуляційним газом (який подається компресором 7). Газосировинна суміш поступає в змішувачі печі 1 і потім в заповнений каталізатором реактор 2, де і здійснюється процес гідродоочистки. Рух суміші в реакторі зверху вниз, шар каталізатора - нерухомий, а оскільки сумарний тепловий ефект реакцій невеликий, охолоджуючий газ (крекінг-газ) в середню зону реактора не подається. На цій установці використовується реактор з одним шаром каталізатора. Основна маса

сировини надходить в реактор в рідкому стані, незважаючи на випаровування супровожуючого газу.



1 – трубчаста піч, 2 –реактор, 3 , 4, 20 – теплообмінники, 5, 21, 24 – холодильники, 6 – приймач, 7 – компресор, 8 редукційний клапан, 9, 14 високо та низькотемпературні сепаратори високого тиску, 10 –краплевловлювач, 11 – відпарна колона, 12 – краплевідбійник, 13 – дросельний клапан, 15 – осушуюча колона, 16 – конденсатор-холодильник, 17, 19, 22 – насоси, 18 – сепаратор, 23 – фільтр

Рисунок 6.4 – Установа гідродочистки нафтових мастил

У високотемпературному сепараторі високого тиску 9, куди подається газопродуктова суміш, попередньо охолоджена в теплообміннику 3, відбувається розділення суміші. Гарячі гази, охолоджуються в теплообміннику 4 і водяному холодильнику 5, далі надходять в низькотемпературний сепаратор високого тиску 14, а нестабільне гідродочищене мастило (містить розчинені гази і відгін) проходить дросельний клапан 8 і потряпляє у відпарну колону 11. Тут за рахунок зниження тиску і продувки водяною паром очищеного продукту видаляються гази і відгін.

Суміш газів і парів з верху тарільчастої колони 11 надходить в водяний конденсатор-холодильник 16. Отримана трифазна суміш (дві рідини і гази) далі розділяється в сепараторі 18: водний конденсат, що збирається зліва від вертикальної перегородки, виводиться з сепаратору знизу, відгін з правого відсіку сепаратора забирається насосом 19 і відводиться з установки. Колона 11 працює при невеликому надлишковому тиску.

З метою осушення мастило після виходу з колони 11 подають в колону 15 вакуумного осушування, звідки воно насосом 17 через сировинний теплообмінник 20, водяний холодильник 21, фільтр 23 та доохлоджувач 24 виводиться з установки в резервуар гідродоочищеного мастила. У фільтрі 23 мастило відділяється від каталізаторного пилу і твердих частинок - продуктів корозії.

Конденсат, що збирається в невеликій кількості в низькотемпературному сепараторі високого тиску 14, надходить по лінії з дросельним клапаном 13 в сепаратор 18. воднемісного газу високого тиску, що йде з сепаратора 14 через каплеуловлювач насадочного типу 10, очищається практично при тому ж тиску від сірководню придатним для регенерації поглиначем в секції очищення газу. Частина очищеного газу (віддуву) відводиться, якщо потрібно, в паливну мережу. Основна ж маса газу після каплевідбійника 12 стискається компресором 7 і, пройшовши приймач 6 і теплообмінник 4, знову змішується з сировиною.

Схема руху газів і абсорбенту (водного розчину моноетаноламіну) в секції очищення газу від сірководню наведена на рисунку 2.5.6.

Відомі установки, на яких теплообмінник 4 відсутній і воднеміний газ змішується з сировиною перед теплообмінником 20, а не перед теплообмінником 3.

Режим роботи установки:

Залишковий тиск в колоні вакуумної осушки, кПа	13,3 ≈0,1
Перепад тиску в реакторі, МПа	1 - 3
Об'ємна швидкість подачі сировини, ч ⁻¹	300 - 500
Витрати циркуляційного газу на рудку сировину, м ³ /м ³	Не менше 75
Концентрація Н ₂ в циркуляційному газі, % (об.)	Алюмокобальтмолібдєновий чи
Каталізатор	алюмонікельмолібдєновий (розмір таблеток 4-4,5 мм)

Температура і тиск потоків в основних апаратах:

Продукт	Температура, °С	Надлишок тиску, МПа
Газосировинна суміш на вході в змішувач печі	>160	-
в реактор	280-330	<4,0
Газопродуктова суміш в сепараторі	200 - 230	3,5 - 3,8
високотемпературному		
низькотемпературному	≈40	3,5 - 3,8
Гідроочищене мастило перед фільтром	<130	-
у відпарній колоні	190 - 225	≈0,3

Тривалість роботи каталізатора від 10 до 60 місяців, витрата 0,01-0,03 кг на 1 т очищеної сировини. Каталізатор регенерують близько 1,5 доби, приблизно такий же час потрібно для виконання допоміжних операцій. На ряді установок відпрацьований каталізатор не регенерують, а замінюють свіжим.

Багато установок гідроочистки нафтових мастил мають три паралельні взаємозамінні технологічні лінії для одночасної роздільної доочистки трьох мастил різної в'язкості. Ці лінії обслуговуються загальною секцією очищення циркуляційного газу від сірководню, а також загальною системою для проведення періодичної окислювальної регенерації каталізатора.

Установки, подібні розглянутим, придатні для гідроочищення парафіну-сирцю з метою освітлення парафіну і покращення його стабільності. Умови для його очищення підбираються такі, щоб необхідна якість парафіну досягалася, за можливості, без зниження температури плавлення і збільшення вмісту в готовому продукті мастила, всієї сірки в очищеному продукті нижче, ніж в парафіні-сирці. Важливим показником якості багатьох сортів твердих парафінів є запах. Відсутність запаху - одна з вимог стандарту на товарний парафін високої якості.

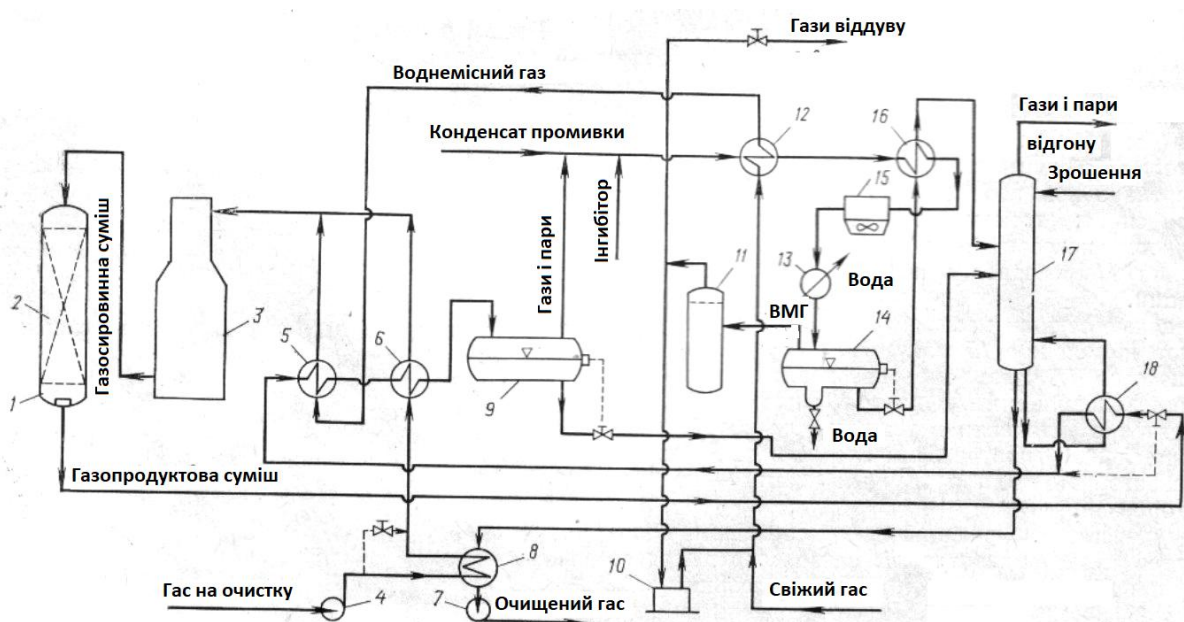
6.6 Технологічна схема гідроочищення гасу із застосуванням високотемпературної сепарації

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Установка, технологічну схему якої наведено на рисунку 6.5, проектувалася для зниження вмісту сірки в сировині - гасі з 0,166 до 0,001% (мас.). Пропускна здатність установки по сировині 3975 м³/добу, об'єм каталізатора в реакторі 156 м³, внутрішній діаметр реактора 3,81 м.

Сировина насосом 4 подається через теплообмінники 8 і 6 в лінію змішування його з попередньо нагрітим в теплообмінниках 12 і 5 воднемісним газом. Отримана газосировинна суміш проходить змішувальну печі 3 і при тиску 4,2-4,4 МПа і температурі близько 380 °С надходить в реактор 1 з нерухомим

шаром каталізатора. Газопродуктова суміш, що відбирається знизу реактора охолоджується послідовно в кип'ятильнику 18 і теплообмінниках 5 і 6 та подається в сепаратор 9. Тут, в високотемпературному (гарячому) сепараторі 9, суміш розділяється при тиску близько 3,8 МПа на рідку і газопарову фази. Рідка фаза, що представляє собою гідроочищений газ з розчиненими в ньому газами і фракціями бензину (відгін), після сепаратора 9 піддається фізичній стабілізації в колоні 17.



1 – реактор, 2 – каталізатор, 4, 7 –насоси, 5, 5, 8, 12, 18 –теплообмінники, 9, 14 –сепаратори, 10 –компресор, 11 –приймач, 13 – конденсатор-холодильник, 15 – апарат повітряного охолодження, 17 –стабілізаційна колона, 18 – кип'ятильник

Рисунок – 6.5. Установа гідроочищення газу із застосуванням високотемпературної сепарації

Суміш газів і парів після виходу з сепаратора 9 (при високому тиску) охолоджується в з'єднаних послідовно теплообмінниках 12 і 16. Перед входом в теплообмінник 12 в дану суміш впорскуються конденсаційна вода і розчин інгібітору корозії, оскільки ділянку від теплообмінника 12 і до конденсатора-

холодильника 15 включно найбільш схильна до корозії кислим сульфідом амонію. На цій ділянці температура охолоджуючого потоку нижче 177 °С, а швидкість руху суміші не перевищувала 9 м/с. Після водяного конденсатора-холодильника 13 трифазна суміш розділяється при тиску 3,7 МПа і температурі близько 43 °С в низькотемпературному (холодному) сепараторі 14. Відділений від води вуглеводневий конденсат, що складається переважно з бензинових і легких газових фракцій, після виходу з сепаратора 14 нагрівається в теплообміннику 16 і надходить в стабілізаційну колону 17.

Воднемісний газ, що виходить з сепаратора 14, пройшовши приймач 11 з краплевідбійником, стискується компресором 10 приблизно до 4,9 МПа і потім змішується зі свіжим газом - технічним воднем. Після нагріву в теплообмінниках 12 і 5 суміш газів змішується з нагрітою сировиною. З стабілізаційної колони 17 зверху йдуть пари відгону і газу, а знизу - очищений гас. Режим роботи колони підтримується таким, щоб, отримати продукт з потрібною температурою спалаху. Температура низу цієї колони 267 °С, тиск 0,44 МПа. Перед теплообмінником 12 в потік гарячої газопарової суміші впорскується вода і розчин інгібітора, при цьому температура суміші знижується до 205 °С.

Далі суміш надходить в теплообмінник 12. У гарячому сепараторі 9 газопродуктова суміш розділяється декілька фракцій.

Режим роботи установки:

Робочі умови	Температура, °C	Надлишковий тиск, МПа
Сировина на вході в теплообмінник 8	70	5,27
Сировина на вході з теплообмінника 5	251	5,03
Воднемісний газ перед змішуванням з сировиною	264	4,77
Газосировинна суміш:		
на вході в змішувачі печі 3	218	4,64
на вході в реактор 1		
на початку пробігу	374	4,22
в кінці пробігу	383	4,36
на виході з реактора 1	-	4,15
У сепараторі 9	-	3,83
Гаряча газопарова суміш на вході в теплообмінник 12	205	3,38
Суміш: гази, вуглеводневий конденсат, вода - на вході в сепаратор 14	43	3,73
Гідроочищений газ на виході з колони 17	267	0,44
Суміш циркуляційного і свіжого газів в нагнітальній лінії після компресора 10	71	4,92

Примітки:

1. У системі циркуляції воднемісного газу загальний перепад тиску (після і до компресора 10) становить 1,19 МПа, що для даних установок не вважається надмірним. Однак витрати енергії на стиснення компресором циркуляційного газу збільшується зі зростанням гідравлічного опору системи і при проектуванні величина цього опору повинна бути знайдена досить точно.

2. Гідравлічний опір реактора в кінці робочого пробігу істотно вище, ніж на початку (0,21 і 0,07 МПа відповідно).

3. При об'єднанні нагрітих потоків сировини і газу частина сировини переходить в пароподібний стан (випаровуючий агентом є газ), на що витрачається тепло, тому температура суміші знижується приблизно на 35 °С.

4. У найбільш високотемпературних теплообмінних апаратах 5, 6 і 18 через трубний простір проходить газопродуктова суміш, тобто гріюче середовище, а через міжтрубний – середовище, що нагрівається.

5. Температура газопродуктової суміші на вході її в сепаратор 9 підтримується постійною за рахунок зміни температури сировини перед теплообмінником 6: частину холодної сировини можна приєднувати, користуючись обвідною лінією (пунктир на схемі), до попередньо підігрітої сировини, що виходить з теплообмінника 8.

6. Температура продукту, повертається до нижньої частини стабілізаційної колони 17 регулюється зміною кількості газопродуктової суміші, що пропускається через кип'ятильник і є в даному випадку теплоносієм.

7. Відсутність на установці блоку очищення циркуляційного газу від сірководню пояснюється низьким вмістом сірки в гасі що очищується.

6.7 Гідроочистка важких та вакуумних газойлів

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Основне призначення процесу - гідрознесірчення важких дистилатів, наприклад вакуумних газойлів, які є в подальшому сировиною установок каталітичного крекінгу або компонентами малосірчистих рідких котельних палив, а також сировиною для виробництва олефінів (піроліз в при присутність водяної пари) або високоякісного електродного коксу.

Сировина і продукти

На очистку подають різні за фракційним і груповим складом, а також за вмістом сірки і азоту важкі газойлеві дистилати, тобто фракції, які добуваються при вакуумній перегонці мазутів і мають температуру початку кипіння 360-400 °С і кінець кипіння від 520 до 560 °С (в перерахунку на атмосферний тиск). Нерідко важкі газойлі змішують з більш легкими газойлями, вакуумними або атмосферними (прямогонні дистилати з температурою початку кипіння 230-250 °С і кінець кипіння близько 360 °С). Значення молекулярної маси вакуумних

газойлей - суміші фракцій від 350 до 500 °С (разгонка по ІТК) - зазвичай знаходиться в межах від 310 до 380 °С.

Підвищення температури кінця кипіння вакуумного газойлю, який виділяється з даного мазуту, супроводжується зростанням в'язкості (іноді до 12 мм/с при 100 °С), а також показника його коксуємості (наприклад, з 0,2 до 0,9 % (мас.) по Конрадсону, рідше до 1,2% (мас.)), збільшенням вмісту в ньому сірки і азоту, смол, важких ароматичних вуглеводнів і металів, зокрема ванадію, нікелю та заліза.

В результаті гідроочищення густина, в'язкість і зольність газойлю зменшуються, коксуємість по Конрадсону значно знижується, але температура плавлення змінюється мало, більшість металів (нікель, ванадій) видаляється.

Груповий вуглеводневий склад змінюється в бік збільшення вмісту моно- і полінафтоєвих і особливо моноароматичних вуглеводнів на 10 – 18% (мас.). Характеристики декількох зразків вакуумних газойлів до і після гідроочищення, за даними, наведено нижче:

Показники	Зразки сировини				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Характеристика сировини					
Вміст сірки,% мас.	1,7	2,20	2,80	2,80	2,96
Початок кипіння, °С	6	210	371	371 (10%)	371
Кінець кипіння, °С	398	588	538	538 (90%)	566
Густина при 15 °С, кг / м ³	544	910	908	915	927
Характеристика очищеного газойлю	929				
Вміст сірки,% мас.		0,2	0,2	0,15	0,10
Початок кипіння, °С	0,2	-	180	177	204
Густина при 15 °С, кг / м ³	4	882	888	886*	890
Вихід ** на сировину,% мас.	330	96,0*	96,0	96,5	96,4
Витрата Н ₂ на реакції,% мас. на сировину	889	**			
	93,8	0,69	0,57	0,73	0,70
	-				
* Прийняте значення.					
** Визначався шляхом перерахунку % (об.).					
*** Коксуємість цього продукту дорівнює 0,2% (мас.) При коксованості сировини 0,7% (мас.).					

Вплив гідроочищення на в'язкість і температуру плавлення показано на прикладі двох зразків вакуумних газойлів:

Показники	Зразок 1		Зразок 2	
	Сировин а	Продукт	Сировина	Продукт
Межі кипіння, °С	441-566	-	398-544	330-537
Вміст,% мас.				
сірки	1,68	0,31	1,76	0,24
азоту	-	-	0,150	0,098
В'язкість кінематична при 100°С, мм ² / с	10,5	8,8	11,4	8,9
Температура плавлення, °С	35	35	40,6	37,8
Витрати Н ₂ , м ³ / м ³ сировини	49-45	-	До 71	-
Глибина знесірчення,%	81,7	-	86,4	-

Умови проведення процесу гідроочищення різні, в залежності від сировини і каталізатора. Вакуумні газойлі піддають гідроознесірчення при більш високих тисках і значно менших об'ємних або масових швидкостях, ніж легкі газойлі. З середніх за фракційним складом дистилатів легше видалити сірку, ніж з вакуумних газойлів, при розчиненні других першими каталізатор використовується краще, що дозволяє знизити тиск і витрати водню.

З підвищенням в сировині вмісту коксоутворюючих сполук і металів зменшується активність каталізатора, тому процес гідроочищення доводиться вести при більш високій температурі або з меншою швидкістю подачі сировини в реактор.

Основна частина важкого вакуумного газойлю надходить в реактор в рідкому стані, незважаючи на значну мольну концентрацію в газосировинній суміші водню і інших газів, які сприяють випаровуванню рідких фракцій.

Максимальна температура при рідкофазному процесі на 20 °С вище (400 замість 380 °С) температури для парофазного процесу, а середня кількість циркуляційного газу більше приблизно в 1,5 рази. Нижче наведено режими роботи реакторів при рідкофазному (краплинному) і парофазовому гідрознесірченні дистилятів:

Показники	Рідкофазний режим	Парофазний режим
Сировина	Гасові, важкі газойлеві і вакумні дистиляти	Бензинові чи бензино-гасові дистиляти (до 250 °С)
Температура, °С		300-380
Тиск, МПа	300-400	2-4
Масова швидкість подачі сировини, т / (м ³ год)	3-10	4-6
Кількість циркуляційного газу, м ³ на 1 т сировини	1-5	40-200
	50-300	

В ході міжрегенераційного пробігу установок температуру в реакторах доводиться підвищувати в цілому іноді на 30-40 °С. Спостерігається також зростання перепаду тиску в реакторному блоці, що призводить до збільшення витрат енергії на перекачування циркуляційного газу.

На установках для гідроочищення дистилятів в циліндричних вертикальних реакторах з нерухомим шаром каталізатора широко використовують алюмо-кобальтмолібденові або алюмо-нікельмолібденові

каталізатори. При порівнянні каталізаторів встановлено, що Al-Co-Mo каталізатори більш ефективні при видаленні сірки, а Al-Ni-Mo каталізатори – при видаленні азоту і насичених ароматичних сполук і олефінів. Відомі гідрознесірчуючі каталізатори з підвищеною активністю щодо видалення азоту з газових дистилатів, атмосферних і вакуумних газойлів, а також мазутів.

Так, фірма Procatalise (Франція) випускає три сорти каталізаторів такого типу на носії AlO_3 :

Індекс каталізатора	Форма частинок	Розмер частинок, мм	Активні компоненти
HR 306	Екструдати	1,2	Co - Mo
HR 145	Сферична	2-4	Ni - Mo
HR 346	Екструдати	1,2	Ni - Mo

Терміни роботи каталізаторів (від 36 до 48 місяців) для процесів гідрознесірчення легких, важких і вакуумних газойлів однакові, проте продуктивність каталізаторів різна, оскільки гідрознесірчення кожного виду сировини ведуть з різною об'ємною швидкістю. При гідроочистці важких газойлів продуктивність за цикл дорівнює в середньому 24 м^3 сировини на 1 кг каталізатора. Оптимальне число циклів, яке обґрунтовують головним чином економічними міркуваннями, залежить від характеристик сировини, методу регенерації каталізатора, швидкості падіння його ефективності. тощо. Каналоутворення в шарі каталізатора реактора значно скорочує термін його служби.

Вихід очищеного газойлю, включаючи газові фракції, що утворюються в процесі становить 94-96% (мас.) на сировину. При цьому загальний вихід найбільш легких вуглеводнів ($\text{C}_1\text{-C}_4$) зазвичай не перевищує 0,8% (мас.), а бензинової фракції – 1,5% (мас.). Сумарний вихід сірководню і аміаку залежить

від якості вихідного газойлю і глибини його очищення. Повнота видалення сірки може досягати 97% (мас.), Але в багатьох випадках обмежується 80-90% (мас.). Вміст азоту зменшується в менше. Зі збільшенням вмісту в сировині сірки і з поглибленням її очищення утворюється більше газів і бензину, а цільового рідкого очищеного продукту менше.

Нижче наведено приклади гідроочищення газойлю з високим вмістом азоту і якість гідроочищеного продукту за даними фірми Chevron Re-search, США:

Показники	Номер пробігу			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Параметри процесу				
Температура, °C	368	368	396	396
Тиск, МПа	5,3	7,0	7,0	7,0
Кількість циркуляційного газу, м ³ / м ³ сировини	229	253	262	607
Парціальний тиск водню, МПа	4,22	5,55	5,55	4,99
Витрата Н ₂ , м ³ / м ³ сировини	39	65	86	100
Витрата Н ₂ , % (мас.)	0,37	0,61	0,82	0,94
Якість гідрогенізації				
Густина при 15 °C, кг / м ³	932	929	919	905
Анілінова точка, °C	63	66	63	65
Вміст, % (мас.)				
сірки	0,14	0,08	0,03	0,024
загального азоту	0,32	0,25	0,17	0,047

Потужність установок

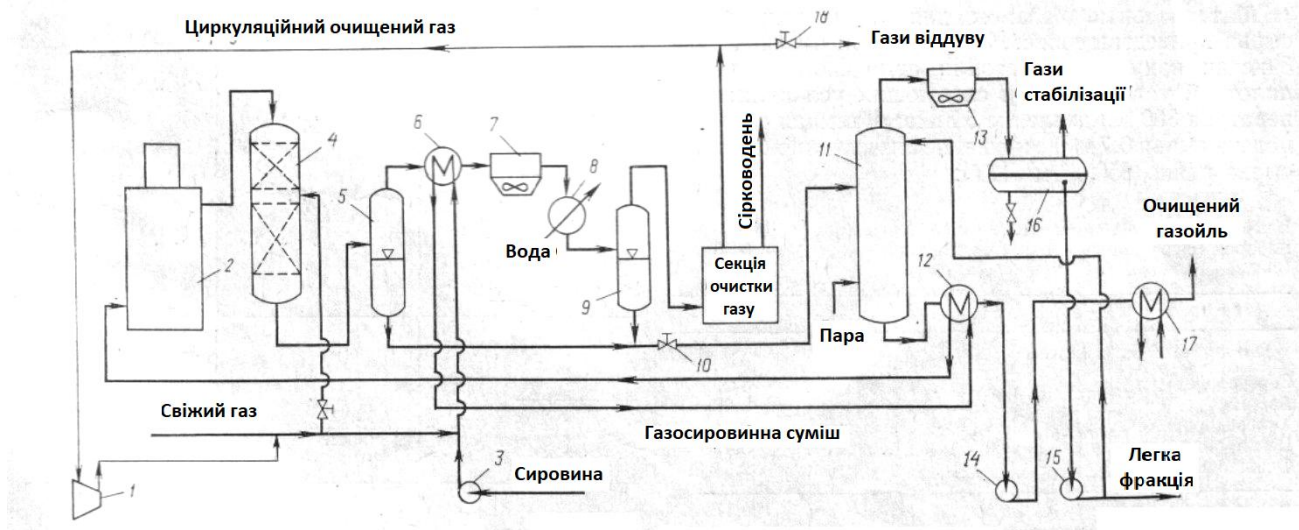
Налічується велика кількість заводських установок для гідрознесірчення або гідроочищення газойлів, в тому числі вакуумних, потужністю від 1000 до 7000 т сировини на добу. На багатьох з них застосовуються реактори з двома або трьома шарами каталізатора, з аксіальним вводом газосировинної суміші і нисхідним потоком реагуючої суміші. В зони між шарами каталізатору вводиться охолоджуючий водонемісний газ (квенчінг-газ) – тобто відгалужується частина суміші циркуляційного газу зі свіжим. Навіть на великих сучасних установках зазвичай обмежуються одним реактором.

Наприклад, на одній з установок продуктивністю 7000 т / добу газойля з глибиною знесірчення 90% (мас.) Є тільки один реактор (діаметром близько 4,2м, з товщиною стінок 140 мм, масою понад 200 т) .

6.7 Технологічна схема установки гідроочищення висококиплячих газойлів.

Матеріал викладено за авторами [1...8].

На рисунку 6.6 наведено схему установки для гідрознесірчення важких дистилатів, таких, як вакуумні газойлі (за ліцензією фірми ARCO Petroleum Products). На цій установці високотемпературна сепарація фаз проводиться безпосередньо після реактора. Особливістю є також орієнтоване розташування частинок каталізатора в реакторі, що досягається проведенням спеціальної операції під час заповнення апарату каталізатором.



1 – компресор, 2 – піч, 3, 14, 15 – насоси, 4 – реактор, 5, 9, – сепаратори, 6, 12, 17 – теплообмінники, 7, 13 – апарати повітряного охолодження, 8 – холодильник, 10, 18 – редукційні клапани, 11 – відпарна колона, 16 – приймач

Рисунок 6.6 – Технологічна схема установки гідроочищення висококиплячих газойлів

Вихідна сировина, що нагнітається насосом 3, змішується з воднемісним газом (свіжим і очищеним циркуляційним), що подається компресором 1. Отримана газосировинна суміш нагрівається послідовно в теплообмінниках 6 і 12, потім в змійовиках трубчастої печі 2. В теплообміннику 6 гріючим середовищем є суміш газів і парів, що виходять з високотемпературного (гарячого) сепаратора 5, а в теплообміннику 12 - стабільний гідроочищений газойль (цільової продукт установки).

Процес гідрознесірчення протікає в реакторі 4 з нерухомим шаром каталізатора і нісхідним потоком реагуючої суміші. Для регулювання температури по висоті реактора в одну або більше число зон між шарами каталізатора вводиться охолоджуючий воднемісний газ (квенчінг-газ), відгалужується від основного потоку суміші газів.

Вихідна з низу реактора газопродуктова суміш розділяється в гарячому сепараторі 5. Рідина з сепаратора направляєється далі через редукційний клапан

10 у відпарну колону 11. Газопарова суміш охолоджується в теплообміннику 6 і апараті повітряного охолодження 7, вуглеводневий конденсат, що утворився при цьому, доохлоджується разом з газами у водяному холодильнику 8 і, потім, пройшовши низькотемпературний сепаратор високого тиску 9, приєднується до гідроочищених висококиплячих фракцій газойлю, що йде з сепаратора 5.

Гідрознесірчена продуктова суміш продувається у відпарній колоні водяною парою з метою видалення нізкокиплячих фракцій (відгін) до досягня нормованої температури спалаху.

Воднемісний газ про виході з холодного сепаратора 9 очищається в секції очищення від сірководню газу придатним для регенерації розчином моноетаноламіну. За допомогою компресора 1 очищений газ повертається як циркуляційний в лінію змішування з сировиною. Передбачено відбір з установки частини очищеного газу (віддуву) через клапан 18. В нагнітальню лінію компресора вводиться свіжий воднемісний газ.

Після теплообмінника 12 охолоджений гідрознесірчений газойль подається насосом 14 в теплообмінні апарати 17 (на схемі показан один) для використання надлишкового тепла і охолодження до необхідної температури. Відпарна колона 11 в цьому випадку є стабілізаційною колоною і обслуговується конденсатором-холодильником 13. Одна частина легкої фракції (відгону), яка збирається в приймачі 16, насосом 15 подається як зрошення в колону 11, а інша - виводиться з установки. З приймача 16 зверху відводяться гази стабілізації.

Матеріальні баланси для різних видів сировини наведено нижче. Матеріальний баланс гідроочистки вакумного газойля Арланської нафти на пілотній установці при наступних умовах: температура 380 °С, тиск 5 МПа, об'ємна швидкість подачі сировини 0,7 год⁻¹, відношення циркуляційний газ : сировин 850 м³/м³:

Взято, % (масс.)	
Вакумний газойль	100,00
Водень на реакції	0,56
Водень надлишок	0,36
Всього	100,92
Отримано, % (масс.)	
Сірководень	3,23
Аміак	0,07
Вуглеводневі гази	0,76
Бензинова фракція (к.к. 200 °С)	3,47
Очищений газойль	92,64
Всього	100,17
Потери при гідроочистке	0,36
Потери при перегонке	0,39
Итого	100,92

Характеристики вихідного газойлю Арланської нафти і очищеного газойлю наведено нижче:

Показники	До очистки	Після очистки
Густина при 20 °С, кг / м ³	917	881
Вміст,% (мас.)		
сірки	3,20	0,17
азоту	0,11	0,06
Коксуємість,% (мас.)	0,22	0,08
Фракційний склад (розгонка по ГОСТ), °С		
Н.К.	203	230
10%	349	341
50%	411	386

90%	479	452
к.к.	508	488
Груповий склад,% (мас.)		
метано-нафтеніві вуглеводні	37,2	54,0
ароматичні вуглеводні	59,5	45,0
смоли	3,3	1,0

Матеріальні баланси процесів гідроочищення і легкого гідрокрекінгу вакуумних газойлів з різним вмістом сірки, але порівняно близького фракційного складу:

Показники	Гідроочистка [12], вакуумних газолей западно-сибірської нафти	Легкий гідрокрекінг, вакуумний газойль ближньо-східної нафти
Характеристика сировини		
Межі кипіння, °С	328-540	340-560
густина при 15 °С, кг / м ³	-	912
Вміст сірки,% (мас.)	1,7	2,7
Матеріальний баланс		
Взято, % (мас.)		
Сировина	100,00	100,00
Водень (100%) на реакції	0,75	1,60
Всього	100,75	101,60
Отримано, % (мас.)		
Рідкі продукти в тому числі:	97,40	95,30
Бензинові фракції	1,00 (до 160°C)	11,4 (до 180°C)
Гасові фракції		
160-350 °С	12,10	-
180-340 °С	-	21,10**
Газойль	84,30 (>350°C)	62,80 (>340°C)

Вуглеводневі газы	1,77	3,50***
Сірководень і аміак	1,58*	2,80
Всього	100,75	101,60
* 3 них 1,55 % (масс.) H ₂ S. ** В тому числі 1 % (масс.) фракції 180-230°C. *** До C ₄ включно.		

Матеріальні баланси і якість гідроочищених вакуумних газойлів з Чекмагушської нафти в залежності від об'ємної швидкості (температура процесу 370 °С, тиск 5МПа):

Показники	Вакумний газойль	Об’ємні швидкості подачі сировини		
		10,0	2,0	0,5
Характеристика сировини і гідроочищених газолей				
Густина при 20 °С, кг/м ³	915	901	893	88
Фракційний склад, °С				
н.к.	330	200	197	200
википає,%(об.)				
до 300°С	-	-	4,0	4
до 400°С	40,5	47	47,5	52
до 500°С	89,0	92	84,5	94
Коксуємість по Конрадсону, % (масс.)	0,33	0,19	0,11	0,1
Температура загустівання, °С	25	24	23	24
Вміст, % (масс.)				
сірки	3,02	2,16	1,54	0,64
азоту	0,4	0,35	0,12	0,64

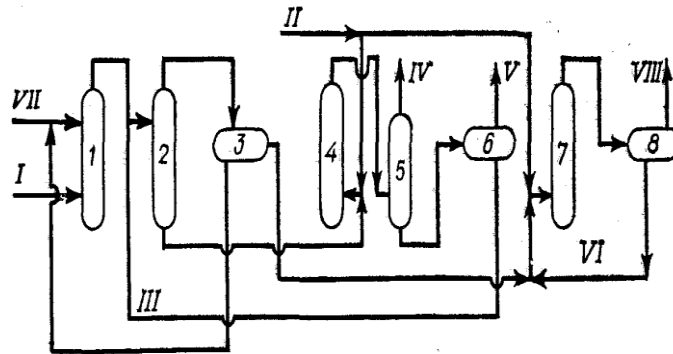
нікелю і ванадію (г/т)	2,68	1,55	1,46	0,56
Матеріальний баланс				
Взято, % (масс.)				
Вакумний газойль	-	100,0	100,0	100,0
Водень	-	0,39	0,75	1,05
Всього	-	100,39	100,7	101,0
			5	5
Отримано, % (масс.)				
Газ сухий	-	0,68	1,18	3,14
Сірководень	-	0,91	1,57	2,53
Гідрогенезат	-	98,69	97,93	95,37
Втрати	-	0,11	0,07	0,01
Всього	-	100,39	100,7	101,0
			5	5

6.8 Технологічна схема каталітичної демеркаптанізації

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Технологічна схема установки Мерокс наведена на рисунку 16.6. Сировина подається до колони промивки 1. Зверху подається розчин лугу, для видалення сірководню і органічних кислот. Далі розчин подається в екстрактор 2, в якому знаходиться каталізатор. Хімічний фізичний склад каталізатора власники не розголошують. Рідка фракція очищених нафтопродуктів подається на доочистку в реактор 4. Газоподібні продукти подаються на сепаратор 5, з верхньої частини якого відбирається надлишкове повітря. Далі суміш подається у сепаратор 6, зверху якого відбирається сірководень, знизу - каталізатор, який повертається до реактора 2. Дизельна фракція з реактора 3 доочищується в реакторі 7, розділяється на каталізатор і очищений продукт в сепараторі 8.

Очищений продукт подається на склад, а каталізатор повертається назад, на доочистку в реактор 7.



- колона промивання; 2 – екстрактор; 3 – рідинний сепаратор лугу;
- 7 – реактори; 5 – газорідинний сепаратор повітря; 6 – рідинний сепаратор низькомолекулярних дисульфідів; 8 – рідинний сепаратор очищеного продукту;
- I – сировина; II – повітря; III – регенований розчин "Мерокс";
- IV – надлишкове повітря; V – дисульфіди; VI – циркулюючий розчин «Мерокс»; VII – свіжий луг; VIII – очищений продукт з установки

Рисунок 16.7 – Установа Мерокс

6.8 Контрольні запитання

1. Проаналізувати призначення процесів гідроочищення і гідрознесірчення
2. Проаналізувати технологічну схему гідроочистки дистилатів дизельного палива
3. Проаналізувати технологічну схему гідрокрекінгу в стаціонарному шарі каталізатора
4. Проаналізувати технологічну схему гідрокрекінгу з псевдозрідженим шаром каталізатора
5. Проаналізувати технологічну схему гідродоочистки нафтових мастил
6. Проаналізувати технологічну схему гідроочищення гасу із застосуванням високотемпературної сепарації

7. Проаналізувати призначення процесу гідроочистка важких та вакуумних газойлів
8. Проаналізувати сировину і продукти су гідроочистка важких та вакуумних газойлів
9. Проаналізувати технологічну схему гідроочистка важких та вакуумних газойлів установки гідроочищення висококиплячих газойлів.
10. Проаналізувати технологічну схему установки Мерокс.

7 ВИРОБНИЦТВО АЛКІЛЬОВАНИХ БЕНЗИНІВ

7.1 Сірчано - кисле алкілювання

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Призначення процесу – виробництво високогектанного компонентів бензину каталітичним алкелюванням ізобутана, бутиленами і пропіленами в присутності сірчаної кислоти. Це створення довгих молекул з коротких.

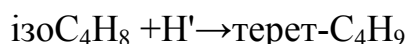
Теоретичні основи – процес протікає з виділенням теплоти до 125-135 кДж/моль олефінів, що прореагували. Фактичний тепловий ефект менше і складає 85-90 кДж/моль. Утворюється наступні продукти:

- 1) 3-метил пентани
- 2) Де-митил гексани
- 3) Легкі вуглеводні C₄, C₆
- 4) Важкі вуглеводні C₉ і вище
- 5) Розчинені в кислоті вуглеводні (полімери)

В Україні полімер-бензинів не випускають (це пояснюється застарілою технологією).

В результаті алкелювання отримується 17 ізо-парафінових вуглеводнів C₅, C₈; 18-20 ізо-парафінових вуглеводнів C₉ і вище.

Реакція утворення трет-бутил-карбокатионів:



Реакції проходять за рахунок перерозподілу водню, утворення сполук низько-молекулярних і утворення циклічних структур.

Сировина – ізобутан, бутан-бутиленова фракція, пропан-пропіленова фракція з установок каталітичного і термічного крекінгу, кислота (олефін).

Співвідношення сировини і кислоти 1,1 : 1.

Леткий алкілат – це компонент бензину з густиною 690-720 кг/м³ і кількістю смол до 2%. Важкий алкілат використовується як розчинник та компонент дизельного палива, густина 790-810 кг/м³.

Скраплені гази використовуються як сировина для нафтохімії, побутовий газ C₄, як компонент бензина.

Побутовий газ відрізняється вмістом меркаптану.

Каталізатор – це сірчана кислота з концентрацією 98,5...99,5%. Властивості каталізатора погіршуються зі збільшенням розчинених в ній води та полімерів. Оптимальний вміст 2-3% полімерів.

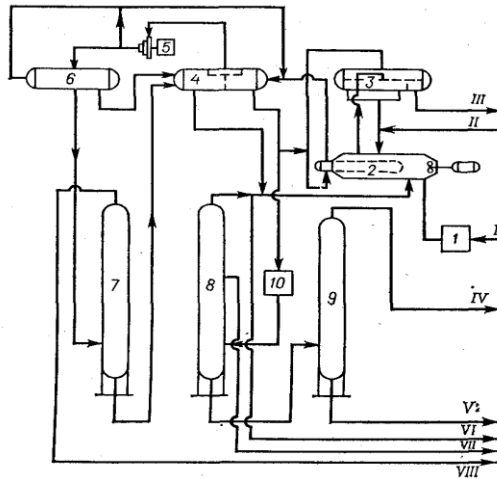
7.2 Технологічна схема – установка сірчаноокислого алкілювання

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Сировина подається в блок підготовки сировини 1 і далі подається в контактор алкелювання. З контактора алкелювання суміш подається в відстійник кислоти 3 (рисунок 7.1).

