ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ИТС 32—2017

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ

Москва
Бюро НДТ
2017

gost.e-ecolog.ru

Содержание

Введение VII
Предисловие IX
Область применения 1
Раздел 1. Общая информация о производстве полимеров 3
1.1 Перспективы развития производства полимеров 4
1.2 Производство полимеров 11
1.3 Перечень предприятий, относящихся к сфере распространения справочника НДТ 15
1.4 Анализ приоритетных проблем отрасли 25
1.4.1 Охрана окружающей среды 25
1.4.2 Источники общей опасности 27
1.4.3 Экономическая эффективность 29
Раздел 2. Производство синтетических каучуков 30
2.1 Каучуки растворной полимеризации 30
2.1.1 Каучук *цис*-изопреновый (СКИ) 35
2.1.2 Каучук бутадиеновый (СКД) 42
2.1.3 Каучук бутадиен-стирольный (ДССК) (в том числе маслонаполненный) 60
2.1.4 Бутилкаучук (БК) 67
2.2 Каучуки эмульсионной полимеризации 84
2.2.1 Каучук бутадиен-стирольный (СКС) (в том числе маслонаполненный) 85
2.2.2 Каучук бутадиен-α-метилстирольный (СКМС) (в том числе маслонаполненный) 99
2.2.3 Каучук бутадиен-нитрильный (СКН) (в том числе наполненный поливинилхлоридом (ПВХ)) 104
2.3 Каучуки специального назначения 115
2.3.1 Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) 115
2.3.2 Каучук этиленпропиленовый (СКЭП) 117
2.3.3 Каучук СКЭПТ (тройной сополимер) 122
2.3.4 Каучук уретановый 127
2.3.5 Каучук силиконовый 131
2.3.6 Каучук эпихлоргидриновый 137
2.3.7 Каучук пропиленоксидный 139
2.3.8 Каучук олигопипериленовый 140
2.3.9 *Транс*-1,4-полиизопрен 141
Раздел 3. Производство термоэластопластов 143
3.1 Стирол-бутадиеновый блок-сополимер линейный 144
3.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 146
3.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду 153
3.2 Стирол-бутадиеновый блок-сополимер разветвленный (в том числе маслонаполненный) 157

3.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 157
3.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 157
Раздел 4. Производство полиэтилена ... 158
4.1 Полиэтилен, получаемый при высоком давлении в трубчатом реакторе ... 159
4.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 159
4.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 163
4.2 Полиэтилен, получаемый по газофазной технологии ... 167
4.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 167
4.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 170
4.3 Полиэтилен, получаемый по жидкофазной (суспензионной) технологии в среде инертного растворителя ... 174
4.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 174
4.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 176
Раздел 5. Производство полипропилена ... 176
5.1 Полипропилен, получаемый по газофазной технологии ... 178
5.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 179
5.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 182
5.2 Полипропилен, получаемый по суспензионной технологии в растворителе ... 186
5.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 186
5.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 188
5.3 Полипропилен, получаемый по суспензионной технологии в пропилене ... 191
5.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 191
5.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 194
5.4 Полипропилен из пропан-пропиленовой фракции, получаемый по суспензионной технологии ... 198
5.4.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 198
5.4.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 199
5.5 Полипропилен, получаемый комбинацией суспензионного и газофазного процессов ... 201
5.5.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 201
5.5.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 205
Раздел 6. Производство полистирола ... 210
6.1 Полистирол, получаемый по эмульсионной технологии, в том числе ударопрочный полистирол ... 212

6.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 212
6.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 215
6.2 Полистирол суспензионный (вспенивающийся) ... 215
6.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 215
6.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 218
6.3 Полистирол, получаемый полимеризацией в массе, в том числе ударопрочный полистирол ... 220
6.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 220
6.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 224
Раздел 7. Производство АБС-пластиков (акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер) ... 228
7.1 АБС-пластики, получаемые по эмульсионной технологии ... 230
7.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 230
7.2 АБС-пластики, получаемые полимеризацией в массе ... 232
7.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 232
7.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 235
Раздел 8. Производство поливинилхлорида ... 240
8.1 Поливинилхлорид эмульсионный ... 240
8.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 240
8.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 242
8.2 Поливинилхлорид суспензионный ... 244
8.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 244
8.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 245
Раздел 9. Производство полиэтилентерефталата (ПЭТФ) ... 247
9.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 250
9.1.1 Непрерывная поликонденсация, основанная на диметилтерефталате (ДМТ) ... 250
9.1.2 Получение высоковязкого гранулированного кристаллического ПЭТФ посредством непрерывного процесса ... 251
9.1.3 Периодическая твердофазная постконденсация ... 254
9.1.4 Периодическая поликонденсация на основе ДМТ ... 255
9.1.5 Производство прядильных чипов ... 256
9.1.6 Производство штапельного волокна ... 257
9.1.7 Производство комплексных нитей ... 257
9.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 258
Раздел 10. Производство высокомолекулярных соединений специального назначения ... 260
10.1 Поликарбонаты ... 260

10.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 263
10.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 268
10.2 Полиамиды ... 272
10.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 274
10.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 280
10.3 Полиуретаны ... 285
10.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 286
10.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 289
10.4 Фторопласты ... 290
10.4.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 293
10.4.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 295
10.5 Сэвилен ... 296
10.5.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 298
10.5.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 300
10.6 Биоразлагаемые полимеры ... 301
10.6.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 301
Раздел 11. Производство синтетических латексов ... 304
11.1 Общая информация о производстве и номенклатура латексов ... 304
11.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 308
11.2.1 Получение латекса СКС-30 ОХ ... 312
11.3 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду ... 314
Раздел 12. Определение наилучших доступных технологий производства ... 315
12.1 Определение НДТ производства растворных каучуков ... 316
12.2 Определение НДТ производства эмульсионных каучуков ... 320
12.3 Определение НДТ производства каучуков специального назначения ... 323
12.4 Определение НДТ производства термоэластопластов ... 325
12.5 Определение НДТ производства полиэтилена ... 326
12.6 Определение НДТ производства полипропилена ... 327
12.7 Определение НДТ производства полистирола ... 327
12.8 Определение НДТ производства АБС-пластиков ... 328
12.9 Определение НДТ производства поливинилхлорида (ПВХ) ... 329
12.10 Определение НДТ производства ПЭТФ ... 330
12.11 Определение НДТ производства высокомолекулярных соединений специального назначения ... 331
12.12 Определение НДТ производства латексов ... 331
Раздел 13. Наилучшие доступные технологии ... 333
13.1 Общие НДТ ... 333
13.1.1 Системы экологического менеджмента ... 333

13.1.2 Выбросы в воздух ... 334
13.1.3 Оптимизация водопотребления и водоотведения ... 334
13.1.4 Отходы ... 334
13.1.5 Потребление сырья ... 335
13.1.6 Энергоэффективность ... 335
13.1.7 Организационно-технические аспекты ... 335
13.2 Технологические показатели НДТ ... 335
Раздел 14. Экономические аспекты применения наилучших доступных технологий ... 353
Раздел 15. Перспективные технологии ... 354
15.1 Производство синтетических каучуков ... 354
15.1.1 Каучуки растворной полимеризации ... 354
15.1.2 Каучуки эмульсионной полимеризации ... 356
15.1.3 Каучук натрий-бутадиеновый (СКБ) ... 358
15.1.4 Каучуки этилен-пропиленовые СКЭП (двойной полимер) и СКЭПТ (тройной полимер) ... 358
15.1.5 Каучуки уретановый, силиконовый, эпихлоргидриновый и пропиленоксидный ... 359
15.1.6 *Транс*-1,4-полиизопрен ... 359
15.2 Производство термоэластопластов (ТЭП) ... 360
15.3 Производство полиэтилена ... 361
15.4 Производство полипропилена ... 361
15.5 Производство полистирола ... 363
15.6 Производство АБС-пластиков ... 364
15.7 Производство поливинилхлорида (ПВХ) ... 365
15.8 Производство полиэтилентерефталата (ПЭТФ) ... 366
15.9 Производство высокомолекулярных соединений специального назначения ... 367
15.10 Производство синтетических латексов ... 367
Заключительные положения и рекомендации ... 367
Приложение А (обязательное) Сфера распространения справочника НДТ ... 369
Приложение Б (обязательное) Перечни маркерных веществ и технологических показателей ... 371
Приложение В (обязательное) Перечень НДТ ... 393
Приложение Г (обязательное) Энергоэффективность ... 395
Библиография ... 397

Введение

Настоящий информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых» (далее — справочник НДТ) является документом по стандартизации, разработанным в результате анализа технологических, технических и управленческих решений, применяемых при производстве полимеров: пластмасс, синтетических каучуков, термоэластопластов (ТЭП), латексов.