У суміші зі свіжою кислотою подається назад до контактора алкілювання 2. Далі газоподібна фракція стискується в компресорі 5 і подається в збірник 6, з якого газоконденсат подається на бутанову колону 7, з верхньої частини якої відбирається n-бутан. Кубові залишки повертаються до сепаратора 4. Рідка фракція з сепаратора 4 через вузол очистки ефтерів від сірчаної кислоти 10 подається на ректифікаційну колону 8. Газова фракція (бутан-бутиленова) повертається назад до алкілятора 2, з середини колони відбирається n-бутан.

Кубові залишки подаються на колону 9, зверху з якої відбирають легкий алкілат. Співвідношення кислота-вуглеводні (1,1...1,5) до 1. Концентрація кислоти від 88 до 99,5%. Потужність установки 200-250 тис. тонн на рік по сировині.



1 — блок підготовки сировини; 2 — контактор алкилювання; 3 — відстійник кислоти; 4 — сепаратор; 5 — компресор; 6 — ємність для газоконденсату; 7,8,9 — ректифікаційні колони; 10 — вузол очищення алкилпродуктів від ефірів сірчаної кислоти; I — сировина; II — свіжа кислота; III — відпрацьована кислота на блок регенерації; IV — легкий алкілат; V — важкий алкілат; VI — ізобутан; VII — н-бутан; VIII — пропан.

Рисунок 7.1 – Установа сіркокислотного алкилювання

Матеріальний баланс установки

Фракція	Поступило бутан-бутиленової фракції	Отримано
Пропан	4,6 %	4,1 %
Пропілен	2,1 %	0 %
Ізобутан	38,8 %	11,7 %
Бутилен	22,6 %	0 %
н-бутан	25,6 %	26,9 %
C ₅	3,6 %	Разом C ₅ і легкого алкілата: 53,3 %
Легкий алкілат	0 %	
Важки алкілат	0 %	3 %
Втрати	0 %	1 %

Витратні показники на 1 т алкіл-бензину:

Водяна пара	3..4 ГДж
Ел. енергія	17,5 кВт/год
Вода оборотна	116 м ³
H ₂ SO ₄	50...100 кг
Луг	2,5...3,1 кг

7.3 Фтороводневе алкілювання

Матеріал викладено за авторами [1...8].

На території СНГ фтороводневе алкілювання не проводилось.

Призначення процесу: отримання високооктанових парафінових вуглеводнів з сильно розгалуженою будовою шляхом алкілювання ізо-бутана второводневою кислотою (олефінами).

Сировина: сировиною є ізо-бутан, який алкілюють пропіленом, бутиленом, або аміленом.

Фракції	бутан- бутиленова фракція	бутан-бутиленова фракція + пропан- пропіленова фракція
Пропілен	0,8	17,2
пропан	1,5	7,1
бутилени	47,6	21,6
ізо-бутан	36,6	48,8
n-бутан	11,2	4,8
ізо-пентан	2,2	0,5
важкі фракції	0,1	0
вихід алкілату		

у м ³ /м ³ перетвореної сировини	1	1,763
витрати ізобутана у м ³ /м ³ сировини	1,16	1,246

Властивості стабільного алкілату:

Фракційний склад, °С	10%	викіпає при температурі
	50%	85...87
	70%	при температурі 104-102
	90%	викіпає при 107-105
Октанове число за дослідницьким методом		викіпає при 113-123
		Кінець кипіння

Каталізатор: у якості каталізатора використовується кислота фтористого водню

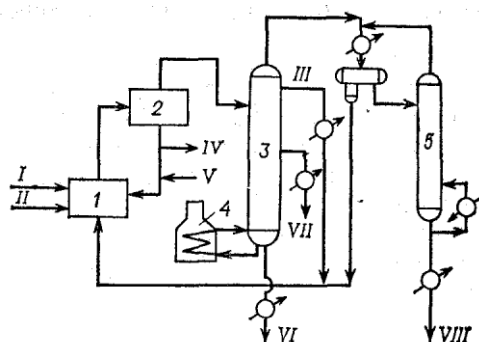
Активність каталізатора оптимальна, якщо в ньому знаходиться не більше 1,5 % води та не більше 12% органічних розчинників.

Активність каталізатора знижується при збільшенні кислоті розчинних полімерів та води.

Витрати каталізатора до 0,14 кг на 1 метр алкілату, що утворився.

Сировина у суміші з ізобутанами подається до реактора 1, сюди ж подається второ-воднева кислота. В реакторі компоненти інтенсивно перемішуються. Продукти подаються в відстійник 2, знизу якого відбирається відпрацьований каталізатор. Каталізатор частково повертається до реактора 1, а частково забирається на регенерацію. Продукція з відстійника 2 подається на ректи колону 3. З середини колони відбирається ізобутан, нижче n-бутан. Кубовими залишками є алкілат. З верхньої частини колони суміш газів подається на сепаратор, з якого частина фракцій подається на ректи колону 5. Знизу колони відбирається пропан, зверху – ізобутан, який через сепаратор подається до реактора 1. Стабільний алкілат очищається від кислоти лугами.

Потужність установки від 50 до 540 тис. тонн в рік по алкілату (Рисунок 7.2).



1 — реактор; 2 — відстійник; 3 — головна фракціонуюча колона; 4 — піч; 5 — колона відпарки фтористого водню;

I — олефінова сировина; II — ізо-бутан; III — циркулюючий ізо-бутан; IV — у колону регенерації фтористого водню; V — свіжий фтористий водень; VI — алкілат; VII — *n*-бутан; VIII — пропан.

Рисунок 7.2 – Установка фторо-водневого алкилювання:

7.4 Виробництво полімер-бензинів.

Процеси проводять для отримання низько-молекулярних полімерів, з яких виробляються моторні бензини та нафтохімічна сировина. Процеси базуються на реакції полімеризації низькомолекулярних вуглеводнів.

Сировиною є пропан-пропіленова та бутан-бутиленова фракція.

Каталізатори

Каталізатором процесу полімеризації є кислота H_2O_5 .

Активність каталізатора визначається наявністю води в сировині. Допускається до 0,035 - 0,04 % та температурою процесу 190-230 °С. Надлишок води призводить до зменшення активності каталізатора та збільшення його

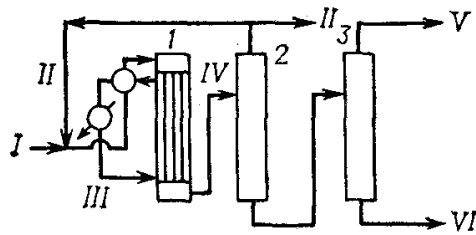
насипної густини. В зв'язку з цим ускладнюється процес фільтрації сировини через шар каталізатора та значно ускладнюється вигрузка відпрацьованого каталізатора. На сьогоднішній день в якості носія використовують кварц та силікагель. Недоліком силікагеля є його гідрофільність. При наявності води, він сорбує її і може розтріскуватись. Крім того, його необхідно від води регенерувати. При температурі 120-250 °С протягом 10-24 годин кварц немає таких негативних властивостей, проте сорбційна здатність каталізатора в нього теж набагато гірша.

Ефективність роботи каталізаторів знижується за рахунок отрути, що є в нафті: з'єднання сполуки сірки, азоту та кисню. Окрім того, отрутами є органічні сполуки бутадієну та ацителенів, які в процесі полімеризуються та осмолюються. Деякі фірми використовують фосфорну кислоту у вигляді рідини. Ця кислота у подальшому відстоюється та нейтралізується лугами.

7.5 Установка полімеризації ББФ каталітичного крекінгу на фосфорнокислотному каталізаторі

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Сировина у суміші з рециркулюючою функцією бутан-бутиленовою фракцією подається до прямооточного трубчатого реактора (апарат аналогічний кожухотрубному теплообміннику) в трубках якого знаходиться каталізатор. Продукти реакції подаються на ректифікаційну колону 2. З якої виймається зверху бутан-бутиленова фракція, що не прореагувала. Знизу суміш відводиться на ректифікаційну колону 3, з якої відбирається легкий та важкий полімер-дистилат. В установці каталізатор використовують протягом одного року. Об'ємна швидкість подачі сировини 0,5 ... 10 година⁻¹. Тиск від 0,7 до 7 МПа. Вихід сировини на ізобутилен 99%, густина продукту 754 кг/м³, температура початку кипіння 80 °С, температура википання 90% з продукту, 190 °С, октанове число: - дослідницький метод 100%, - моторний 85% (Рисунок 7.3).



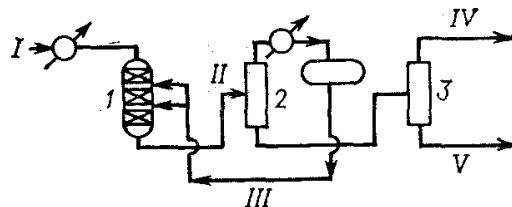
1 — реактор; 2 — колонна-дебутанізатор; 3 — колона поділу продуктів; I — ББФ (сировина); II — відпрацьована ББФ; III — конденсат; IV — продукти реакції; V — легкий полімердистиллят; VI — важкий полімердистиллят.

Рисунок 7.3 – Установа полімеризації ББФ каталітичного крекінгу на фосфорнокислотному каталізаторі

7.6 Установа Селектопол

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Установа Селектопол, розроблена французьким інститутом нафти. Сировина, після підігріву подається на реактор 1, звідки продукція на колону-дебутанізатор 2. Бутан –бутиленова фракція зверху колони подається в середину реактора 1, для регулювання температури. Продукція з реактора 1 подається на ректиф колону 2, з верхньої частини якої відбирається бутиленова фракція і після охолодження і зрідження повертається до реактора 1 (Рисунок 7.4).



1 — реактор; 2 — колона; 3 — стабілізаційна колона;
I — ББФ (сировина); II — продукт реактора; III — холодна неконвертована фракція C₄; IV — зріджений газ; V — полімербензин.

Рисунок 7.4 – Установа Селектопол

Кубовий залишок з колони 2 подається на стабілізаційну колону 3. З верхньої частини якої відбирається зріджений газ, з нижньої – стабільний полімер – бензин

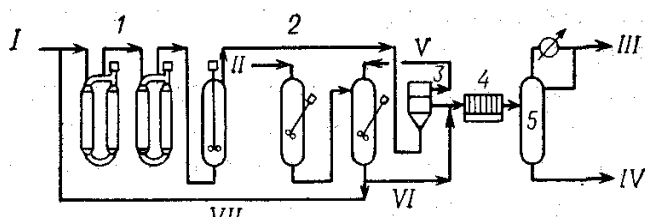
Параметри процесу:

- Вихід продукції у % на сировину – 99%;
- густина полімер-бензину – 754 кг/м^3 ;
- температура початку кипіння – 80°C ;
- температура википання 90 % продукції – 190°C ;
- октанове число : за дослідницьким методом – 100, за моторним =85.

7.7 Схема олігомеризації ізобутиленів фірми Бауер

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Сировина (ББФ) подається до реакторного блоку 1, одночасно каталізатор подається до блоку підготовки каталізатора 2. Отримана суміш каталізатора та олігомерів (продукту) розділяється на центрифугі 3. Олігомери підігріваються у апараті 4 і подаються колона поділу продуктів 5. Каталізатор з центрифуги подається на вхід до реакторного блоку 1.



1 – реакторний блок; 2 – блок підготовки каталізатора; 3 – центрифуга; 4 – підігрівник; 5 – колона поділу продуктів;

I – ББФ (сировина), суміш продукту з катадізатором на очистку каталізатора;

III – олігомери (продукт); IV – відпрацьований каталізатор; V – рецикл каталізатора; VI – суміш на розділення; VII – каталізатор.

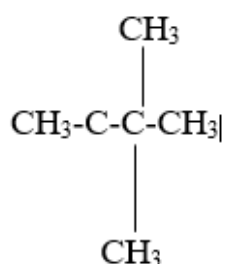
Рисунок 7.5 - Установа олігомеризації бутиленів фірми Бауер

7.8 Отримання метил – третбутилового етеру

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Метил – третбутиловий етер (МТБЕ) використовується, як високооктанова , кисневмістка добавка до бензину.

Хімічна формула ($C_5H_{12}O$):



МТБЕ має ряд переваг:

- температура кипіння, яка знаходиться в межах детонаційної стійкості бензину;
- погано розчинюється в воді;
- легко розчинний в вуглеводнях;
- низька густина.

Добавка МТБЕ забезпечує краще згорання бензину та не потребує зміну конструкції двигуна.

Його добавляють в кількості від 5 до 15 %.

Сировина для МТБЕ. Сировиною є метанол та ізобутилен. Каталізатор: іоніти на основі SO_3H .

Технологічну схему наведено на рисунку 7.6. Метанол та фракція C_4 підігрівається у теплообміннику 1 та подається до реакторного блоку 2, після чого на розділення послідовно у бутиленову 3 та метанольну 4 колони. З колон отримується: відпрацьована фракція C_4 , товарний МТБЕ, МТБЕ, отриманий при більш низькій конверсії ізобутилену; суміш МТБЕ і C_4 отримані при більш низькій конверсії ізобутилену.

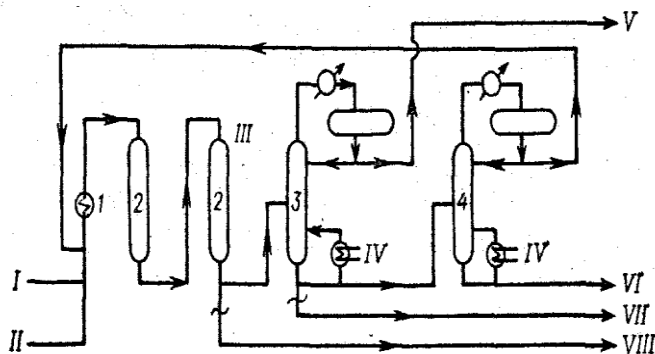


Рисунок 7.6 – Установка одержання МТБЕ

1 – теплообмінник; 2 – реакторний блок; 3 – бутиленова колона;
4 – метанольна колона;
I – метанол; II – фракція C_4 ; III – вода; IV – пара; V – відпрацьована фракція C_4 ;
VI – товарний МТБЕ; VII – МТБЕ, отриманий при більш низькій конверсії
ізобутилена; VIII — суміш МТБЕ і C_4 отримані при більш низькій конверсії
ізобутилену.

7.9 Контрольні запитання

1. Проаналізуйте призначення процесів виробництва алкільованих бензинів
2. Проаналізуйте призначення процесу сірчаноокислого алкілювання.
3. Проаналізуйте продукти, що утворюються в процесі сірчаноокислого алкілювання.

4. Проаналізуйте технологічну схему установки сірчаноокислого алкілювання
5. Проаналізуйте матеріальний баланс установки сірчаноокислого алкілювання
6. Проаналізуйте призначення процесу фтороводневого алкілювання.
7. Проаналізуйте продукти, що утворюються в процесі фтороводневого алкілювання.
8. Проаналізуйте технологічну схему установки фтороводневого алкілювання
9. Проаналізуйте матеріальний баланс установки фтороводневого алкілювання
10. Проаналізуйте призначення процесу виробництва полімер-бензинів.
11. Проаналізуйте продукти, що утворюються в процесі виробництва полімер-бензинів.
12. Проаналізуйте технологічну схему установки виробництва полімер-бензинів
13. Проаналізуйте матеріальний баланс установки виробництва полімер-бензинів
14. Проаналізуйте призначення процесу виробництва метил – третбутилового етеру.
15. Проаналізуйте продукти, що утворюються в процесі виробництва метил – третбутилового етеру Проаналізуйте технологічну схему установки метил – третбутилового етеру
16. Проаналізуйте матеріальний баланс установки виробництва метил – третбутилового етеру

8. ВИРОБНИЦТВО МАСТИЛ

8.1 Загальні відомості

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Технологія виробництва мастил складається з 3-ох основних етапів:

1) Виробництво масельних фракцій на установках АВТ (атмосферно-вакуумні колони і трубчаті печії) та на установках переробки мазуту (ВТ). Залишки виробництва мастила – гудрон.

2) Вироблення з масляних фракцій базових мастил – компонентів.

3) Змішування (компаундування).

(Компаундування – це змішування кількох компонентів, які взаємно нерозчинні). При необхідності в компоненти мастил вводять необхідні присадки (приклад присадки – графіт).

Мастила виробляють з нафти з високим вмістом парафіну, асфальтів, смол. Як правило, у цієї нафти велика кількість сірки.

Основні процеси виробництва базових мастил:

1) Видалення небажаних груп вуглеводнів (асфальтів, смол, поліциклічних, ароматичних вуглеводнів, твердих парафінових вуглеводнів)

2) Очистка сировини:

2.1) екстракційна (за допомогою селективних розчинників);

2.2) гідрогенезаційна очистка – це гідрокрекінг та гідроізомеризація;

2.3) адсорбційна очистка ;

2.4) сірчано-кисла очистка з подальшою лужною нейтралізацією.

3) Депарафінізація очищеної сировини.

4) Доочистка депарафінізованих мастил.

Кількість мастил в нафті різних родовищ

Нафти	Кількість мастил, %
Українські нафти	18%
Волгоградські нафти	27,7%
Пермські	20,9%
Західно-сибірські	23,1%
Бакінські нафти	21,1%

На сьогоднішній день більшість заводів, що виробляють мастила працюють на Волго-Уральській нафті. Деякі невеликі підприємства Росії і України працюють на мало сірчистій та малопарафіністій нафті Краснодарського краю. Існують 4 типи базових мастил:

- 1) малов'язкі (М)
- 2) середньов'язкі (С)
- 3) високов'язкі (В)
- 4) залишки (О).

8.2 Технологічна схема виробництва базових мастил

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Схема виробництва мастила зображена на рисунку 8.1.



Рисунок 8.1 – Схема виробництва мастила

Основні властивості дистилляту

Показники	М	С	В
В'язкість кінематична при 100 ⁰ С	-	-	Від 7 до 10
В'язкість кінематична при 50 ⁰ С	Від 8 до 13	15-17	-
Межі википання, ⁰ С:			
Початок	300-310	320-	345-370
кінець	425-450	350 450- 460	500-510

Характеристики мастил

Мастила групуються по областях використання:

- 1) моторні (для карбюраторних, дизельних та авіаційних двигунів)
- 2) трансмісійні
- 3) турбінні
- 4) компресорні
- 5) електроізоляційні
- 6) індустріальні (для зубчатих передач, для направляючих ковзання, спеціальні мастила)
- 7) мастила для приладів

На сьогоднішній день є понад 500 марок мастил. Масло класифікується по джерелу отримання сировини:

- 1) Мастила рослинного та тваринного походження (китовий жир)
- 2) Мінеральні мастила

- 3) Синтетичні (їх отримують шляхом хімічних перетворень)

Класифікація по способу отримання:

- 1) Дистиляти
- 2) Залишкові (які отримуються з гудрону)
- 3) Компаундні (отримуються змішуванням 1-ого і 2-ого виду)

Класифікація по способу очистки:

- 1) Неочищені
- 2) Кислотно-лужної очистки
- 3) Кислотно-контактної очистки
- 4) Селективної і адсорбційної очистки
- 5) Гідрокрекінг

Моторні мастила

Моторні мастила, окрім авіаційних класифікуються на базі в'язкості та експлуатаційних характеристик за ГОСТ 17479.1-85.

Класи в'язкості від 3-ого до 14-ого.

Окрім того мастила розбиваються по групах:

мастила	Група по API	Область використання
Група А	SB	Нефорсовані карбюраторні двигуни внутрішнього згорання та дизельні. До мастила немає високих вимог.
Група Б (Б1))	SC/CA SC	Мало-форсовані карбюраторні двигуни, які працюють на малих, або частково підвищених навантаженнях, що сприяють утворенню

		високотемпературних відкладень і корозії підшипників.
Група Б2	CA	Дизельні двигуни малої потужності.
Група В	SD/CB SD	Середньо-форсовані карбюраторні двигуни з підвищеними вимогами до якості мастил, або ті, які працюють в несприятливих умовах, які викликають окислення мастил і утворення всіх видів відкладень.
Група В2	CB	Середньо-форсовані дизельні двигуни, які вимагають підвищеної уваги до антикорозійних властивостей, стійкості до механічного зносу та схильності до утворення високотемпературних відкладень.
Група Г	SE/CC SE	Високо-форсовані карбюраторні двигуни, що працюють в важких експлуатаційних умовах, які сприяють окисленню мастила, утворенню відкладень, корозії та іржі.
Група Г2	CC	Високо-форсовані дизельні двигуни без наддува, або з помірним наддувом, що працюють при високих навантаженнях в несприятливих умовах, які сприяють утворенню високотемпературних відкладень.

Група Д	CD	Високо-форсовані дизельні двигуни з наддувом, що працюють в важких експлуатаційних умовах.
Група Е	-	Системи змащування циліндрів дизельних двигунів, що працюють на паливі з високим вмістом сірки.

Марки базових мастил, які випускалися на території СНД

Основні характеристики мастил

Карбюраторні двигуни

Для двигунів використовуються мастила марки: А1, В1, Г1.

Мастила марки А містить незначну к-ть присадок, які покращують миючі та анти-окисні характеристики. В низько-швидкісних двигунах (пострадянських автомобілів) використовується масло групи В1. Сучасні імпорتنі автомобілі використовують масло групи Г1. Всі моторні масла починається маркування з букви «М». Карбюраторні двигуни, як правило, використовують мастила від М-6А до М-12Г1, де М – позначення моторного мастила, а цифра – клас в'язкості мастила.

Для дизельних двигунів мастила мають характеристику від М-12Б до М-20А. Хоча, для форсованих двигунів використовується мастила марки від М-8В2, М-6Г2.

Авіаційні двигуни використовують мастила від МС-14 до МК-22, де С-селективна очистка, К-кислотна очистка.

Трасмісійні мастила позначаються ТМ

Трансмісійні мастила використовуються для зниження зносу редуктора, зменшення втрат на тертя, для охолодження, зменшення вібрації і шуму, видалення продуктів зносу, інших забруднень.

ТМ група	Склад мастила	Рекомендації	Група по API
ТМ1	Мастила без присадок	Прямозубі, спіральні-конічні та черв'ячні передачі, що працюють при контактних напруженнях до 1600 МПа і при 90 °С.	GL1
ТМ2	Мастила з зносостійкими присадками	Області використання такі ж самі. Контактні напруження до 2100 МПа, температура 130 °С.	GL2
ТМ3	Мастила з протизадирними присадками помірної дії	Області використання такі ж самі. Контактні напруження до 2500 МПа, температура 150 °С.	GL3
ТМ4	Мастила з протизадирними присадками високої ефективності	Області використання такі ж самі. Контактні напруження вище 2000 МПа, гіпоїдні передачі, що працюють при температурі 150 °С.	GL4
ТМ5	Мастило з протизадирними присадками високої ефективності і поліфункціональної дії	Гіпоїдні передачі, які працюють при високій швидкості, ударних навантаженнях і високому крутному моменту	GL5

Робочі рідини для гідравлічних систем

Такі рідини ділять на 3 групи:

1) Мастила не мають присадок, або лише присадки-згущувачі. Працюють при тиску до 15 МПа, або 70 °С. Використовуються для гідро підсилювачів (в машинах).

2) Мастила, які мають інгібітори корозії та окислення. Працюють при тиску до 25 МПа, температура 90 °С.

3) Можуть містити всі можливі присадки. Тиск більше 25 МПа. Температура більше 90 °С.

Характеристики робочих рідин для гідросистем

Назва – Р

Область використання: гідросистеми автомобілів і інших гідросистем

Назва – рідина А

Область використання: Гідротрансформатори і гідромеханічні коробки передач. Всесезонне мастило, яке забезпечує пуск до -40°С.

Назва – веретинне мастило.

Область використання: гідросистеми різних машин і механізмів при температурі від -30°С до 100°С.

Назва – МГП10

Область використання: гідравлічні амортизатори автомобілів.

Енергетичні мастила:

- Турбінні
- Компресорні
- Електроізоляційні мастила.

Турбінні мастила використовують для змащення та охолодження підшипників, турбоагрегатів різного призначення.

Компресорні використовуються для змащення деталей(циліндрів, клапанів, компресорних машин, а також для створення ущільнень та герметизації камери стискування.)

Електроізоляційні використовують в трансформаторах високої потужності для забезпечення ізоляції (для гасіння іскор при вмиканні і вимиканні) і для тепловідводу.

Циліндрові мастила

Використовують для змащування гарячих деталей парових машин (парові турбіни електростанцій і паротяги).

Вакуумні мастила

Використовують в якості робочого тіла для вакуумних насосів. Це добре очищене мінеральне мастило. Присадок не містить. Відрізняються по густині і температурі спалаху.

Мастила для прокатних станів.

Використовується мастила без присадок. Дозволяють покращити тертя в зубчатих передачах та підшипниках ковзання.

Індустріальні мастила

В залежності від використання є 2 групи:

- 1) Загального призначення
- 2) Спеціального призначення

Мастила позначаються літерою И.

Мастила загального призначення для змащування найбільш розповсюджених вузлів та механізмів. Наприклад, контрольно-вимірювані прилади, мало навантажувальні швидкісні механізми (фен, міксер), в різних технологічних процесів, при виробництві кремів, вичинці шкір.

Індустріальні мастила для високошвидкісних механізмів (метало-ріжучі текстильні станки)

Індустріальні мастила для гідравлічних систем промислового обладнання (домкрати, поршневі системи).

Індустріальні мастила для зубчастих передач і черв'ячних механізмів.

Індустріальні мастила для підшипників ковзання. Мастила працюють там, де є рівномірне ковзання з невеликою швидкістю. Супорти станків, столи.

Індустріальні мастила вузького призначення – мастила для створення туману, підшипники каландрів, приводи і цепи конвеєрів, транспортерів.

Мастила для приладів.

Використовують для змащення приладів.

Діляться на :

- Загального
- Спеціального.

8.5 Виробництво пластичних мастил

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Загальна характеристика технологічних стадій і процесів виробництва мастил

У виробництві пластичних мастил застосовують періодичні, напівбезперервні й безперервні процеси, технологічні схеми яких різноманітні. Однак розходження в багатьох випадках обумовлені лише різним апаратурним оформленням. Це дозволяє відносно невеликим числом технологічних схем (у посібнику розглянутий шість) охопити основні варіанти процесів виробництва мастил.

Процес виробництва матил на мильних загущувачах, що є на відміну від інших нафтохімічних процесів по суті безвідхідним виробництвом, складається з наступних основних стадій: дозування сировини, готування й термомеханічного диспергування загущувача, охолодження розплаву, гомогенізації, фільтрування, деаерації й розфасовки. Некондиційний продукт, що отримується, відправляють на переробку.

Дозування сировини. Вихідні компоненти дозують звичайно в рідкому виді. У періодичних і напівбезперервних процесах використовують об'ємні дозуючі пристрої, недостатня точність роботи яких усувається змішуванням компонентів у реакторі з мішалкою. Широке застосування знаходять багатокомпонентні дозуючі насоси з підсумовуючими пристроями, які автоматично підтримують необхідне співвідношення компонентів і відключають насоси після заповнення мішалок. У безперервних процесах дозуючі насоси - обов'язковий елемент виробництва. Вони придатні й для дозування суспензій сипучих реагентів у дисперсійному середовищі. Точність дозування насосами $\pm 3\%$, що забезпечує задану концентрацію загущувача з відхиленнями не більше $\pm 0,5\%$.

Підготовка та термо-механічне диспергування загусника. Процес отримання мастил починається з омилення жирів або нейтралізації жирних кислот. Після закінчення омилення з мильно-масляної суспензії повністю (для гідратованих кальцієвих і кальцієво-натрієвих мастил до певної межі) видаляють вологу. При виробництві мастил на сухих милах мильно-масляну суспензію одержують безпосереднім змішанням компонентів у заданих співвідношеннях. Потім суспензію нагрівають до одержання однорідного розплаву. Відомі

способи одержання мастил, коли мильно-масляну суспензію нагрівають при порівняно невисокій температурі - проводять лише набрякання мила в мастилі. Такий спосіб одержав назву «холодного варіння» або низькотемпературного процесу виробництва.

На стадії **охолодження розплаву** загущувача в мастилі формується структура мастилі. Змінюючи режим охолодження (швидке, повільне або ізотермічна кристалізація), можна впливати на розміри й форму дисперсних часток структурного каркасу мастила і, отже, змінювати їхні властивості. Широке поширення одержали комбіновані методи охолодження (швидкий і повільне): розплав прохолоджується при змішуванні з невикористаною частиною мастила (приблизно 1/3 розрахункової кількості), температура якого (50—70 °С) нижче температури розплаву (180—230 °С); далі охолодження ведуть за допомогою холодоагенту, що подається в сорочку реактора або скребкового апарата.

Гомогенізація підвищує рівномірність розподілу загущувача в мастилі, поліпшує зовнішній вигляд, а також колоїдну та механічну стабільність мастила. У найпростішому випадку гомогенізацію здійснюють продавлюванням мастила через сітку або систему сит, через вузькі (30-50 мкм) зазори вальцювальних машин. Широко поширені методи однократної гомогенізації на заключній стадії виробництва мастила, подальшого поширення набувають кавітаційні змішувачі. Однак у безперервних процесах успішно застосовують і багаторазову гомогенізацію на кожній технологічній стадії за рахунок циркуляції продукту через гомогенізуючі клапани при відносно низькому перепаді тиску, що виключає застосування спеціальних апаратів.

Для видалення механічних домішок мастила фільтрують, продавлюючи їх через пристрій з металевими сітками або використовуючи самоочисні фільтри.

У результаті деаерації - видалення повітря, що потрапило при виготовленні мастил - поліпшується зовнішній вигляд, підвищується хімічна стабільність і густина мастила. При одержанні мастил на сухих милах під час

дозування сухого мила в неї попадає багато повітря, що виділяється з розплаву при підвищених температурах. При одержанні мила в процесі виробництва мастил частина повітря відводиться разом з парами води, а частина, що залишилася, видаляється на заключній стадії після гомогенізації. Повітря може потрапити в мастила при гомогенізації, якщо її проводять при атмосферному тиску (наприклад, на вальцювальних машинах). Видаляють повітря з тонкого шару змащення (200- 500 мкм) у вакуумі до 95 кПа.

У безперервних процесах - при більш ретельній підготовці вихідних компонентів і проведенні процесу під тиском - необхідність у деаерації й фільтруванні звичайно відпадає.

При організації технологічного процесу, виборі оптимального апаратурного оформлення й методів контролю враховують реологічні та теплофізичні властивості напівпродуктів виробництва мастила.

Нижче наведено вплив температури на реологічних та теплофізичних властивостей мильно-мастильної дисперсії по стадіях процесу для мастил на 12-оксистеараті літію (Літол-24):

Температур а, °С	В'язкість, (Па·с)		Густина, кг/м ³	Теплопровідн ість, Вт/(м(ДО)	Теплоємніст ь, кДж/(кг·°Д О)
	при 10 з ⁻ 1	при 100 з ⁻ 1			
80	0,62	0,072	861	0,150	2,427
90	0,71	0,085	853	0,149	2,477
100	1,24	0,131	868	0,158	3,150
150	32,20	4,230	814	0,129	2,612
Введення однієї третини масла					
150	2,42	0,48	821	0,133	2,701
180	7,40	1,11	790	0,122	2,800
210	5,02	0,68	762	0,111	2,980

Апаратурне оформлення процесу виробництва мастила у значній мірі визначається реологічними властивостями (насамперед їхньою в'язкістю) мастила і проміжних продуктів. Для таких мастил, як літол-24, і для мильних мастил відзначається різке (в 50-80 разів) збільшення в'язкості в процесі термо-механічного диспергування і її залежність від швидкості деформування. Тому до конструкції пристрою, що перемішує, реактора, у якому поєднуються стадії омилення, зневоднювання, одержання й витримки розплаву, а також попереднього охолодження, висувають складні вимоги. Скребково-лопатеві мішалки зі змінним числом оборотів дозволяють на кожній стадії міняти режим перемішування. Висока ефективність цих пристроїв, що перемішують, і гнучке регулювання інтенсивності перемішування скорочують тривалість процесу, підвищують якість мастил і відтворюваність властивостей окремих партій.

На рисунку 8.2 зображено реактор зі скребково-лопатевим пристроєм, що перемішує, ємністю 10 м^3 , поверхнею теплообміну 20 м^2 .

Привод пристроїв, що перемішують, здійснюється двошвидкісним мотором-редуктором потужністю 40 кВт і спеціальною роздаковою коробкою із двома співвісними вихідними валами, що забезпечує протилежно-спрямоване обертання центральних і периферійного пристроїв, що перемішують, а також можливість роздільної роботи кожного з них.

Скоротити тривалість стадії омилення жирів можна підвищенням температури. Через наявність води процес проводять під тиском до 1 МПа в контакторах-автоклавах [2]. В'язкість системи на стадії омилення невелика, і в контакторах застосовують високошвидкісні мішалки (наприклад, контактори типу «Стратко» при виробництві мильних мастил за рубежом). Нагріта в контакторах до $150\text{—}170^\circ\text{C}$ суміш після омилення направляється в реактори, що працюють при атмосферному тиску. У результаті додаткового нагрівання в реакторах віддаляється волога й здійснюється термо-механічне диспергування мильного загущувача, що утворився.

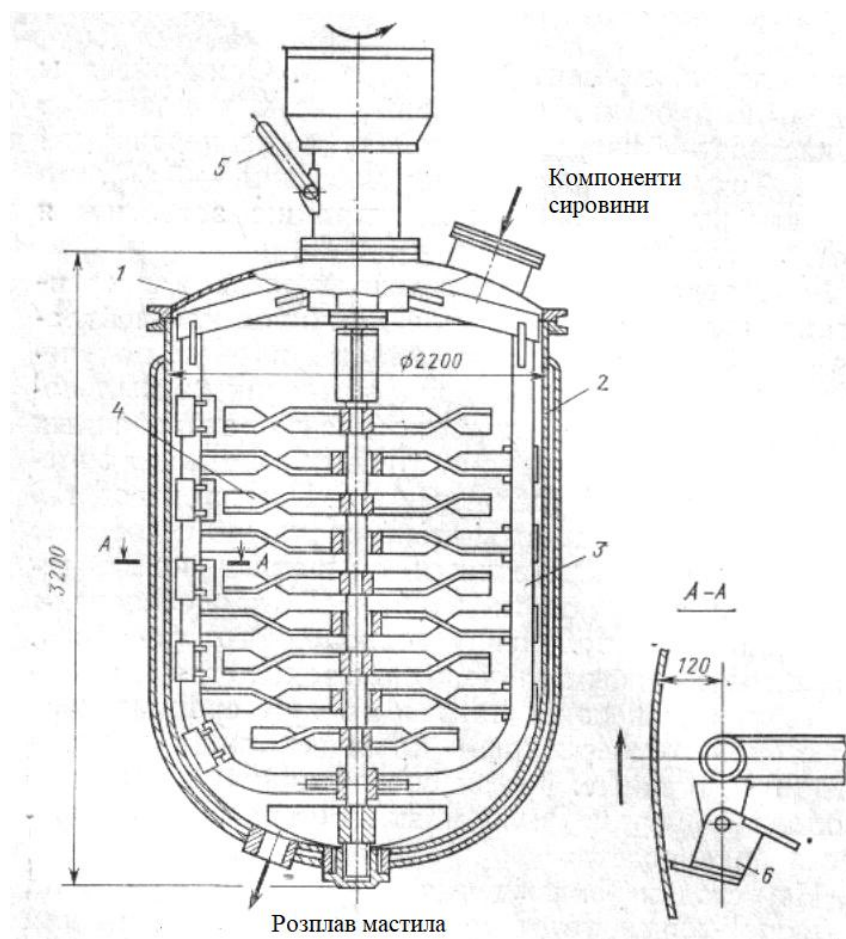


Рисунок 8.2 – Реактор зі скорєбково-лопатевим пристроєм

Видалення вологи з мильно-масляної дисперсії у верикуму об'ємі реактора – тривала операція. У цей час розроблений випарний апарат, у якому суміш нагрівається' (під тиском) до 150—160°C, і основна волога випаровується в камері розпилу з наступним глибоким зневоджуванням у стікаючій плівці при підведенні тепла через стінку. Подібний апарат використовується при виробництві літєвих, комплексних кальцієвих, кальцієвих гідратованих і інших мильних мастил.

Властивості мильних мастил і особливо комплексних кальцієвих залежать від температурного режиму приготування (максимальна температура нагрівання, тривалість термообробки) і послідовності введення комплексуючих компонентів. Про вплив максимальної температури нагрівання й тривалості її впливає на властивості комплексних кальцієвих

мастил, приготовлених на основі синтетичних жирних кислот і оцтової кислоти, свідчать наступні дані:

Температура нагрівання, °C	Час витримки, хв.	Межа міцності при 50°C, Па	В'язкість при 50°C 100 с ⁻¹ , Па*с	Відпресовуємість мастила, %
180	10	360	2,2	10,6
200	10	440	3,2	4,9
200	60	640	4,9	3,0
225	10	700	6,0	4,2

Нагрівання або охолодження високов'язкого мильно-мастильного концентрату ефективно лише в теплообмінних апаратах спеціальної конструкції. Наприклад, у трубчастих скребкових "теплообмінних апаратах поверхня постійно очищається, тобто усувається негативний вплив підвищеної адгезії, і, крім того, можливий додаток високих сдвигових напруг, що знижують в'язкість. На рисунку 8.2 наведено двухкорпусний скребковий апарат з поверхнею теплообміну 3,5 м².

У кожному корпусі розташований обертовий вал із чотирма «плаваючими» скребками, які під дією відцентрової сили й тиску рідини, щільно притискаються до хромованої поверхні циліндра діаметром 0,35 м і довжиною 1,67 м; корисний (вільний) об'єм циліндра – 0,05 м³. Привід – індивідуальний, через редуктор; частота обертання в першому по ході продукту (при охолодженні) корпусі – 240, у другому – 180 про/хв, відповідно потужність електродвигуна в першому корпусі – 17 кВт, у другому – 220 кВт. При нагріванні порядок послідовного включення корпусів зворотній. При охолодженні в оболонку апарата (у кожний корпус окремо) подається охолоджена й очищена від домішок і солей вода, а при нагріванні – мастило або інший рідкий теплоносіє. Продуктивність апарата при охолодженні мастил у

діапазоні температур від 200 до 60 °С становить 2000...2500 кг/год, відповідно витрата холодної води з початковою температурою від 5 °С до 20 м/ год. При нагріванні продуктивність апарата на 20-25 % вище, ніж при охолодженні, за умови збереження різниці температур мастило – теплоносій (хладоагент).

У промислових умовах при охолодженні літєвих мастил коефіцієнт теплопередачі становить 600—650 Вт/м²К, що приблизно в 20 разів вище, ніж у трубчастих теплообмінних апаратах. Перспективним і ефективним для нагрівання й охолодження мастил у безперервних схемах є змійвико-скребковий апарат.

Для гомогенізації мастил застосовують клапанні гомогенізатори (продуктивність 3,0-3,5 т/ч при максимальному тиску продавлювання до 50 МПа) і гомогенізатори типу колоїдного млина (продуктивність 1,0-3,0 т/год залежить від зазору між ротором і статором, швидкості подачі й сполуки змащення).

8.4 Установка періодичного виробництва мильних і вуглеводневих мастил

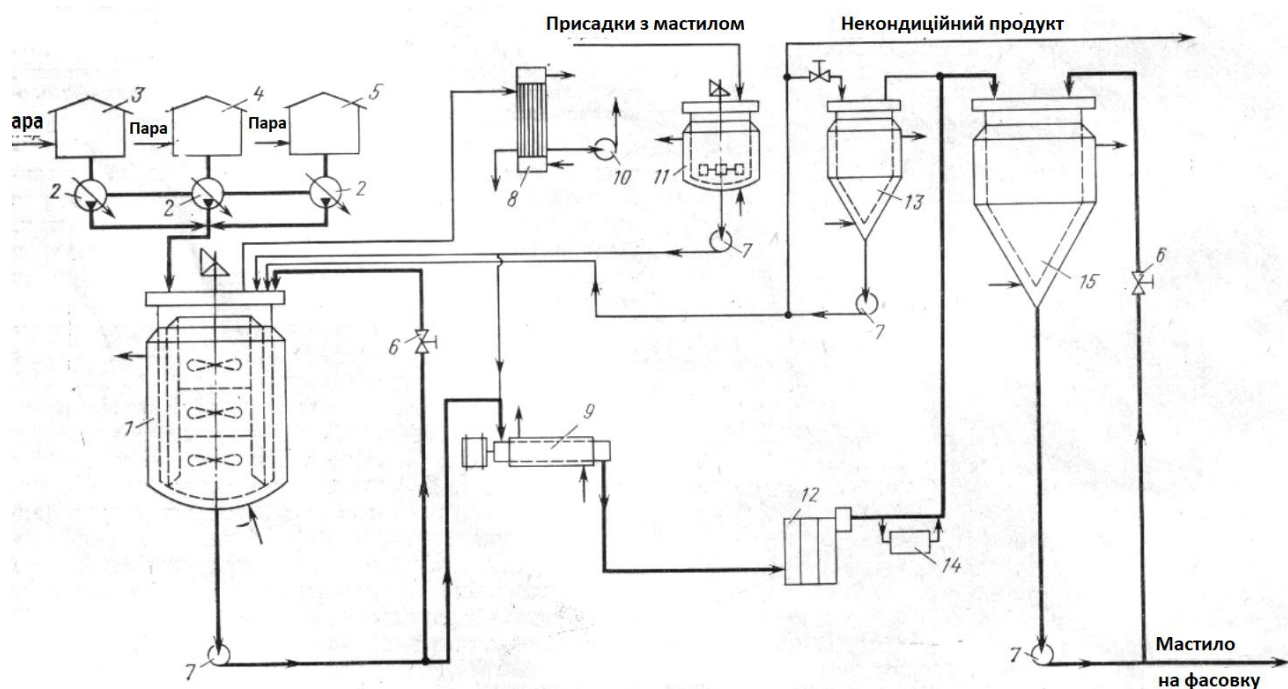
Матеріал викладено за авторами [1...8].

Установка призначена для виробництва мастил на милах різних катіонів (металів), одержуваних безпосередньо в процесі виготовлення мастил прямим омиленням природної або синтетичної жирОВОЇ сировини, а також вуглеводневих мастил шляхом загушення нафтових мастиел твердими вуглеводнями.

Основні секції установки наступні: підготовки сировини та приготування розплаву мильного загущувача в дисперсійному середовищі; охолодження й кристалізація розплаву; оздоблювальних операцій (гомогенізація, фільтрування й деаерування); розфасовки мастил. Основним апаратом у періодичній технологічній схемі є реактор зі скребково-лопатевим пристроєм, що перемішує. У ньому послідовно здійснюються операції приготування реакційної

суміші, омилення, зневоднювання, термообробки й часткового охолодження. Технологічна схема установки періодичного виробництва мильних та вуглеводневих мастил наведена на рисунку 8.4.

У реактор 1 при працюючому центральному пристрої, що перемішує, завантажують приблизно $1/3 \dots 1/2$ розрахункової кількості дисперсійного середовища, омиляючі компоненти та балансова кількість водяного розчину гідроксиду металу. Суміш реагентів нагрівають при працюючих пристроях, що перемішують, і циркуляції через гомогенізуючий клапан 6 (продуктивність 2-5 т/ч залежно від сполуки сировинних компонентів). При цьому відбувається омилення жирової основи й утворення мила. Коли процес омилення закінчено (контролюється по місту вільного луку), температуру суміші підвищують до повного або часткового видалення вологи; реактор на цій стадії підключають до вакуумної системи через конденсатор 8. Кінець видалення вологи контролюють по її вмісту в реакційній суміші. Подальше проведення процесу залежить від типу мастила. Якщо змащення не піддають гомогенізації, то мильно-масляний концентрат проохолоджують, подаючи тонкий струмінь масла, що залишилося, при інтенсивному перемішуванні, після чого мастило направляють безпосередньо в тару або в накопичувачі 13, 15. Подібним чином готують гідратовані кальцієві мастила (солідоли); для доохолодження в оболонку реактора подають холодоагент.



1 –реактор, 2 –дозувальні насоси, 3, 4, 5 – приймачі сировини, 6 – гомогенізуючий колапан, 7 – насоси, 8 – кондансатор, 9 –скребковий холодильник, 10 –вакуумний насос, 11 – змішувач, 12 — устаеновка гомогенізації, фільтрування та деаерації, 13, 15 – збірники, 14 – пристрій контролю реологічних властивостей

Рисунок 8.4 – Технологічна схема установки періодичного виробництва мильних та вуглеводневих мастил

Для літєвих, комплексних кальцієвих і інших мастил процес продовжують. Мильно-масляний концентрат при безперервному перемішуванні нагрівають до температури термообробки (200— 250 °С), при якій витримують його від 0,5 до 1,5 год. Потім при працюючому пристрої, що перемішує, завантажують частину, що залишилося, маслтиа, подаючи його тонким струменем, і знижують температуру в реакторі до 175-180 °С. При цій температурі розплав витримують протягом установленого технологічною картою часу (у межах години). Додатково прохолоджують розплав до 160—165 °С, потім дозувальним насосом 2 зі змішувача 11 подають присадки, попередньо розчинені (змішані) у мастилі. Якщо присадки не термостабільні й не

витримують високих температур, то їх відводять після другої стадії охолодження при 100—110°C.

Далі знову дохолоджують мастило до 50—60 °C у скребковому холодильнику 9, у оболонкуу якого подається холодоагент - охолоджена до 3...5°C вода, що циркулює в замкнутій системі скребковий апарат – холодильна установка – скребковий апарат. Застосування розімкнутої системи охолодження можливо тільки при глибокому очищенні води, що не забруднює поверхні охолодження. Застосування в замкнутій схемі як холодоагент ропе з температурою до 10...15°C недоцільно через різке збільшення в'язкості продукту в пристінному шарі, підвищеної витрати потужності на привід і в підсумку погіршення умов охолодження **за** рахунок великого виділення тепла дисипації.

Мастило, пройшовши послідовно гомогенізатор, фільтр і деаератор 12, надходить у збірник-накопичувач 15, з якого розфасовується в тару. Некондиційний продукт через збірник-накопичувач 13 вертається для доробки або виводиться з установки.

Цикл у періодичній технологічній схемі можна скоротити за рахунок спільної подачі реагентів дозувальними насосами (при цьому перед реактором установлюють змішувач), а також зниження часу зневоднювання при підведенні додаткового тепла через теплообмінник, що включається в циркуляційну систему реактора. Періодичний процес універсальний, дозволяє робити на даній установці будь-які мильні та вуглеводневі мастила. Останні одержують при роботі тільки першої секції установки: після зневоднювання твердих вуглеводнів (парафіну, церезину, або петролатума) при 105—110°C їх розчиняють у мастилі з наступним охолодженням (як правило, безпосередньо в тарі, або зливаючи на спеціальний холодильний барабан). Зазначена технологічна схема рекомендується при відносно невеликих обсягах виробництва мастил - від 1 до 2 тон у рік.

8.5 Установка періодичного виробництва мильних мастил із застосуванням контактора

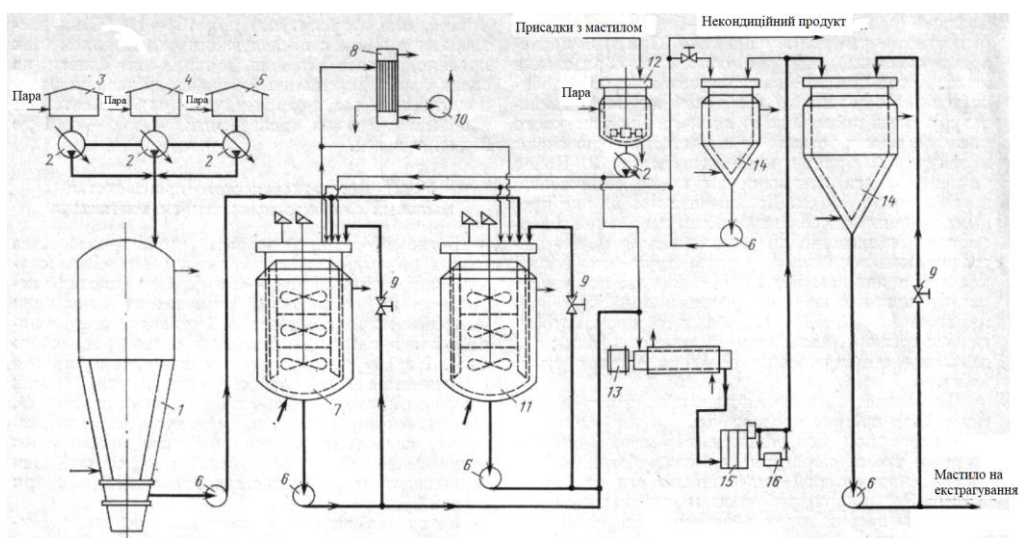
Матеріал викладено за авторами [1...8].

Схема виробництва мастил на мильних загущувачах (при використанні природних жирів - гліцеридів кислот) періодичним способом із застосуванням на стадії омилення жирів контактора. Установка призначена для виробництва мильних мастил різного типу. Поряд з одержанням мильного загущувача безпосередньо в процесі виробництва мастил (пряме омилення) можна приготувати загущувач, катіоном якого є важкі метали, наприклад свинець, по реакції подвійного обміну через натрієві мила. Іноді такий процес є періодичним і здійснюється у дві або три ступені.

Установка включає наступні основні секції: підготовки сировини й готування мильної основи; термо-механічного диспергирования загущувача в дисперсійному середовищі; охолодження розплаву; оздоблювальних операцій (гомогенізація, фільтрування й деаерування). Технологічна схема установки наведена на рисунку 18.5.

Сировинні компоненти мастил (розплавлені жири, водяний розчин – суспензія – гідроксиду металу, дисперсійне середовище) дозувальними насосами 2 у необхідних співвідношеннях подаються в контактор 1, що працює при надлишковому тиску до 1 МПа. У контакторі (іноді він називається автоклав) при підвищеній температурі (100—200 °С) залежно від типу мастила протягом 20...40 хв протікає реакція омилення жирів з утворенням мильно-мастильної основи. Контактор обігривається гарячим теплоносієм, що циркулює через оболонку апарата. Гаряча реакційна суміш із контактора 1 надходить у паралельно (при необхідності й послідовно) працюючі реактори 7 та 11 зі скребково-лопатевим пристроєм, що перемішує. У цих апаратах мастильна основа розбавляється при нагріванні іншою кількістю мастила (або його частиною). Реактори обладнані системою для видалення пари води.

Більшість мильних мастил після термо-механічного диспергування загущувача та випарювання води в реакторах 7 і 11 (тривалість цієї стадії 2-4 год) охолоджується в скребковому холодильнику 13. Розчини або суспензії добавок (присадки, наповнювачі) залежно від їхнього призначення, сполук та властивостей подаються дозувальним насосом 2 або при циркуляції розплаву в реактор 7 і 11, або на стадії охолодження в холодильник 13. Отримане мастило гомогенізується, фільтрується та деаэрирується на установці 15. Після контролю реологічних властивостей 16 мастило проходить всі наступні стадії.



1 – контактор, 2 – дозувальні насоси, 3 – 5 – приймачі сировини, 6 – насоси, 7, 11 – реактори, 8 – конденсатор, 9 – гомогенізуючі клапани, 10 – вакуумний насос. 12 – змішувач, 13 – скребковий теплообмінник, 14 – збірник-накопичувач, 15 – установка гомогенізації, фільтрування та деаерації, 16 – пристрій контролю реологічних властивостей

Рисунок 8.5 – Технологічна схема установки періодичного виробництва мастил

При виробництві мастил на металевих милах по реакції подвійного обміну в контакторі 1 готують, як правило, натрієве мило, з якого в реакторі 7 при його взаємодії з відповідною водорозчинною сіллю важкого металу одержують необхідне мило. У цьому випадку мило змішується з маслом у реакторі 11, куди

отриманий мильний концентрат надходить після відмивання водорозчинних солей. У реакторі 11 проводять диспергування згущувача в мастилі та випарювання води. Після охолодження розплаву мастило піддається оздоблювальним операціям і розфасовується.

8.6 Установка напівбезперервного виробництва мастил на сухих милах

Матеріал викладено за авторами [1...8].

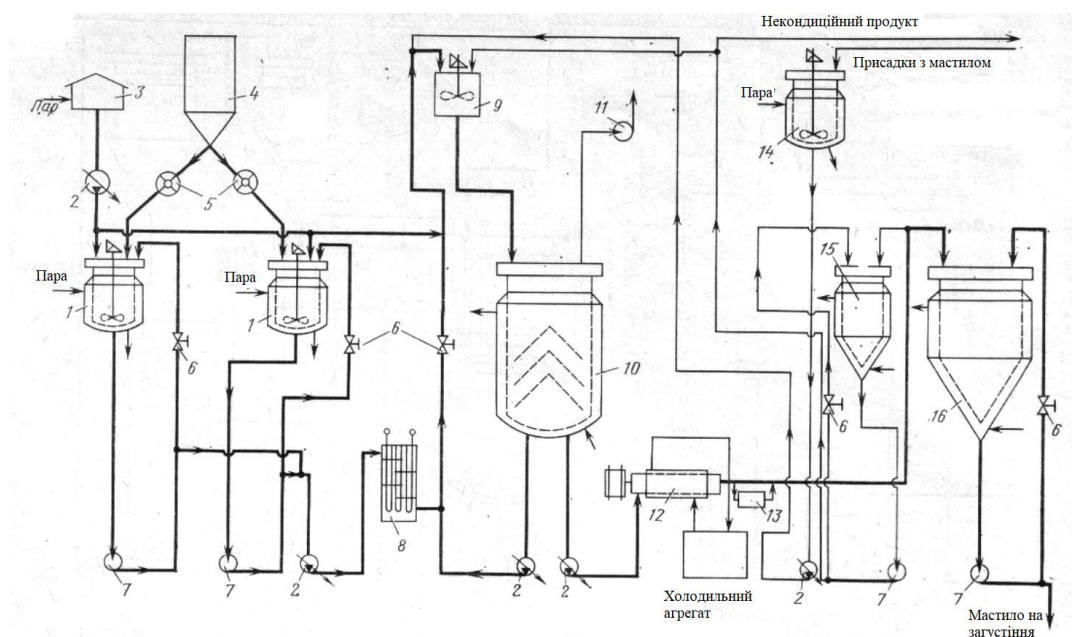
На сухих милах у промислових умовах роблять натрієві, літієві й алюмінієві мастила. Процес полягає в термо-механічному диспергуванні мильного загустителя в дисперсійному середовищі до утворення однорідного розплаву з наступним охолодженням і оздоблювальними операціями.

Установка складається з наступних основних секцій: готування повітряно-сухого мила; готування суспензії загустителя в дисперсійному середовищі, термо-механічного диспергирования загустителя з утворенням однорідного розплаву і його охолодження, оздоблювальні операції. Технологічна схема напівбезперервного виробництва літієвих мастил на сухих милах у тому ж варіанті, у якому вона реалізована для виробництва мастил літол-24, показана на рисунку 8.6.

Сухе мило може бути доставлене на установку готовим або приготоване безпосередньо в процесі виробництва мастила. В останньому випадку сировина й водяний розчин луку (суспензія) у необхідних кількостях змішуються в попеременно діючих реакторах, оснащених високооборотним пристроями, що перемішують, і оболонкою для подачі теплоносія. Після завершення реакції омилення або нейтралізації (для жирних кислот) водна пульпа мила надходить на сушіння у вакуумний барабанний апарат безперервної дії. Сухе мило ерліфтом подається в бункер, а потім уже вагами 5 дозується в один із двох

паралельно встановлених реакторів 1, куди попередньо дозувальним насосом 2 накачується приблизно $\frac{2}{3}$ необхідної кількості нафтового мастила. Після ретельного перемішування суміш насосом 2 прокачується через трубчастий нагрівач 8, де нагрівається до $200\text{—}210\text{ }^{\circ}\text{C}$, та, далі змішується із залишком масла й масляним розчином присадок у змішувачі 9. Потім суміш надходить у деаератор 10, у циркуляційному контурі якого встановлений гомогенізуючий клапан 6. У деаераторі з мильно-масляного розплаву відділяється повітря, після чого розплав направляється для охолодження в скребковий холодильник 12. Охолоджене мастило надходить у збірник-накопичувач 16, а некондиційний продукт через збірник-накопичувач 15 направляється на переробку або відкачується з установки.

Описана схема виробництва мастил на сухих милах виявилася в цілому неекономічною та широкого поширення для виробництва мастил масового призначення не одержала.



- 1 – реактори, 2 – дозувальні насоси, 3, 4 – приймачі сировини, 5 – ваги,
6 – гомогенізуючі клапани, 7 – насоси, 8 – трубчастий теплообмінник,
9, 14 – змішувачі, 10 – деаератор, 11 – вакуумний насос, 12 – скребковий
теплообмінник, 13 – пристрій контролю реологічних властивостей,
15, 16 – збірники-накопичувачі

Рисунок 8.6 – Схема виробництва мастил на сухих милах

8.7 Установа виробництва мастил на неорганічних загущувачах

Матеріал викладено за авторами [1...8].

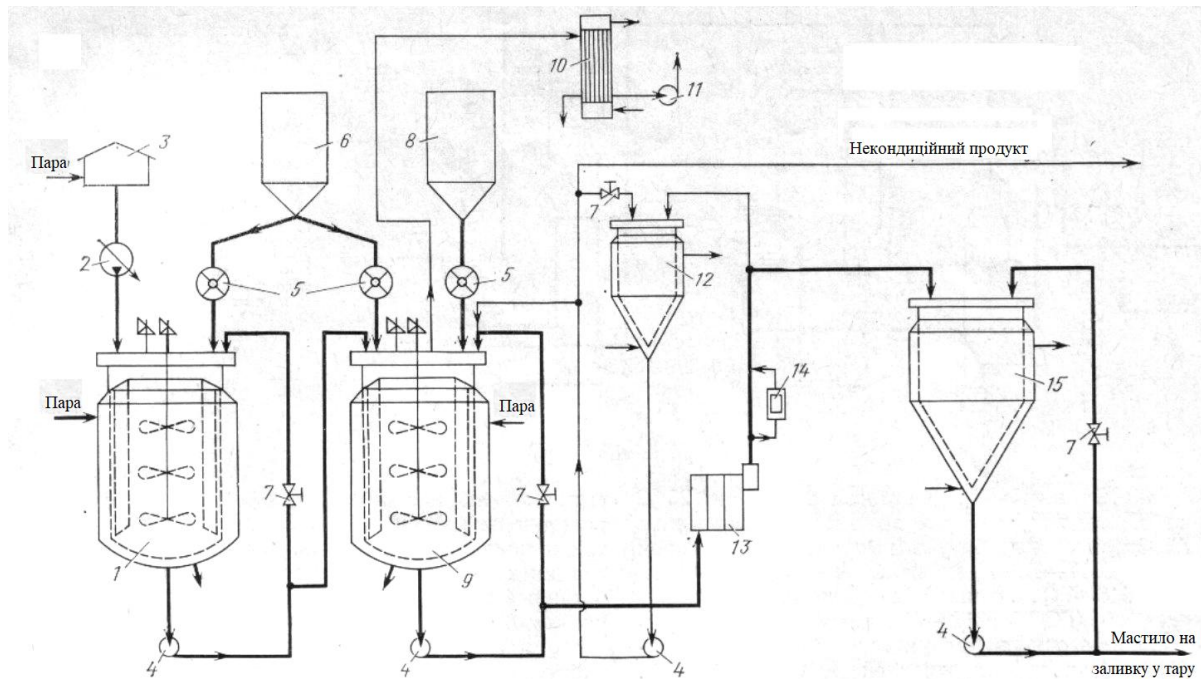
Виробництво мастил на неорганічних загущувачах (обпалених та пірогенних силікагелях, бентонітових глинах) відрізняється від виробництва мильних мастил. Мильні мастила виробляють механічним диспергуванням гідрофобізованих загущувачах у мастилі, використовуючи змішувачі та гомогенізатори. У випадку мастил на обпаленому силікагелі загущувач виготовляють безпосередньо на установці. У виробництві мастил на пірогенному силікагелі використовують готовий загущувач, модифікований різними ПАРами.

Установа включає наступні основні секції: змішування компонентів мастил з утворенням однорідної дисперсії та оздоблювальних операцій. Технологічна схема установки по виробництву силікагельних мастил ГРАФІТОЛ наведена на рисунку 8.7.

У змішувач 1 дозувальним насосом 2 накачують мастило, включають пристрій, що перемішує та обігрів апарату. Потім через дозатор 5 завантажують першу порцію (80 % мас. розрахункової кількості) модифікованого загущувача. Завантаження ведеться порціями протягом 8 год, причому маса порції поступово зменшуються від 5 до 1 кг. Суміш мастила й загущувача перемішується та циркулює в системі: змішувач 1 – насос 4 – змішувач 1.

Після закінчення загущення мастила суміш зі змішувача 1 насосом 4 перекачують у змішувач 9, у який за допомогою дозатора 5 завантажують графіт. Температуру суміші підвищують до 105 °С та видаляють вологу, що потрапила з вихідними компонентами, підключаючи змішувач 9 до вакуумного насоса 11 через конденсатор 10. Потім у змішувач 9 завантажують іншу (20 %) частина загущувача. Суміш перемішується та циркулює до одержання однорідної маси. Після цього вона піддається гомогенізації, фільтруванню й

деаерації на установці 13. Готове мастило перекачують у збірник-накопичувач 15, у циркуляційному контурі якого встановлено гомогенізуючий клапан 7. Зі збірника-накопичувача мастило, якщо воно задовольняє технічним умовам, які контролюються пристроєм 14, насосом 4 подається на заливку у тару та пакування. Некондиційний продукт надходить на переробку або виводиться з установки.



1, 9 – змішувачі, 2 – дозувальний насос. 2, 6, 8 – приймачі сировини, 4 – насос, 5 – дозатори, 7 – гомогенізуючі клапани, 10 – конденсатор, 11 – вакуумний насос, 12, 15 – збірники-накопичувачі, 13 – установка гомогенізації, фільтрації та деаерації, 14 – пристрій контролю реологічних властивостей

Рисунок 8.7 – Технологічна схема установки виробництва мастил на немільних загущувачах

8.8 Контрольні запитання

1. Проаналізуйте етапи технології виробництва мастил.
2. Проаналізуйте основні процеси виробництва базових мастил.

3. Проаналізуйте типи базових мастил та технологічну схему виробництва базових мастил.
4. Проаналізуйте класифікацію мастил
5. Проаналізуйте області використання моторних мастил.
6. Проаналізуйте області використання мастил для корбюраторних двигунів.
7. Проаналізуйте області використання трасмісійних мастил.
8. Проаналізуйте області використання робочих рідин для гідравлічних систем.
9. Проаналізуйте області використання та характеристики робочих рідин для гідросистем.
10. Проаналізуйте області використання енергетичних мастил.
11. Проаналізуйте області використання циліндрових мастил, вакуумних мастил та мастил для прокатних станів.
12. Проаналізуйте області використання індустріальних мастил та мастил для приладів.
13. Проаналізуйте загальні характеристики технологічних стадій і процесів виробництва мастил.
14. Проаналізуйте установку періодичного виробництва мильних і вуглеводневих мастил.
15. Проаналізуйте установку періодичного виробництва мильних мастил із застосуванням контактора.
16. Проаналізуйте установку напівбезперервного виробництва мастил на сухих милах.
17. Проаналізуйте установку виробництва мастил на неорганічних загущувачах.

9 ВИРОБНИЦТВО БІТУМУ

9.1 Властивості бітумів

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Бітумна установка безперервної дії колонного типу призначена для одержання окислених нафтових бітумів. Як сировина використовуються гудрони, напівгудрони, асфальти деасфальтизації нафтових залишків, залишки термічного крекінгу та їх суміші, а для важких нефт — мазути (залишки вище 350 °C).

Елементарний склад бітумів коливається в межах: вуглецю 70 - 80%, водню 10 - 15%, сірки 2 - 9%, кисню 15%, азоту 0 - 2%. Ці елементи знаходяться в бітумі у вигляді вуглеводнів та їх сполук із сіркою, киснем і азотом. Хімічний склад бітумів надзвичайно складний. Так, в них можуть знаходитися насичені вуглеводні від C_9H_{20} до $C_{30}H_{62}$. Всі сполуки, що утворюють бітум, можна звести в три групи: тверда частина, смоли та оливи.

Розрізняють бітум нафтовий в'язкий — БН, бітум нафтовий в'язкий дорожний — БНД, бітум нафтовий ізоляційний — БНІ та спеціальні бітуми з температурою розм'якшення (по «КіК») до 130 °C і глибиною проникання голки при 25 °C (100 г, 5 с) до 0. Цифри чисельника дробу у позначенні бітуму відповідають показнику температури розм'якшення по «КіК» (кільце і куля), а знаменника - вказують на середні значення меж зміни пенетрації при 25 °C

Марку бітуму визначають твердістю, температурою розм'якшення та здатністю розтягуватися.

Твердість знаходять (пенетрацію) твердих або в'язких бітумів виражається в умовних одиницях (градусах), рівних 0,1 мм проникнення голки в бітум. Чим більше в'язкість, тим менше проникнення голки в бітум.)

Температуру розм'якшення визначають на приладі "кільце і куля" (КіК), що занурюється в посудину з водою, вона відповідає тій температурі води, що

нагрівається, при якій металева кулька під дією власної маси проходить через кільце, заповнене бітумом що випробувається.

Здатність розтягуватися характеризується абсолютним подовженням (см) зразка бітуму ("вісімки") при температурі 25 ° С, що визначаються на приладі – дуктилометрі.

Дорожні вя'зкі бітуми виробляють дев'яти марок (ДЕРЖСТАНДАРТ 22245—76). Будівельні бітуми випускають трьох марок (ДЕРЖСТАНДАРТ 6617-76), покрівельні – трьох марок (ДЕРЖСТАНДАРТ 9548-74), спеціальні ізоляційні також трьох марок (ДЕРЖСТАНДАРТ 9812-74), спеціальні бітуми для лакофарбових виробництв, шинної, електротехнічної й інших галузей (ДЕРЖСТАНДАРТ 21822-76).

У будівництві доріг використовуються бітуми нафтові дорожні – БНД (ГОСТ 22245-90):

- для регіонів з температури нижче -20°С використовують БНД 200/300, БНД 130/200, БНД 90/130,

- для регіонів з температурою в інтервалі від -10 до -20 ° С використовують вищевказані БНД II і III кліматичної дорожньої зони, а також БНД 60/90,

- для регіонів з температурою в інтервалі від -5 до -10 °С - до вищевказаних додаються БНД 40/60, БН 90/130, БН 130/200, БН 200/300,

- для регіонів з температроуой не нижче +5 °С – БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БН 60/90, БН 90/130.

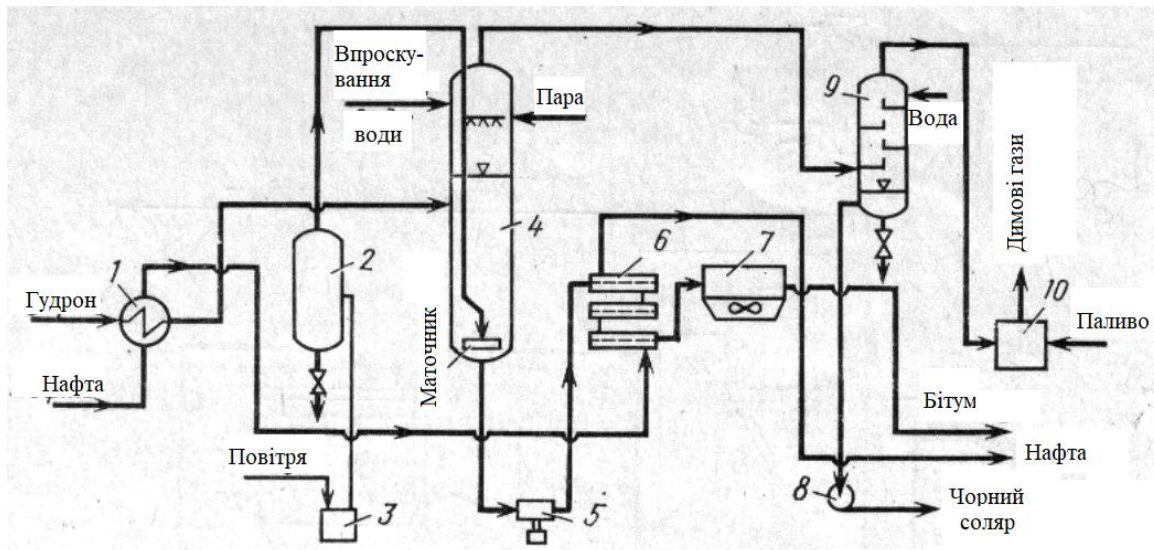
У будівництві житла використовують бітум нафтовий за ГОСТ 6671-76 – БН 70/30, БН 90/130, БН 50/50 - універсальні марки, використовувані в дорожньому і житловому будівництві та нафтові покрівельні матеріали за ГОСТ 9548-74 - БНК 90/30, БНК 40/180, БНК 45/190.

9.2 Бітумна установка безперервної дії колонного типу

Матеріал викладено за авторами [1...8].

Вихід дорожніх вя'зких окислених бітумів на сировину (гудрон) близько 98 % (мас.), будівельних 94-96 % (мас.).

Установка включає наступні основні секції: підготовки сировини до необхідної температури (при переробці гудрону, що надходить безпосередньо з вакуумної установки, необхідно його охолодження до необхідної температури з використанням тепла на нагрівання нафти в теплообмінниках), окислення в колонах (реактори колонного типу безперервної дії), конденсації парів нафтопродуктів, води, низькомолекулярних альдегідів, кетонів, спиртів і кислот, а також їхнє охолодження. спалювання газоподібних продуктів окислювання. Технологічна схема установки наведена на рисунку 9.1.



1, 6 – теплообмінник, 2 – повітряний ресивер, 3 – компресор, 4 – реактор колонного типу. 5, 8 – насоси, 7 – апарат повітряного охолодження, 9 – конденсатор змішування, 10 – топка

Рисунок 9.1 – Технологічна схема виробництва бітуму установки колонного типу безперервної дії

Сировина – гудрон з низу вакуумної колони подається в теплообмінники 1 і далі надходить у верхню частину окисної колони 4 (на 1 м нижче рівня продукту). У низ окисної колони компресором 3 через повітряний ресивер 2 подається стиснене повітря (через маточник). Гудрон рухається донизу, а повітря протитком – наверх, при їх контакті протікає процес окислювання сировини. У результаті окислювання мастила переходять у смоли, а зі смол – в асфальтени. Кисень повітря, взаємодіючи з воднем, що подається в сировину, генерує водяні пари. Зростаюча втрата водню супроводжується полімеризацією сировини і його до загущенням. Основна кількість кисню відводиться з газами, що йдуть, у вигляді парів води та, у меншій кількості – у виді двоокису й окису вуглецю або інших сполук.

Хімічно зв'язаний кисень в окисленому бітумі розподіляється в такому співвідношенні: від 40 до 60 % (мас.) у виді складних етерних груп, інша кількість приблизно порівно: між гідроксильними, карбоксильними і карбонільними групами.

Передається можливість подачі води на всю верхню парову частину колони для знімання тепла реакції додатково до зниження температури сировини на вході в колону та використання тепла реакції на нагрівання сировини. На верх колони можна також подавати водяну пару для зниження концентрації кисню в газоподібних продуктах. Відпрацьоване повітря та газоподібні продукти окислювання залишають колону зверху та надходять у нижню частину конденсатора змішування 9. Суміш рухається знизу вгору назустріч воді, яка конденсує також пари нафтопродуктів, пару води та пару киснемісних сполук. Конденсат з низу конденсатора 9 відводяться, а нафтопродукти у вигляді так названого «чорного соляру» вловлюються у пастці або безпосередньо з апарата насосом 8 відкачуються в збірник палива. Чорний соляр використовується як компонент топкового мазуту. Несконденсована частина оксиду і діоксид вуглецю та сліди кисню надходять у топку 10 на

спалювання. Димові гази, що утворюються, через димосос викидаються в атмосферу.

Готовий бітум насосом 5 забирається знизу окисної колони 4 через теплообмінники 6, у яких теплоносіями є бітум та нафта у апарат повітряного охолодження 7. і, далі, у роздатчики бітуму. Для підвищення адгезійних властивостей дорожніх бітумів можна вводити до 5 % (мас.) поверхнево-активних речовин шляхом дозування в потоці, де проходить його змішування на перемішуючому пристрої (на схемі не показана).

На установці є пристрої для автоматичного регулювання витрат сировини, тиску й витрат стисненого повітря, температури та рівня рідкої фази в окисній колоні, а також прилади та засоби для контролю і реєстрації температури продуктів у трьох місцях окисної колони, витрат сировини, що надходить в окисну колону, і витрат товарного бітуму після апарата повітряного охолодження.

Передбачено варіант роботи установки із прийомом сировини до переробки з резервуара. У цьому випадку сировина підігрівається до необхідної температури у змійовику печі.

Якщо необхідно одночасне виробництво бітумів різних марок, на установці монтують до п'яти окисних колон, що працюють самостійно. На кожній колоні одержують товарний бітум відповідної марки. Інші секції установки – підготовка сировини, конденсація парів і спалювання газоподібних продуктів окислювання – можуть бути загальними.

Для захисту навколишнього середовища передбачено печі для допалювання незконденсованих газоподібних продуктів окислення та встановлюють апарати повітряного охолодження. Для безпеки експлуатації установки передбачають пристрої автоматичного блокування, за допомогою яких процес окислювання припиняється (припиняється подача стисненого повітря) у наступних випадках: перевищення понад допустиму температуру (270°C) рідкої фази в окисній колоні, зниження менше 15°C різниці температури між рідкою й паровою фазами, перевищення над нормою (4—5 %

мас.) вмісту кисню в газоподібних продуктах окислення та збільшення тиску в окисній колоні понад допустимий. Передбачається також монтаж на окисній колоні вибухового та запобіжного клапанів і подача при необхідності водяної пари в колону.

Технологічний режим установки:

Температура в колоні, °С	
– сировини (на вході)	140-200
– рідкої фази (у нижній частині)	240-270
– те ж, у середній частині	240-270
– у верхній частині (газовий простір)	180-210
Температура товарних бітумів на виході з холодильника, °С	180-220
Тиск надлишкове в колоні, МПа	0, 005-0,30
Питома витрата стисненого повітря на окислювання, м ³ /т сировини	
для одержання дорожнього бітуму марки БНД 60/90	35-60
для одержання дорожнього бітуму марки БНД 40/60	60-80
для одержання будівельного бітуму марки БН 70/30	80-120
для одержання будівельного бітуму марки БН 90/10	120-200
Витрата сировини, т/год	20-60
Тривалість перебування сировини в зоні реакції (тривалість окислювання), год	
для дорожнього бітуму марки БНД 60/90	1, 0-2,0
для дорожнього бітуму марки БНД 40/60	1, 5-2,5
для будівельного бітуму марки БН 70/30	2, 5-3,0
для будівельного бітуму марки БН 90/10	3-4
Припустима швидкість руху пар у вільному перетині колони, м/с	Не більше 0,2
Вміст кисню в газообразных продуктах окислювання, % (мас.)	0, 2-4,0

9.3 Бітумна установка з реактором змієвикового типу

Матеріал викладено за авторами [1...8].

На бітумній установці з реактором змієвикового типу одержують окислені нафтові бітуми. Сировиною служать гудрони, напівгудрони, а для важких нефт залишки вище 350 °С, тобто мазути. Продуктами є дорожні, будівельні, покрівельні й спеціальні в'язкі бітуми з температурою розм'якшення (по «КіК») до 100 °С, глибиною проникання голки при 25 °С (100 г, 5 с) до 5-0,1 мм. Вихід дорожніх окислених в'язких бітумів на сировину становить близько 98 % (мас.), будівельних 94-96 % (мас.).

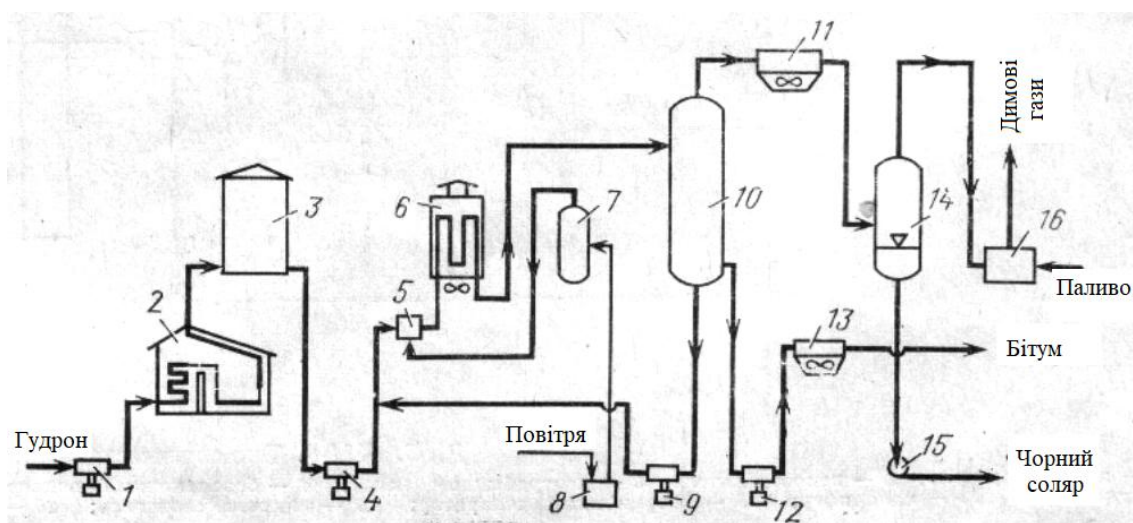
Основні секції установки наступні: нагрівання сировини в змієвоу печі; реакторний блок (реактор змієвикового типу), блок розділення газової та рідкої фаз, конденсації та охолодження парів нафтопродуктів та води, сепарації, спалювання газоподібних продуктів окислювання. Технологічна схема установки наведена на рисунку 9.2.