Разработка справочника НДТ осуществлена в соответствии с Поэтапным графиком создания в 2015–2017 гг. справочников наилучших доступных технологий, утвержденным распоряжением Правительства Российской Федерации от 31 октября 2014 г. № 2178-р (ред. от 7 июля 2016 г.).

Структура настоящего справочника НДТ соответствует ГОСТ Р 56828.14—2016 «Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника», формат описания технологий — по ГОСТ Р 56828.13—2016 «Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий», термины приведены в соответствии с ГОСТ Р 56828.15—2016 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения».

Определение технологий в качестве наилучших доступных технологий выполнено в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям».

Краткое содержание справочника НДТ

Введение. Представлено краткое содержание справочника НДТ.

Предисловие. Указана цель разработки справочника НДТ, его статус, законодательный контекст, краткое описание процедуры создания в соответствии с установленным порядком, а также взаимосвязь с аналогичными международными документами.

Область применения. Описаны основные виды деятельности, на которые распространяется действие справочника НДТ.

В **разделе 1** представлена информация о состоянии и уровне развития отрасли.

В **разделах 2–11** представлена информация по производствам: синтетических каучуков, термоэластопластов (ТЭП), полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида (ПВХ), АБС-пластиков, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), высокомолекулярных соединений специального назначения и латексов.

Разделы 2–11 содержат следующие подразделы:

- описание технологических процессов, используемых в настоящее время;
- текущие уровни эмиссии в окружающую среду.

В **разделах 12, 13** представлены определение наилучших доступных технологий и наилучшие доступные технологии.

В **разделах 14, 15** представлены экономические аспекты внедрения НДТ и информация о перспективных технологиях.

Заключительные положения и рекомендации. Приведены сведения об использованных материалах при подготовке справочника НДТ.

Библиография. Приведен перечень источников информации, использованных при разработке справочника НДТ.

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок разработки справочника НДТ установлены постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 г. № 1458 «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям».

1 Статус документа

Настоящий справочник НДТ является документом по стандартизации.

2 Информация о разработчиках

Справочник НДТ разработан технической рабочей группой ТРГ 32 «Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых», состав которой утвержден в соответствии с протоколом совещания под председательством заместителя Министра промышленности и торговли Российской Федерации В.С.Осьмакова от 22 марта 2017 г. № 15-ОВ/12.

Справочник НДТ представлен на утверждение Бюро наилучших доступных технологий (далее — Бюро НДТ) (gost.e-ecolog.ru

3 Краткая характеристика

Справочник НДТ содержит описание технологий, применяемых при производстве синтетических каучуков, термоэластопластов (ТЭП), полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида (ПВХ), АБС-пластиков, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), высокомолекулярных соединений специального назначения и латексов, используемых в производствах и реализованных на территории Российской Федерации технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, в том числе позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, водопотребление, повысить энергоэффективность, ресурсосбережение. Из описанных технологических процессов, оборудования, технических способов, методов определены решения, являющиеся наилучшими доступными технологиями. Для НДТ в справочнике установлены соответствующие технологические показатели НДТ.

4 Взаимосвязь с международными, региональными аналогами

При разработке справочника НДТ был использован справочник Европейского союза НДТ по полимерам Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers.

5 Сбор данных

Информация о технологических процессах, оборудовании, технических способах, методах, применяемых при производстве синтетических каучуков, термоэластопластов, полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, АБС-пластиков, полиэтилентерефталата, высокомолекулярных соединений специального назначения и латексов в Российской Федерации, была собрана в процессе разработки справочника НДТ в соответствии с Порядком сбора данных, необходимых для разработки информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям и анализа приоритетных проблем отрасли, утвержденным приказом Росстандарта от 23 июля 2015 г. № 863.

6 Взаимосвязь с другими справочниками НДТ

Взаимосвязь настоящего справочника НДТ с другими справочниками НДТ, разрабатываемыми в соответствии с распоряжением Правительства Российской Федерации от 31 октября 2014 г. № 2178-р, приведена в разделе «Область применения».

7 Информация об утверждении, опубликовании и введении в действие

Настоящий справочник НДТ утвержден приказом Росстандарта от 15 декабря 2017 г. № 2843.

Настоящий справочник НДТ введен в действие с 1 июля 2018 г., официально опубликован в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.e-ecolog.ru

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ

Production of polymers, including biodegradable

Дата введения — 2018-07-01

Область применения

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

- производство синтетических каучуков, получаемых методом растворной и эмульсионной полимеризации;
- производство синтетических каучуков специального назначения;
- производство термоэластопластов (ТЭП);
- производство полиэтилена;
- производство полипропилена;
- производство полистирола;
- производство АБС-пластиков;
- производство поливинилхлорида (ПВХ);
- производство полиэтилентерефталата (ПЭТФ);
- производство высокомолекулярных соединений специального назначения, в том числе поликарбонатов, полиамидов, полиуретанов, фторопласты, сэвилена (сополимера винилацетата с этиленом), биоразлагаемых полимеров;
- производство латексов.

Справочник НДТ также распространяется на следующие процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказывать влияние на объемы эмиссий или масштабы загрязнения окружающей среды:

- хранение и подготовка сырья;
- производственные процессы;
- методы предотвращения и сокращения эмиссий, образования и размещения отходов.

При рассмотрении каждой отдельной технологии в рамках настоящего справочника НДТ при определении НДТ учитываются удельные уровни эмиссии и удельные расходы потребления сырья и энергоресурсов. При этом, основываясь на логике принципов НДТ, можно сказать, что оптимальными показателями будут обладать существующие или проектируемые производства, где применяются наилучшие решения, в том числе в обращении со сточными водами, выбросами в атмосферу и отходами.

Сфера распространения настоящего справочника НДТ приведена на рисунке 1.1. Серым прямоугольником выделена сфера распространения настоящего справочника НДТ.

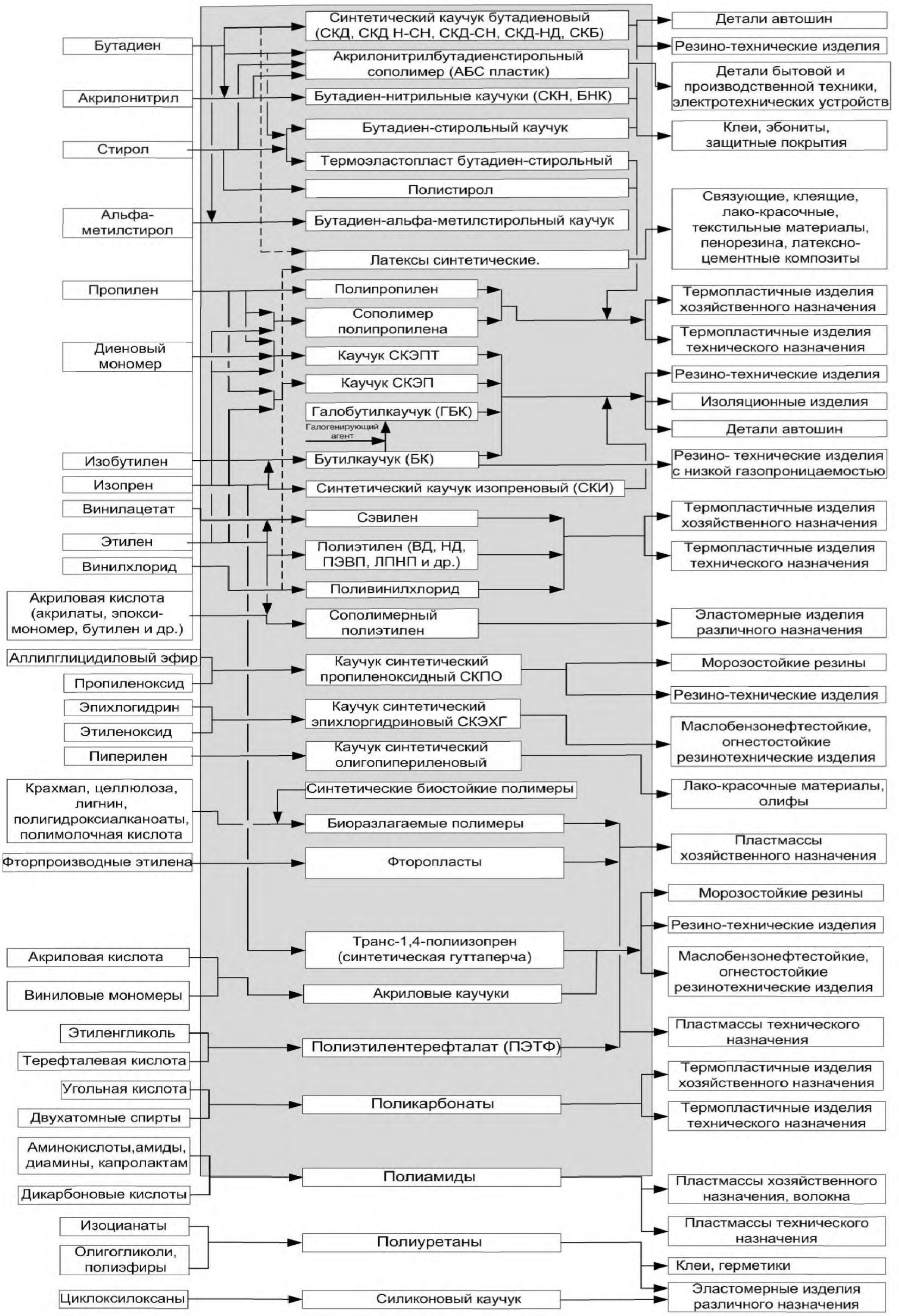


Рисунок 1 — Сфера распространения настоящего справочника НДТ

Раздел 1. Общая информация о производстве полимеров

Полимеры — неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, состоящие из повторяющихся «мономерных звеньев», соединенных в длинные макромолекулы молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов химическими или координационными связями. Полимеры образуются из мономеров в результате реакций полимеризации или поликонденсации. Мономеры, принадлежащие в основном к группе органических веществ массового производства, в настоящее время обычно получают из нефтехимического сырья (сырой нефти или газа), при производстве фторполимеров (фторопластов и фторкаучуков) используют винилиденфторид, трифторхлорэтилен, тетрафторэтилен, гексафторпропилен, этилен. Исключение составляют целлюлозные материалы, производимые из волокон хлопка или шерсти, либо биоразлагаемые продукты, являющиеся результатом переработки возобновляемого сырья.

Полимеры по происхождению могут быть природными, полусинтетическими (химически измененные природные полимеры) и синтетическими. Большей частью понятие «полимер» относится к органическим соединениям. Основные синтетические полимеры относятся к каучукам или пластмассам. Большинство видов каучука (в вулканизованном состоянии — резины) эластичны, т. е. после внешнего воздействия (изгиба или растяжения) принимают свою первоначальную форму. Пластмассы представляют собой конструкционные полимерные материалы, способные при нагреве принимать заданную форму и сохранять ее после охлаждения. Термопластичные пластмассы (пластики) легко плавятся и подвергаются переплавке, термореактивные пластмассы переплавить нельзя.

Основные свойства полимеров

Существует возможность создавать полимеры с широким рядом свойств и их сочетаний. В виде изделий, волокон или пленок полимеры могут быть:

- жесткими или пластичными;
- прозрачными, полупрозрачными или светонепроницаемыми;
- твердыми или мягкими;
- устойчивыми к погодным условиям или разлагаемыми;
- устойчивыми к высоким или низким температурам;
- устойчивыми к агрессивным химическим средам (окислители, кислоты, щелочи), маслам и топливам;
- устойчивыми к радиации и УФ-излучению;
- обладать высокими диэлектрическими характеристиками.

Обычно конкретный полимер является не единственным материалом, который можно использовать в какой-либо области. Существуют альтернативные материалы, и поэтому полимерам необходимо развиваться в условиях конкурентного рынка.

Полимеры часто имеют преимущества в многочисленных сферах применения, например:

- облегченные конструкции, что упрощает монтаж и нагрузки, а также ведет к снижению транспортных и энергетических затрат;

- обеспечение электроизоляционных свойств, необходимых для монтажа электропроводки, переключателей, розеток, а также в механических инструментах и электрических приборах;

- обеспечение прозрачности в системах оптики и освещения;

- обеспечение антикоррозионных свойств систем водопроводно-канализационных систем и орошения, непромокаемой одежды и спортивных товаров;

- обеспечение устойчивости к химикатам, грибкам и плесени;

- в упрощении процессов обработки материалов, делая возможным создание сложных форм;

- в снижении затрат по сравнению с применением альтернативных материалов.

1.1 Перспективы развития производства полимеров

В последние годы география производства крупнотоннажной нефтехимии — основного производителя синтетических пластических материалов и каучуков из развитых стран Северной Америки и Западной Европы смещается ближе к сырью — в регионы Ближнего Востока и Азиатско-Тихоокеанского региона. При этом потребительский спрос в развивающихся странах растет опережающими темпами.

Россия, обладающая значительными запасами углеводородного сырья, занимает около 2 % мирового нефтехимического рынка. Производство и потребление полимеров в нашей стране в последние годы неуклонно растет, вместе с тем объемы потребления полимерной продукции на душу населения в России до сих пор ниже в 3–3,5 раза, чем в странах Западной Европы и Северной Америки. Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года, утвержденная Министерством промышленности и торговли РФ и Министерством энергетики РФ, предусматривает ряд мероприятий, направленных на стимулирование увеличения доли продукции «высоких переделов». В совокупности данные факторы говорят о значительном потенциале роста производства полимеров в Российской Федерации.

Объем производства полимеров

Ввод в эксплуатацию новых производственных мощностей в последние годы способствовал покрытию дефицита полимеров на российском рынке и увеличению экспортных поставок. Основной вклад в рост производства полимеров обеспечил запуск «Тобольск-Полимера», «РусВинила», «Полиома» и нескольких производств на предприятии «Нижнекамскнефтехим».

В течение последних 7 лет ежегодные темпы роста отечественного производства полимеров составили около 6,5 %, что существенно превышает мировые показатели. В 2016 г. объем производства полимеров в России составил около 6,5 млн т, динамика производства за 2010–2016 гг. представлена на рисунке 1.1.1.

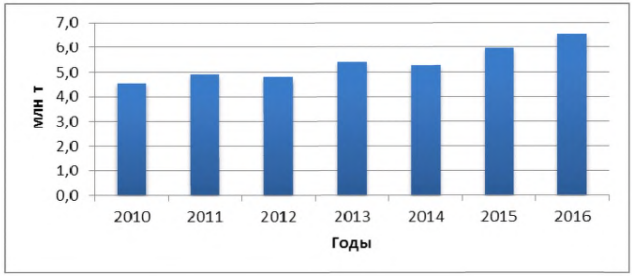


Рисунок 1.1.1 — Динамика производства полимеров

Около 70 % объемов производства полимеров приходится на полиэтилен, полипропилен и синтетические каучуки. Структура производства полимеров в Российской Федерации представлена на рисунке 1.1.2.