Сировина – гудрон з резервуара забирається поршневым насосом 1 і подається в змієвоу трубчастої печі 2 для нагрівання до температури 260 – 270°С. Потім сировина надходить у збірник 3 (можливий варіант схеми без збірника). Далі сировина забирається поршневым насосом 4 і подається в змішувач 5. Туди ж поршневым насосом 9 подають рециркулюючий окислений продукт і стиснуте до 0,7- 0,8 МПа повітря з компресора 8.

Отримана суміш подається зі змішувача 5 у реактор 6. Реактор – це змієвоу з вертикальних труб довжиною 150-400 м. Процес окислювання сировини киснем повітря починається в змішувачі 5 (у пінній системі) і триває в змієвоу реактора 6. Для відбору тепла екзотермічної реакції окислювання в міжтрубний простір реактора 6 вентилятором подається повітря. Суміш продуктів реакції з реактора 6 надходить у випарник 10, у якому гази відділяються від рідини. Відпрацьоване повітря, газоподібні продукти окислювання, пари нафтопродуктів і води направляються через апарат повітряного охолодження II

у сепаратор 14. Зверху сепаратора відпрацьоване повітря, газоподібні продукти окислювання й незконденсована частина парів води та нафтопродуктів подається в топку 16 для допалювання газів окислювання перед їх викиданням в атмосферу.

Сконденсована основна частина парів нафтопродуктів (відгін, або так званий «чорний соляр») збирається в нижній частині сепаратора 14, звідки відцентровим (або поршневым) насосом подається через холодильник у збірник палива. Чорний соляр використовується як компонент топкового мазуту. У випарнику 10 накопичується окислений бітум. Знизу випарника 10 бітум забирається поршневым насосом 9 і подається в якості рециркулянта в змішувач 5. Коефіцієнт рециркуляції залежить від марки одержуваного товарного бітуму. Надлишок окисленого бітуму забирається поршневым насосом 12 і подається через апарат повітряного охолодження 13 у приймачі бітуму.



1, 4, 9, 12, 15 – насоси, 2 – піч, 3 – збірник. 5 – змішувач, 6 – реактор, 7 – повітряний ресивер, 8 – компресор, 10 – випарник. 11, 13 – апарати повітряного охолодження, 14 – сепаратор, 16 – топка

Рисунок 9.2 – Технологічна схема бітумної установки з реактором змієвикового типу

Для підвищення адгезійних властивостей дорожніх бітумів передбачається введення до 5 % (мас.) поверхнево-активних речовин у потік готового продукту

після холодильника (на схемі не показаний). Для захисту навколишнього середовища передбачена печі для допалювання незконденсованих газоподібних продуктів окислювання та застосовуються апарати повітряного охолодження.

Технологічний режим установки:

Температура, °С	
сировини на виході зі змішувача печі	260-270
продуктів реакції на виході з реактора	270-275
бітуму після холодильника	170-200
Коефіцієнт рециркуляції (по масі)	(3...8):1
Тиск надлишковий, МПа	
стисненого повітря	0,7-0,8
на вході в реактор	0,6-0,7
у випарнику	0,15-0,20
Тривалість перебування суміші в реакційній зоні, хв	15-30
Лінійна швидкість руху суміші в змішувачу реактора, м/с	6-8
Припустима швидкість руху парів, м/с, не більше	
у вільному перетині випарника	0,12
у сепараторі	0.3
Об'єм реакційної зони для 1 т/ч гудрону(залежно від природи сировини й марки бітуму, глибини окислювання), м ³ / т-ч	0,3-1,1
Вміст кисню в газоподібних продуктах окислювання, % (мас.)	0,2-4,0

9.4 Контрольні запитання

1. Проаналізуйте технологічну схему бітумної установки безперервної дії колонного типу
2. Проаналізуйте елементарний склад бітумів та їх властивості.
3. Проаналізуйте технологічну схему бітумної установки з реактором змішувачевого типу

10 ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

10.1 Вступ

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Черв'ячні машини є одним із найбільш поширених видів устаткування, що використовується в галузях виробництва і переробки полімерів та композиційних матеріалів на їх основі. Перший черв'ячний екструдер з'явився наприкінці 19 століття в Німеччині і використовувався при виробництві кабелю. З того часу область застосування екструдерів значно розширилась і вони з успіхом використовуються як для переробки згаданих полімерів, так і для переробки гуми, продуктів сільського господарства, виробництва будівельних матеріалів і в багатьох інших галузях. Відомі також спроби використання екструдерів як реакторів для здійснення процесів полімеризації.

Головними робочими органами одночерв'ячного екструдера є циліндр та черв'як, що обертається в ньому. Основний процес, що відбувається в усіх екструдерах – це транспортування матеріалу вздовж робочого органу, яким в черв'ячних екструдерах є черв'як (шнек). Одночасно з транспортуванням у каналі гвинтової нарізки мають місце самі різноманітні процеси: нагрівання матеріалу за рахунок енергії деформування, що перетворюється в теплоту, та за рахунок теплоти, що надходить від циліндра, обладнаного нагрівниками, генерування тиску, ущільнення та монолітизація гранульованих або сипких матеріалів, ініційовані нагріванням та тиском хімічні та фазові перетворення, вилучення одного із компонентів (рідини, газу) і ін. Завдяки цій різноманітності процесів черв'ячні екструдери використовуються в багатьох технологічних схемах виробництва та переробки полімерів і виробів із них.

При виробництві полімерів черв'ячні екструдери встановлюють після реакторів та полімеризаційних колон і використовують для вилучення залишків мономерів із розплаву та його подачі в гранулюючу головку. При екструзійних

методах формування виробів в екструдерах здійснюється пластикація матеріалу, тобто переведення його у в'язкотекучий стан, та продавлювання розплаву через екструзійну головку. У випадку композиційних матеріалів екструдери використовуються як розплавлювачі полімеру і, окрім цього, здійснюють змішування його з наповнювачами, а в гумовій промисловості для пластикації каучуку, фільтрації та грануляції гумових сумішей, девулканізації гуми, зневоднення регенерату та ін. Цей далеко неповний перелік областей застосування екструдерів ілюструє різноманітність процесів, реалізацію яких повинні забезпечувати екструдери. Очевидно, що особливості протікання цих процесів необхідно враховувати при конструюванні робочих органів екструдерів, які для кожного випадку мають свої відмінності, що враховують фізичні властивості матеріалів та вимоги до виробу. При цьому для оптимального вибору конструкції керуються двома концепціями: з одного боку, якість переробки і виробу повинна забезпечити вимоги замовника, а з іншого боку недоцільно оплачувати якість, яка перевищує поставлені вимоги.

Для розв'язання задач конструювання екструдерів в даній роботі розглядаються основи моделювання процесів та конструювання робочих органів екструдерів з метою вибору оптимальної конструкції устаткування та режимів його роботи.

На сьогоднішній день практично немає галузі економіки, де б не використовувались полімери або матеріали на їх основі. Це пояснюється їх особливими експлуатаційними властивостями, ефективними методами переробки у вироби, наявністю значних запасів сировини (нафти, природного газу, вугілля, тощо), можливістю одержання композиційних матеріалів на базі полімерів та їх сумішей, які мають властивості, відмінні від властивостей кожного із окремо взятих компонентів.

Высокомолекулярні речовини (ВМР), які складаються з великої кількості молекул ланцюгової будови, називаються полімерами (від грец. 'полі' – багато, 'мерос' – частина). Молекула полімера називається макромолекулою (від грец. 'макрос' – великий, довгий).

10.2 Класифікація високомолекулярних речовин

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Класифікація високомолекулярних речовин проводиться по різним признакам:

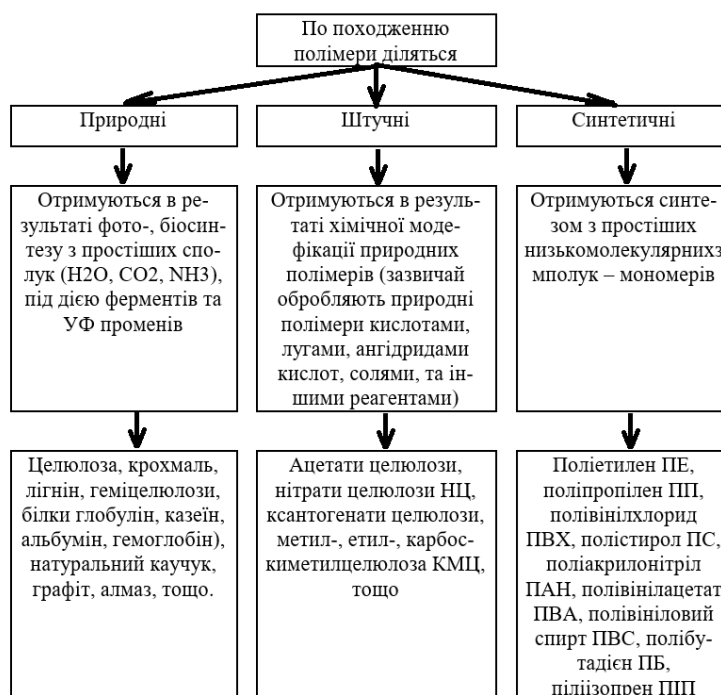
- по походженню;
- по природі;
- по типу реакції отримання;
- по відношенню до температур;
- в залежності від складу основного ланцюга;
- по структурі макромолекул.

По походженню високомолекулярні сполуки (ВМС) подразділяють на:

Природні (натуральні та штучні) - природні білки, натуральний каучук, шовк, шерсть і ін.

Штучні, отримують шляхом хімічної обробки натуральних високомолекулярних сполук – нітроцелюлоза, віскоза, ацетат целюлози.

Синтетичні - поліетилен, полівинілхлорид, поліамид, полістирол, феноло-формальдегідні смоли, поліуретани і багато інших сполук.



2. По природі ВМС поділяються на:

Органічні, в склад яких входять атоми вуглецю, водня, азота, кисня і інших органогенів.

Неорганічні, до яких можна віднести сполуки на основі сірки, кремнія, фосфора і інших неметалів.

Елементоорганічні, які вміщують наряду з вуглеводневими групами неорганічні фрагменти, в першу чергу атоми полівалентних металів (цинка, магнія, міді), а також кремнія, фосфора і ін.

3. По типу реакцій отримання ВМС діляться на:

Полімеризаційні, які отримують із низькомолекулярних сполук (мономерів) за допомогою реакції полімеризації. Типовими представниками яких є поліетилен, полівінілхлорид, полістирол і ін.

Поліконденсаційні, які отримують із низькомолекулярних сполук (**НМС**) за допомогою реакцій поліконденсації, які протікають з виділенням побічних продуктів (води, спирту та ін.). До поліконденсаційних сполук відносяться поліаміди, поліефіри, епоксидні смоли, феноло-формальдегідні смоли та ін.

4. По відношенню до дії підвищених температур ВМС поділяються на:

Термопластичні ВМС, зміна властивостей яких при нагріванні носять зворотній характер (поліетилен, полівінілхлорид, полістирол, поліаміди, полікарбонати та ін.)

Термореактивні ВМС, які переходять, при нагріванні до певних температур, в нерозплавний і нерозчинний стан. До таких сполук відносяться феноло-формальдегідні, меламіно-альдегідні і епоксидні смоли.

5. В залежності від складу основного (головного) ланцюга ВМС ділять на два класи:

Карбоцепні ВМС, основний ланцюг яких збудований тільки із вуглецевих атомів. До сполук цього класу відносяться: поліетилен, полівінілхлорид, полістирол, поліметилметакрилат (органічне скло) та ін.

Гетероцепні ВМС, в основному ланцюгу яких окрім атомів вуглецю є також атоми інших елементів, (азота, кремнія, кисня, фосфора (природні білки, целюлоза, поліаміди, поліефіри, мочевиноформальдегідні смоли) та ін.

Слід зауважити, що хімія полімерів знаходиться в стані безперервного розвитку. Відкриваються нові способи отримання полімерів, розширюються наші уявлення про їх тонку структуру, розвиваються методи модифікації і створюються принципово нові матеріали майбутнього.

Властивості високомолекулярних сполук (полімерів) залежать від хімічного складу макромолекул, їх молекулярної маси, структури і взаємного розміщення складових макромолекули і їх сукупності (Рисунок 10.1). Так чим довший ланцюг макромолекули, тим вища при інших рівних умовах механічна міцність полімеру.

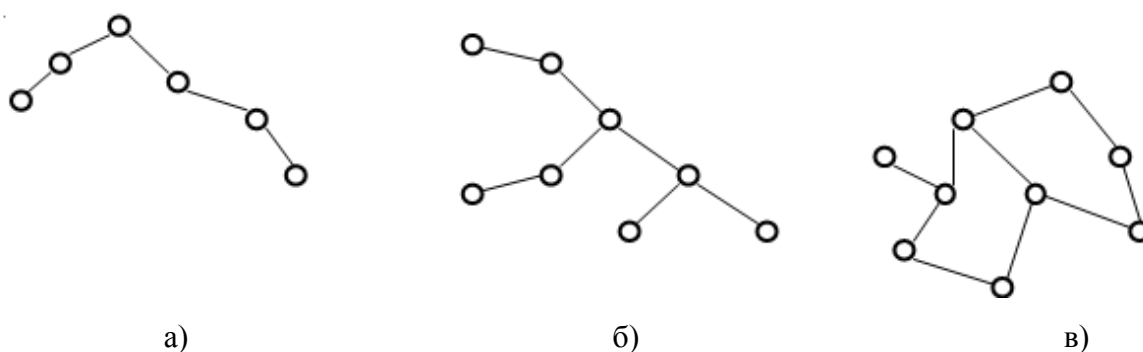


Рисунок 10.1 – Будова макромолекул полімерів

а) лінійна; б) розгалужена; в) сітчаста

Макромолекули можуть мати лінійну, розгалужену або просторову (сітчасту) будову. Лінійні і розгалужені макромолекули являють собою ланцюги, в яких атоми мономерів зв'язані ковалентними зв'язками. Окремі ланцюги, окрім цього, додатково зв'язані міжмолекулярними зв'язками, величина яких суттєво впливає на властивості полімеру. Відсутність розгалужень сприяє збільшенню щільності упаковки молекулярних ланцюгів, підвищенню температури плавлення та механічних властивостей, але при цьому зменшується розчинність і погіршуються умови переробки. Лінійні і розгалужені полімери в

більшості розчинні у відповідних розчинниках, можуть багаторазово переходити у в'язкотекучий стан (плавитись) при нагріванні і знову твердіти при охолодженні. Ці полімери носять назву **термопластів**.

Структура полімерів зберігається при температурах, які не перевищують температуру твердіння. При підвищенні температури рухливість макромолекул збільшується, вони безперервно змінюють свою конформацію. При цьому конформаціями називають різні форми макромолекули, яких вона набуває при обертанні груп атомів навколо хімічних зв'язків, причому, при різних конформаціях вона має не тільки різне просторове розміщення, але і різний енергетичний стан. Для зміни конформації макромолекулі необхідно надати певну кількість енергії. Найбільш вірогідною формою макромолекули є клубкоподібна, яка відповідає найменшому енергетичному рівню. Під дією навантаження макромолекули в більшій чи меншій степені розпрямляються (орієнтуються) в напрямі дії цього навантаження.

Полімери з просторовою (сітчастою) структурою одержують найчастіше в результаті поліконденсації мономерів, які мають більше двох функціональних груп, або при реакції цих груп з певною зшиваючою низькомолекулярною сполукою чи елементом. Прикладом останнього може бути зшивка макромолекул каучука сіркою (вулканізація). Кількість поперечних зшивок суттєво впливає на властивості полімеру. Якщо поперечні зв'язки часті, то після утворення полімер стає неплавким (не переходить у в'язкотекучий стан) і нерозчинним. До зшитих полімерів відносяться реактопласти, у яких при формуванні утворюються поперечні зв'язки і надалі вироби стають неплавкими і нерозчинними. Отже, на відміну від термопластів реактопласти можуть формуватись тільки одноразово.

Ряд полімерів при охолодженні здатні утворювати області із впорядкованою структурою (кристалічні області). Суть кристалізації полягає в тому, що при охолодженні теплова енергія руху ланцюгів макромолекул зменшується настільки, що утворюються області з більш щільною упаковкою. Для такої упаковки необхідне розпрямлення полімерних ланцюгів. Степінь

кристалічності полімерів може досягати 90%, а решта макромолекул при цьому знаходиться в аморфному (невпорядкованому) стані. При утворенні кристалічних структур, що відбувається при температурах, нижчих температури плавлення, виділяється теплота кристалізації і різко змінюються теплофізичні властивості. Збільшення степені кристалічності приводить до підвищення міцності та теплостійкості полімеру, яке збільшує його жорсткість. Процесу утворення кристалічних областей сприяє зменшення швидкості охолодження.

Для низькомолекулярних твердих тіл під дією навантаження стан рівноваги досягається практично миттєво. При цьому спостерігаються пружні деформації, пов'язані зі зміною міжатомних відстаней та валентних кутів. У полімерів під дією навантаження перехід до нового рівноважного стану відбувається не миттєво, а на протязі певного часу. Перехід до нового рівноважного стану називається релаксацією, а час, на протязі якого цей перехід відбувається, часом релаксації. При розтягуванні високомолекулярних полімерів ланцюги макромолекул розпрямляються. Якщо час дії навантаження менше часу релаксації, то після зняття навантаження розтягнуті макромолекули знову згортаються і деформація носить оборотний характер, як і пружна, але протікає не миттєво, а на протязі певного часу. Така деформація носить назву вискоеластичної. Якщо ж час дії навантаження більше часу релаксації, то макромолекули зміщуються одна відносно іншої і деформація стає необоротною. Ця деформація носить назву пластичної.

Таким чином, для полімерів характерні три види деформацій: пружна, яка відбувається миттєво і є оборотною, вискоеластична, яка відбувається в часі і також оборотна, і пластична (або течія), пов'язана зі зміною взаємного розміщення макромолекул і є необоротною. Вискоеластичні деформації і час релаксації слід враховувати при формуванні виробів. Якщо час деформації менше часу релаксації, то відформований виріб може змінювати свої розміри і форму після формування.

З підвищенням температури рухомість макромолекул збільшується, час релаксації, відповідно, зменшується, а доля пластичної деформації зростає.

Якщо швидкість прикладення сили велика, то високоеластична деформація не встигає розвиватись, полімер веде себе як жорстке тверде тіло і може не витримати навантаження, яке для нього допустиме при більшому часі прикладення сили. Для багатьох полімерів характерна властивість повзучості, тобто здатності повільно деформуватись при постійному механічному навантаженні. Цю властивість також необхідно враховувати при практичному застосуванні виробів із полімерів.

З релаксацією пов'язана здатність полімерів до механічного гістерезису. Якщо поступово навантажувати полімер, а потім поступово зменшувати навантаження, то криві залежності деформації від напруги не співпадають, (Рисунок 10.2). При розвантаженні зразка крива деформації не приходить в нуль внаслідок пластичної деформації. При зменшенні швидкості навантаження криві зближуються. Площа, обмежена петлею гістерезису, являє собою енергетичні витрати, які приводять до нагрівання полімеру.

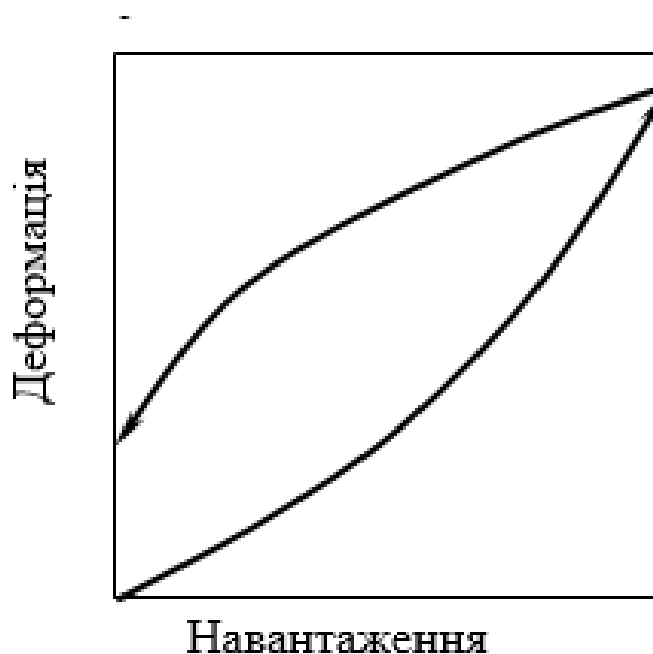


Рисунок 10.2 – Петля гістерезису

В процесі механічної обробки полімерів відбувається орієнтація макромолекул, яка особливо проявляється при підвищених температурах. Велика довжина макромолекул у порівнянні з її поперечними розмірами веде до

того, що кінці макромолекул у швидкісному полі рухаються з різною швидкістю, а тому клубок

макромолекули витягується. Орієнтація приводить до значного підвищення міцності і зменшення відносного видовження в напямі орієнтації. Для збереження одержаної орієнтації полімер необхідно охолодити. Проте така система термодинамічно нестійка і при повторному нагріванні відбувається переорієнтація макромолекул. Орієнтаційні процеси мають особливо велике значення при формуванні плівок і волокон.

Високомолекулярні сполуки з часом можуть змінювати свої властивості внаслідок протікання складних фізико-хімічних процесів, наприклад, розриву хімічних зв'язків під дією опромінення, теплоти і інших факторів. Ці процеси називаються деструкцією. Внаслідок деструкції зменшується еластичність, знижуються механічні властивості, збільшується крихкість, змінюються теплофізичні властивості. Процес зміни властивостей з часом називається старінням. Основними видами деструкції є механічна, термічна та хімічна. Для підвищення стійкості до полімерів додають низькомолекулярні сполуки – стабілізатори.

10.3 Контрольні запитання

1. Обґрунтуйте призначення черв'ячних машин.
2. Які головні робочі органи черв'ячного екструдера?
3. Наведіть види класифікацій високомолекулярних речовин.
4. Наведіть класифікацію високомолекулярних речовин по походженню високомолекулярних сполук (ВМС).
5. Наведіть класифікацію високомолекулярних речовин по природі ВМС. розділяються на:
6. Наведіть класифікацію високомолекулярних речовин по типу реакцій отримання ВМС

7. Наведіть класифікацію високомолекулярних речовин по відношенню до дії підвищених температур ВМС.
8. Наведіть класифікацію високомолекулярних речовин в залежності від складу основного (головного) ланцюга ВМС
9. Проаналізуйте будову макромолекул полімерів
10. Проаналізуйте поняття реактопласти і термопласти.
11. Проаналізуйте поняття механічного гістерезису.

11 ОСНОВНІ ВИДИ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ОБЛАСТІ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

11.1 Поліолефіни

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Поліолефіни є найбільш поширеним типом полімерів, які одержують із ненасичених мономерів, що мають в своєму складі тільки вуглець і водень. Мономерами для одержання поліолефінів є олефіни (етилен, пропілен, бутилен і ін.) з загальною формулою $C_n H_{2n}$. Найбільшого поширення набули поліетилен (ПЕ) та поліпропілен (ПП). Сировиною для одержання поліолефінів є природний газ та нафта. Поліолефіни мають переважно лінійну будову макромолекул і відносяться до класу термопластів.

Найбільшого застосування набув поліетилен, який в залежності від методу виробництва ділиться на поліетилен високого тиску (ПЕВТ) і поліетилен низького тиску (ПЕНТ). Поліетилен високого тиску одержують шляхом полімеризації етилену в масі мономера при тиску до 300 МПа в присутності ініціаторів реакції. Відповідно поліетилен низького тиску одержують полімеризацією в розчині в присутності каталізатора при тиску до 2 МПа. ПЕВТ і ПЕНТ розрізняються за властивостями (особливо це проявляється в густині), мають різні температури плавлення, твердості, міцності і ін. ПЕНТ має більшу степінь кристалічності і, відповідно, більшу густину, тому його ще називають поліетиленом високої густини (ПВГ). Це пояснюється меншою кількістю бічних розгалужень порівняно з ПЕВТ, а отже і більш щільною упаковкою макромолекул. ПЕВТ в зв'язку з цим називають також поліетиленом низької густини (ПНГ). Температура переробки ПВГ приблизно на 30° вища, ніж температура переробки ПНГ.

Поліетилен не змочується водою і іншими полярними розчинами, не розчиняється при невисоких температурах, має досить високу хімічну стійкість.

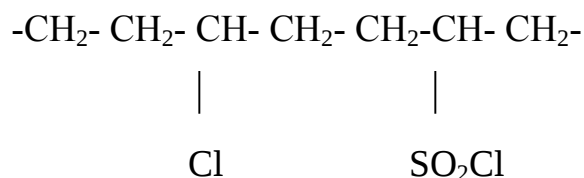
До недоліків поліетилену слід віднести схильність до термоокисної деструкції (старіння), утворення тріщин при знаходженні на протязі значного часу в напруженому стані, недостатня в ряді випадків механічна міцність, повзучість.

Поліетилен застосовують для виробництва плівок і листів, які виготовляють як із ПЕНТ, так і з ПЕВТ рукавним методом або екструзією через плоскощілинну головку. Більша частина плівок використовується як пакувальний матеріал, в сільському господарстві для парників, із них виробляють предмети побуту та інші вироби. Із поліетилену виробляється також значна кількість труб, профільних погонажних виробів, а також ряд порожнистих виробів, які одержують видувним методом (каністри, пляшки і ін.), пневмо- та вакуумформуванням (ванни, піддони, тощо), методом лиття під тиском.

Співполімери етилену з пропіленом (СЕП) мають підвищену еластичність, тепло- та морозостійкість, більш високі механічні характеристики.

Співполімери етилену з вінілацетатом (севілені) більш міцні і еластичні, ніж поліетилен, мають більшу прозорість. Їх використовують для виробництва плівок, листів, медичинських та фармацевтичних товарів, в поліграфічній промисловості.

Покращення властивостей поліетилену в ряді випадків досягається шляхом його модифікації. Так, наприклад, в сульфохлорованому поліетилені частина атомів водню заміщується атомами хлору і сульфохлоридною групою:



Сульфохлорований ПЕ набуває високої атмосферостійкості. Деякі замісники сприяють утворенню поперечних зв'язків (зшивки), що приводить до підвищення міцності і теплостійкості.

Поліпропілен (ПП) одержують реакцією полімеризації в розчині при низькому тиску

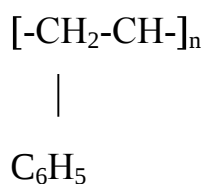
в присутності каталізаторів аналогічно виробництву ПЕНТ. За властивостями ПП більш легкий, жорсткий і прозорий, ніж поліетилен. ПП має досить високу міцність, особливо при згині, степінь його кристалічності може досягати 95%, але недоліками поліпропілену є відносно низька морозостійкість і здатність до окислення при підвищених температурах. Із поліпропілену виготовляють труби, плівки, листи, а високомолекулярний ПП застосовується і для виробництва волокон. Значна кількість поліпропілену використовується для виробництва деталей шляхом лиття під тиском, пневмо- та вакуумформування. Із ПП виготовляють деталі автомобілів, побутової техніки, футлярів, пляшок, каністр та інших виробів побутового призначення.

Поліетилен і поліпропілен мають високі діелектричні властивості, а тому ці полімери широко застосовують в якості електроізоляційних матеріалів.

11.2 Полістирол і його співполімери

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Мономером для виробництва полістиролу є стирол з хімічною формулою $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, що містить в своєму складі бензольне кільце. Сировиною для одержання стиролу є етилен і бензол. Полістирол одержують за реакцією полімеризації в масі (блочний полістирол), в суспензії або в емульсії. Структурна формула полістиролу має вигляд:



Полістирол (ПС) – твердий, жорсткий і прозорий полімер, має високу водостійкість, стійкість до розчинів кислот, лугів, солей, високі діелектричні властивості. Добре перероблюється методом екструзії, лиття під тиском, але

його недоліком є підвищена крихкість при ударних навантаженнях, відносно низька термостійкість, схильність до старіння. Із полістиролу виробляють деталі електронної апаратури, фурнітуру, офісні та галантерейні вироби, тощо.

Значно ширше застосування знаходять співполімери стиролу з метилметакрилатом ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$), акрилонітрилом ($\text{CH}_2\text{-CH-CN}$), бутадієновим і полібутадієновим каучуком. Удароміцний полістирол (УМС) є співполімером стиролу і бутадієнового або полібутадієнового каучуку, має більш високі механічні властивості і особливо ударну в'язкість. Значне поширення має також співполімер акрилонітрилу, бутадієнового каучуку та стиролу, так званий АБС-пластик. В залежності від співвідношення компонентів готують різні марки АБС-пластика. Високі механічні властивості обумовили досить широке його застосування для виробництва конструкційних матеріалів, деталей електроапаратури, холодильників, тари, сантехніки, будівельних деталей.

11.3 Полівінілхлорид і його співполімери

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Поряд з поліетиленом полівінілхлорид (ПВХ) є найбільш поширеним полімером. ПВХ одержують шляхом полімеризації вінілхлориду (хлорвінілу) з хімічною формулою $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, сировиною для виробництва якого є в основному етилен. Синтез ПВХ здійснюється полімеризацією в масі, емульсії або в суспензії. Метод одержання ПВХ впливає на його властивості, які змінюються при цьому в широкому інтервалі.

Полівінілхлорид – термопластичний полімер з лінійною структурою макромолекул, який має досить щільну упаковку завдяки електростатичній взаємодії атомів хлору з атомами водню сусідніх ланцюгів, що обумовлює його високу механічну міцність, обмежену розчинність і мале лінійне подовження при розтягуванні. Суттєвим недоліком його є термодеструкція при нагріванні до

140° з виділенням хлористого водню, який одночасно діє як каталізатор подальшого процесу деструкції. ПВХ нестійкий до дії кисню, повітря і світла, тому в нього вводять термо- і світлостабілізатори.

Полівінілхлорид має невисоку степінь кристалічності і відноситься до аморфних полімерів. Його властивості можна змінювати в широких межах шляхом введення пластифікаторів, різних добавок, хімічної модифікації. Як правило, застосовують різні суміші пластифікаторів, стабілізаторів і інших добавок. Непластифікований або частково пластифікований ПВХ – твердий і жорсткий конструкційний матеріал. Він носить назву вініпласту і використовується для виробництва шляхом екструзії і каландрування листів, плівок, труб, прутків і інших виробів. Пластифікований ПВХ (пластифікат) випускається у вигляді плівок, профільних виробів, шлангів, використовується для нанесення ізоляції в кабельних лініях. При введенні в ПВХ газоутворюючих добавок одержують пінопласти з закритими порами, або поропласти з відкритими порами, які застосовують для тепло-звукоізоляції в авіа- та автомобілебудуванні, суднобудуванні та ін. Із полівінілхлориду виготовляють також лінолеум, пластизолі, пасти і інші вироби.

При співполімеризації ПВХ з іншими полімерами (вініліт, хлорвініт, вініліденхлорид та ін.) утворюються співполімери з підвищеними фізико-механічними властивостями. Так, наприклад, при співполімеризації вінілхлориду з вініліденхлоридом утворюються співполімери, з яких виготовляють жорсткі вироби (арматура, корпуси акумуляторів, жорсткі труби, листи). При введенні пластифікатора одержують еластичні матеріали, наприклад, плівки типу ‘саран’, які прозорі, мають низьку газопроникність і застосовуються як пакувальні матеріали для харчових продуктів, хімікатів та ін.

11.4 Полівінілацетатні пластмаси

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Найважливішими із цього ряду полімерів є полівінілацетат, полівініловий спирт, полівінілбутираль.

Сировиною для виробництва полівінілацетату є вінілацетат $\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_3$, який одержують із вінілового спирту та оцтової кислоти. Полівініловий спирт одержують при реакції полімераналогічного перетворення (омилення) полівінілацетата в середовищі спиртів із застосуванням лужних або кислотних каталізаторів. Полівінілацеталі утворюються при ацеталюванні полівінілового спирту альдегідами (мурашиним, оцтовим, масляним) в присутності каталізатора. Важливе значення має полівінілацеталь на основі масляного альдегіду, який називається полівінілбутиралем (ПВБ). Плівка із ПВБ широко застосовується як проміжний шар при виготовленні скла типу ‘триплекс’ для застеклення літаків, автомобілів, броньованих вікон, тощо.

11.5 Поліметилметакрилат

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Клас полімерів, які одержують на основі акрилової $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ та метакрилової $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ кислот носять назву поліакрилатів. Найбільше значення має поліметилметакрилат (органічне скло), який одержують із метакрилата $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ шляхом полімеризації в масі, емульсії або суспензії. Поліметилметакрилат – термопластичний полімер, стійкий до дії багатьох речовин при нормальних температурах. Розчиняється в ацетоні, оцтовій та мурашиній кислотах. Важливою властивістю поліметилметакрилату є його прозорість. Він пропускає до 99% сонячного світла, причому, до 73% ультрафіолетових променів, а тому застосовується як конструкційний матеріал в

будівництві, для застеклення рухомого транспорту, виготовлення прозорих огорожень, окулярів, виробництва предметів побутового призначення.

11.6 Поліаміди

Матеріал викладено за авторами [9...23].

До поліамідів відносяться природні і синтетичні полімери, які в своєму складі мають амідну групу ($-\text{CONH}_2$) або ($-\text{CONH}$). Одержують поліаміди із амінокислот, дикарбонових кислот, діамінів реакцією поліконденсації з виділенням води. Поліаміди виробляються з різними назвами (капрон, найлон, тощо) і їх переробка здійснюється методами екструзії, лиття під тиском, пресування і ін. За властивостями поліаміди мають високу міцність, особливо відносно динамічних навантажень, низький коефіцієнт тертя, досить високі діелектричні показники. З точки зору формування виробів поліаміди мають недолік – високу (порядку $200-250^\circ$) температуру в залежності від марки і вузький інтервал ($5-10^\circ$) плавлення, що пов'язане зі значною концентрацією кристалічної фази, а також відносно невисоку в'язкість розплаву, що має суттєве значення в процесах екструзії.

Поліаміди широко застосовуються для виробництва волокон в текстильній промисловості, плівкових матеріалів, які мають високі фізико-механічні властивості. В машинобудуванні із поліамідів та їх композицій виготовляють підшипники ковзання, шестерні, елементи шарнірних з'єднань, крильчатки насосів, шланги і т.п. Наповнені і склонаповнені поліаміди використовують для виготовлення конструкційних деталей.

11.7 Поліетилентерефталат

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Поліетилентерефталат (ПЕТФ) одержують реакцією поліконденсації із терефталевої кислоти та етиленгліколя. ПЕТФ нерозчинний в звичайних органічних рідинах, стійкий до дії ряду кислот, але сірчана, соляна та азотна кислоти руйнують його в тій чи іншій степені. У твердому стані ПЕТФ може бути аморфним і частково кристалічним та має досить високу (255-260°) температуру плавлення з відносно невисокою в'язкістю розплаву.

Використовується для виготовлення хімічних волокон, відомих під назвою лавсан, тонкі плівки із ПЕТФ використовуються для виготовлення конденсаторів в електротехнічній промисловості, виробництва фото- та кіноплівки, магнітної стрічки, ізоляції провідників. Із волокон ПЕТФ виготовляють тканини технічного призначення, морські канати, риболовні сіті.

11.8 Наповнювачі та композиційні матеріали на основі полімерів

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Останні роки характеризуються широким застосуванням композиційних матеріалів (КМ) на базі полімерів, які спочатку використовувались в авіакосмічній промисловості, виробництві спортивного інвентаря, автомобілебудуванні, але завдяки їх властивостям знаходять все зростаюче застосування і в інших галузях промисловості і побуту. Для придання КМ певних властивостей використовують різні наповнювачі, причому вважається, що степінь наповнення КМ перевищує 5%. Наповнювачі КМ класифікуються по геометрії, місцезнаходженні в об'ємі, по призначенню і властивостям, які вони надають виробам.

По геометрії наповнювачі розділяються на нуль-, одно-, та двовимірні. Нульвимірні наповнювачі мають розміри частинок армуючого компонента

набагато меншими розмірів елементарного об'єму КМ (елементарний об'єм КМ має розміри, що на порядок і більше перевищують характерний розмір армуючого компонента). До них відносяться сажа, порошки різних речовин - гідроксиду алюмінію, карбонату кальцію, двооксиду кремнію, силікатів і інші. Найбільш дешевий порошкоподібний наповнювач - карбонат кальцію. Поряд з економічною доцільністю його застосування в якості наповнювача він дозволяє поліпшити стабільність розмірів і підвищити вогнестійкість КМ. Карбонат кальцію може застосовуватися з обробленою поверхнею та у суміші з іншими наповнювачами.

Хімічну стійкість і високі діелектричні властивості додає полімерній матриці глиноземний наповнювач (наприклад, очищений чи кальцинований каолін). Кремнеземні наповнювачі (пісок, кварц, перліт і ін.) застосовуються для наповнення широкого класу полімерних матеріалів з метою поліпшення волого- і термостійкості, формостійкості і герметичності виробу, а також деяких фізико-механічних властивостей.

Одновимірні армуючі компоненти мають один із розмірів приблизно рівний елементарному об'єму КМ. До них відносяться в основному волокна, які виготовляють у різноманітному асортименті: від волокон рослинного походження (сизаль, джут і ін.) до високоміцних нитковидних монокристалів. Характерні для цих матеріалів значення міцності, твердості і температури плавлення, як правило, перевищують відповідні характеристики інших наповнювачів. Діаметр ниткоподібних кристалів складає звичайно 1-30 мкм, відношення довжини до діаметра 500-5000. Односпрямовані КМ на основі ниткоподібних монокристалів у епоксидній матриці мають міцність до 1.4 ГПа, модуль пружності до 200 ГПа. Волокнисті високоміцні високомодульні наповнювачі забезпечують підвищення міцності і пружних властивостей КМ, у тому числі і при циклічних навантаженнях, підвищення термо- і хемостійкості, зміни електрофізичних характеристик і т. д. Міцнісні й інші характеристики КМ визначаються властивостями волокон, матриці і границі їх розділу, що обумовлює погоджене поведіння компонентів при навантаженні КМ.

Двовимірні армуючі компоненти, які мають два розміри, приблизно рівні елементарному об'єму КМ. До двовимірних наповнювачів відносяться лускаті, стрічкові і ткани, у тому числі плівки і металеві фольги. Найбільш високоякісні сорти слюди характеризуються високим відношенням середнього діаметра до товщини, що досягає 100 і більше. У цьому випадку її введення в полімерні матриці приводить до росту пружно-міцнісних характеристик. КМ, наповнений частками слюди, по своїх характеристиках не поступається склопластику з рубаними волокнами. Порівняння властивостей полімерних КМ на основі скляних лускатих і волокнистих наповнювачів показує, що скловолокна забезпечують велику міцність, а скляні лусочки – велику твердість КМ. У випадку, якщо в КМ є декілька компонентів різної розмірності та природи їх запропоновано називати поліармованими.

По місцезнаходженню компонентів КМ класифікуються на матеріали з одноосним місцезнаходженням, коли армуючий компонент знаходиться в матриці паралельними ланцюгами, з двоосним (площинним), коли армуючий компонент знаходиться в матриці паралельно один одному, з трьохосним, коли неможливо виділити одне чи два привілейованих напрямки у матеріалі.

Компоненти КМ можуть відноситись до наступних груп матеріалів:

- металів та їх сполук;
- неорганічних та полімерних сполук.