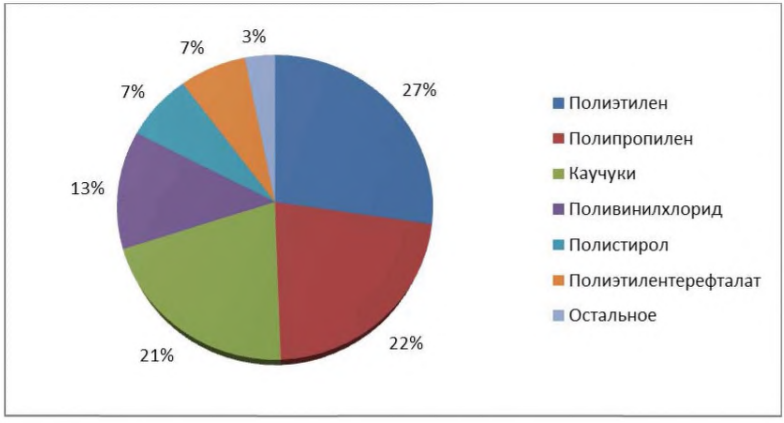


Рисунок 1.1.2 — Структура производства полимеров

До 2025 г. в России планируется реализация проектов производства полимеров суммарной мощностью более 5,5 млн т, крупнейшими из которых являются «ЗапСибНефтехим», «Амурский ГХК», «Восточная нефтехимическая компания».

Наиболее распространенным видом пластмасс являются полиолефины, получаемые реакциями полимеризации и сополимеризации этилена и других олефинов (пропилена, бутена-1, гексена-1 и т. д.).

По масштабу промышленного производства и широте областей применения (пленки и волокна, электроизоляционные покрытия, литьевые изделия и др.) пластики-полиолефины не имеют себе равных среди термопластичных материалов. Полиолефины позволяют сочетать в готовом изделии низкую стоимость, долговечность и небольшой вес. Полиэтилен и полипропилен составляют около половины объема годового потребления пластмасс в Европе.

Широкое распространение, кроме полиэтилена и полипропилена, имеют также сополимеры этилена с винилацетатом, пропиленом и бутиленом, обладающие повы-

шенной эластичностью и трещиноустойчивостью, хлорированный и вспененный полиэтилен.

Полиэтилен наиболее популярен ввиду сравнительной простоты его синтеза, надежности и сравнительно низкой стоимости. Для производства 1 т полиэтилена во всех современных технологиях требуется не больше 1,005–1,015 т этилена и 400–800 кВт·ч электроэнергии. В большинстве областей, где применяются пластики, нет необходимости использования других материалов. По той же причине второй наиболее популярный материал — полипропилен.

Изделия из полипропилена, наряду с другими полимерными материалами, нашли широкое распространение в мире как отличный заменитель металлов, дерева, стекла, натуральных волокон. Трубы из полипропилена стремительно вытесняют металлические в коммунальном хозяйстве и промышленности. В связи с этим мировое производство полипропилена растет очень быстро.

Российская промышленность синтетического каучука (СК) занимает значительное место в мире. Первые технологии производства СК были разработаны на базе пищевого и гидролизного спиртов. С переходом на углеводородное сырье из нефти, попутных нефтяных газов и природного газа размещение производств СК (мономеров, пластиков и каучуков) претерпело значительные изменения. Преимущественное развитие получили производства СК в Центральном (г. Ярославль, г. Москва, г. Ефремов), Поволжском (г. Казань, г. Волжский, г. Тольятти, г. Новокуйбышевск, г. Саратов, г. Нижнекамск), Уральском (г. Уфа, г. Пермь, г. Орск, г. Стерлитамак), Западно-Сибирском (г. Омск, г. Томск, г. Тобольск), Восточно-Сибирском (г. Красноярск, г. Ангарск) регионах с высокоразвитой нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленностью.

Таким образом, наибольшее влияние на размещение производств полимеров оказывают сырьевой и энергетический факторы. В перспективе оно будет расширяться на базе западносибирской нефти и попутных газов в составе Омского, Томского, Тобольского нефтеперерабатывающих и нефтехимических комплексов, а также нефтеперерабатывающих заводов Восточной Сибири (г. Ачинск, г. Ангарск) с благоприятными энергетическими возможностями (Братская, Красноярская, Саяно-Шушенская, Богучанская ГЭС).

Исходным сырьем для получения полимеров являются сырая нефть и попутный нефтяной газ (ПНГ). Нефть разделяют на фракции (углеводороды определенной молекулярной массы) и далее уже используют в синтезе необходимых мономеров. Продукцию переработки ПНГ на газоперерабатывающих заводах (широкую фракцию легких углеводородов, ШФЛУ) разделяют на индивидуальные углеводороды на газофракционирующих установках (ГФУ) и далее их также используют в синтезе необходимых мономеров. Основным методом получения пластмасс и синтетических каучуков является полимеризация диенов и олефинов (алкенов). Наиболее широко в качестве мономеров в процессе производства используются бутадиен, изопрен, стирол, α-метилстирол, акрилонитрил, хлоропрен, изобутилен, этилен, пропилен и др.

В настоящее время производится широкий ассортимент синтетических каучуков, различных по составу и потребительским свойствам. Обычно каучуки классифицируют и называют по названию мономеров, использованных для их получения (изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные каучуки и др.) или по характерной группе атомов, входящих в их состав (полисульфидные, кремнийорганические и т. д.).

Основные типы синтетических каучуков:

- изопреновый;
- бутадиеновый;
- бутадиен-стирольный;
- бутадиен-α-метилстирольный;
- бутилкаучук (изобутилен-изопреновый сополимер);
- этилен-пропиленовый;
- бутадиен-нитрильный (бутадиен-акрилонитрильный сополимер);
- хлоропреновый (поли-2-хлорбутадиен);
- силоксановый каучук;
- фторкаучуки;
- тиоколы (полисульфиды).

По областям применения каучуки принято разделять на каучуки общего и специального назначения.

Каучуки общего назначения обладают комплексом свойств, позволяющим применять их для производства широкого круга изделий, основной характеристикой которых является высокая эластичность при обычных температурах (шины, транспортерные ленты, обувь и др.).

Каучуки специального назначения должны обладать свойствами, обеспечивающими работоспособность изделий в специфических, часто экстремальных условиях: стойкостью к действию растворителей, масел, кислорода, озона, тепло- и морозостойкостью при сохранении своих основных свойств — высокой эластичности в широком диапазоне температур и другими специфическими характеристиками.

Существуют особые группы синтетических каучуков, такие как водные дисперсии каучуков — синтетические и искусственные латексы, жидкие каучуки — отверждающиеся олигомеры, наполненные каучуки — смеси каучука с наполнителями или пластификаторами.

Среди каучуков общего назначения широко распространены бутадиеновые СКД (стереорегулярный 1,4-*цис*-полибутадиен) и изопреновые СКИ (1,4-*цис*-полиизопрен) каучуки. Они обладают высокой прочностью, эластичностью, износостойкостью и невысокой стоимостью, что обусловливает их широкое применение в производстве шин (более 90 %). Для модификации потребительских свойств каучуков широко используют сополимеризацию — основной диен полимеризуют с добавлением какого-либо алкена. Таким сополимером является еще один распространенный СК — бутадиен-стирольный каучук (СКС), который применяется при производстве резиновых изделий в широком ассортименте. Близок к СКС по свойствам и области применения бутадиен-α-метилстирольный каучук (СКМС).

Бутилкаучук (БК) — сополимер изобутилена (2-метилпропена) с небольшим количеством изопрена — относят к каучукам специального назначения, так как он обладает высокой стойкостью к различным воздействиям. Поэтому его используют для изготовления электроизоляции, антикоррозионных и теплостойких покрытий. Полихлоропрен (неопрен, наирит в СССР) — один из наиболее давно известных видов синтетических каучуков, разработанных компанией «Дюпон» еще в 1930-х годах. Каучук обладает высокой масло-, бензо- и озоностойкостью, широко используется в производстве клеев. С высокой масло-, бензо- и теплостойкостью связано также и применение бутадиен-акрилонитрильного (СКН) каучука. Высокая прочность при растяжении и стойкость к

различным воздействиям обусловливает их разнообразное применение — от искусственной кожи для обуви до изготовления износостойких покрытий, клеев и герметиков.

Для работы в экстремальных условиях используют фторкаучуки — сополимеры фторированных или частично фторированных алкенов, традиционно считавшиеся каучуками, работающими в специфических условиях. Высокая теплостойкость, инертность к воздействиям агрессивных сред — растворителей, кислот, сильных окислителей, негорючесть, стойкость к УФ-облучению позволяют использовать эти уникальные каучуки для работы в условиях высоких температур, в агрессивных средах, а также для изоляции проводов и антикоррозионной защиты аппаратуры.

Кремнийорганические каучуки — полиорганосилоксаны (помимо тепло- и морозостойкости и высоких электроизоляционных свойств) — обладают еще и физиологической инертностью, что обусловливает их применение в изделиях пищевого и медицинского назначения.

Синтетические каучуки выпускаются в промышленных масштабах уже почти 80 лет.

Самой емкой областью потребления синтетического каучука в мире является шинная промышленность. Другим крупным сегментом потребления, который включает в себя самые разнообразные изделия, является производство резинотехнических изделий.

Наиболее популярными каучуками в обоих сегментах являются изопреновый каучук (СКИ), бутадиен-стирольный каучук, бутилкаучук и полибутадиен. Распределение в сегменте резинотехнических изделий общего назначения по маркам каучуков представлено на рисунке 1.1.3.

По состоянию на начало 2016 г. мощности предприятий по производству СК в Российской Федерации составляли примерно 1800 тыс. т в год при объеме производства более 1300 тыс. т в год.

В последние два года в России наблюдается некоторое снижение производства синтетических каучуков. Это объясняется прежде всего:

- усилением конкуренции со стороны стран — производителей натурального каучука;
- определенными трудностями с поставками сырья;
- значительным износом основных фондов;
- медленным осуществлением модернизации и реконструкции производства;
- логистическими проблемами (доля транспортных затрат в структуре себестоимости составляет более 15 %).

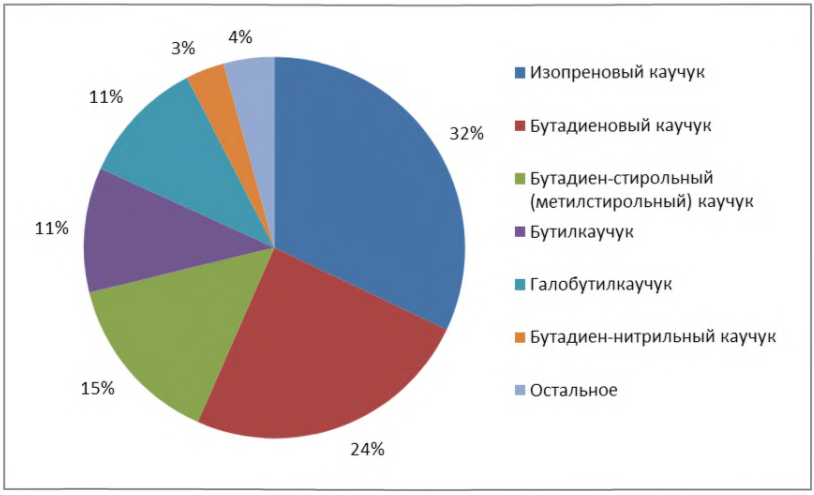


Рисунок 1.1.3 — Распределение объема производства по маркам каучуков

С 1931 г. (год пуска первого завода СК в СССР) и вплоть до 1990 г. СССР по объемам производства синтетических каучуков занимал первое место в мире. Сегодня Россия сохраняет лидирующие позиции как в производстве, так и в экспорте каучуков, сохраняя за собой право экспортера мирового значения. На внутреннем рынке остается примерно половина объема производимой продукции.



Рисунок 1.1.4 — Экспорт каучука из России

Среди всех марок экспортируемого из РФ синтетического каучука больше всего экспортно ориентированными являются: изопреновый каучук (СКИ), бутадиеновый каучук и бутилкаучук.

Мировое потребление синтетического каучука с каждым годом увеличивается. Крупнейшие потребители — Китай, Япония, США и Южная Корея. Это объясняется

продолжающимся ростом автомобильной промышленности и, соответственно, развитием производства смежных отраслей.

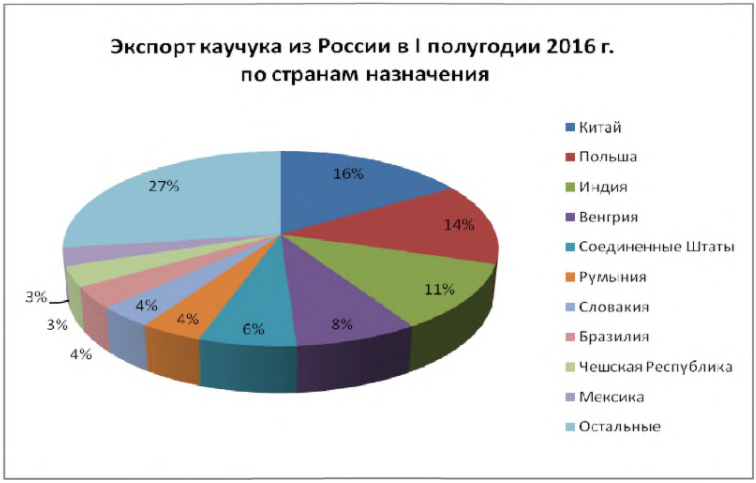


Рисунок 1.1.5 — Экспорт каучука из России

Производство каучуков различного назначения является ведущим направлением в составе нефтехимической промышленности РФ в силу их конкурентоспособности и сохранения стабильных потребительских свойств, чем объясняется их дальнейшее развитие с расширением при этом экспортных позиций с одновременным развитием внутреннего рынка.

Главными предпосылками развития производства каучуков являются:

- расширение производств за счет увеличения их выработки в восточных регионах страны на базе западносибирской нефти и попутных нефтяных газов;

- создание производств мономеров, растворителей, катализаторов и других необходимых составляющих для производства каучуков с использованием отечественного сырья;

- сокращение импорта и увеличение доли отечественной полимерной продукции; при этом вытеснение импорта будет способствовать динамичному развитию отрасли и регионов в ближайшей перспективе;

- сохранение позиций на экспортных рынках;

- внедрение агрегатов большой единичной мощности, что значительно уменьшит выброс органических продуктов в окружающую среду;

- создание новых видов полимерных материалов, пригодных для изготовления трубопроводов, арматуры, емкостей и различного оборудования, работающего в условиях агрессивной среды;

- быстрое развитие систем промышленной инфраструктуры.

Этому будет способствовать расширение использования новых видов полимеров, в том числе пластиковых композитов, как материала для производства крупногабаритных корпусных и мелких, конструктивно сложных деталей машин и механизмов, заменяющих и превосходящих по своим свойствам традиционные материалы.

1.2 Производство полимеров

Основными производителями полимеров в России являются: ПАО «СИБУР Холдинг», ПАО «Нижнекамскнефтехим», ПАО «Казаньоргсинтез» ПАО «ЛУКОЙЛ», ПАО «НК “Роснефть”», ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак), АО «Галополимер» и др. При этом многие основные технологические процессы или стадии процессов синтеза эластомеров и пластиков совпадают или очень близки.

В крупномасштабных производствах преимущественно используется непрерывная технология получения полимеров. Лишь для отдельных типов и марок эластомеров, где требуется иметь узкое молекулярно-массовое распределение (ММР), применяют периодический или полупериодический способ. Технология процесса полимеризации в установках периодического действия проще, чем непрерывного. Однако зачастую производительность таких установок ниже, чем непрерывно работающих производств.