Із металів та їх сполук найбільше застосування знаходять наступні наповнювачі.

Оксид алюмінію, який використовують більше в якості дисперсного наповнювача епоксидних смол для надання підвищених електричних характеристик, теплопровідності, хімічної стійкості, твердості та зносостійкості, а також пониження термічного коефіцієнта розширення.

Оксид берилію вводять у полімерні композиції для підвищення теплопровідності при малих змінах електричних показників.

Оксиди заліза використовують у полімерних композиціях в невеликій кількості в якості пігментів червоного (оксид заліза), оранжевого (гідроксид

заліза) чи чорного (оксид заліза (II, III)). Суміші цих пігментів дозволяють одержувати композиції коричневого кольору та проміжних кольорів – від червоного до чорного. Використання оксиду заліза в якості наповнювача полімерних композицій підвищує їх термостійкість. Гама-модифікація оксиду заліза вводиться в термопластичні полімери, як, наприклад, поліпропілен, для підвищення їх густини, твердості та жорсткості. Оксиди заліза (II, III) знаходять застосування у виробництві магнітних топографічних фарб та магнітних стрічок в електронній промисловості.

Оксид свинцю вводиться в склад полімерних композицій для підвищення їх густини та екрануючої здатності від жорстких випромінювань, що дозволяє використовувати такі композиції, наприклад, у виробництві екранів рентгенівських установок.

Оксид магнію при наповненні ним термопластичних полімерів приводить до підвищення жорсткості, твердості та опору повзучості. Твердий прокалений оксид магнію використовують для підвищення тепловіддачі полімерними композиціями. Оксид магнію знаходить широке застосування в якості згущувача поліефірних зв'язуючих.

Оксид цинку використовується в якості наповнювача та каталізатора в гумових сумішах та пластмасах. Так поліпропілен, наповнений оксидом цинку (10 мас. ч.), має підвищену атмосферостійкість. Його використання в композиціях на основі ненасичених поліефірів, поліоліефінів, силоксанових каучуків та інших допомагає підвищенню їх твердості, теплостійкості та електропровідності.

Введення диоксиду цирконію в термопластичні полімери типу поліпропілену сприяє отриманню високомодульних та твердих композиційних матеріалів.

Сульфат барію використовують в якості наповнювача та білого пігменту для полімерних композицій, який дає їм високу густину, підвищений опір стиранню, хімічну стійкість, високу екрануючу здатність для ультрафіолетових променів.

Дисульфід молібдену в якості наповнювача полімерних матеріалів забезпечує їх високу термостійкість, електричну міцність, модуль пружності та міцність при розтягуванні та згині. Крім того, його введення в композиції допомагає покращити технологічні властивості. Дисульфід молібдену застосовується головним чином як внутрішня змазка, яка знижує коефіцієнт тертя та підвищує зносостійкість наповнених матеріалів.

Порошкоподібні метали стали доступні для широкого використання при отриманні наповнених полімерів завдяки інтенсивному розвитку порошкової металургії в виробництві високоякісних сталей, заліза, міді та мідних сплавів. Для отримання наповнених полімерів спеціального призначення застосовуються також порошки алюмінію, цинку, срібла, нікелю та свинцю. Унікальна поглинаюча здатність гама, бета і нейтронного випромінювання деяких типів металів відкриває широкі можливості їх застосування в якості наповнювачів полімерних матеріалів, необхідних як у будівництві атомних електростанцій, так і для індивідуального захисту людей.

Із порошкоподібних знаходять застосування наступні.

Порошки пористого та електролітичного заліза та спеціальні види порошків, як, наприклад, сталевий порошок з підвищеним вмістом заліза, суміші порошків залізо – вуглець, залізо – мідь – вуглець, порошки нікелевих, нержавіючих, нікельмолібденових сталей. Порошки електролітичного заліза і порошки, одержані в результаті розкладання карбонілу заліза, використовують у виробництві магнітних стрічок, спеціального чорнила та фармацевтичних продуктів, де їх висока вартість окупається. Здрібнена окалина, що є другим важливим джерелом оксиду заліза, також може використовуватись для отримання порошкоподібних наповнювачів. Їх одержують розпиленням високовуглецевої сталі, попередньо розплавленої у вагранці, з наступною декарбонізацією, чи розпиленням розплаву низьковуглецевої сталі за допомогою водяного струменя, що подається під великим тиском.

Більшість металів та керамік, що мають магнітні властивості, можуть бути використані для одержання полімерних магнітів шляхом диспергування їхніх

порошків в полімерній матриці. В даний час для одержання полімерних композиційних матеріалів, що мають магнітні властивості, найчастіше використовують еластичні полімери, властивості яких дозволяють вирішувати багато технічних задач. Для одержання полімерних матеріалів з оптимальними магнітними характеристиками розроблені спеціальні способи орієнтації твердих магнітних часток пластинчастої форми.

Найбільш часто в якості магнітних наповнювачів для полімерів використовують керамічні магнітні порошкові матеріали, що мають назву феритів. Низька вартість феритів обумовлює їхнє широке використання головним чином в автомобільній промисловості і приладобудуванні. Вміст феритних порошків у полімерних магнітах досягає 88 - 92% (мас.). Полімерні магніти не проводять електричний струм, мають низьку густину, легко формуються в деталі складної форми і легкодоступні.

З неметалічних наповнювачів найбільш поширеними є технічний вуглець, бавовна, целюлозні волокна, джут, конопля, крохмаль, тирса та ін.

За формою неметалічні наповнювачі діляться на наступні групи.

Сферичні наповнювачі (мікросфери) суцільні та порожнисті. До основних переваг мікросфер, що визначають ефективність їхнього застосування, відносяться наступні:

- мінімально можливе відношення площі поверхні до об'єму, що за інших рівних умов сприяє малої адсорбції сполучного і дозволяє вводити в матрицю велику кількість мікросфер, у тому числі при наповненнях до 25%, без зміни в'язкості матриці;
- низька густина 80-640 кг/м³;
- досконалість форми, що сприяє кращому змочуванню, рівномірному розподілу в КМ і можливості точного відтворення властивостей;
- низькі абразивні характеристики, що особливо важливо при литті виробів;
- високі термостійкість, механічна міцність і інертність, у тому числі хімічна, стосовно різних типів матриць;

- зниження усадки, поліпшення стабільності розмірів виробів і зменшення вологопоглинання;
- порівняно низька вартість мікросфер.

Лускоподібні наповнювачі, до яких відносяться слюда, диоксид алюмінію, скляні шматки, кристали дибориду алюмінію, сталі шматки та пластини, шматки кремнію та ін. Спеціальні види лускоподібних наповнювачів дозволяють забезпечувати дуже високі пружно-міцнісні характеристики КМ.

Стрічкові наповнювачі (скляна, графітова, борна стрічки) можуть бути дуже ефективні для локального зміцнення волокнистих КМ у місцях з високою концентрацією напруг.

Короткострічкові наповнювачі (силікат кальцію, короткі мікротонкі волокна, ниткоподібні монокристали, азбест), найважливішим з яких є азбест. Він виробляється у вигляді волокнистого порошку з різною довжиною волокон, а також у вигляді паперу, пряжі, тканин і повсті. Як неорганічний мінерал, азбест інертний до атмосферних впливів, а також до більшості хімічних реагентів, крім кислот. Азбест використовується в пластмасах в якості посилюючого наповнювача, додаючи виробам підвищеної міцності і збільшуючи модуль пружності при вигині, поліпшуючи їхній опір повзучості і теплостійкість, знижуючи термічний коефіцієнт розширення, дозволяє регулювати текучість композиції і знижувати вартість матеріалу. Недоліком азбесту є понижені значення ударної в'язкості полімерних композицій. Існують також деякі труднощі в переробці матеріалів на його основі, темний колір одержуваних пластмас і необхідність додаткової стабілізації ряду полімерів, наповнюваних азбестом. При роботі з азбестом потрібно застосування спеціальних заходів безпеки, оскільки він може викликати в людей, що працюють з ним, легеневі захворювання (азбестоз та інші). Хризотилевий азбест - сильно гідратований силікат магнію загальної формули $Mg_6[(OH)_4Si_2O_5]_2$, що складає більш 95% світового споживання азбесту. Крокидоліт – один з представників амфіболів, найбільш широко використовується в промисловості. Товарний продукт має блакитний колір та відрізняється високою

кислотостійкістю. Застосовується він, в основному, у виробництві азбестоцементних матеріалів. Амосіт широко застосовується в якості теплоізоляційного матеріалу завдяки своїй високій термостійкості та низькій густині.

Безперервні волокнисті наповнювачі: скляні волокна, базальтові волокна, високомодульні органічні волокна (нитки та джгути, тканини, препреги, неткані матеріали, фетр, войлок, гібридні наповнювачі, рублені волокна). Композиційні матеріали на основі високомодульних і високоміцних органічних (арамідних) волокон характеризується меншою щільністю, більш високими модулями пружності при стиску і вигині, а також модулем пружності і міцності при розтягуванні в порівнянні з тими ж показаннями для матеріалів на основі волокон з Е- чи S-скла. Полімерні композиційні матеріали на основі арамідних волокон характеризуються також більш високими електро- і теплоізоляційними показниками і більш високою здатністю демпфувати механічну і звукову вібрацію в порівнянні зі склопластиками. Незважаючи на високу твердість арамідних волокон, з них можуть бути отримані практично всі типи волокнистих армуючих наповнювачів - нитки, ровінги, тканини різного плетива, неткані матеріали, повсть, папір, тощо. Для органопластиків на основі таких наповнювачів характерні низька повзучість, висока стійкість до ударних навантажень, низька чутливість до надрізів і дуже високі показники тривалої міцності.

Наповнювачі антипірени (оксид сурми, гідратований оксид алюмінію, аміакати, борати, органічні з'єднання, які містять галогени, карбонати та бікарбонати, сульфати, з'єднання молібдену, органічні з'єднання та ін.) вводяться для підвищення термостійкості полімерів.

Великий асортимент наповнювачів дозволяє створювати КМ із широким спектром властивостей. Ряд наповнювачів значно зменшують собівартість КМ, приводячи до зниження густини і поліпшення переробки, різко збільшують пружно-міцнісні характеристики, у тому числі циклічну міцність і віброміцність, поліпшують надійність, підвищують термічну і хімічну стійкість

та інші показники. Властивості виробів із КМ в значній мірі залежать від методів приготування композиції, якості змішування і формування.

Для поліпшення умов переробки та формування, надання виробам привабливого зовнішнього вигляду і покращення певних властивостей в полімери вводяться різноманітні добавки в малих концентраціях (до 5%). Такі добавки вводяться або безпосередньо на стадії синтезу підприємствами – виробниками полімерів, або на підприємствах по переробці полімерів. Очевидно, що для одержання виробів із композиційних матеріалів необхідна розробка спеціального устаткування, що враховує властивості як основного полімеру, так і наповнювачів.

11.9 Контрольні запитання

1. Проаналізуйте поняття поліолефіни та їх властивості.
2. Проаналізуйте поняття полістирол і його співполімери та їх властивості.
3. Проаналізуйте поняття полівінілхлорид і його співполімери та їх властивості.
4. Проаналізуйте поняття полівінілацетатні пластмаси та їх властивості.
5. Проаналізуйте поняття поліметилметакрилат та їх властивості.
6. Проаналізуйте поняття поліаміди та їх властивості.
7. Проаналізуйте поняття поліетилентерефталат та їх властивості.
8. Проаналізуйте поняття наповнювачі та композиційні матеріали на основі полімерів та їх властивості.
9. Проаналізуйте поняття поліолефіни та їх властивості.
10. Проаналізуйте поняття поліолефіни та їх властивості.
11. Проаналізуйте поняття поліолефіни та їх властивості.

12 ХІМІЧНІ РЕАКТОРИ. ОСНОВИ ТЕОРІЇ

12.1 Хімічні реактори

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Хіміко-технологічний процеси

Хіміко-технологічний процес включає в себе ряд послідовних стадій (рисунки 12.1):

- фізичні операції, що готують вихідні речовини (наприклад, подрібнення, нагрівання тощо);
- власне хімічне перетворення;
- далі продукти реакції які не прореагували реагенти переробляють, застосовуючи різні способи поділу, очищення, сушіння і тощо.

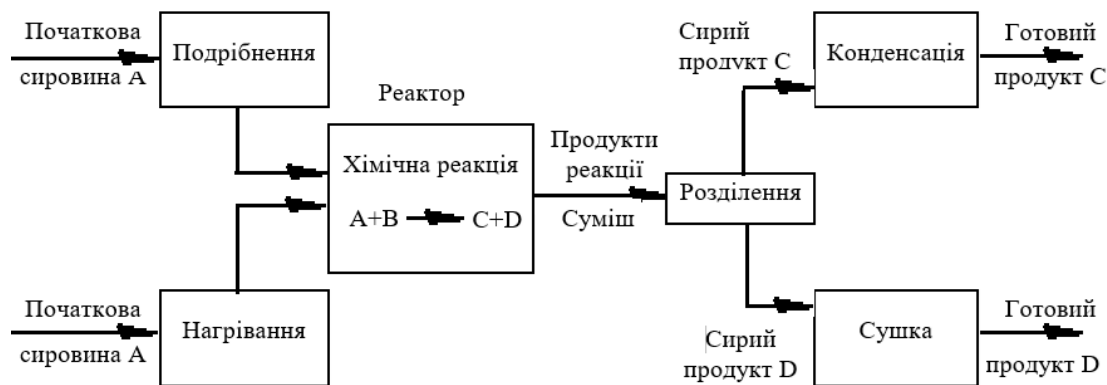


Рисунок 12.1 – Основні стадії хімікотехнологічного процесу

У більшості випадків хімічна стадія є найважливішою частиною процесу. Тому «серцем» процесу є хімічний реактор. Вибір типу і конструкції хімічного реактора, його розрахунок, створення системи управління його роботою є важливими завданнями хімічної технології. Конструювання реактора не піддається шаблону, і для проведення процесу можна запропонувати багато різних конструкцій. У пошуках оптимальної конструкції не обов'язково зупинятися на найбільш дешевої. Реактор може мати низьку вартість, однак

додаткова переробка одержуваних в ньому продуктів буде коштувати досить дорого. Тому при проектуванні потрібно враховувати економічність всього процесу в цілому.

Застосовувані в промисловості реактори за своїм устроєм можуть бути найрізноманітнішими: простий резервуар або ємність з мішалкою, порожниста або з насадкою колона, доменна піч або складний апарат з каталізатором, атомний реактор і багато інших. Різноманітність хімічних реакторів ускладнює проведення їх повної класифікації. Залежно від критерію, покладеного в основу класифікації, один і той же реактор може бути віднесений до різних класів. Найбільш вживані наступні ознаки класифікації хімічних реакторів:

- гідродинамічна обстановка,
 - умови теплообміну,
 - фазовий склад реакційної суміші,
 - спосіб організації процесу,
 - характер зміни параметрів процесу в часі,
 - конструктивні характеристики.
- Розглянемо найбільш важливі з них.

12.2 Гідродинамічна обстановка

Матеріал викладено за авторами [9...23].

По режиму руху реакційного середовища всі реактори можна розділити на реактори змішування і реактори витіснення. Реактори змішування - це ємнісні апарати з мішалкою або циркуляційним насосом. Реактори витіснення - трубчасті апарати, що мають вигляд подовженого каналу. У трубчастих реакторах перемішування має локальний характер і викликається нерівномірністю розподілу швидкості потоку і її флуктуаціями, а також завихреннями. В теорії хімічних реакторів спочатку розглядають два ідеальних реактора:

реактор ідеального (повного) змішування (РІЗ) і реактор ідеального (повного) витіснення (РІВ). Для ідеального змішування характерно абсолютно повне вирівнювання всіх параметрів реакції за обсягом реактора. Ідеальне витіснення передбачає, що будь-яку кількість реагентів і продуктів через реактор переміщується як твердий поршень, і відповідно до особливостей реакції встановлюється певний розподіл її параметрів по довжині реактора (в просторі). Реальні реактори в тій чи іншій мірі наближаються до моделей ідеального змішування або ідеального витіснення. Введення поправок на неідеальність в математичний опис ідеального реактора дозволяє використовувати його для реального реактора. Рівняння матеріального балансу, складене по одному з компонентів реакційної суміші, є вихідним при розрахунку реактора будь-якого типу.

12.3 Умови теплообміну з навколишнім середовищем

Матеріал викладено за авторами [9...23].

У більшості випадків температура істотно впливає на кінетику, статику, селективність хімічних реакцій. Тому вибір оптимального теплового режиму в реакторах і розробка методів його підтримки мають велике практичне значення. Залежно від теплового ефекту реакцій, а також від оптимального температурного режиму, який необхідно підтримувати в реакторі, від реакційної суміші або відводять тепло, або підводять або ж температурний режим в реакторі зберігається таким, яким він мимовільно встановлюється відповідно до тепловим ефектом реакції.

Для кожного типу реактора складають рівняння, що відображають роботу реактора з урахуванням впливу температури, - рівняння теплового балансу. Потім в ці рівняння вводять необхідні дані з рівнянь матеріального балансу, так як тепловий баланс залежить від кількості прореагованого вихідного реагенту, від маси реакційної суміші та ін. показників.

При адіабатичному режимі в реакторі відсутній теплообмін з навколишнім середовищем і тепло хімічної реакції повністю витрачається на зміну температури реакційної суміші.

При ізотермічному режимі в реакторі підтримують постійну температуру в ході всього процесу шляхом відведення або підведення тепла.

При політропічному режимі температура в реакторі непостійна, при цьому частина тепла може відводитися від реакційної суміші або підводиться до неї.

Адіабатичний і ізотермічний режими являють собою граничні ідеальні випадки. Однак режими багатьох реакторів в виробничих умовах наближаються до цих моделей.

12.4 Фазовий склад реакційної суміші

Матеріал викладено за авторами [9...23].

За фазовим складом реагує суміші реактори поділяють на гомогенні (служать для проведення реакції в одній фазі) і гетерогенні (призначені для проведення хімічних перетворень в багатофазних системах). Серед апаратів для проведення гомогенних процесів розрізняють реактори для проведення газофазних і рідкофазних реакцій.

Апарати для проведення гетерогенних процесів підрозділяють на газорідні реактори, реактори для проведення процесів в системах газ - тверда речовина, рідина - тверда речовина і ін.

Важливу підгрупу становлять реактори для проведення гетерогенно-каталітичних процесів.

12.5 Спосіб організації процесу

Матеріал викладено за авторами [9...23].

За способом підведення реагентів і відведення продуктів реактори поділяють на періодичні, безперервні і напівбезперервні (напівперіодичні). У реактор періодичної дії всі реагенти завантажують до початку реакції, а суміш продуктів відводять після закінчення процесу (рисунок 12.2).

Параметри технологічного процесу в періодичному реакторі змінюються в часі. Між окремими реакційними циклами виконують допоміжні операції - завантаження реагентів і вивантаження продуктів, чистку реактора. Наявність цього допоміжного часу зумовлює зниження продуктивності періодичного реактора в порівнянні з безперервним.

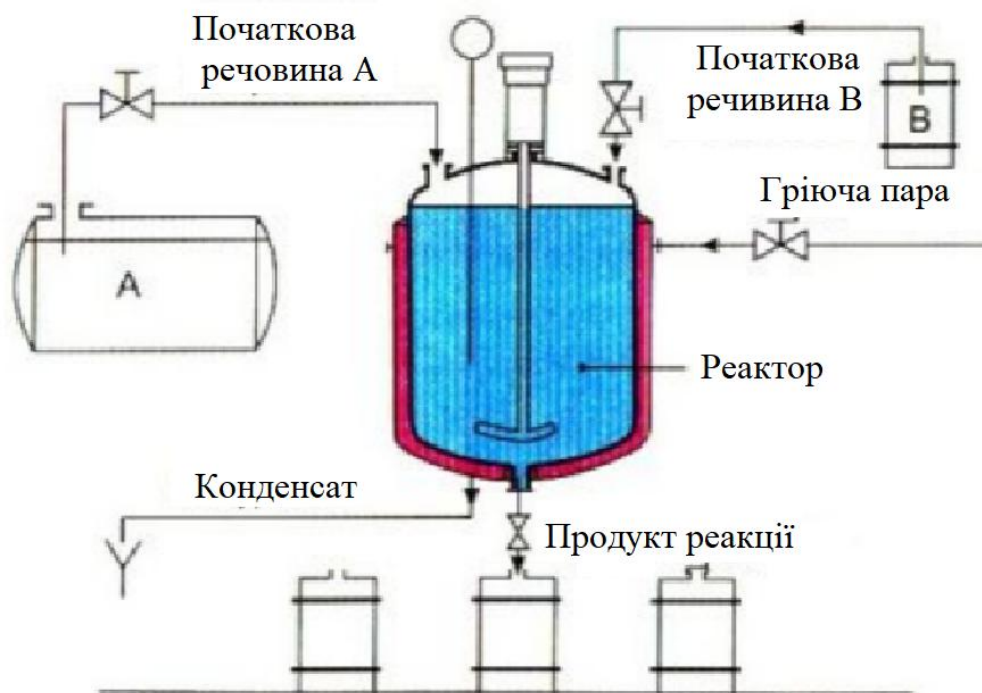


Рисунок 12.2 – Реактор періодичної дії

У реакторі безперервної дії (проточному) всі стадії процесу - подача реагентів, хімічна реакція, висновок готового продукту - здійснюються одночасно, тобто як би паралельно один одному (рисунок 12.3).

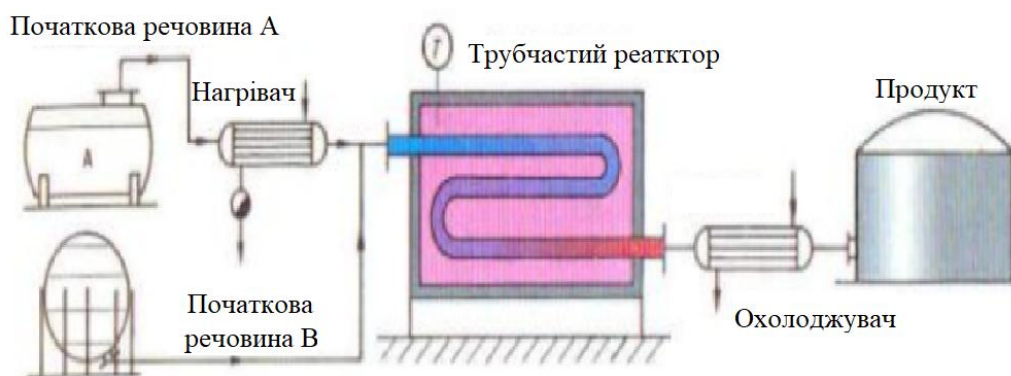


Рисунок 12.3 – Безперевнодіючий трубний реактор

В даному випадку допоміжні операції відсутні, тому такі реактори характеризуються високою продуктивністю. Сучасні великотоннажні виробництва реалізуються в безперервно-діючих реакторах. Істинний час перебування окремих частинок потоку в безперервному реакторі - це випадкова величина. Вона залежить від характеру структури потоків. А від виду функції розподілу часу перебування частинок залежить середня ступінь перетворення реагентів. У реактор напівперіодичної дії один з реагентів надходить безупинно, а інший періодично. Можливі варіанти, коли реагенти надходять в реактор періодично, а продукти реакції виводяться з нього безперервно, або навпаки.

12.6 Конструктивні характеристики

Матеріал викладено за авторами [9...23].

За типом конструкції хімічні реактори поділяють на ємнісні, колонні, трубчасті. Ємнісні реактори - це порожнисті апарати, часто забезпечені пристроєм, що перемішує (Рисунок 12.4а).

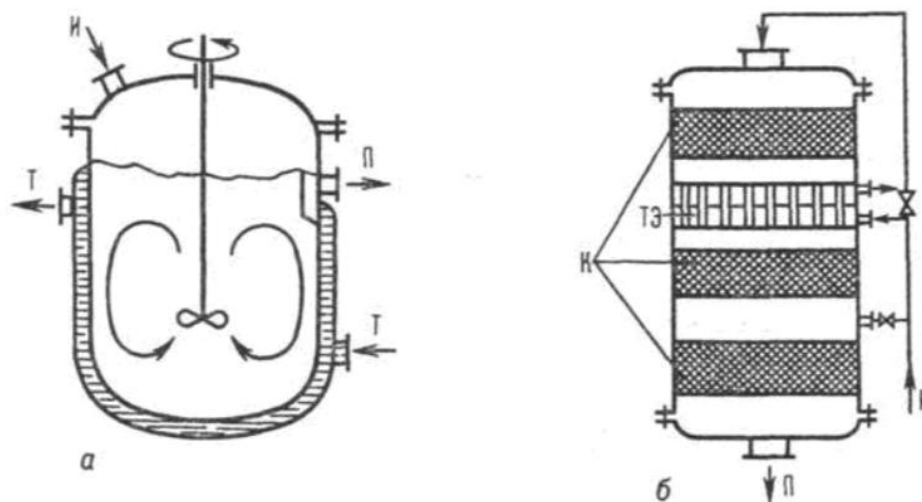


Рисунок 12.4 – Основні типи ємнісних реакторів: *а* – проточний ємнісний реактор з мішалкою і теплообмінною сорочкою, *б* – багатошаровий каталітичний реактор з проміжними і теплообмінними елементами.

И – вихідні речовини, П – продукти реакції, Т – теплоносій, К – каталізатор, Н – насадка, ТЕ теплообмінні елементи

Перемішування газо-рідинних систем може проводитися барботуванням газоподібного реагенту. Теплообмін здійснюється через поверхню хімічних реакторів або шляхом часткового випаровування рідкого компонента реакційної суміші. До реакторів цього типу відносять також апарати з нерухомим або псевдозрідженим шаром (одним або декількома) каталізатора (Рисунок 12.4б).

У багатошарових реакторах теплообмін здійснюється змішуванням потоків реагентів або в теплообмінних елементах апарату. У ємнісних реакторах проводять безперервні, періодичні та напівперіодичні процеси. Колонні хімічні реактори можуть бути порожнистими або заповненими каталізатором або насадкою (Рисунок 12.5).

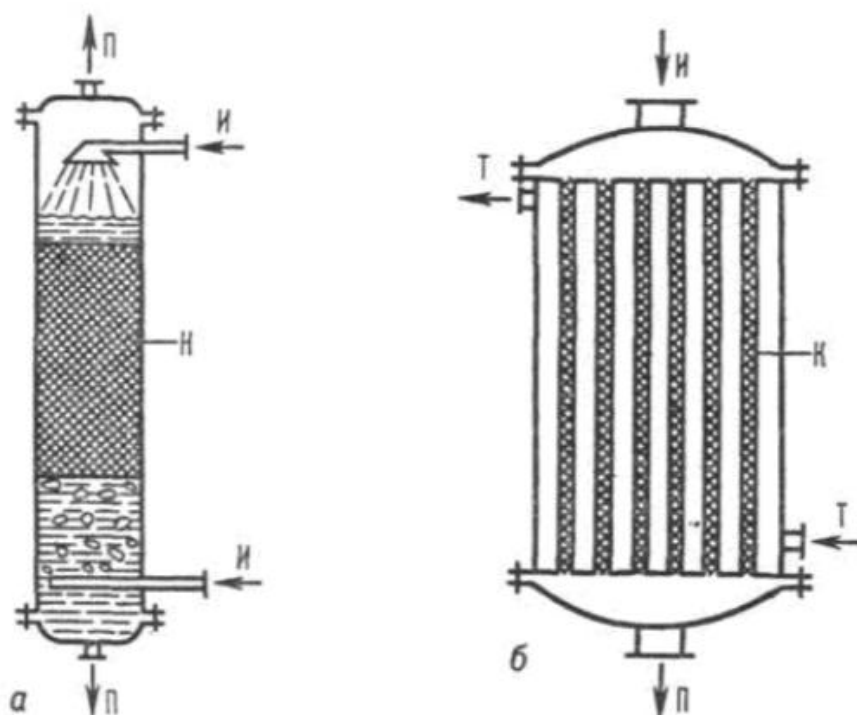


Рисунок 12.5 – Колонний реактор з насадкою (а) і трубчатий реактор (б)

И – вихідні речовини, П – продукти реакції, Т – теплоносій, К – каталізатор, Н – насадка, ТЕ - теплообмінні елементи.

Для поліпшення межфазного масообміну застосовують розпорошення за допомогою розпилювачів, барботерів, механічні дії (вібрація, тарілчаті насадки, пульсація потоків фаз) або насадки, що забезпечують високошвидкісний плівковий рух фаз. Реактори цього типу використовують в основному для проведення безперервних процесів в дво- або трифазних системах. Трубчасті хімічні реактори застосовують часто для каталітичних реакцій з теплообміном в реакційній зоні через стінки трубок і для здійснення високотемпературних процесів газифікації. При одночасному швидкісному русі декількох фаз в таких реакторах досягається найбільш інтенсивний міжфазовий масообмен. Специфічними особливостями відрізняються реактори для електрохімічних, плазмохімічних і радіаційно-хімічних процесів.

12.7 Основи теорії хімічних реакторів. Реактори для гомогенних процесів

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Методи розрахунку і проектування хімічних реакторів засновані на математичному моделювання хімічних реакторів і процесів, що протікають в них.

Найбільш важливим показником, що відображає досконалість хімічного реактора, є інтенсивність процесів, що протікають в ньому. Але інтенсивність тим вище, чим менше час, що витрачається на отримання одиниці заданого продукту, тому головним завданням при вивченні хімічних процесів, що протікають в реакторах будь-якого типу, є встановлення функціональної залежності часу перебування реагентів в реакторі від різних факторів. Цю залежність можна виразити у вигляді рівняння:

$$\tau = f(C_0, x, r) \quad (1)$$

де τ - час перебування реагентів в реакторі; C_0 - початкова концентрація вихідного реагенту; x - ступінь перетворення вихідного реагенту; r - швидкість хімічної реакції.

Рівняння (1), що зв'язує чотири зазначених параметра, є математичним описом моделі реактора і називається характеристичним рівнянням реактора. Вихідним рівнянням для отримання характеристичного рівняння реактора будь-якого типу є матеріальний баланс, складений по одному з компонентів реакційної суміші. Рівняння матеріального балансу по компоненту А при проведенні простої незворотної реакції $A + B \rightarrow R + S$ буде виглядати наступним чином:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A, \quad (2)$$

де C_A – концентрація реагента А в реакційній суміші,

τ – час перебування будь-якого елемента об'єма в реакторі;

$\omega_x, \omega_y, \omega_z$ – швидкості потоків вздовж осей x, y, z відповідно;

D – коефіцієнт молекулярної і турбулентної дифузії;

γ_A – швидкість хімічної реакції (швидкість витрати речовини А);

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau}$$

загальна зміна концентрації реагента А в часі;

$$-\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

похідна складників швидкості потоку вздовж осей координат на градієнти концентрації – зміна концентрації реагента А в елементарному об'ємі внаслідок переносу його з реакційним середовищем (разом з самим середовищем) в напрямку, який співпадає з напрямком загального потоку (конвективний перенос);

$$D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$$

зміна концентрації реагента А в елементарному об'ємі в результаті переносу його шляхом дифузії (дифузійний перенос).

Використовуючи рівняння матеріального балансу, неважко вивести розрахункові математичні моделі (характеристичні і розрахункові рівняння) для реакторів ідеального змішування періодичної дії (РІЗ-П), ідеального змішування безперервної дії (РІЗ-Н) і ідеального витіснення безперервної дії (РІВ).

12.8 Математична модель реактора ідеального змішування періодичного дії

Матеріал викладено за авторами [9...23].

РІЗ-П – це апарат з мішалкою або циркуляційним насосом (рисунок 12.3), в який періодично завантажують вихідну сировину, перемішують і витримують протягом часу, необхідного для досягнення заданого ступеня перетворення вихідних реагентів. Потім вихідну суміш вивантажують, і реактор готують до наступної операції, після чого цикл повторюється. Склад реакційної маси змінюється в часі, але в кожен певний момент часу однаковий у всіх точках

об'єму (Рисунок 12.6). Швидкість хімічної реакції є функцією часу і, як правило, для більшості реакцій зі збільшенням часу зменшується (рис. 6). Математична модель РІЗ-П виходить на основі рівняння матеріального балансу (2):

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A$$

З умови, що концентрація реакційної маси однакова у всіх місцях об'єму в кожний певний момент часу, то

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial C_A}{\partial y} \right) = \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = 0,$$

тоді

$$-\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad \text{і} \quad D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0,$$

В результаті отримуємо

$$-\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = r_A, \tag{3}$$

Тобто гідродинаміка реактора не впливає на кінетику процесу.

Якщо об'єм реакційної суміші не змінюється протягом процесу, то

$$dC_A = -C_{A,0} dx_A$$

Підставивши отриманий вираз у залежність (3), отримаємо:

$$d\tau = C_{A,0} \frac{dx_A}{r_A}$$

або

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} \tag{4}$$

Отримана залежність (4) – характеристичне рівняння реактора періодичної дії – дозволяє визначити час, який необхідно для заданого ступеня перетворення.

Час одного циклу роботи РІЗ-П τ_n складається з часу реакції τ , розрахованого з рівняння (4), і часу допоміжних операцій τ_{don} (час, витрачений на завантаження реагентів, вивантаження продуктів реакції, чистку, тощо):

$$\tau_n = \tau + \tau_{don} \quad (5)$$

Об'єм реактора розраховують за рівнянням:

$$V_r = V_{доб} \tau_n / 24\alpha \quad (6)$$

де $V_{доб}$ – добовий об'єм матеріалів, що реагують, α = степінь заповнення реактора реагентами.

Можна визначити також кількість партій (циклів) продукту за добу:

$$m = 24 / \tau_n \quad (7)$$

12.8 Математична модель реактора ідеального витіснення безперервної дії

РІВ - це проточний апарат (Рисунок 12.3), в якому кожний перетин потоку рухається строго паралельно самому собі. За формою такий рух потоку можна розглядати як рух поршня в трубі. У трубчастих реакторах концентрація, ступінь перетворення і швидкість хімічної реакції безперервно змінюються в напрямку руху рідини (Рисунок 12.6).

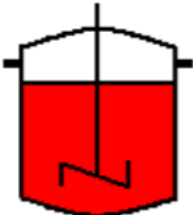
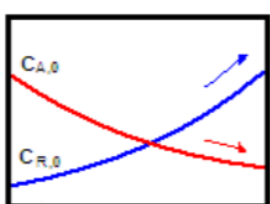
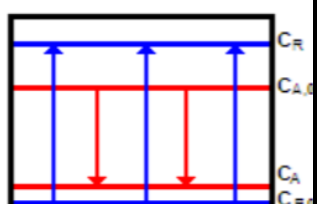
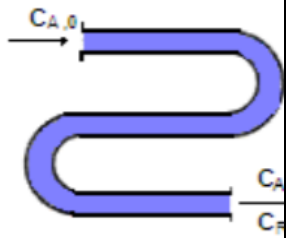
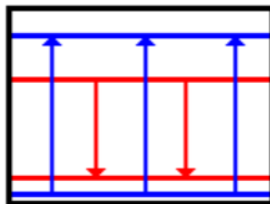
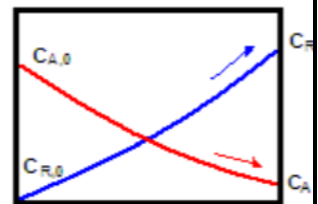
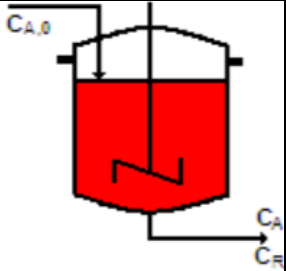
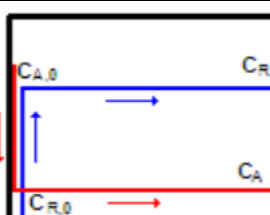
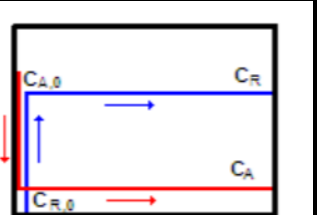
Принцип дії	Тип реактора	Зміна концентрації в залежності від часу	Зміна концентрації в залежності від місця
Періодичний режим роботи		 Концентрація Час	 Концентрація Міжосьова відстань
	Реактор ідеального змішування		
Безперервний режим роботи		 Концентрація Час	 Концентрація Довжина труби
	Реактор ідеального витіснення		
		 Концентрація Час	 Концентрація Міжосьова відстань
	Протічний реактор ідеального змішування		

Рисунок 12.6 – Основні характеристики ідеальних реакторів

Для виведення характеристичного рівняння скористаємося рівнянням матеріального балансу (2):

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A$$

З умови, що реакційна суміш рухається тільки вздовж осі l (по осі потоку), то приймаємо, що вісь x співпадає з l і можна записати:

$$-\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\omega \frac{\partial C_A}{\partial l},$$

де ω – лінійна швидкість потоку в напрямку руху. Тоді:

$$-\omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = -\omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$$

З умови, що поздовжня і радіальна дифузії відсутні, а молекулярна дифузія мала, то

$$D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0.$$

В результаті отримуємо

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega \frac{\partial C_A}{\partial l} - r_A \quad (8)$$

Рівняння (8) - математична модель РІВ, що працює в нестационарних умовах. Нестационарний режим характерний для періодів пуску і зупинки реактора.

В стаціонарному режимі:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = 0$$

і

$$-\omega \frac{\partial C_A}{\partial l} = r_A \quad (9)$$

Вирішуючи рівняння (9) з врахуванням заміни $C_A = C_{A,0}(1 - x_A)$ та $l = \omega\tau$, отримуємо характеристичне рівняння РІВ (Реактора ідеального витеснення)

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (10)$$

Рівняння (10) для РІВ в загальному вигляді аналогічно рівнянню (4), отриманого для РІЗ-періодичного (Реактора ідеального змішування). Але у рівнянні для РІЗ-П час τ - це час проведення реакції від завантаження сировини до вивантаження продуктів, а в рівнянні для РІВ час τ – це час, протягом якого реакційна суміш проходить через РІВ від входу в реактор до виходу з нього (за умови, що реакція йде без зміни об'єму).

12.9 Математична модель реактора ідеального змішування безперервної дії

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Реактор це апарат (Рисунок 12.4а), в який безперервно подають реагенти і безперервно їх виводять у вигляді продуктів реакції. У реакторі спостерігається різка зміна концентрації вихідної речовини при вході в реактор в результаті миттєвого змішання з реакційної масою. Зміна концентрації по часу і по довжині реактора, а також зміна швидкості реакції по довжині реактора показано на рисунку 12.6. З огляду на те, що поточна концентрація C_A і швидкість перетворення (Рисунок 12.6) миттєво приймають кінцеві значення на виході з реактора, а реагенти досягають кінцевого ступеня перетворення x_A , то використовувати рівняння (2) в диференціальній формі немає сенсу. Скористаємося рівнянням матеріального балансу в загальному вигляді:

$$V_{\text{Анак}} = V_{\text{Аконв}} - V_{\text{Ах.р.}} \quad (11)$$

де $V_{\text{Анак}}$ - кількість реагенту А, що накопичується в реакційному обсязі в одиницю часу; $V_{\text{Аконв}}$ - кількість речовини А, що переноситься конвективним потоком; $V_{\text{Ах.р.}}$ - кількість речовини А, вступає в реакцію в реакційному об'ємі в одиницю часу.