Практически для любой технологии и независимо от характера процесса можно условно выделить несколько основных стадий:

1) прием и хранение мономеров, растворителя и другого сырья;

2) подготовка (осушка, очистка и т. п.) мономеров и растворителя;

3) получение и подготовка компонентов каталитической системы;

4) полимеризация, стопперирование и усреднение;

5) выделение: дегазация, сушка, упаковка и отгрузка продукта в соответствующих выпускных формах.

Для всех технологий основные различия характерны для стадий 3–5. При этом стадия 2 часто совмещает очистку свежих и переработку возвратных растворителя и мономера.

Свойства полимера определяются в основном выбором технологии полимеризации и характеристиками используемого оборудования.

Способы проведения полимеризации

Выбор способа полимеризации определяется конкретными требованиями, предъявляемыми к продукту полимеризации или сополимеризации, природой используемых мономеров, инициатора и целью производства.

В зависимости от фазового состояния среды, в которой протекает реакция полимеризации, различают несколько видов процесса: в среде мономера (в массе или блоке и газофазная), эмульсионная, растворная и суспензионная полимеризация. Полимеры, полученные разными способами полимеризации, отличаются структурой и свойствами.

Полимеризация в массе (блочная полимеризация) — мономер — жидкость, инициатор и агент передачи цепи растворяются в мономере. Если реакцию ведут до практически полного превращения мономера, то получают монолит (блок), имеющий форму сосуда, в которой был залит исходный мономер. При блочной полимеризации можно использовать как инициаторы радикальной, так и катализаторы ионной полимеризации, растворимые в мономере.

Полимеризация в массе наиболее проста по участию наименьшего числа добавок, которые в дальнейшем могут приводить к образованию примесей или дополнительным затратам (в случае, например, растворного процесса). Полимеризация осу-

ществляется при высокой температуре, вследствие чего затруднен теплообмен, возрастает возможность протекания побочных неуправляемых реакций, в том числе термодеструкция полученного эластомера. Если полимер растворим в собственном мономере, то реакционная масса становится очень высоковязкой и могут возникать сопутствующие эффекты типа автоускорения (гель-эффект, управляемый разогрев и др.).

Достоинства:

- простота реализации процесса;

- чистота получаемого продукта, не требующего дальнейшей переработки, отделения и очистки (хотя может возникнуть проблема удаления готового полимера из аппарата синтеза).

Недостатки:

- вязкость реакционной системы увеличивается, что постепенно затрудняет ее перемешивание и в конечном итоге приводит к получению продукта с очень широким молекулярно-массовым распределением;

- автоускорение или гель-эффект.

Применение: используют при получении каучука СКБ, радикальной полимеризации стирола (получение ПС), также полимеризуют винилхлорид для получения поливинилхлоридных смол (которые можно смешивать на стадии коагуляции с латексами каучуков СКН), АБС-пластиков.

Полимеризация в растворе — мономер, инициатор и агент передачи цепи растворяют в инертном растворителе.

Полимеризация в растворе проводится в жидкой фазе, в которой должны растворяться мономер, катализатор и полимер (гомогенный процесс). Если катализатор нерастворим, имеет место гетерогенный процесс. Механизм полимеризации может быть в отдельных случаях идентичен механизму полимеризации в массе, если растворитель полностью инертен. В противном случае он может участвовать в процессе передачи цепи, изменять полярность и др. В качестве растворителя применяют углеводородные соединения ароматического ряда — толуол, бензол и др., алифатического — гексан, изопентан, циклогексан, циклопентан и др. и (или) их смеси разного состава (например, с нефтяным растворителем–нефрасом). Возможно также использование углеводородных растворителей в сочетании с полярными углеводородами (например, хлоралкилами).

Достоинства процесса:

- позволяет гибко управлять (менять и по ходу непрерывного процесса) свойствами получаемых каучуков в широких пределах; облегчает контроль роста вязкости;

- обеспечивает возможность организации лучшего съема, выделяемого при полимеризации тепла.

Недостатки:

- существует определенная вероятность передачи цепи на растворитель, что затрудняет получение очень высокомолекулярных продуктов;

- присутствие растворителя ухудшает условия безопасного ведения процесса в сравнении с эмульсионной полимеризацией в водной среде;

- образующийся полимер необходимо отделять от растворителя.

Применение: используют при получении каучуков СКД, СКИ, ДССК, БК, термоэластопластов (ТЭП линейных и разветвленных), а также при радикальной полимеризации акрилонитрила и катионной полимеризации изобутилена.

Суспензионная полимеризация (капельная или бисерная) — мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек, мономер должен быть водонерастворимым.

При суспензионной полимеризации условия проведения реакции такие же, как и при проведении реакции в растворе (низкая вязкость, улучшенная теплопередача и т. д.). Здесь в качестве среды можно использовать углеводороды (например, хлорметил, хлорэтил, изопентан, их смеси и т. п.) или воду, в которой могут быть нерастворимы или растворимы мономер, катализатор, полимер. Используемую среду требуется отделять в конце процесса с последующим возвратом в рецикл. Химический путь реакции в дисперсионной органической фазе может быть идентичным пути реакции при полимеризации в массе.

Достоинства:

- контроль длины кинетических цепей (неширокое молекулярно-массовое распределение);
- эффективный перенос тепла;
- легкость отделения от воды;
- простота переработки готового продукта.

Недостатки:

- ограниченность использования;
- дисперсию готовят механическим перемешиванием, добавляя при этом в большинстве случаев инертные стабилизаторы, вследствие чего в систему попадают загрязняющие элементы.

Применение: используют для получения полистирольных гранул (из которых получают пенополистирол), полистирол-дивинилбензольных гранул (для изготовления ионообменных смол) и гранул поливинилацетата (используемых для дальнейшего превращения в поливиниловый спирт), а также для получения полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида.

Эмульсионная полимеризация — мономер диспергируют в водной фазе в виде однородной эмульсии.

При эмульсионной полимеризации в качестве среды-разбавителя используется предварительно подготовленная специальным образом вода, но органическая фаза в ней более стабильна и более тонкодиспергирована. Катализатор — собственно инициатор и другие компоненты катализирующей системы — обычно растворимы в воде, а точки развития роста цепи находятся в так называемых мицеллах. Полимер выделяют коагулированием с последующими стадиями дегазации и обезвоживания.

Достоинства:

- небольшое изменение вязкости;
- относительная легкость организации теплосъема;
- достаточно высокие скорости реакции;
- простота переработки готового продукта.

Недостатки:

- необходимость использования дополнительных веществ (ПАВ, эмульгаторы и т. д.).

Применение: проводят полимеризацию бутадиена, хлоропрена, винилацетата, винилхлорида, а также акрилатов и метакрилатов. Используют для получения каучуков СКС (СКМС), СКН; АБС-пластиков, полистирола и ПВХ.

Газофазная полимеризация (является разновидностью полимеризации в среде мономера) — способ полимеризации, когда исходный мономер находится в газовой фазе, а целевой продукт образует твердую дисперсную или жидкую фазу.

Достоинства:

- гибкость процесса: параметры реакции могут быть оптимизированы на основе характеристик катализатора и продукта и не ограничиваются физико-химическими свойствами жидких смесей реакционных компонентов (обычно включающих водород в качестве регулятора степени полимеризации);

- расширение ассортимента продукта: влияние набухания растущих полимерных частиц и солюбилизации полимерных фракций в жидкой среде значительно снижает интервал получения всех видов сополимеров;

- минимизация операций полимеризации вниз по потоку: полимер получается непосредственно из реактора в виде сухого твердого вещества и требует простых операций для удаления растворенных мономеров и деактивации катализатора.

Недостатки:

- ограниченность использования.

Применение: полимеризация олефинов (получение полиэтилена, полипропилена и других полиолефинов). Методом газофазной полимеризации по С. В. Лебедеву в СССР раньше получали основной вид каучука СКБ.