При стаціонарному режимі $V_{\text{Анак}}$ та $V_{\text{Ах.р.}} = V_{\text{Аконв}}$. Враховуючи, що $V_{\text{Ах.р.}} = r_A V_r$ та $V_{\text{Аконв}} = V(C_{A,0} - C_A) = V C_{A,0} x_A$ (V – об'ємні витрати), отримуємо $C_{A,0} x_A = r_A V_r$ і

$$\tau = \frac{V_r}{V} = \frac{C_{A,0} X_A}{r_A} \quad (12)$$

Це характеристичне рівняння реактора ідеального змішування безперервної дії.

12.10 Контрольні запитання

1. Проаналізувати стадії хіміко-технологічних процесів.
2. Проаналізувати найбільш вживані наступні ознаки класифікації хімічних реакторів.
3. Проаналізувати поняття гідродинамічна обстановка в реакторі.
4. Проаналізувати поняття умови теплообміну в реакторі,
5. Проаналізувати поняття фазовий склад реакційної суміші в реакторі.
6. Проаналізувати поняття спосіб організації процесу в реакторі.
7. Проаналізувати поняття характер зміни параметрів процесу в часі в реакторі.
8. Проаналізувати поняття конструктивні характеристики реакторів.
9. Проаналізувати параметри технологічного процесу в реакторі періодичної дії.
10. Проаналізувати параметри технологічного процесу в реакторі безперервної дії.
11. Проаналізувати особливості конструкторської ємнісного реактора.
12. Проаналізувати особливості конструкторської колонного реактора.
13. Проаналізувати особливості конструкторської трубчастого реактора.
14. Проаналізувати основи теорії хімічних реакторів. реактори для гомогенних процесів
15. Проаналізувати математичну модель реактора ідеального змішування періодичного дії

16. Проаналізувати математичну модель реактора ідеального витіснення безперервної дії
17. Проаналізувати математичну модель реактора ідеального змішування безперервної дії

13 ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПЛАСТИЧНИХ МАС

13.1 Загальні відомості

Матеріал викладено за авторами [9...23].

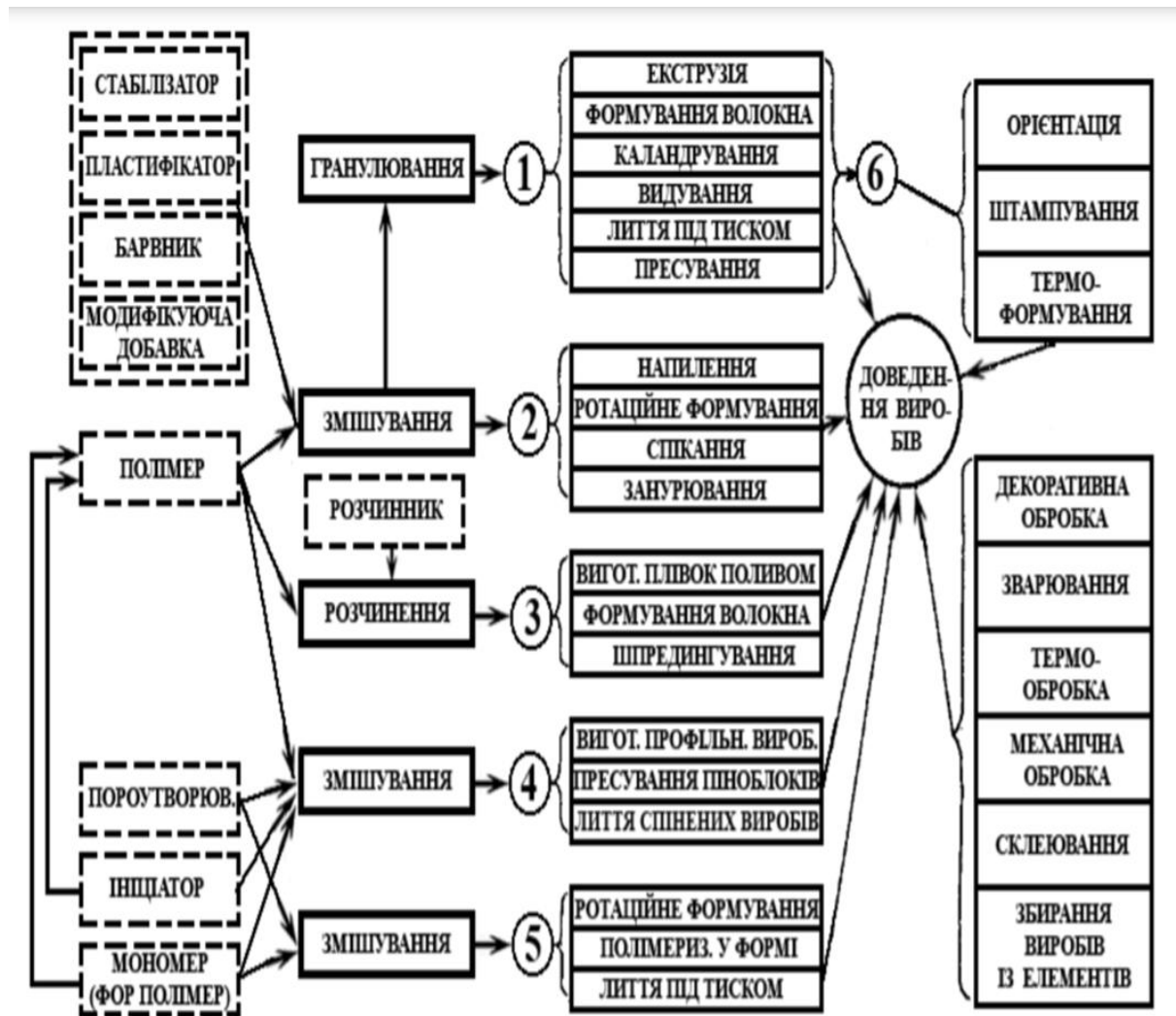
Великий інтерес до пластичних мас викликаний не тільки їх своєрідними технічно вигідними властивостями (низька питома густина, висока хімічна стійкість, наявність вискоеластичного стану тощо) Виготовлення виробів з пластмас відзначається низькою трудомісткістю, енергомісткістю, доступністю вихідної сировини. На виготовлення пластмасового виробу потрібно витратити в 2,5 ... 4 рази менше праці, ніж на виготовлення аналогічного виробу з металу, і при цьому споживається в 3 ... 5 разів менше енергії. Впровадження в народному господарстві пластмас і композиційних полімерних матеріалів (скло-, вугле- та органопластиків) відзначається високою економічною ефективністю. Виготовлення виробів з пластмас зосереджене на підприємствах чи дільницях з переробки пластмас, які об'єднані в одну підгалузь – технології переробки пластмас. За методами виготовлення виробів з пластмас її можна поділити на такі групи виробництва з індивідуальною об'ємною часткою:

- лиття під тиском термопластів – 33 %;
- екструзія – біля 30 %; – пресування
- 26 %; – каландрування
- 5 %; – інші методи
- 6 %.

Основну масу погонажних виробів (труби, плівки, листи, профілі тощо) одержують методом екструзії. За технологією вальцювання і каландрування отримують значний асортимент плівок (плівки загального призначення, морозостійкі, багат шарові, комбіновані тощо) і рулонні матеріали. Продукцію, одержану методом екструзії, широко використовують у народному господарстві як вироби самостійного призначення або як напівфабрикат для виготовлення

виробів іншими методами. Наприклад, листи використовують або безпосередньо як облицювальний та футерувальний матеріал, або для виготовлення виробів термоформуванням, вирублюванням тощо. Екструзійні методи переробки пластмас набувають значного поширення як допоміжний спосіб неперервного пакування промислових та харчових виробів у полімерну оболонку, вони також перспективні при нанесенні електро-, хімізоляції на провідники тощо. Перевага екструзійних процесів – неперервність виробництва, велика одинична потужність, висока технологічність при низькому рівні технологічних відходів, можливість автоматизації процесу і створення замкнених циклів, керованих за допомогою ЕОМ. Вироби з пластмас, які отримують методом екструзії, належать до матеріалоємної продукції. Сировина і матеріали для їх одержання становлять 80 % загальних затрат, на електроенергію припадає лише 10 % і на трудозатрати – до 5 %. Всі ці переваги, а також велике практичне значення погонажних виробів і практично необмежений їх асортимент зумовили випереджаючі темпи зростання частки полімерних виробів в загальному обсязі випуску виробів з пластмас. Сировиною для виготовлення погонажних виробів є термопласти: поліолефіни, полівінілхлорид, полістирольні пластики. Значно розширилась матеріальна база виробництва їх в Україні з введенням до ладу поліпропіленового заводу в м. Лисичанськ та заводу з виготовлення надвисокомолекулярного поліетилену і поліпропілену в м. Калуш, який збудувала німецька фірма «Лінде». Створення прогресивних методів переробки пластмас у вироби та інтенсифікація існуючих – мета галузі переробки пластмас

КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ З ПЛАСТМАС

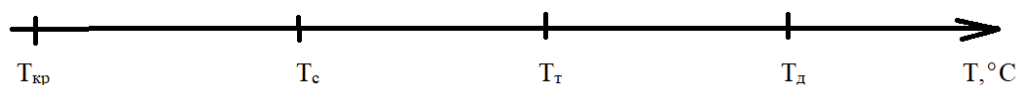


13.2 Фізико-хімічні основи переробки пластмас

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Будь-який процес переробки полімерів у вироби пов'язаний з наданням форми й забезпеченням необхідної якості цих виробів. За невеликими винятками для надання форми полімер переводять у в'язкотекучий або

вискоеластичний стан. Отже, необхідною умовою переробки є наявність температурних інтервалів вищезгаданих станів.



Пригадаймо, що полімер може характеризуватись такими температурами фізичних переходів: де:

- $T_{кр}$ – температура крижкості;
- T_c – температура склування;
- T_T – температура текучості (топлення);
- T_d – температура деструкції;
- $T_{кр} - T_c$ – склоподібний стан;
- $T_c - T_T$ – високоеластичний стан;
- $T_T - T_d$ – в'язкотекучий стан.

Фізичні перетворення в полімері відбуваються в інтервалі $T_c - T_d$, а хімічні – після T_d для термопластів, у той час, як для реактопластів інтервал хімічних перетворень знаходиться між T_T та T_d . Переважна кількість методів базується на переробці полімеру у в'язкотекучому стані, отже, інтервал переробки в цьому випадку буде $(T_T - T_d)$. Величина інтервалу (ΔT), як нам відомо, залежить від будови полімеру і може мати різні значення, наприклад, °C:

- поліетилен: $T_T = 110$; $T_d = 300$; $\Delta T = 190$;
- поліпропілен: $T_T = 170$; $T_d = 300$; $\Delta T = 130$;
- полівінілхлорид: $T_T = 165$; $T_d = 170$; $\Delta T = 5$;
- поліамід-66: $T_T = 220$; $T_d = 260$; $\Delta T = 40$.

Величина температурного інтервалу обумовлює простоту технологічного процесу переробки полімерів з розплаву. Чим більший інтервал, тим більше можливостей зміни технологічних режимів переробки, а, отже – більше можливостей інтенсифікувати процес, зменшити трудозатрати, вплинути на якість виробу, розширити методи переробки та варіанти конструкції

формувального інструменту (оснащення). Полімери з вузьким температурним інтервалом переробки в чистому вигляді практично не переробляються через складність дотримування необхідного режиму. Тому до них додають стабілізатори, які дещо підвищують T_d , а також пластифікатори, які знижують T_t ; таким чином, розширюється інтервал переробки. Вид і кількість стабілізаторів і пластифікаторів визначаються природою полімеру, його надмолекулярною структурою і механізмом деструкції. Наявність температурного інтервалу ($T_t - T_d$) – необхідний, але недостатній фактор для успішного формування виробу з розплаву. Крім цього, важливе значення має в'язкість (η) розплаву та її залежність від температури T і тиску P . В той час, як $T_t - T_d$ можна для одного і того ж полімеру розширити введенням пластифікатора і стабілізатора, то взаємозв'язок η з P і T визначається будовою полімеру, його молекулярною масою і носить нелінійний характер. Цілком зрозуміло, що чим нижча η розплаву, тим він легше буде перетікати через канали і розпливатися в порожнині форми, тобто будуть потрібні менші зусилля для перетискання розплаву. Він буде характеризуватись вищою текучістю. Із основних законів фізики ми знаємо, що для 'ньютонівських' рідин з підвищенням T , η пропорційно зменшується і не залежить від швидкості перетікання рідини. Але розплав полімеру не є 'ньютонівською' рідиною. Це є, в основному, псевдопластична рідина, для якої характерне зменшення η зі збільшенням швидкості зсуву, яка виникає при течії. Причому характер зміни η від швидкості зсуву залежить від температури. Таке явище називається аномалією в'язкості і, на відміну від 'ньютонівських' рідин, рівняння течії розплаву записується в загальному вигляді:

$$\tau = \eta \cdot \gamma^n, \quad (13.1)$$

де: τ – напруження зсуву (зміщення одного шару рідини відносно другого); η – коефіцієнт в'язкості; γ – швидкість зсуву (градієнт швидкості течії по висоті потоку); n – індекс текучості (перебуває в межах $0,1 \div 1,0$). Графіки залежностей τ від γ та η від T і γ наведені на рисунок 13.1.

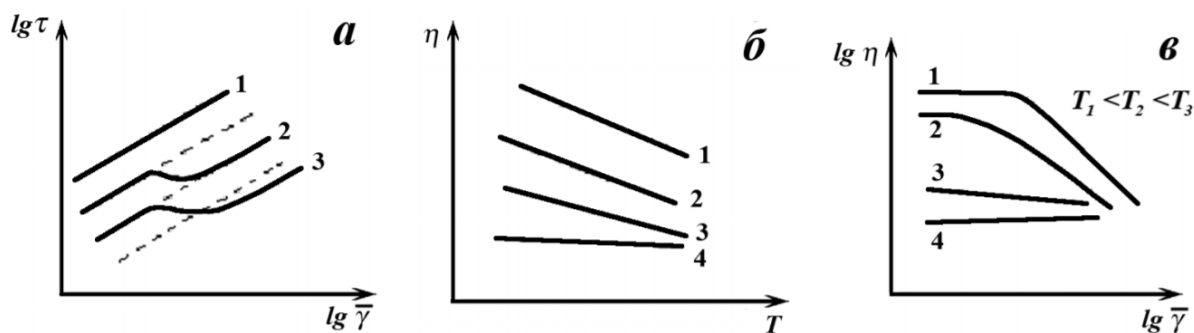


Рисунок 13.1 – Графіки залежностей τ від (а) та η від γ і T (б та в)

1, 4 – нютонівська рідина; 2, 3 – псевдопластична рідина; 2 – розплав; 3 – прозчин полімеру

Із рисунків 13.1 (б, в) видно, що зі зростанням температури аномалія суттєво зменшується при значному пониженні її величини (η наближається до одиниці). Цей ефект, зрозуміло, обумовлює вищу швидкість течії, що, у свою чергу, впливає на продуктивність процесу і якість виробу. Причому із зростанням температури зменшується напруження зсуву, тобто потрібний менший тиск для забезпечення течії і тому знижується концентрація внутрішніх напружень та зменшується вплив ефектів, викликаних напруженням зсуву – ефект Баруса, матовість, мікротріщини, саморозігрівання тощо.

13.3 Текучість і її використання під час переробки полімерів

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Як вже зазначалося вище, текучість є визначальною характеристикою полімеру при його переробці. Текучість – здатність розплаву полімеру до в'язкої течії (плинності), яка відбувається під дією зовнішнього зусилля (при цьому виникає напруження зсуву). Текучість адекватна оберненому значенню в'язкості розплаву (обернено пропорційно залежить від η): $Te \approx 1/\eta$. Для оцінки текучості можна використати криві течії (рисунок 13.1) при різних значеннях швидкості зсуву і температури. Експрес-методи визначення текучості базуються на

визначенні «показника текучості розплаву» (ПТР) для термопластів і текучості за Рашигом для реактопластів. Для термопластів існує ще один метод оцінки текучості, який полягає у визначенні шляху проходження розплаву під тиском по спіралеподібному каналу у формі із заданою температурою. Показник текучості розплаву використовується:

1. для попередньої оцінки придатності полімеру до переробки у в'язкотекучому стані;
2. розрахунку і конструювання обладнання і технологічного оснащення;
3. при виборі методу та режиму переробки досліджуваного полімеру.

Технологічні властивості термопластів характеризують їх здатність бути переробленими у вироби. Вибір методу переробки і оптимізацію технологічних параметрів проводять з урахуванням таких технологічних характеристик, як показник текучості розплаву, гранулометричний склад, вологість та вміст летких, насипна густина. Знання цих характеристик дає можливість правильно вибрати температуру і тиск при переробці, розрахувати розміри форм, завантажувальних камер, матеріального циліндра тощо. Текучість це здатність полімерних розплавів матеріалів до в'язкої течії під дією тепла і тиску. Практично для оцінки міри текучості термопластів користуються показником текучості розплаву. ПТР – маса або об'єм полімеру, яка витиснена протягом 10 хв через стандартне сопло (частіше діаметром $2,095 \pm 0,005$ мм) під дією певного вантажу і при заданій температурі. Визначення показника текучості розплаву проводять за допомогою екструзійного пластометра за ГОСТ 11645-73. Умови проведення дослідження наведені в таблиці 13.1.

Для обчислення технологічних параметрів текучість подають у вигляді реологічної залежності:

$$\bar{\gamma} = \frac{3 \cdot n + 1}{n} \cdot \frac{ПТР}{600 \cdot \rho \cdot \pi \cdot r^3},$$

де: n – індекс текучості; ρ – густина розплаву полімеру при температурі досліду; r – радіус каналу, через який перетискається полімер.

Таблиця 13.1 – Умови визначення показника текучості розплаву деяких термопластів

Полімер	Температура, °C	Вага вантажу, Н	Діаметр капіляра,
Поліетилен ВТ	$190 \pm 0,5$	21,2	$\varnothing 2,095 \pm 0,005$
Поліетилен НТ	$190 \pm 0,5$	49,0	$\varnothing 2,095 \pm 0,005$
Поліпропілен	$230 \pm 0,5$	21,2 або 49,0	$\varnothing 2,095 \pm 0,005$
Полістирол	$200 \pm 0,5$	49,0	$\varnothing 2,095 \pm 0,005$

Показник текучості розплаву необхідний для попереднього вибору методу переробки термопластів, а також – для конструювання оснащення та вибору параметрів переробки.

Гранулометричний склад визначають ситовим аналізом, який характеризує вміст частинок різного розміру в порошкоподібних і гранульованих матеріалах. Розмір частинок вимірюється в міліметрах чи мікронах, а ступінь дисперсності визначається в процентах і вказує на наявність частинок певного розміру в даній кількості матеріалу. Гранули полімеру можуть мати різноманітну форму: циліндра, пластинки, куба, кулі тощо. В одній партії матеріалу форма гранул повинна бути однаковою, а їхні розміри максимально наближеними, тобто матеріал повинен бути однорідним. Оптимальний розмір гранул залежить від виду матеріалу і методу його переробки: з підвищенням температури плавлення полімеру розмір гранул рекомендується зменшити. Для термопластів, що переробляються у виробі методом лиття під тиском і екструзією, розмір гранул повинен перебувати в межах 2 ... 5 мм, а для екструзії тонкостінних труб і профілів – 1,5 ... 3 мм.

Вміст вологи і летких речовин визначають перед переробкою полімерних матеріалів, щоб правильно вибрати технологічні параметри виготовлення виробів і визначити необхідність сушіння матеріалу.

Вміст вологи і летких регламентується ДСТ на даний полімер. Високий

вміст води може бути причиною браку – у виробках можуть утворюватися пори, пухирі, погіршуватися зовнішній вигляд, з'являтися сріблясті смуги, поздовжні пасма, мікротріщини.

Граничний вміст води і летких, наприклад, у прес-порошках фенопластів становить 2... 4,5 %, в амінопластах 3,5 ... 4 %, в етролах 1,7 ... 3 %, у волокнистих і шаруватих пластиках 0,8 ... 3 %, в поліамідах 0,2 %.

Вміст води і летких визначається за різницею в масі певної наважки вихідної

пластмаси до і після сушіння в термостаті при певній температурі (найчастіше 105°C) і тривалості витримки (переважно 1 година).

Насипна густина (кг/м^3) – це відношення маси матеріалу, який переробляється, до його об'єму. Користуючись значенням насипної густини, можна розрахувати завантажувальний простір прес-форм та бункерів обладнання для переробки пластмас.

Питома густина (кг/м^3) – використовується для конструювання виробів і розрахунку теплових процесів при переробці.

Усадка (збіжність) (%) – це основний параметр, який використовується для розрахунку виконавчих розмірів гнізда форми та для конструювання виробу. Первинна усадка враховує збіжність матеріалу у формі при виготовленні виробу у відповідному режимі а вторинна усадка – після видалення виробу з форми й охолодження його до кімнатної температури.

Температури переходів (T_c , $T_{t(пл)}$ і T_d) – використовують для встановлення методу переробки конкретного полімерного матеріалу та визначення режимів формування.

13.4 Реологічні рівняння розплавів полімерів

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Як вище зазначалось, при інженерних розрахунках у більшості випадків в

реологічних рівняннях для розплавів полімерів враховується тільки залежність в'язкості від швидкості зсуву і температури.

Для нестисливих неньютонівських рідин, в'язкість яких залежить тільки від швидкості зсуву, можна записати:

$$\mu(\dot{\gamma})$$

Отримане рівняння уже не є лінійним, а для описання залежності $\mu(\dot{\gamma})$ запропонована значна кількість рівнянь. Проте найбільшого поширення набула лише невелика їх кількість, серед якої зупинимось тільки на так званому степеневому рівнянні (рівнянні Оствальда де Виля):

$$\mu(\dot{\gamma}) = K|\dot{\gamma}|^{n-1}$$

де K – коефіцієнт консистентності, а n – показник степеня, які не є фізичними властивостями рідини і визначаються експериментально.

У випадку неізотермічної течії необхідно врахувати залежність в'язкості від температури. По аналогії з відомим рівнянням Арреніуса температурна залежність коефіцієнта консистентності часто описується рівнянням:

$$K = K_0 \exp[-\beta(T - T_0)]$$

Де K_0 – коефіцієнт консистентності, визначений для температури T_0 , а β – експериментальний коефіцієнт. Тоді:

$$\mu(\dot{\gamma}) = K_0 \exp[-\beta(T - T_0)] |\dot{\gamma}|^{n-1}$$

Для одержання значень коефіцієнтів K_0 , n і β рівняння необхідно проведення експериментів. Проте в цьому випадку виникають значні складнощі, бо експериментальне визначення компонент тензора швидкостей деформації надзвичайно складне. Тому в багатьох випадках експерименти проводять для більш простих, так званих віскозиметричних течій, при яких реалізуються прості види деформацій.

Одним із найпоширеніших приладів для визначення в'язкості розплавів полімерів є розглянутий раніше капілярний віскозиметр, схема якого зображена на рис. 3.2. Конструктивно він являє собою циліндр 1 з регульованим нагрівом, поршень 2 з пристроєм для забезпечення або постійного тиску, або постійної

об'ємної витрати Q (на рисунку не показаний). Нагрітий до потрібної температури розплав полімеру продавлюється через капіляр з діаметром D і довжиною L . Розглянемо ламінарну стаціонарну стабілізовану течію через капіляр, коли сили тиску зрівноважуються тільки силами в'язкості. Рівняння руху в циліндричній системі координат для цього випадку має вигляд:

$$-\frac{dP}{dz} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr}(r\tau_{rz}) = 0,$$

де τ_{rz} - компонента напруги, що діє на елементарній площині, перпендикулярній радіусу r , в напрямі осі капіляра z . Оскільки течія осесиметрична, то в центрі потоку ($r=0$) компонента напруги τ_{rz} також дорівнює нулю. Інтегруючи (3.45) по радіусу r і визначаючи постійну інтегрування з умов симетрії, одержимо:

$$\tau_{rz} = \frac{r}{2} \frac{dP}{dz}.$$

Отже, незалежно від реологічних властивостей рідини напруга по координаті r змінюється лінійно від нуля на осі потоку до максимального значення τ_w на стінці капіляра (рисунок 13.2):

$$\tau_w = \frac{R}{2} \frac{dP}{dz}.$$

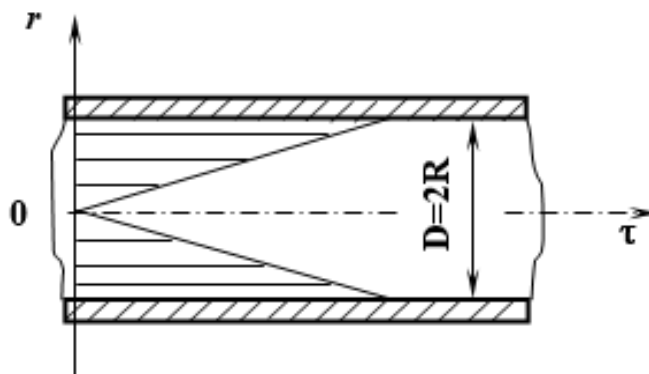


Рисунок 13.2 – Зміна напруги зсуву по радіусу капіляра

Об'ємну витрату через капіляр визначимо за рівнянням:

$$Q = 2\pi \int_0^R r W_z dr,$$

де W_z – швидкість руху рідини як функція радіуса.

Інтегруючи по частинах, одержимо:

$$Q = \pi r^2 W_z \Big|_0^R - \pi \int_0^R r^2 \frac{dW_z}{dr} dr.$$

Якщо виконуються умови прилипання, тобто швидкість на стінці капіляра дорівнює нулю, то дорівнює нулю і перша складова, тоді маємо:

$$Q = -\pi \int_0^R r^2 \frac{dW_z}{dr} dr.$$

Із двох останніх рівнянь одержимо:

$$\tau_{rz} = \tau_w \frac{r}{R},$$

звідки

$$r = \frac{R \tau_{rz}}{\tau_w}.$$

Підставляючи одержаний вираз в рівняння для об'ємної витрати отримаємо:

$$Q = -\pi \int_0^R \left(\frac{R \tau_{rz}}{\tau_w} \right)^2 \frac{dW_z}{dr} dr.$$

Виконуючи інтегрування по τ_w з використанням правила Лейбніца при диференціюванні інтеграла, після перетворень одержимо вираз для швидкості зсуву на стінці капіляра:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{dQ}{dr|_{r=R}} = \frac{3}{4} \Phi + \frac{1}{4} \tau_w \frac{d\Phi}{d\tau_w},$$

де $\Phi = 4Q/(\pi R^3)$. Це рівняння відоме як рівняння Вайссенберга-Рабиновича-Муні. Якщо рідина нестислива, а поперечний переріз капіляра постійний, то градієнт тиску не залежить від координати z і рівняння набуває

вигляду:

$$\tau_w = \frac{R}{2} \frac{\Delta P}{L},$$

де ΔP – перепад тиску на довжині капіляра L . Отже, два останні рівняння дозволяють визначити напругу τ_w і швидкість зсуву $\dot{\gamma}_w$ на стінці капіляра шляхом експериментального визначення об'ємної витрати і перепаду тиску для довільної рідини при єдиному обмеженні – відсутності просковзування на стінці капіляра (виконання умови прилипання). Оскільки τ_w і $\dot{\gamma}_w$ визначені через макроскопічні змінні, що відповідають поняттю ‘суцільне середовище’, можна вважати, що функція $\tau_w(\dot{\gamma}_w)$ ідентична функції $\tau(\dot{\gamma})$ і визначає поведінку рідини при зсуві. Тоді, для даного випадку зв'язок між τ_w і $\dot{\gamma}_w$ можна записати так:

$$\tau_w = \mu(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}_w,$$

де $\mu(\dot{\gamma})$ – в'язкість, що відповідає даній швидкості зсуву $\dot{\gamma}_w$ (ефективна в'язкість). Тоді для ефективної в'язкості маємо:

$$\mu(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w}.$$

При обробці експериментальних даних спочатку будують залежність Φ від τ_w і по ній знаходять шляхом чисельного або графічного диференціювання значення $d\Phi/d\tau_w$. Після цього за рівнянням визначають $\dot{\gamma}_w$. Для часткового випадку степеневі рідини рівняння має вигляд:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3n+1}{n} \frac{Q}{\pi R^3}.$$

Підставляючи) значення в'язкості для степеневі рідини одержимо: В логарифмічних координатах рівняння (3.59) є рівнянням прямої лінії з кутовим коефіцієнтом n . Залежність $\tau(\dot{\gamma})$, побудована в логарифмічних координатах, носить назву кривої течії і для багатьох полімерів є нелінійною, а тому вона апроксимується степеневим рівнянням по частинах. Розплави полімерів є

псевдопластичними рідинами і для них $n < 1$, тому при малих швидкостях зсуву це рівняння не може застосовуватись, бо в цьому випадку значення в'язкості прогнозується безмежно великим, що не відповідає дійсності.

Із врахуванням залежності K від температури) рівняння набуває вигляду:

$$\tau_w = K_0 \dot{\gamma}_w^{n-1} \dot{\gamma}_w \exp \left[-\beta(T - T_0) \right]$$

Для визначення параметрів K_0 , β і n необхідно мати як мінімум дві криві течії, побудовані для різних температур. Слід зазначити, що при цьому криві течії для різних температур повинні бути приблизно паралельні, тобто показник степеня в цьому випадку мало залежить від температури.

Одержані теоретичні залежності справедливі для ділянки капіляра зі сталим, уже сформованим профілем швидкості. Проте в реальному процесі на вхідній ділянці відбувається формування профіля швидкості, на що додатково витрачається перепад тиску. Відповідно і на виході капіляра існує кінцевий ефект, пов'язаний з нелінійною зміною тиску. Для виключення впливу цих ефектів експерименти проводять на двох ідентичних капілярах, але з різною їх довжиною L_1 і L_2 . Якщо об'ємна витрата через ці капіляри одна і та ж, то для сумарних перепадів тиску можна записати:

$$\Delta P_{c1} = \Delta P_{ex} + \Delta P_1 + \Delta P_{вих} ,$$

$$\Delta P_{c2} = \Delta P_{ex} + \Delta P_2 + \Delta P_{вих} ,$$

де ΔP_{ex} і $\Delta P_{вих}$ – вхідний і кінцевий ефекти, які для обох капілярів однакові, а ΔP_1 і ΔP_2 – втрати тиску по довжині ділянки стабілізованої течії. Віднімаючи останні рівняння і скорочуючи на ΔP_{ex} і $\Delta P_{вих}$, одержимо:

$$\Delta P = \Delta P_1 - \Delta P_2 .$$

Тоді напруга на стінці капіляра дорівнює:

$$\tau_w = \frac{R}{2} \frac{\Delta P}{(L_1 - L_2)} = \frac{R}{2} \frac{\Delta P_1 - \Delta P_2}{(L_1 - L_2)} .$$

Окрім капілярного, набули поширення також ротаційні віскозиметри різних типів.

До них відносяться в першу чергу віскозиметр з коаксиальними

циліндрами («циліндр-циліндр») та віскозиметр типу «конус-площина». У першому випадку (рисунок 13.3а) досліджувана рідина знаходиться в зазорі між нерухомим циліндром і циліндром, що обертається. Оскільки величина зазору набагато менша радіусів циліндрів, то в ньому реалізується течія, близька до течії Куетта, тобто течії між нерухомою і рухомою площинами. У віскозиметрі типу «конус-площина» (рисунок 13.3б) розплав полімеру знаходиться в зазорі між бічною поверхнею конуса і площиною. Кут ϕ між твірною конуса і площиною малий і його значення вибирають таким чином, щоб швидкість зсуву була однаковою в об'ємі рідини. Недоліком ротаційних віскозиметрів є дисипативне нагрівання розплаву, що необхідно враховувати при обробці результатів досліджень.

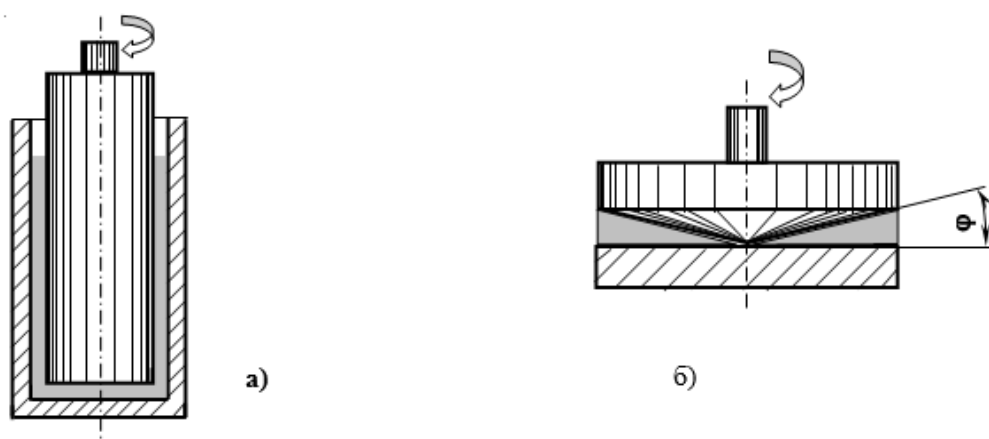


Рисунок 13.3 – Схеми ротаційних віскозиметрів

Слід зауважити, що використання рівнянь, одержаних при простих віскозиметричних течіях, для більш складних форм течій, які мають місце в реальному устаткуванні, може привести в деяких випадках до значних похибок. Тому в кожному конкретному випадку необхідний аналіз можливості застосування цих рівнянь.

13.5 Контрольні запитання

1. Проаналізувати методи виготовлення виробів з пластмас.
2. Проаналізувати класифікацію методів виготовлення виробів з пластмас.

3. Проаналізувати фізико-хімічні основи переробки пластмас
4. Проаналізувати поняття текучість і її використання під час переробки полімерів
5. Проаналізувати області використання показник текучості розплаву.
6. Проаналізувати поняття реологічні властивості розплавів полімерів
7. Проаналізувати визначення в'язкості розплавів полімерів на капілярному віскозиметрі
8. Проаналізувати роботу віскозиметрів з коаксиальними циліндрами («циліндр-циліндр») та типу «конус-площина».

14 ПРИНЦИП ДІЇ І КОНСТРУКТИВНІ СХЕМИ ЕКСТРУДЕРІВ

14.1 Черв'ячні екструдери і їх застосування

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Черв'ячні екструдери є одним із найпоширеніших типів устаткування, що використовується в промисловості виробництва та переробки полімерів, а в останні роки їх почали використовувати і в інших галузях. Область їх застосування визначається тими процесами, які можливо реалізувати в робочих органах екструдерів. Основними робочими органами екструдерів є циліндр, в якому обертається черв'як (шнек), що має гвинтову нарізку. При обертанні черв'яка матеріал транспортується по гвинтовому каналу, утвореному внутрішньою поверхнею циліндра і нарізкою черв'яка. Транспортування супроводжується інтенсивними деформаціями матеріалу та зростанням тиску при одночасному проходженні самих різноманітних процесів: нагрівання матеріалу за рахунок енергії дисипації та енергії, що підводиться від системи нагрівання циліндра, ініційовані зростаючою температурою та тиском хімічні, фазові та інші перетворення, ущільнення та монолітизація сипких матеріалів, змішування компонентів, вилучення з матеріалів газоподібних та інших компонентів і т. ін. Завдяки цій різноманітності процесів екструдери використовують на різних стадіях в технологічних схемах виробництва полімерів і виробів із них, при виготовленні композиційних матеріалів на основі полімерів, при переробці біосировини, вторинної сировини та інших матеріалів.

В технологічних схемах виробництва полімерів екструдери встановлюються після реакторів і використовуються для вилучення залишків мономерів (дегазації) із розплаву та подачі його в гранулюючу головку. При формуванні напівфабрикатів екструдери використовуються для плавлення і гомогенізації розплавів полімерів, а при формуванні виробів, відповідно, для плавлення, гомогенізації і продавлювання розплаву через екструзійну головку,

яка формує вироб даного профілю. Екструзійним методом виготовляють труби, плівки, листи, профільні вироби, наносять ізоляцію на кабелі і ін. При екструзійно-видувному методі в екструдері формується трубчаста заготовка, з якої потім формується порожнистий вироб, а в машинах для лиття під тиском (термопласт-автоматах) екструдери виконують функції пластикатора і дозатора, що готує необхідну для формування виробу дозу розплаву.

В лініях для виробництва композиційних матеріалів і формування виробів із них екструдери використовуються як розплавлювачі полімеру і змішувачі його з наповнювачами, барвниками, пластифікаторами, стабілізуючими та іншими добавками, а також для грануляції одержаної композиції або продавлювання підготованого розплаву через екструзійну головки з метою одержання виробів. Широкого застосування набули екструдери також в гумопереробній промисловості для пластикації каучуку, фільтрації та грануляції гумових сумішей, виробництва напівфабрикатів, девулканізації та зневоднення регенерату, тощо.

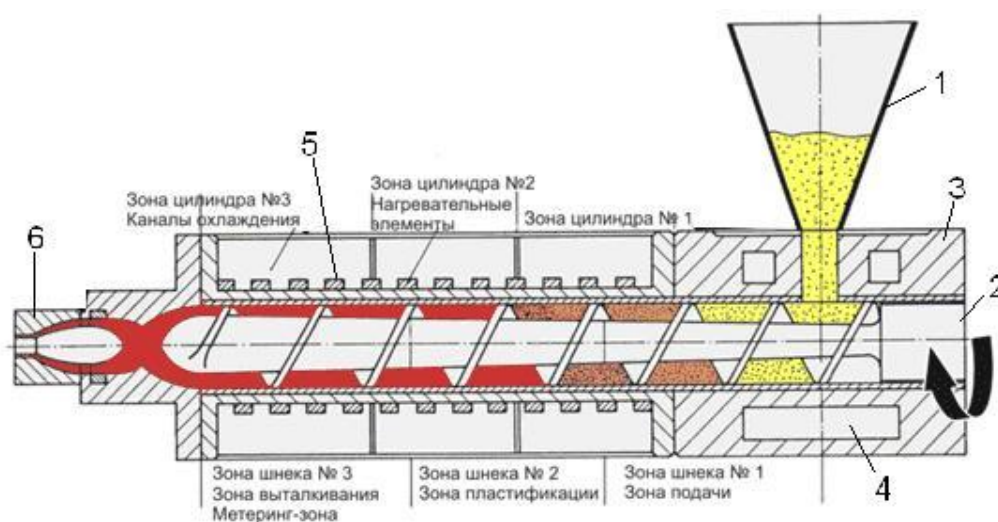
Таким чином, найчастіше екструдери не експлуатуються самостійно, а входять до складу спеціалізованих ліній, агрегатів, технологічних схем, які мають в своєму складі і інші машини та апарати, що працюють узгоджено.

Одночерв'ячні екструдери широко застосовуються для виробництва плівок, листів, труб, профілів, в якості однієї із складових частин ліній-грануляторів, тощо (рисунок 14.1) [13].