В то же время все процессы полимеризации при получении полимеров не завершаются полным превращением мономеров. Это в наибольшей степени характерно для эмульсионной полимеризации, при которой конверсия мономеров обычно составляет 70 % — 80 %. Кроме необходимости удаления воды, появляется необходимость специального узла дегазации (отгонки) непрореагировавших мономеров. При полимеризации в растворе, как правило, конверсия (93 % — 98 % и более) тоже никогда не достигает 100 %, полимер получается в большинстве случаев в виде гомогенной смеси с растворителем. Кроме того, исходные мономеры могут содержать примеси, которые частично остаются в полимере и/или растворителе, так как не вступают в реакцию полимеризации. Поэтому обязательной операцией при всех способах полимеризации является дегазация (наиболее энергоемкая стадия) — отгонка летучих веществ (мономеров, примесей, среды — воды, растворителей из раствора полимера, чаще всего с использованием «острого» водяного пара). С целью снижения энергозатрат возможно применение стадии предварительного концентрирования полимеризата за счет отгона части растворителя.

В соответствии с методами полимеризации могут быть идентифицированы процессы дегазации блочного полимера, латексов, а также каучуков, получаемых полимеризацией в эмульсии и растворе. В основном, как указано выше, в действующих производствах используется водная («острым» паром) дегазация. Для производства некоторых полимеров возможно использование и безводной дегазации. Дегазация проводится в одном или двух аппаратах специальной конструкции (для некоторых процессов она совмещена с полимеризацией — производство полиизобутилена, кремнийорганических полимеров). Для ускорения процесса дегазации может применяться вакуум. Тепловая энергия для дегазации латексов и каучуков из раствора может подводиться

либо через стенку, либо при непосредственном смешении с жидким или парообразным теплоносителем.

Аппаратурное оформление стадий сушки и упаковки также имеет свои особенности, связанные как со свойствами продукта, так и технико-экономическими показателями оборудования. Для каждого выпускаемого полимера используются свои технологии, которые будут рассмотрены в соответствующих разделах ИТС.

1.3 Перечень предприятий, относящихся к сфере распространения справочника НДТ

В таблице 1.1 приведен перечень предприятий, относящихся к сфере распространения настоящего справочника НДТ, и их географическое расположение.

Таблица 1.1 — Перечень предприятий, относящихся к сфере распространения настоящего справочника НДТ

№ п/п	Наименование организации	Наименование группы, ассоциации, холдинга	Регион Российской Федерации	Город (населенный пункт)
1	АО «Сибур-Химпром»	ПАО «СИБУР Холдинг»	Пермский край	г. Пермь
2	АО «Воронежсинтезкаучук»	ПАО «СИБУР Холдинг»	Воронежская обл.	г. Воронеж
3	ООО «НПП «Нефтехимия»	ПАО «СИБУР Холдинг», АО «Газпромнефть-МНПЗ»	г. Москва	г. Москва
4	АО «Красноярский завод СК»	ПАО «СИБУР Холдинг»	Красноярский край	г. Красноярск
5	ООО «СИБУР Тольятти»	ПАО «СИБУР Холдинг»	Самарская обл.	г. Тольятти
6	ООО «Томскнефтехим»	ПАО «СИБУР Холдинг»	Томская обл.	г. Томск
7	ООО «СИБУР Тобольск»	ПАО «СИБУР Холдинг»	Тюменская обл.	г. Тобольск
8	АО «ПОЛИЭФ»	ПАО «СИБУР Холдинг»	Республика Башкортостан	г. Благовещенск
9	АО «СИБУР-ПЭТФ»	ПАО «СИБУР Холдинг»	Тверская обл.	г. Тверь
10	ООО «РусВинил»	ПАО «СИБУР Холдинг», группа Solvay (Бельгия)	Нижегородская обл.	г. Кстово
11	ПАО «Омский каучук»	АО «ГК “Титан”»	Омская обл.	г. Омск

Продолжение таблицы 1.1

№ п/п	Наименование организации	Наименование группы, ассоциации, холдинга	Регион Российской Федерации	Город (населенный пункт)
12	ООО «Полиом»	ПАО «СИБУР Холдинг», АО «ГК “Титан”», «Газпромнефть»	Омская обл.	г. Омск
13	ПАО «Уфаоргсинтез»	ПАО АНК «Башнефть»	Республика Башкортостан	г. Уфа
14	ООО «Газпром нефтехим Салават»	ПАО «Газпром»	Республика Башкортостан	г. Салават
15	ЗАО «Стерлитамакский НХЗ»	ООО «Управляющая Компания “ТАУ НефтеХим”»	Республика Башкортостан	г. Стерлитамак
16	ОАО «Синтез-Каучук»	ООО «Управляющая Компания “ТАУ НефтеХим”»	Республика Башкортостан	г. Стерлитамак
17	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	ОАО «ТАИФ»	Республика Татарстан	г. Нижнекамск
18	ПАО «Казаньоргсинтез»	ОАО «ТАИФ»	Республика Татарстан	г. Казань
19	ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (ОАО «КЗСК»)	ОАО «КЗСК»	Республика Татарстан	г. Казань
20	ООО «Ставролен»	ПАО «ЛУКОЙЛ»	Ставропольский край	г. Буденновск
21	АО «Ангарский завод полимеров» (АО «АЗП»)	ПАО «НК “Роснефть”»	Иркутская обл.	г. Ангарск
22	ОАО «Пластик»	Группа «Пластик»	Тульская обл.	г. Узловая
23	АО «Саянскхимпласт»	ОАО «Саянскхимпром»	Иркутская обл.	г. Саянск
24	АО «Башкирская содовая компания», Стерлитамак	(Башкирская содовая компания)	Республика Башкортостан	г. Стерлитамак
25	АО «Каустик», г. Волгоград	Группа компаний «НИКОХИМ»	Волгоградская обл.	г. Волгоград
26	ЗАО «Завод Новых Полимеров “СЕНЕЖ”»	Объединение предприятий «Европласт»	Московская обл.	г. Солнечногорск
27	ООО ОХК «Щекиноазот»	Объединенная химическая компания (ОХК) «Щекиноазот»	Тульская обл.	р. п. Первомайский (г. Щекино)

Окончание таблицы 1.1

№ п/п	Наименование организации	Наименование группы, ассоциации, холдинга	Регион Российской Федерации	Город (населенный пункт)
28	ПАО «КуйбышевАзот»	ООО «Куйбышев-азот-плюс»	Самарская обл.	г. Тольятти
29	ООО «Фторопласт»	Частная собственность	Республика Татарстан	г. Бугульма
30	АО «ГалоПолимер Пермь»	АО «ГалоПолимер»	Пермский край	г. Пермь
31	ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»	АО «ГалоПолимер» АО «ГалоПолимер Пермь»	Кировская обл.	г. Кирово-Чепецк
32	ООО «С-ПЛЮС»	Росатом и НАНО-ПОЛИМЕР	г. Москва	г. Пенза
33	ОАО НИИ «Ярсинтез»	Смешанная российская собственность с долей собственности субъектов РФ	Ярославская обл.	г. Ярославль
34	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК», г. Воронеж	ФГУП «НИИСК» им. академика С. В. Лебедева	Воронежская обл.	г. Воронеж
35	ООО «ПЕНОПЛЭКС СПБ»	–	Ленинградская обл.	г. Санкт-Петербург

Мощности производств основной полимерной продукции отрасли в РФ за 2016 г. приведены таблицах 1.2–1.13.