Екструдер працює наступним чином: гранульований полімер надходить у бункер 1 екструдера, транспортується вздовж циліндра 3 черв'яком 2. Теплота, необхідна для плавлення, при відповідній геометрії черв'яка підводиться в основному від приводу (не показано) за рахунок дисипації енергії і частково від нагрівників 5, розміщених на поверхні циліндра 2. Насипна маса полімеру, що надходить, менше густини розплаву, тому в області плавлення об'єм каналу черв'яка поступово зменшується за рахунок зменшення глибини нарізки і досить рідко за рахунок зменшення ширини каналу (кроку нарізки). При цьому повітря, яке знаходиться в проміжках між гранулами, витискається через

завантажувальну воронку 1. Для запобігання передчасному плавленню, яке ускладнює процес подачі гранул, циліндр в зоні подачі охолоджується циркулюючою в каналах 4 водою.

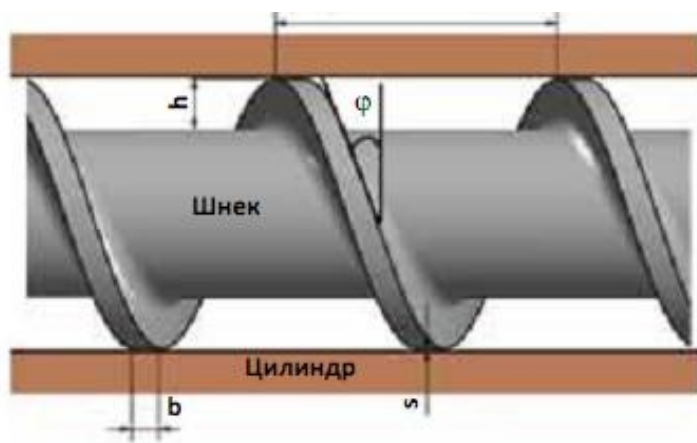
Завдяки дослідженню процесів, що проходять в одночерв'ячних екструдерах, виявляються можливості їх удосконалення шляхом підбору відповідної геометрії робочих органів, застосування систем автоматизованого керування процесом, що дозволяє виготовляти вироби потрібної якості з вузьким діапазоном допусків на їх розміри при енергетично оптимальних режимах.



1- бункер; 2- черв'як (шнек); 3- циліндр; 4- порожнина для циркуляції води; 5- нагрівач; 6- формувальна головка з адаптером.

Рисунок 14.1 – Схема одночерв'ячного екструдера

Найбільш важливим механічним елементом екструдера є шнек (рисунок 14.2) [14].



h – глибина каналу; t – крок гвинта шнека; b - ширина гребня гвинта; s – зазор між гребнем гвинта шнека і циліндром, φ – кут підйому гвинтової лінії шнека

Рисунок 14.2 – Шнек

Правильність конструкції шнека має критичний вплив на працездатність екструдера в цілому. Нестабільність при транспортуванні матеріалу є наслідком недосконалої геометрії шнека. У зв'язку з цим значну увагу приділяють створенню такої геометрії черв'яка, яка б найбільш задовольняла технологічний процес підготовки розплаву.

Розрізняють декілька видів шнеків (рисунку 14.3 та 14.4), а саме: з однозахідною нарізкою, дегазуючі екструзійні шнеки, з багатозахідною нарізкою, змішуючі шнеки [15].



Рисунок 14.3 – Шнеки для одночерв'ячних екструдерів

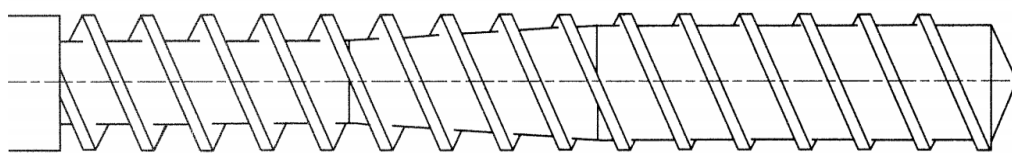


Рисунок 14.4 – Типовий шнек з гвинтовою нарізкою

Потенційною проблемою при використанні стандартних шнеків є неякісний розплав, особливо при високих швидкостях роботи шнека. У таких шнеків ефективного плавлення матеріалу відбувається в тому випадку, якщо тверда фаза зберігає цілісність протягом усього періоду проходження секції пластифікації (рисунок 14.5)

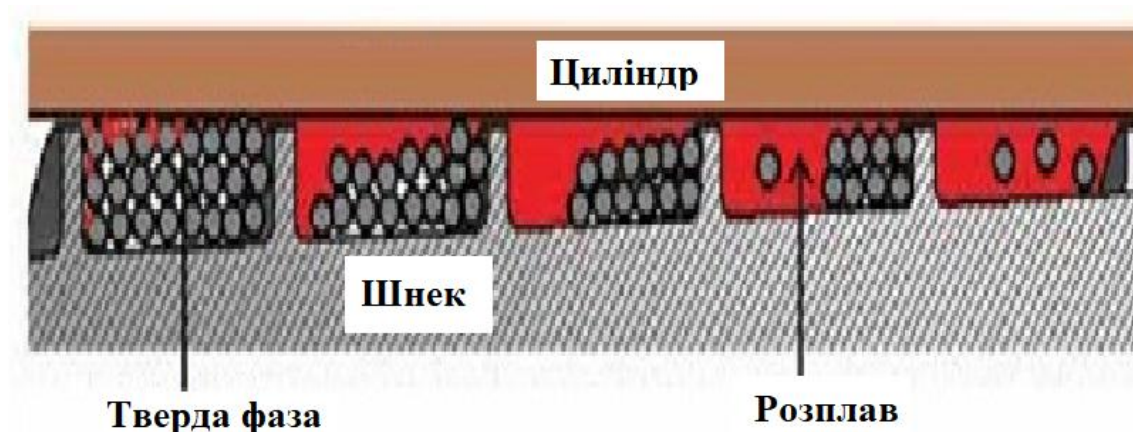


Рисунок – 14.5 – Схема процесу плавлення полімерного матеріалу в стандартному шнеку (поділ твердої фази відбувається в кінці секції пластифікації)

Оцінити та врахувати степінь впливу всіх цих параметрів на процес екструзії важко. Внаслідок, того, що більшість матеріалів суттєво відрізняються за своїми механічними і теплофізичними властивостями, і для кожного отриманого виробу встановлюється свій режим роботи екструдера, зрозуміло, що конструкція черв'яка, оптимальна для переробки одного полімеру, може не підходити до іншого. комплектувати екструдери спеціальними черв'яками, враховуючи широкий асортимент перероблюваних матеріалів і велику

номенклатуру отримуваних виробів, задача, яка важко реалізується як з технічної, так і економічної точок зору. Тому на практиці екструдери, як правило, комплектуються черв'яками для переробки певних груп полімерів в певні вироби. Внаслідок цього більшість екструзійних установок працює з коефіцієнтом корисної дії 45-75% при задовільній якості екструдату [16]. Тому при виборі конструктивних параметрів екструдера, при збільшенні продуктивності основна задача стоїть в забезпеченні необхідної якості розплаву при мінімальних затратах енергії.

Широкого використання набули шнеки з багатозахідною нарізкою, які значно покращують якість плавлення полімеру [17]. Багатозахідна нарізка (рисунок 14.6) несприятливо діє на транспортування твердого полімеру і на швидкість переміщення розплаву. З іншої сторони, використання шнека з багатозахідною нарізкою може значно покращити якість плавлення при умові, що кут нахилу нарізки достатньо великий.

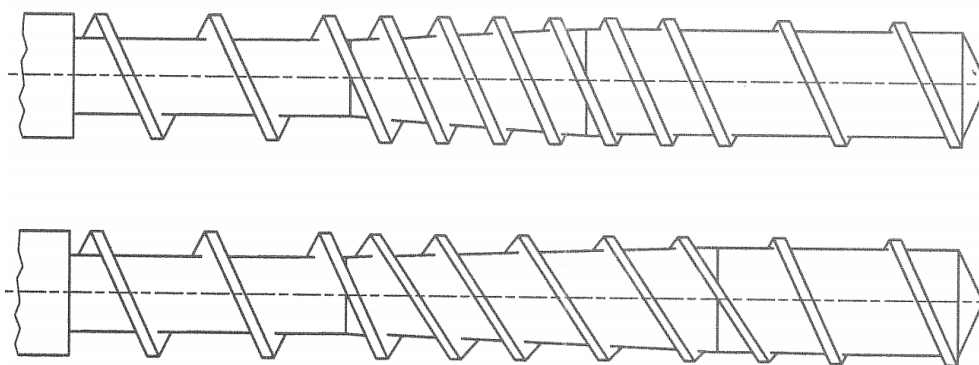


Рисунок 14.6 – Шнеки з багатозахідною нарізкою для покращення якості плавлення

Суть черв'яка Майлефера (рисунок 14.7) [18] закладається в тому, що в процесі його роботи одночасно виконуються наступні операції: живлення, стискання, плавлення твердого полімеру, змішування, створення тиску та дозування розплаву. Всі названі процеси тісно пов'язані між собою і виконуються в черв'ячному екструдері одним робочим органом – черв'яком, що ускладнює оптимізацію процесів.

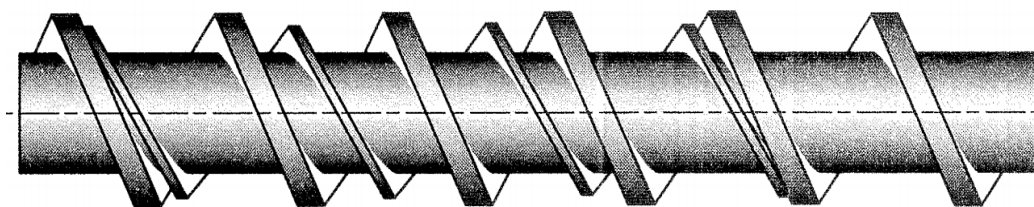


Рисунок 14.7 – Шнек Майллефера

Особливістю такого шнека є те, що кут нахилу бар'єрного витка більше, ніж кут нахилу основної лопаті нарізки. В результаті ширина каналу з твердим матеріалом неперервно зменшується при відповідному збільшенні ширини каналу з розплавом. Така геометрія допускає поступову зміну розмірів каналів. Її недолік полягає в тому, що ширина каналу з твердим полімером зменшується. Тому швидкість плавлення також зменшується, оскільки вона визначається шириною твердої пробки.

Шнек Дрея і Лоуренса (рисунок 14.8) [19] відрізняється тим, що кут нахилу основної лопаті різко змінюється в місці, де починається бар'єрний виток. Завдяки цьому, ширина каналу з твердим матеріалом досягає повної ширини каналу в зоні живлення. Очевидно, що зроблено це для цього, щоб зберегти канал з твердою фазою по можливості більш широким.

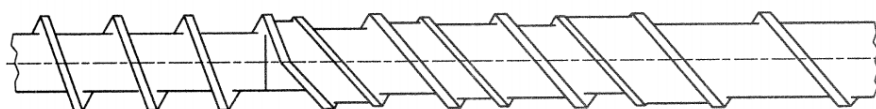


Рисунок 14.8 – Шнек Дрея і Лоуренса

Конструкція шнека Кіма [3] (рисунок 14.9) базується на модернізованому варіанті шнека Дрея і Лоуренса. В шнеці Кіма кут нахилу основної і бар'єрної нарізки міняється поступово, до досягнення плавного переходу від зони живлення до бар'єрної зони. Крім того, ширина каналу з твердим матеріалом залишається незмінною.

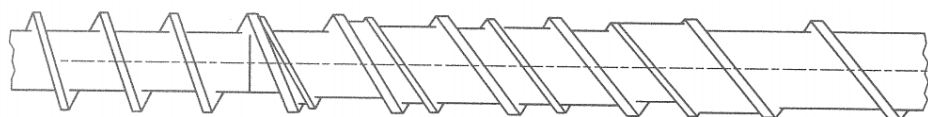


Рисунок 1.9 – Шнек Кіма зі змінним кроком бар'єрного витка

Для отримання виробів високої якості необхідно, щоб робота екструдера, і процеси які проходять в ньому, були стабільними і протікали в рівноважному режимі. Проте на практиці це важко реалізується, і існує ряд факторів від яких залежить продуктивність екструдера. З метою покращення змішуючої можливості черв'яка і отримання гомогенного розплаву було запропоновано на його виході встановлювали різні змішуючі елементи.

Дисперсійні змішуючі елементи використовують, коли необхідно роздробити агломерати і краплі. Це особливо важливо при екструзії виробів малого поперечного розміру. Найпоширеніше виконання зони дисперсійного змішування – це рифлена або шліцева змішуюча зона. В такому змішуючому елементі один або декілька бар'єрних витків розміщені вздовж шнека таким чином, що матеріал перетікає над бар'єрним витком. Одним з прикладів дисперсійних змішувачів, є змішуючий пристрій розроблений Лероєм, який називається Union Carbide, [20] рисунок 14.10.

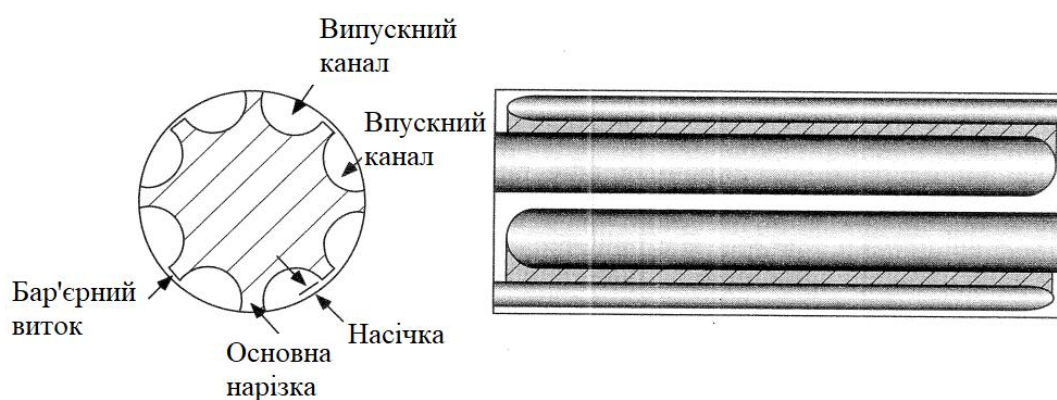


Рисунок 1.10 – Змішуючий елемент Лероя

Дистрибутивне змішування необхідне при змішуванні полімерів з близькими по значенню в'язкостями. Реалізувати дистрибутивне змішування не так важко, як дисперсійне. На рисунку 14.11 [3] зображено звичайний дистрибутивний змішувач, який являє собою штифтовану змішуючу зону. Штифти визивають збурення профіля швидкостей і відповідно, реалізують змішування. Застосовують різні схеми розміщення штифтів.

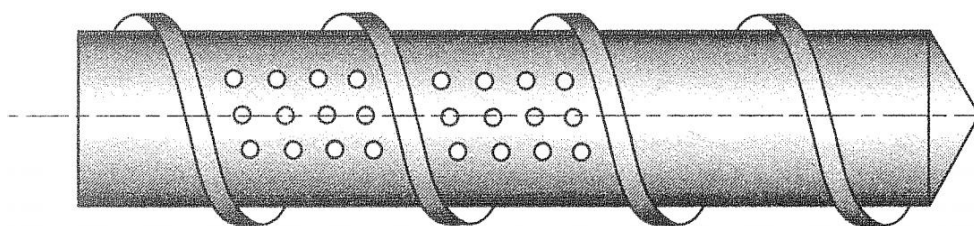


Рисунок 14.11 – Дистрибутивний змішувач

Хоч використання змішувачих елементів і допомагає покращити якість розплаву, проте їх використання призводить до ускладнення черв'яка, зниження напірної характеристики екструдера, що є суттєвою перешкодою на шляху до збільшення продуктивності. Теоретичні і експериментальні дослідження процесів екструзії [3,12,13,31] показали, що в зв'язку з зростаючими вимогами до якості готової продукції рівень екструдерів обладнаних такими черв'яками ледь може бути підвищений вдосконаленням звичайного процесу екструзії. Тому останнім часом в створенні екструдерів встановились дві основні тенденції:

- модернізація звичайних універсальних екструдерів шляхом розробки для них вдосконаленої технологічної схеми екструзії на базі нової конструкції черв'яків;
- створення нових типів екструдерів з каскадних розташуванням черв'яків (каскадних екструдерів).

14.2 Багатостадійні екструдери

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Каскадні установки в порівнянні з традиційними черв'ячними екструдерами характеризуються кращими питомими показниками та ширшою номенклатурою перероблюваних матеріалів. Вони характеризуються більшою універсальністю, ніж черв'ячні або комбіновані і забезпечують можливість гнучкого керування процесом підготовки розплаву завдяки його розділенню на стадії, які реалізуються в окремих каскадах.

Використання каскадних установок дозволяє встановлювати раціональні режими роботи виділених операцій при якісному веденні усього технологічного процесу.

При створенні таких екструдерів необхідно вирішувати ряд наступних завдань:

- виділення з технологічного процесу переробки основних операцій;
- визначення можливості їх інтенсифікації;
- вибір відповідних агрегатів та вузлів, які забезпечують проведення і керування цими операціями;
- визначення можливостей погодження їх сумісної роботи.

На першій стадії каскадних агрегатів зазвичай використовують одночерв'ячний, дисковий, або двочерв'ячний екструдери. Як правило, друга стадія представлена одночерв'ячним екструдером. З метою ефективної переробки полімерів в якості першого каскаду використовують дискові, або двочерв'ячні екструдери, які забезпечують більш якісне змішування і гомогенізацію розплаву, ніж одночерв'ячний екструдер.

Технологія багатостадійної екструзії використовується фірмами Battenfeld, Barmag (Німеччина), Buss (Швейцарія), Mitsubishi Petrochemical (Японія), Polimech та іншими.[21, 23, 24, 25].

Фірма Глобал-Маш представляє каскадний екструдер гранулятор для отримання композицій на основі ПВХ рисунок 14.12 [22].



Рисунок 14.12 – Каскадний екструдер гранулятор

Каскадний екструдер гранулятор вибудовується каскадом, де перший екструдер двошнековий з паралельними шнеками, другий екструдер одношнековий з системою гарячого різання та повітряним охолодженням. Три етапи охолодження з циклонами та вібросито. Комплектується додатковою системою змішування.

Двокаскадний екструдер СЛЕ-К-125/125 від фірми Polimech рисунок 14.13 [21].



Рисунок 14.13 – Двокаскадний екструдер СЛЕ-К-125/125

Фірма «Mitsubishi Petrochemical» пропонує двохступінчатий каскадний екструдер [23], рисунок 14.14.

Гранулятор каскадний серії GSL [22] рисунок 14.15 компанії ГлобалМаш призначений для переробки дробленого пластику ПП, ПЕ, ПС, дроблених плівок і пластмас малої насипної густини, плівки ПЕ, ПП у вигляді дроблених частинок

ПП мішків, для наступного їх використання в вигляді гранульованого вторинної сировини.

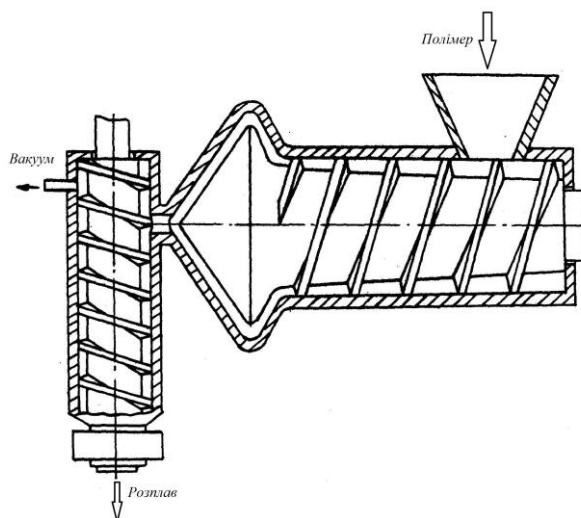


Рисунок 14.14 – Схема каскадного екструдера фірми «Mitsubishi Petrochemical»

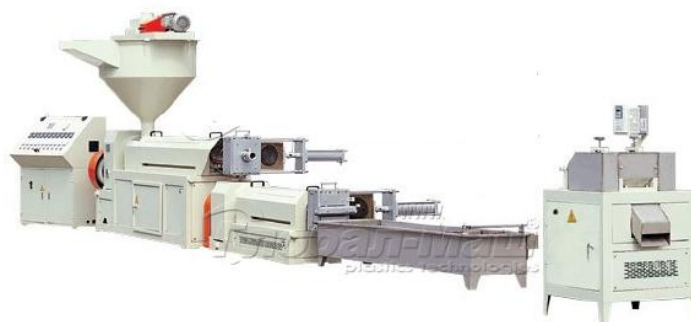


Рисунок 15.15 – Каскадний екструдер серії GSL

Особливо ефективний для переробки полімерних відходів з полігонів з високого ступеня забрудненості, плівки після мийки з малою насипною густиною, дробленої пластикової фракції після мийки. Завдяки наявності двох екструдерів з фільтрами розплаву, досягається висока степінь фільтрації. На кожному екструдері встановлений фільтр розплаву з гідроприводом зміни сітки, фільтр з двухсекційним шибром, з квадратною секцією зміни фільтрації, з високою пропускною можливістю. Опціонально встановлюється датчик тиску і температури розплаву. До датчику підключається керування двигуна екструдера, при перевищенні тиску розплаву заданих значень, автоматика відключає головний привід і включає аварійну сигналізацію. Також датчик налаштовується

таким чином, що при перевищенні заданого встановленого значення подається світо-звукова сигналізація; подається сигнал оператору, що необхідно змінити сітку на фільтрі; а при підвищенні встановленого значення відключається привід екструдера.

Екструдер каскадний SLE-K-125-125 [24] рисунок 14.16 призначений для отримання однорідного розплаву з перемеленої, або агломерованої пластмасової сировини і наступне її перероблення через стреногову головку, з наступною різкою на гранули в грануляторі. Екструдер може бути оснащений дозатором, який дозволяє подавати в зону загрузки сировини з невеликою насипною густиною (дроблена плівка). Виготовляється з 1 зоною дегазації (зона переливу з верхнього екструдера в нижній, є додатковою зоною дегазації).

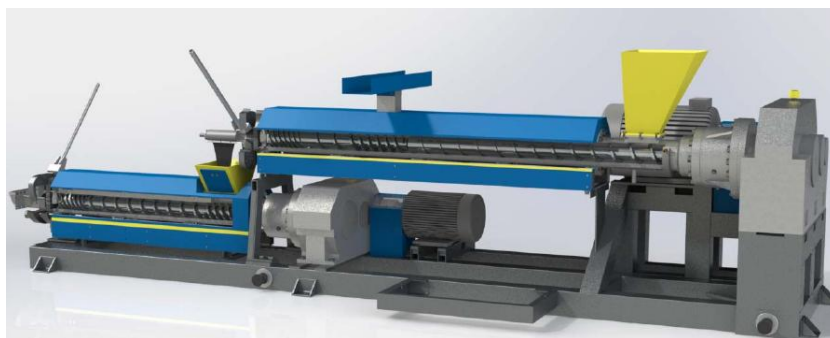


Рисунок 14.16 – Каскадний екструдер SLE-K-125-125

Перевагами використання екструдера є:

- сумарне збільшення довжини шнеків, що суттєво збільшує гомогенність розплаву;
- використання 2-х фільтруючих елементів – суттєво покращують чистоту розплаву і якість отриманих гранул;
- підвищена площа дегазування майже повністю виключає пароутворення в гранулах;
- ергономіка всіх вузлів екструдера і використання одного пульта управління на 2 екструдері поліпшує роботу персоналу;

- проста конструкція у порівнянні з двошнековим екструдером;
- можливість введення технологічних добавок в розплав, і рівномірне розподілення по об'єму матеріалу;
- можливість перероблювати наповнені і високо наповнені матеріали.

Використання каскадних установок має ряд переваг. По-перше, розмежування операцій дає змогу автономно і більш точно корегувати технологічні режими й порівняно просто досягати оптимальних результатів на окремих стадіях, забезпечуючи високу якість екструдату за умови максимальної продуктивності. По-друге, поділ екструдера «на дві частини» дає змогу ефективно організовувати на проміжній ділянці їх поєднання видалення летких речовин (дегазацію полімеру), що суттєво поліпшує якість одержуваних напівфабрикатів і виробів (зводиться до мінімуму можливість появи у виробках бульбашок, раковин, каверн та інших дефектів).

14.3 Шестеренні насоси в каскадній дисково-шестеренній екструзії

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Перевагами шестеренних насосів є висока точність об'ємного видатку, конструктивна простота, компактність, надійність, високий ККД, малі габарити та вага, простота їх обслуговування, великий ресурс роботи [26]. Об'ємні насоси шестеренного типу знаходять застосування в установках для переробки полімерних матеріалів, дякуючи ряду переваг в порівнянні з насосами інших типів.

Такі переваги об'ємних шестеренних насосів дають можливість застосовувати їх для переробки полімерів у випадках коли необхідна висока точність геометричних розмірів виробів.

Використання насоса дає дві основні переваги:

- його дія вирівнює пульсацію розплаву, яка виникає в звичайному екструдері через нерегулярну подачу сировини дозуючої частини черв'яка. Це

дозволяє випускати продукцію з меншим допуском на геометричні розміри, що є головною економічною підставою використання пристрою;

– знімає деяке навантаження з екструдера, дозволяючи йому працювати при нижчому тиску і, отже, з меншим виділенням теплоти тертя, що в результаті призводить до підвищення продуктивності лінії.

Фірма Batte, пропонує знизити витрати енергії, та підвищити продуктивність екструзійної лінії за допомогою встановлення шестеренного насоса (рисунок 14.17) [23]:

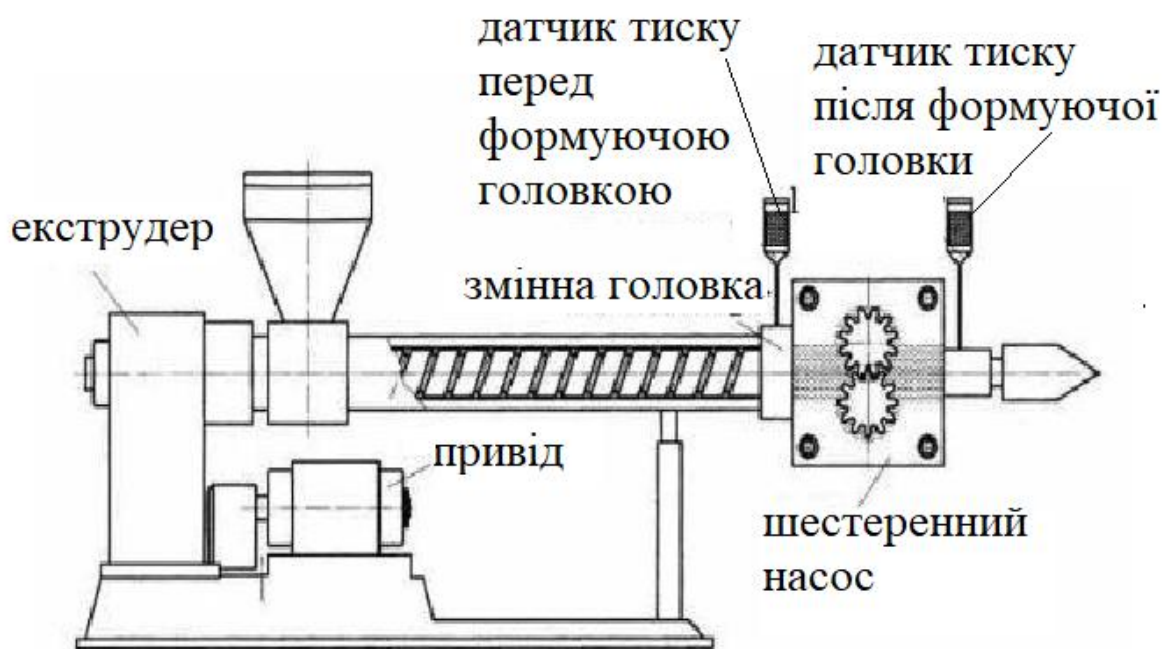
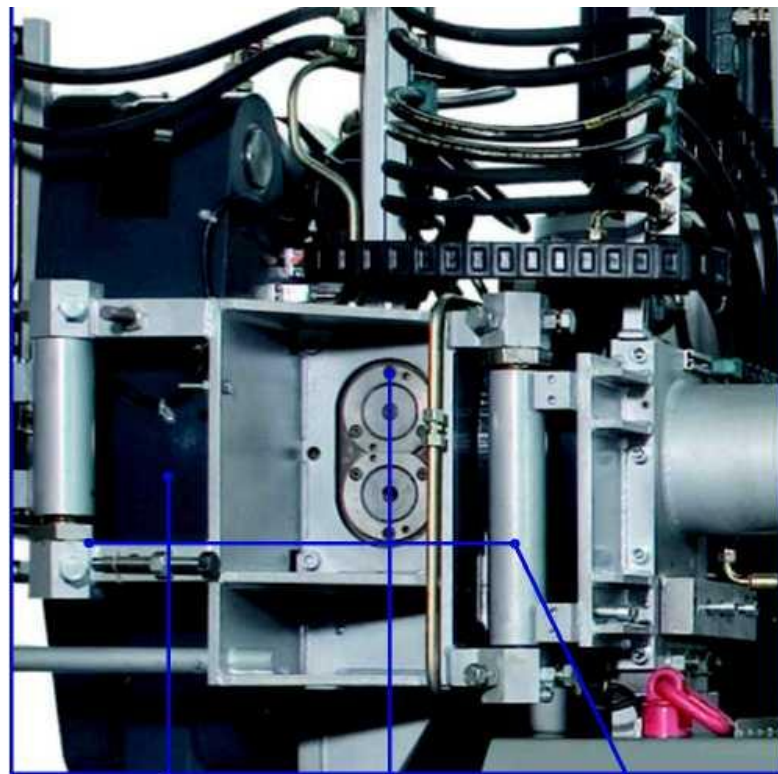


Рисунок 14.17 – Екструдер з шестеренним насосом

На рисунку 14.18 зображено екструдер в комбінації з шестеренним насосом.



голівка
шнека

шестерінний
насос

поворотний
пристрій

привід шестерного насосу



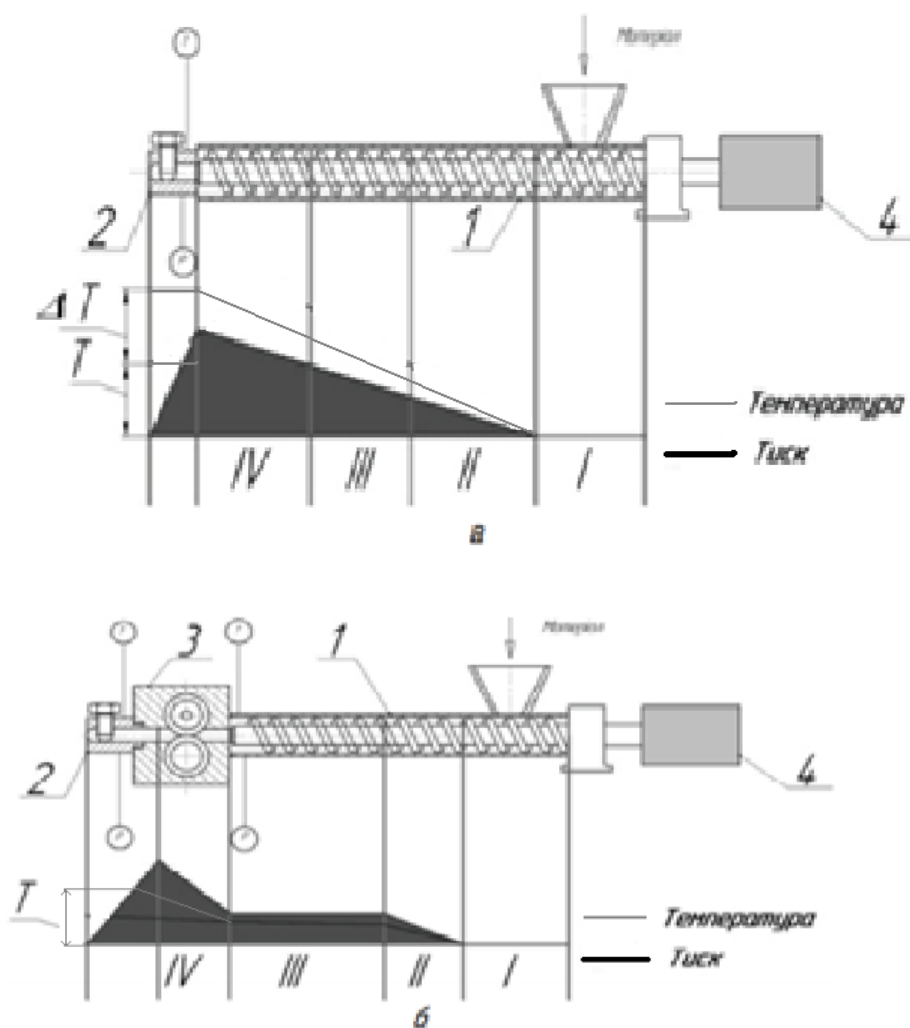
двигун

редуктор

шарнірний вал з
захисним
кожухом

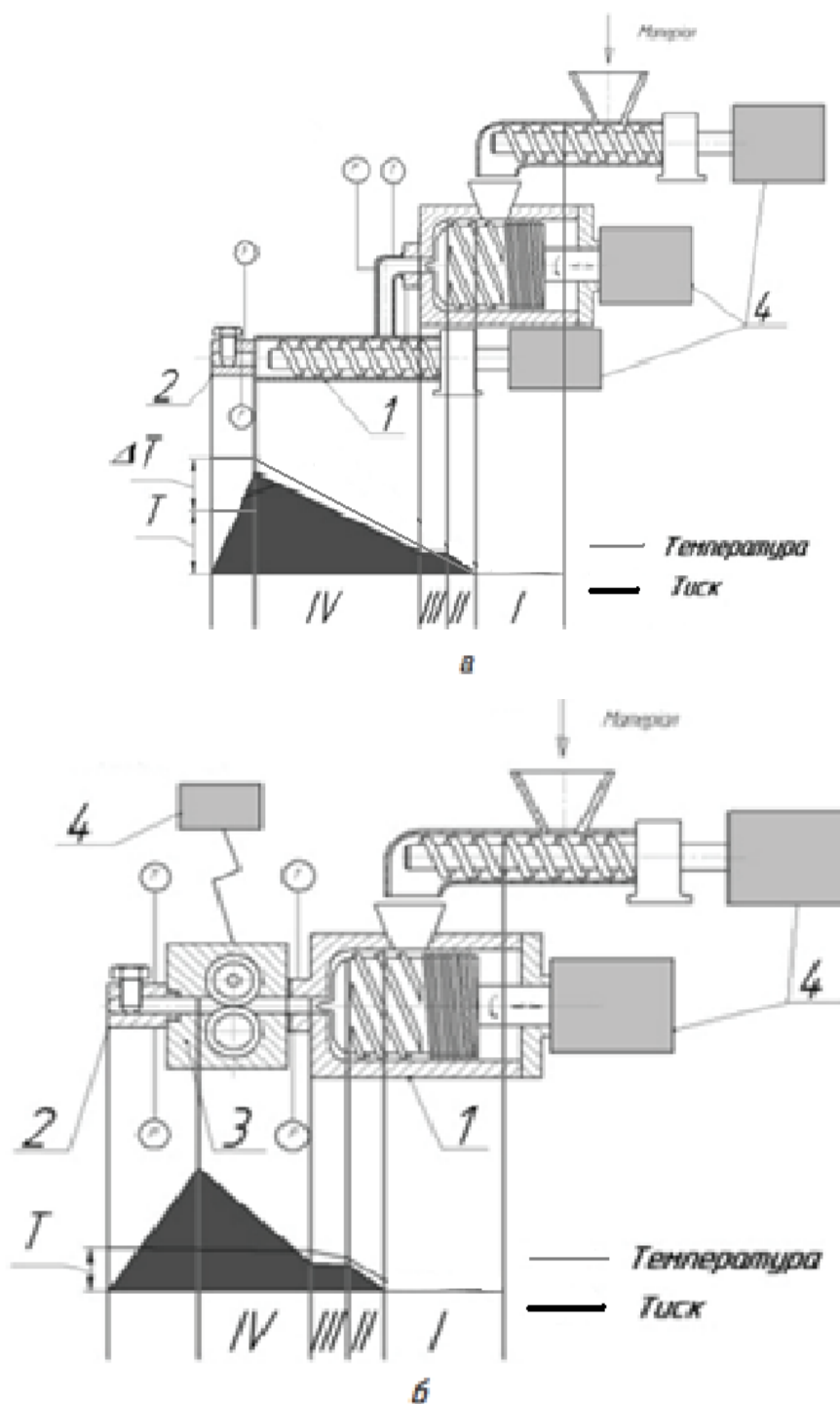
Рисунок 14.18 – Екструдер в комбінації з шестеренним насосом.

На рисунку 14.19, 14.20, [27] приведені порівняльні характеристики зміни температури й тиску по зонах в черв'ячних та каскадних екструдерах:



а – без шестеренного насоса, б – з шестеренним насосом. 1 – екструдер, 2 – головка екструзійна, 3 – шестеренний насос, 4 – приводи, I – зона живлення, II – зона пластифікації, III – зона гомогенізації, IV – зона створення тиску

Рисунок 14.19 – Зміна температури й тиску по зонах в черв'ячних екструдерах



а – схема каскадного дисково – черв'ячного екструдера;

б – схема каскадного дисково – шестеренного екструдера

1 – екструдер, 2 – головка екструзійна, 3 – шестеренний насос, 4 – приводи, I – зона живлення, II – зона пластифікації, III – зона гомогенізації, IV – зона створення тиску

Рисунок 14.20 – Зміна температури й тиску по зонах в каскадних екструдерах

Як видно із рисунка 14.19, 14.20 використання шестеренного насоса дозволяє передати процес створення тиску від зони гомогенізації черв'ячного екструдера до шестеренного насоса, що дозволяє тримати температуру розплаву на заданому рівні без перегрівання ΔT , яке часто буває в екструдерах без шестеренних насосів. До того ж, зона гомогенізації стає довшою, що дає змогу покращити якість перемішування та підвищити загальну продуктивність лінії.

Перевитрата продуктивності в шестеренному насосі обумовлена наявністю зазорів, які необхідні для змащування поверхонь тертя частиною розплаву полімеру, яка повертається із зони високого тиску на вхід насоса. З одного боку, чим менші зазори тим більша жорсткість напірної характеристики і менші перевитрати сировини, а з іншого боку, необхідно вибирати такі зазори, які забезпечать гарантоване змащування та відсутність застійних зон.

У таблиці 14.2 приведені основні порівняльні характеристики різних типів екструдерів.

Таблиця 14.2 – Порівняльні характеристики екструдерів різних типів

Тип екструдера	Номінально задана продуктивність, кг/год	Фактична продуктивність кг/год	Перевитрата сировини за 7200 годин, кг
Одночерв'ячний	40	43,2	23040
Одночерв'ячний з шестеренним насосом	40	40,4	2880
Каскадний дисково-черв'ячний	40	43,4	23146
Каскадний дисково-шестеренний	40	40,4	2880

Аналіз отриманих даних показує, що використання шестеренного насоса між черв'ячним екструдером і формуючим інструментом дозволяє збільшити зону гомогенізації III, що покращує гомогенізуючу здатність самого екструдера, або ж дозволяє виконувати більше технологічних операцій при тій же довжині шнека. При застосуванні каскадних екструдерів вдається більш чітко встановлювати оптимальні режими екструзії з нижчою енергоємністю за рахунок того, що процес плавлення та гомогенізації в дисковому екструдері проходить за високих швидкостей зсуву та відносно невеликих тисків, але у варіанті дисково-черв'ячного екструдера розплав все ж перегрівається в зоні дозування і напірна характеристика цієї зони значно падає. В той час як в дисково - шестеренному екструдері цих недоліків вдається уникнути, що дає змогу отримувати технологічно необхідну температуру розплаву, заощаджуючи енергію на його перегріванні та наступному охолодженні.

Крім того, каскадна схема екструзії полімеру дозволяє зменшити зони пластифікації II та гомогенізації III, а також проводити жорсткий контроль підведення енергії до матеріалу на кожній стадії процесу за рахунок регулювання величини робочого зазору та частоти обертання диска при незмінній продуктивності («голодне живлення»).

Екструдери складають найбільш важливу частину обладнання по виготовленню полімерних труб. Безперервний екструзійний метод виробництва труб один із найпоширеніших і ґрунтується на безперервному переведенні полімеру з твердого у в'язкотекучий стан з подальшим продавлюванням розплаву через формувальну головку. Зазвичай лінії для виробництва полімерних труб базуються на одностадійних екструдерах, в яких процес створення тиску та дозування виконується черв'ячним насосом. Теоретично найвища ефективність перекачування таким насосом складає 33,3%, але на практиці - близько 10% через недостатню жорсткість напірної характеристики зони гомогенізації. Іншим істотним недоліком виготовлення полімерних труб на базі черв'ячних екструдерів є перевитрати сировини і енергії, які пов'язані з

пульсацією тиску та продуктивності, що веде до необхідності збільшення допусків на геометричні розміри.

З метою подолання цих недоліків на кафедрі МАХНВ було розроблено каскадний дисково-шестеренний екструдер, де в якості розплавлювача – гомогенізатора використовується шестеренний насос дозуючого типу. У такій схемі каскадного екструдера недостатньо вивченим є шестеренний насос, який працює в нових умовах, що вимагає корегування основного робочого органу, модифікації геометрії та фізичної моделі. Тому подальше визначення його параметрів є актуальною задачею.

14.3 Загальна будова та принцип дії черв'ячного екструдера

Матеріал викладено за авторами [9...23].

Принципова схема черв'ячного екструдера наведена на рисеуге 14.21. Гранульований полімер надходить у завантажувальну воронку 2 екструдера, транспортується вздовж циліндра 4 черв'яком 3, який обертається від приводу 1. Завдяки відповідним чином спроектованій геометрії черв'яка полімер при переміщенні стискається, плавиться, гомогенізується і під певним тиском потрапляє в екструзійну головку, яка кріпиться до циліндра за допомогою фланцевого з'єднання 6. Повітря, що знаходиться в проміжках між гранулами, витискається завдяки ущільненню гранул через завантажувальну горловину 2.

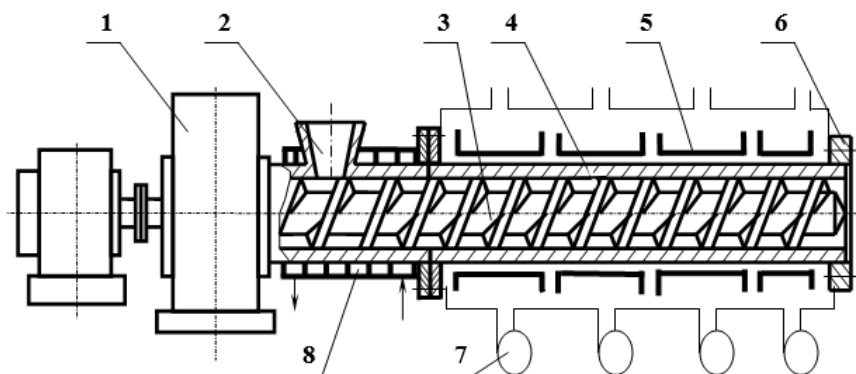


Рисунок 14.21 – Принципова схема черв'ячного екструдера

Теплота, необхідна для плавлення, підводиться в основному від приводу, механічна енергія якого внаслідок дисипації в об'ємі розплаву (в'язкісного тертя), що утворюється, перетворюється в теплову. Частина енергії підводиться від нагрівників 5, розміщених на поверхні циліндра 4. Слід зазначити, що в ряді випадків теплота дисипації перевищує необхідну для плавлення і гомогенізації, а тому передбачена можливість відведення її надлишку, яке здійснюється завдяки охолодженню за допомогою вентиляторів 7. В ряді випадків застосовується і рідинне охолодження. Зона подачі екструдера охолоджується водою, яка подається в канали 8, для попередження передчасного початку плавлення.

Насипна маса полімеру, що надходить до завантажувальної горловини, менше густини розплаву, тому в області плавлення об'єм каналу черв'яка поступово зменшується найчастіше за рахунок зменшення глибини нарізки і рідко за рахунок зменшення кроку нарізки (ширини гвинтового каналу). Відношення площі перерізу гвинтового каналу зони подачі до площі перерізу в зоні гомогенізації носить назву ступені стиснення черв'яка. Це відношення приблизно рівне відношенню глибини нарізки в названих зонах.

Суттєве значення має частота обертів черв'яка, яка в більшості екструдерів плавно регулюється завдяки застосуванню приводу постійного струму. Застосовуються також двигуни змінного струму з паралельним збудженням, що дозволяють плавно регулювати число обертів, а також гідропривід. При збільшенні діаметра черв'яка верхня границя числа обертів зменшується.

З'єднання черв'яка з вихідним валом редуктора і передача крутного моменту здійснюється за допомогою шліцевого з'єднання. Слід зазначити, що в процесі роботи на черв'як діє значна осьова сила, тому обов'язковою є установка упорного підшипника. Вузол упорного підшипника може бути або вмонтованим безпосередньо в редуктор, або винесеним. Завдяки шліцевому

з'єднанню при знятій екструзійній головці черв'як може бути витягнутим вперед без демонтажу фланцевих з'єднань.

Класифікація екструдерів найчастіше здійснюється за діаметром черв'яка D і відношенням робочої довжини L до діаметра (L/D). Промисловістю випускаються екструдери з діаметрами черв'яка 20, 32, 45, 90, 125, 160, 250, 320 мм. Зарубіжні аналоги мають приблизно такі ж діаметри з незначним відхиленням в меншу чи більшу сторону. Відношення L/D для пластикуючих екструдерів найчастіше становить 20, 25 і 30. Для екструдерів спеціального призначення це відношення може змінюватись. На його вибір суттєво впливають властивості перероблюваного полімеру чи композиції. Менші значення L/D вибираються для переробки термонестабільних полімерів, наприклад ПВХ. В екструдерах з зоною дегазації це відношення може досягати 40. Екструдери для розплаву і для переробки гуми мають менші значення L/D .

Циліндр екструдера обігрівается найчастіше нагрівниками опору. Застосовується також індукційний, рідинний або паровий обігрів. Як правило, по довжині циліндр ділиться на декілька зон нагріву, потужність яких регулюється автономно. Для цього в кожній зоні в стінці циліндра вмонтована термopapa, сигнал якої передається на прилади регулювання. Слід відзначити суттєву відмінність екструдера від інших теплових машин і апаратів, пов'язану зі специфічними властивостями полімерів. В процесі підготовки розплаву та його гомогенізації внаслідок високої в'язкості введення енергії здійснюється в основному за рахунок дисипації механічної енергії приводу. При зміні числа обертів черв'яка продуктивність і інтенсивність дисипації змінюються пропорційно, тому температурний режим змінюється в відносно невеликих межах, скільки інтенсивність дисипації в одиниці об'єму (маси) полімеру залишається практично сталою. Тому поверхня теплообміну не має такого значення, як, наприклад, в реакторах чи теплообмінниках. При деяких режимах виникає необхідність відведення частини теплоти дисипації, щоб уникнути перегріву маси. Для цього циліндр обдувається повітрям, яке подається від вентиляторів, а в деяких конструкціях застосовується і рідинне охолодження.

Вмикання системи охолодження здійснюється автоматично в залежності від температури стінки циліндра, яка контролюється термопарами.

При конструюванні екструдерів особливо важливим є вибір геометрії черв'яка, від якої залежить як продуктивність, так і якість переробки одержуваного розплаву. При цьому слід відзначити, що переробка кожного полімеру або композиції потребує своєї геометрії робочих органів. Іншими словами, черв'як, сконструйований для одного полімеру, не забезпечує якісної переробки іншого полімеру. У більшості випадків крок гвинтової нарізки вибирається рівним діаметру черв'яка, що відповідає куту нахилу нарізки $17,7^0$. Тому для даного діаметра шуканою величиною буде глибина гвинтової нарізки (глибина каналу) в кожній зоні. а рисунок 14.21 наведені приклади конструктивних схем черв'яків.

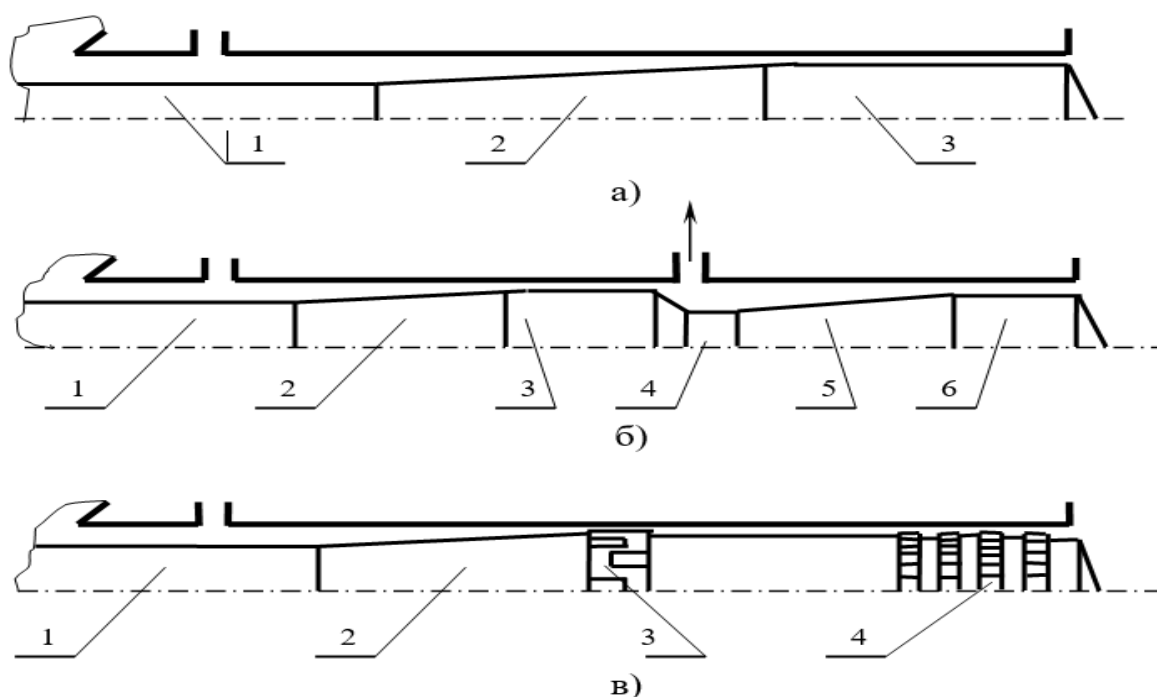


Рисунок 14.21 – Типи односторонніх екструдерів

Найпростіша конструкція, так званий тризонний черв'як (рис. 4.2а), має по довжині три зони: зону подачі з циліндричним осердям і найбільшою глибиною каналу, зону плавлення з конічним осердям і зону гомогенізації з циліндричним осердям і найменшою глибиною нарізки (зони 1,2 і 3 відповідно, рисунок 14.21 а). Зауважимо, що наведені назви зон по довжині не обов'язково

співпадають з процесами, які протікають в каналі черв'яка. На рисунок 14.21 б наведений приклад черв'яка для переробки полімерів, які потребують дегазації. Перші три зони такі ж, як і в попередньому випадку, а потім глибина каналу різко збільшується (зона 4), завдяки чому зменшується тиск і створюється можливість відведення газів через спеціальний отвір в циліндрі, а в зонах 5 і 6, відповідно, відбувається зростання тиску і подальша гомогенізація розплаву.

Конструкція черв'яка на рисунок 14.21 в має після циліндричної і конічної ділянок 1 і 2 спеціальний конструктивний елемент 3, в якому забезпечується продавлювання розплаву через малий зазор і 'розтирання' нерозплавлених частинок у цьому зазорі, а в кінці черв'яка встановлені гомогенізуючі елементи 4 (динамічний змішувач). Встановлення цих елементів можливе не для всіх полімерів і їх вибір та конструктивні особливості визначаються з врахуванням властивостей полімеру.

Черв'яки і циліндри екструдерів працюють в умовах підвищених температур і значних навантажень, тому для їх виготовлення застосовуються леговані сталі. Черв'яки екструдерів виготовляються із сталей 40ХН2МА, 40Х та їх аналогів із наступною термообробкою. З метою зменшення зношування часто застосовують покриття гребенів зносостійкою наплавкою. Циліндри екструдерів виготовляють із сталуй 40 або 40Х, а для забезпечення зносостійкості в них вставляється гільза із сталі 38Х2М10А або її аналогів із відповідною термообробкою. Матеріал гільзи повинен мати більшу твердість, ніж матеріал черв'яка. В останні роки знаходять поширення циліндри, виготовлені без гільз, але з наплавкою на внутрішню поверхню зносостійкого **покриття**.

14.4 Загальна будова і принцип дії комбінованих та каскадних екструдерів

Матеріал викладено за авторами [9...23].

В процесі переробки полімерів екструдер окрім плавлення і гомогенізації забезпечує також тиск, необхідний для продавлювання розплаву через

екструзійну головку. Причому тиск на виході екструдера дорівнює опору цієї головки P_z . Характер зміни тиску по довжині черв'яка суттєво залежить від його геометрії. Характерні криві зміни тиску по довжині екструдера наведені на рисунок 14.23.

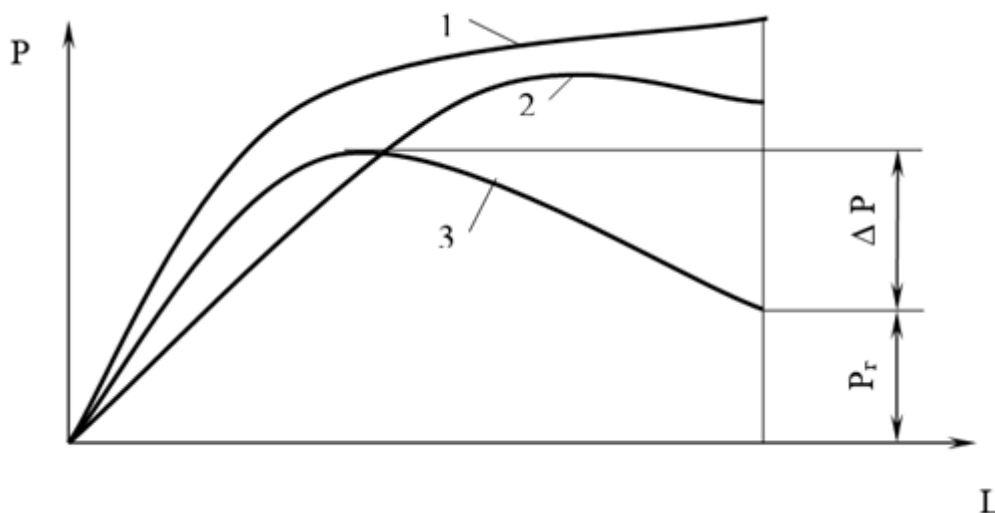


Рисунок 14.23 – Характерні криві зміни тиску по довжині екструдера

Тиск по довжині черв'яка може безперервно зростати (крива 1) або мати максимум (криві 2 і 3). Якщо геометрія робочих органів спроектована таким чином, що максимум тиску розміщений ближче до зони подачі (крива 3), то виникають умови для заміни гвинтової нарізки більш ефективними конструктивними елементами, оскільки створюється 'надлишковий' тиск ΔP (рисунок 14.23), необхідний для продавлювання розплаву через робочі канали цих елементів. Такими елементами в черв'ячному екструдері є динамічні змішувачі (рисунок 14.22 в), конструкцій яких на сьогоднішній день розроблено досить багато.

Якщо замість гвинтової нарізки встановити дискову головку (рис. 4.4), то одержимо комбінований черв'ячно-дисковий екструдер, в якому гомогенізація забезпечується в зазорі між нерухомим корпусом і обертовим диском. Робоча довжина черв'яка таких екструдерів становить близько $10D$ і вона забезпечує рівномірну подачу, часткове плавлення полімеру і тиск, необхідний для продавлювання розплаву через робочі канали дискової і екструзійної головок.

Слід зауважити, що загальний опір каналів дискової головки не повинен перевищувати значення ΔP . Комбіновані екструдери більш універсальні порівняно з черв'ячними, бо в них передбачається можливість регулювання величини зазорів між дисками і, відповідно, керування в певних межах процесом підготовки розплаву.



Рисунок 14.24 – Схема комбінованого екструдера

Каскадні (тандемні) схеми екструзії мають в своєму складі два і більше екструдерів з роздільними приводами (рисунок 14.25), що дозволяє розділити процес екструзії на окремі стадії і автономно керувати кожною з них.

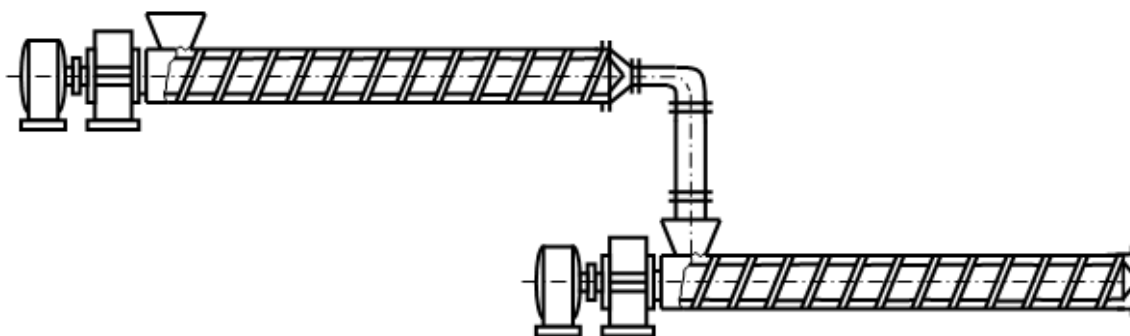


Рисунок 14.25 – Каскадна схема екструзії

Такі схеми доцільно застосовувати при переробці композиційних матеріалів, бо вони забезпечують можливість введення наповнювача в розплав, здійснювати ефективну дегазацію, застосовувати різної конструкції динамічні змішувачі, регулювати якість переробки на кожній стадії шляхом зміни числа обертів, застосування дозаторів та т. ін.

Традиційні способи переробки полімерів із застосуванням одночерв'ячного екструдера мають значну інерційність в керуванні процесом екструзії, але, завдяки своїй простоті і надійності, і досі широко застосовуються в великотонажних виробництвах,

Однак в сучасних умовах у зв'язку з появою нових полімерів, а також все ширшому використанні композиційних матеріалів з наповнювачами, барвниками, легуючими добавками, які суттєво змінюють реологічні характеристики сировини і, відповідно, режими переробки, постає необхідність у створенні універсальних, гнучких в керуванні каскадних схем екструзії полімерів, в яких весь процес екструзії розділений на окремі каскади (стадії) з можливістю автономного керування ними. Це дозволяє оперативно встановлювати раціональні режими роботи окремих операцій при якісному веденні всього технологічного процесу. До недавнього часу на фінальній стадії для створення тиску та дозування використовувався, в основному, в'язкістий одночерв'ячний дозуючий екструдер, енергоефективність якого для вищеназваних процесів не перевищує 10%. До того ж коливання тиску та продуктивності на виході з черв'ячного екструдера призвели до вимушеного закладання в технічні умови та стандарти завищених допусків на геометричні розміри виробів, часто на 10-15% (4–8) і, відповідно, до перевитрат сировини і енергії.

Теоретичні і експериментальні дослідження по удосконаленню процесів екструзії , які проводяться на кафедрі МАХНВ КПІ ім. Ігоря Сікорського показали, що процеси плавлення та гомогенізації ефективніше проводити в полі високих швидкостей зсуву при незначних тисках, тобто реалізуючи модель диспергованого плавлення, яка у 4-5 разів ефективніша, за класичну пробкову модель плавлення Тадмора і полягає в тому, що частинки твердого полімеру дисперговані в його розплаві. При цьому підвищується інтенсифікація процесу плавлення за рахунок збільшення площі поверхні контакту твердих частинок з розплавом. Процеси створення тиску та дозування ефективніше виконувати

об'ємним дозуючим насосом з жорсткою напірною характеристикою, наприклад шестеренним насосом для розплаву.

З урахуванням вищесказаного на кафедрі МАХНВ була розроблена ресурсоенергоощадна система каскадної дисково-шестеренної екструзії (ЕКДШ), яка передбачає виведення в автономно-керуємі таких операцій, як дозоване живлення, плавлення і гомогенізація, та дозування розплаву, рисунок 14.26

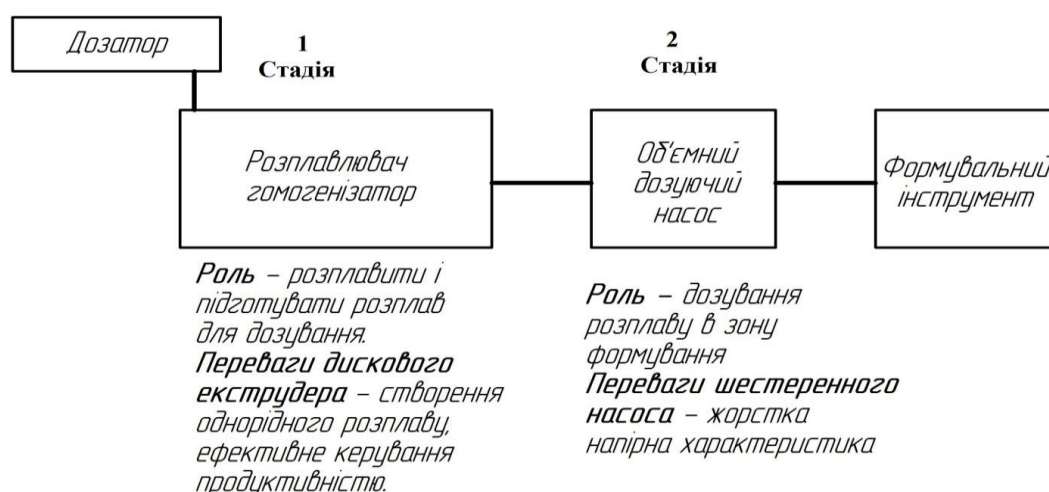
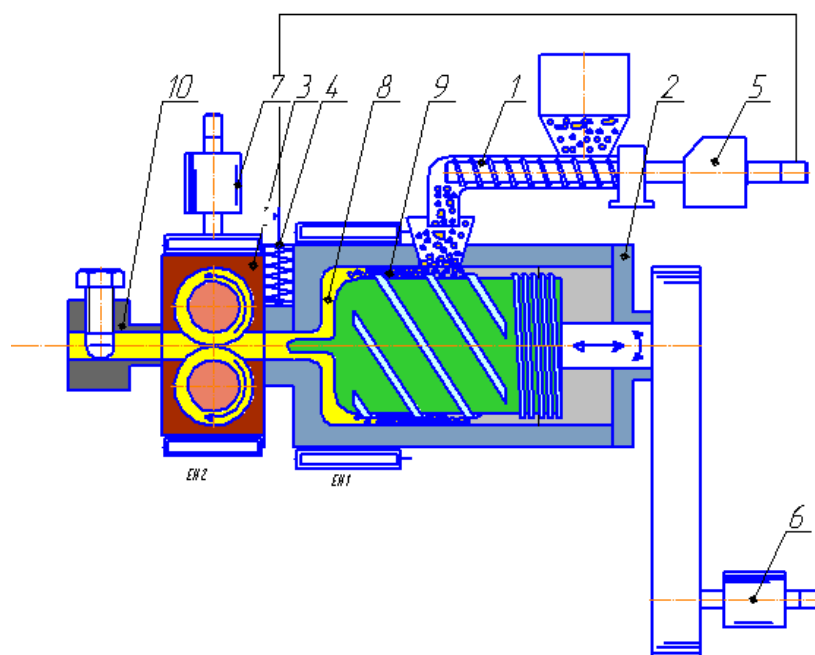


Рисунок 14.26 – Система каскадної екструзії

Апаратне оформлення цієї системи представлено на рисунку 14.27, де на першій стадії в якості розплавлювача-гомогенізатора використовується дисковий екструдер, який працює в режимі дозованого живлення, що дозволяє при невисоких тисках реалізувати модель диспергованого плавлення, в якій зменшується витрата енергії на плавлення до 30%, температура розплаву більш однорідна і нижча, довжина зони плавлення зменшується в 2-4 рази [104,115,116]. До того ж покращується керованість процесом плавлення і гомогенізації за рахунок можливості регулювання термо-механічного навантаження на полімер при незмінній продуктивності. Це можливо в завантажувально-пластикуючій зоні за допомогою регулювання частоти обертання шнека, а в дисковій зоні - величиною робочого зазору.



1-шнековий дозатор; 2-дисковий екструдер; 3-шестеренний насос;
4-компенсатор; 5,6,7-приводи обертових органів каскадного екструдера; 8-
торцевий робочий зазор; 9-завантажувально – пластикувальна зона; 10-
дроселюючий пристрій

Рисунок 14.27 – Схема каскадного дисково-шестеренного екструдера

Шестеренний насос в каскадній схемі екструзії виконує подвійну роль:

- по перше він вирівнює пульсацію розплаву і стабілізує коливання продуктивності, які, в більшості випадків, не перевищують 1% від номінального значення, що дозволяє випускати продукцію з меншими допусками на геометричні розміри зі значною економією сировини і енергії, що і є головною економічною підставою використання таких насосів для дозування розплавів полімерів;
- по друге він дає змогу знімати деяке навантаження з основного екструдера (дискового чи черв'ячного), дозволяючи йому працювати при нижчому тиску і, отже, з меншими виділеннями теплоти тертя. Це може в результаті дати заощадження енергії, або збільшення продуктивності, якщо обмежуючим чинником є висока температура.

Особливістю екструдера є те, що всі три пристрої шнековий дозатор 1, дисковий екструдер 2 і шестеренний насос 3 оснащені приводами 5, 6, 7 з можливістю безступінчастого регулювання кутової швидкості робочих органів, а також те, що між дисковим екструдером і шестеренним насосом встановлено компенсатор 4, який має зворотній зв'язок із приводом дозатора та узгоджує продуктивність дозатора і шестеренного насоса.

Перероблюваний полімер шнековим дозатором 1 подається в завантажувальну горловину дискового екструдера 2, де він захоплюється багатозахідною гвинтовою нарізкою завантажувально-пластикувальної зони 9, розігрівається, плавиться за рахунок енергії дисипації і у вигляді розплаву надходить у торцевий робочий зазор 8 дискового екструдера, де завершується плавлення полімеру і його гомогенізація. Під дією вакууму, створеного в шестеренному насосі та тиску, який створюється завантажувально-пластикувальною зоною та ефектом Вайссенберга розплав попадає на вхід шестеренного насоса 3, де заповнює міжзубні западини шестерень, які під час їх обертання забезпечують перенесення розплаву і високий тиск, необхідний для проходження розплаву через дроселюючий пристрій 10. Нагрівачі ЕН1 і ЕН2 використовуються при стартовому розігріві, а далі екструдер працює в автогенному режимі.

Аналіз літературних та патентних матеріалів, експлуатаційні дані екструдерів в промислових умовах, а також наведені експериментальні роботи досліджуваного обладнання показали, що використання каскадних екструдерів у технологічних лініях для переробки термопластів у порівнянні з лініями на базі класичних одночерв'ячних екструдерів дає можливість:

- збільшити продуктивність на 50-100% з одночасним покращенням якості продукції та зниженням основних питомих показників на 20-30%;
- здійснити просту та надійну дегазацію розплаву;
- гнучко та ціленаправлено проводити технологічні процеси;
- розширити номенклатуру матеріалів, що перероблюються, та виробів, що отримуються з них;

- за рахунок наявності декількох приводів раціонально перерозподіляти потужність між каскадами і тим самим покращувати енергетичні показники;
- в окремих випадках підвищити термічний ККД за рахунок оптимізації виділених процесів та переважного використання в каскадах екструдерів, що працюють в автогенному режимі.

Крім того до переваг каскадних екструдерів можна віднести наступне:

- робочі органи, довжина яких в 2-4 рази менша, ніж в стандартному екструдері, прості за конструкцією, не трудомісткі в виготовленні, надійні та зручні в експлуатації;
- розділення процесу на окремі автономні операції дозволяє уникнути в конструкціях високонавантажених вузлів та деталей, що зменшує енергозатрати.

Слід також зазначити, що використання такої каскадної схеми екструзії дозволяє моделювати процеси з більш чіткими граничними умовами, забезпечує оперативне управління процесами плавлення та гомогенізації, а також дає можливість для автоматизації процесів переробки з використанням комп'ютерних технологій.

Таким чином, на сьогоднішній день існує значна кількість розроблених конструктивних елементів і схем екструзії, за допомогою яких створюється можливість якісної переробки різних матеріалів. Завданням конструктора є пошук у кожному конкретному випадку схеми екструзії, набору конструктивних елементів і режимів переробки, які забезпечують необхідну якість розплаву і відповідного виробу. Проте слід при цьому мати на увазі, що, з іншого боку, недоцільно оплачувати витрати на забезпечення якості, яка перевищує поставлені вимоги до виробу. У зв'язку з цим особливе значення набуває моделювання процесів переробки, спрямоване на пошук оптимальної конфігурації і розмірів робочих органів вибраної схеми, які забезпечували б необхідні параметри розплаву для заданої продуктивності.

Лінійна швидкість шнеку (найвища)

Шнекові агрегати	Лінійна швидкість, м/с
Одношнекові екструдери	
полімери термонестабільні	0,3
полімери термостабільні	0,5...0,8
аутотермічні процеси	0,8...1,5
Двошнекові екструдери	
конусні	0,15...0,5
валкові	0,2...0,35
Лінійні екструдери	
для реактопластів	0,3...0,6
термопласти	
полімери термонестабільні	0,5...1,2
полімери термостабільні	0,7...1,4

У зоні завантаження відбувається прийом із завантажувального бункера перероблюваного матеріалу і його переміщення в напрямку зони плавлення з одночасним ущільненням. ДЛЯ підвищення продуктивності екструдера нарізка на шнеку зони завантаження виконана глибшою з великим об'ємом.

У зоні стискання відбувається плавлення полімеру, його ущільнення та подальше переміщення в напрямку зони дозування. Нарізка зони плавлення з меншою глибиною.

У зоні дозування відбувається перемішування (гомогенізація) розплаву, його безперервне накопичування на виході, і, в наслідок цього, збільшується тиск, який зумовлює протискування розплаву через філь'єру (головку).

Для правильної роботи екструдера необхідною умовою є строге дотримання співвідношення потужностей кожної із зон. Стабільність процесу екструзії та висока якість екструдату спостерігається за умови, коли $Q_3 \geq Q_p \geq Q_d$, де Q_3 , Q_p , Q_d – відповідно продуктивності зон завантаження, плавлення,

дозування. Коли ж $Q_3 < Q_d$ і $Q_n < Q_d$, екструдер працює в «голодному» режимі з можливими пульсаціями розплаву і низьким ККД. При «голодному» режимі значно погіршується якість екструдату бо в такому випадку можливе захоплення не розплавлених частинок та повітряних бульбашок. Отже завжди необхідно стежити щоб виконувалася умова узгодженості ($Q_3 \geq Q_n \geq Q_d$).

Для вірного встановлення продуктивностей зон і умов задовільної роботи екструдера використовують математичний опис процесу на основі аналізу потоку матеріалу при обертанні шнека з відповідними геометричними параметрами.

Для математичного опису процесу використовують характер потоку матеріалу по довжині шнека. Потік у всіх трьох зонах складний, зі складових якого можна виділити три основних потоки:

1. Потік прямий або вимшений, спрямований уздовж каналу, він зумовлює продуктивність зон (продуктивність $Q_{пп}$).
2. Потік під дією перепадів тиску, що виникають на передньому зубі – це зворотній потік (продуктивність $Q_{зп}$).
3. Потік перетікання, який відбувається між торцем нарізки шнека та стінкою циліндра, інколи його розглядають як умовний потік, бо вважають, що переміщується гвинтова нарізка відносно матеріального рукава (чохла) (продуктивність $Q_{пер}$).

Отже продуктивність екструдера:

$$Q = Q_{пл} - Q_{зп} - Q_{пер},$$

Матеріал при течії має складний профіль швидкостей (рисунок 14.28).

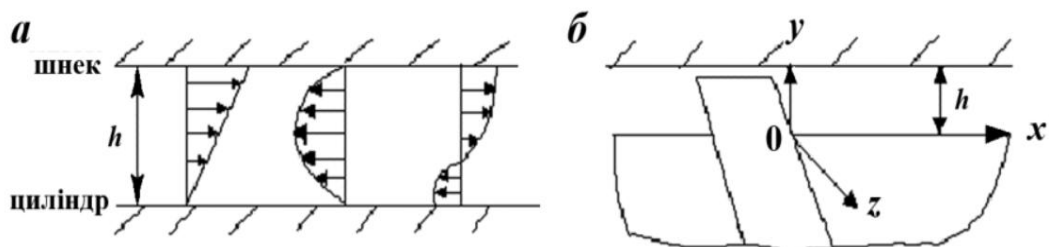


Рисунок 14.28 – Профіль компонент швидкостей (а); розміщення координат у гвинтовому каналі (б)

Геометрія каналу шнека та профілі швидкостей використовуються для характеристики окремо кожної зanieкструдера.

14.5 Контрольні запитання

1. Проаналізувати принцип дії і конструктивні схеми екструдерів.
2. Проаналізувати застосування черв'ячних екструдерів.
3. Проаналізувати принцип дії і конструктивну схему одночерв'ячного екструдера одночерв'ячних екструдерів.
4. Проаналізувати схему процесу плавлення полімерного матеріалу в стандартному шнеку.
5. Проаналізувати конструкції шнеків з однозахідною нарізкою.
6. Обґрунтувати використання дисперсійних змішуючих елементів.
7. Проаналізувати принцип дії і конструктивні схеми багатостадійних екструдерів.
8. Проаналізувати принцип дії і необхідність використання шестеренних насосів в каскадній дисково-шестеренній екструзії.
9. Проаналізувати принцип дії і загальну будову та принцип дії черв'ячного екструдера.
10. Проаналізувати принципи моделювання екструдерів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Справочник нефтепереработчика: Справочник / Под ред. Г.А.Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986, 486 с.. ил.
2. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т.1/ под ред. К.С. Огородникова. – Л. : Химия, 1978. – 592 с., ил.
3. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т.2/ под ред. К.С. Огородникова. – Л. : Химия, 1978. – 612 с., ил.
4. Технологические расчеты установок для вузов / Танатаров М.А., Ахметшина М.И., Фасхутдинов Р.А. а др. М.: Химия. 1987. 352 .
5. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И.. Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии: Учебник для вузов. –3-е изд. Перераб. И доп. – М.: ООО «Недра-Бизнес», 2000 – 677 с: ил.
6. Габриелян О. С. Параграф 8. Нефть и способы её переработки. // Химия. 10 класс. Базовый уровень. Учебник для общеобразовательных учреждений / под ред. А. В. Яшуковой. — Учебное. — Дрофа, 2011. — С. 58. — 192 с. — ISBN 978-5-358-09502-1 УДК 373.167.1:54 ББК 24.1я72 Г12.
7. Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. — М.: Химия, 1980.
8. James G., Speight. The Chemistry and Technology of Petroleum (англ.). — Fourth. — CRC Press, 2006.
9. Радченко Л.Б. Переробка термопластів методом екструзії. Навчальний посібник. Київ. 1999 220 с.
10. Раувендааль, К. Экструзия полимеров : пер. с англ. / К. Раувенда-аль; под ред. А. Я. Малкина. – СПб. : Профессия, 2008.—768 с.

- 11.Оствальд, Т.А. Литье пластмасс под давлением / Т. А. Оствальд, Л.-Ш. Тунг, П. Дж. Грэмманн ; под. ред. Э. Л. Калинчева. – СПб. : Профессия, 2006.– 712 с.
- 12.Шерышев, М. А. Производство изделий из полимерных листов и пленок / М. А. Шерышев. – СПб. : НОТ - Научные основы и технологии, 2011. – 554 с.
- 13.Крыжановский, В. К. Производство изделий из полимерных материалов / В. К. Крыжановский [и др.]. – СПб. : Профессия, 2004. –464 с.
- 14.Власов, С. В. Основы технологии переработки пластмасс / С. В. Власов. – М. : Химия, 2004. – 600 с.
- 15.Бортников, В. Г. Производство изделий из пластических масс : учеб. пособие для вузов. В 3 т. Т. 2. Технология переработки пластических масс / В. Г. Бортников. – Казань : Дом печати. 2002. –399 с. – ISBN 5-94259-056-7.
- 16.Каменев, Е. И. Применение пластических масс : справ. / Е. И. Каменев. – Л. : Химия, 1985. – 448 с.
- 17.Калинчев, Э. Л. Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий: справ. изд. / Э. Л. Калинчев, М. Б. Саковцева. – Л. : Химия, 1987. – 416 с.
- 18.Технические свойства полимерных материалов : учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский [и др.]. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб. : Профессия, 2007. – 240 с.
- 19.Цвайфель, Х. Добавки к полимерам : справ. / пер. с англ. – 6-е изд.; под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. – СПб. : Профессия, 2010. – 1144 с.
- 20.Пантелеев, А. П. Справочник по проектированию оснастки для переработки пластмасс / А. П. Пантелеев, Ю. М. Шевцов, И. А. Горячев. – М. : Машиностроение, 1986. – 400 с.
- 21.33. Основы технологии переработки пластмасс : учеб. для вузов / С. В. Власов, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев [и др.]. – М. : Химия, 2004. – 600 с.

- 22.Выявление и устранение проблем в экструзии / К. Раувендааль, М.Д. Пилар Норьега Е., Х. Харрис ; пер. с англ. – 2-е изд. – СПб. : Профессия, 2011. – 368 с.
- 23.Унгер, П. Технология горячеканального литья : пер. англ. / П. Унгер ; под ред. В. Г. Дувидзона. – СПб. : Профессия, 2009