Таблица 1.2 — Каучуки растворной полимеризации общего назначения

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки каучуков	Объем производства, тыс. т/год
Каучук синтетический *цис*-изопреновый (СКИ)			
1	ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак	СКИ-3, СКИ-3С (светлый), СКИ-5 (неодимовый), СКИ-5ПМ	74,0
2	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	СКИ-3	269,0
3	ООО «СИБУР Тольятти»	СКИ-3, СКИ-3С	58,0
	Всего:		**~400,0**
Каучук синтетический *цис*-бутадиеновый (СКД)			
4	АО «Воронежсинтезкаучук»	СКД с использованием неодимовых (СКД/BR-1203 Ti, марка В) и титановых (СКД-НД/BR/-1243 Nd, марка В (LP)) катализаторов	104,0

Окончание таблицы 1.2

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки каучуков	Объем производства, тыс. т/год
5	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	СКД-Н (неодимовый), СКД-L (литиевый)	195,0
6	ОАО «Ефремовский завод СК»	СКД, СКД Н–СН	7,5 (производство временно остановлено)
7	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»	СКД-ГТР (гидроксилсодержащий, низкомолекулярный)	Выпускается периодически малыми партиями
	Всего:		**~307,0**
Каучук синтетический бутадиен-стирольный (ДССК)			
8	АО «Воронежсинтезкаучук»	ДССК-2560-М27, марка А, ДССК-4040-М27	13,8
9	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	ДССК-2012 (блочный сополимер), ДССК-2560Ф, ДССК-2560ФМ (статистический сополимер)	1,0
10	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»	ДССК-18, ДССК-Д, ДССК-65/3, ДССК-65/35, ДССК-65/40	Выпускается периодически малыми партиями
	Всего:		**~15,0**
Бутилкаучук (БК)			
11	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	БК-1675Н	72,0
12	ООО «СИБУР Тольятти»	БК-1675Н	61,0
	Всего:		**~135,0**
Галобутилкаучук			
13	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	Бромбутиловый каучук: ББК-232, ББК-239, ББК-246 Хлорбутиловый каучук (ХБК)	101,0 33,0
	Всего:		**~135,0**

Таблица 1.3 — Каучуки эмульсионной полимеризации

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки каучуков	Объем производства, тыс. т/год
Каучук синтетический бутадиен-стирольный (СКС)			

Окончание таблицы 1.3

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки каучуков	Объем производства, тыс. т/год
1	АО «Воронежсинтезкаучук»	Немаслонаполненные: СКС-30 АРК/SBR-1500, СКС-30АРКПН/SBR Маслонаполненные: СКС-30 АРКМ-15/SBR-1705, СКС-30 АРКМ-27/SBR-1723	45,0
2	ЗАО «Стерлитамакский НХЗ»	СКС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, 27 СКС-30 АРКПН	43,4
3	ООО «СИБУР Тольятти»	Немаслонаполненные: СКС-30 АРК/SBR-1500 Маслонаполненные: СКС-30 АРКМ-15/SBR-1705 HI-AR OR СКС-30 АРКМ-27/SBR-1723 TDAE	47,6 (суммарно с СКМС)
4	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»	СКС-30 АРПД, СКС-30АКО	Выпускается периодически малыми партиями
	Всего:		**~183,0**
Каучук синтетический бутадиен-α-метилстирольный (СКМС)			
5	ПАО «Омский каучук»	СКМС-30	46,8
6	ООО «СИБУР Тольятти»	СКМС-30АРКМ-15 БСК-1502/SBR-1502	см. СКС
7	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»	СКМС-10РКП	Выпускается периодически малыми партиями
	Всего:		см. СКС
Каучук синтетический бутадиен-нитрильный (СКН)			
8	АО «Красноярский завод СК»	СКН, БНКС	41,0
9	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»	СКН (20 марок), СКН (карбоксилатные — 6 марок), СКН-18(26,40)ПВХ-30 — наполненные поливинилхлоридом	Выпускается периодически малыми партиями
	Всего:		**>40,0**

Таблица 1.4 — Термоэластопласты (ТЭП)

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки каучуков	Объем производства, тыс. т/год
Термоэластопласты дивинил-стирольные (ДСТ)			
1	АО «Воронежсинтезкаучук»	ДСТ-30Р-01, ДСТ-30Р-814, ДСТ-30Р-58	73,3
2	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»	ДСТ-30 (21 марка), ДМДСТ-Р, ДСМСТ, СтироТЭП-65(70)	Выпускается периодически малыми партиями
	Всего:		**~75,0**

Таблица 1.5 — Каучуки специального назначения

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки каучуков	Объем производства, тыс. т/год
Каучук синтетический этилен-пропиленовый (СКЭП)			
1	ПАО «Уфаоргсинтез»	СКЭП-40 (50, 60)	3,0
2	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	СКЭП (5 марок), СКЭПТ (32 марки)	Не выпускается
	Всего:		**>3,0**
Каучук синтетический уретановый			
3	ОАО «Казанский завод синтетического каучука»	СКУ-ПФЛ-100 (74, 65), СКУ-8А (М, ТБ) Форполимеры уретановые	6,25
	Всего:		**>6,0**
Каучук синтетический силиконовый			
4	ОАО «Казанский завод синтетического каучука»	СКТ, СКТВ-щ, СКТВ-1 щ, СКТН, СКТФ, СКТЭ	80,4
	Всего:		**~80,5**
Каучук синтетический эпихлоргидриновый			
5	ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак	СКЭХГ	–
Каучук синтетический пропиленоксидный			
6	ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак	СКПО	–
Каучук синтетический олигопипериленовый			
7	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	СКОП (полимер пиперилена с бутадиеном)	Не выпускается
Транс-полиизопрен			

Окончание таблицы 1.5

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки каучуков	Объем производства, тыс. т/год
8	ООО «СИБУР Тольятти»	СГ (торговая марка)	Промышленные испытания
Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ)			
9	ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (ОАО «КЗСК»)	СКБ-Р (общетехнического назначения), СКБ-РЩ (медицинского назначения)	1,0
	Всего:		**~1,0**

Таблица 1.6 — Латексы

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
1	ПАО «Омский каучук»	Латексы синтетические СКС, БМС, БС, СКД	Возобновлено производство в 2017 г.
2	ОАО НИИ «Ярсинтез»	Латексы синтетические и искусственные	Мелкие партии
3	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»	Латексы синтетические СКС, БМ, БС, СКД, БНК, БН, БА, БАС и др.	Выпускается по требованию
4	ОАО «Казанский завод синтетического каучука»	Бутадиен-винилиденхлоридный латекс ДВХБ (эмульсионный)	33,3
5	ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», г. Кирово-Чепецк	Латексы Элафтор-3000, -7000	–
	Всего:		**~33,0**

Таблица 1.7 — Полиэтилен

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
1	ПАО «Уфаоргсинтез»	ПВД (полиэтилен высокого давления)	99,0
2	ООО «Газпром нефтехим Салават»	ПВД (полиэтилен высокого давления) ПЭВД (полиэтилен низкого давления высокой плотности)	37,0 108,5 (Σ145,5)

Окончание таблицы 1.7

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
3	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	ПЭВП — гомополимер (полиэтилен высокой плотности PE2260M) ПЭВП — сополимерные марки (сополимер этилена с гексеном-1 PE 6148C, 6948C, 6949СБД и др.) ПЭВП — сополимерные марки (этилена с бутеном-1) ПЭСП — сополимерные марки с гексеном-1 PE6432R, PE6438R и др.) Полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП PE5118QM, PE5118N, PE5122PM) Всего 34 марки полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), средней (ПЭСП) и высокой плотности (ПЭВП)	Σ209,0
4	ПАО «Казаньоргсинтез»	Полиэтилен низкого давления высокой плотности Полиэтилен высокого давления	510,0 219,0 Σ729,0
5	ООО «Ставролен», г. Буденновск	Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) (высокой и средней плотности)	Σ271,0
6	ООО «Томскнефтехим»	Полиэтилен высокого давления (ПЭНП) (низкой плотности)	245,6
7	АО «Ангарский завод полимеров»	Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)	39,6
	Всего:		**~1750**

Таблица 1.8 — Полипропилен

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
1	ПАО «Уфаоргсинтез»	ПП 01030, ПП 01130, ПП 01270, ПП 02015	131,0

Окончание таблицы 1.8

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
2	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	Полипропилен (гомополимеры PP1262R, PP1362R, PP1316M; статсополимеры PP4132B, PP4215M, PP4445S, PP4240GM; блок-сополимеры PP8300G, PP8348SM, PP8348R, PP8440T, PP9240M, PP9240N, PP9240P), ППТП (переходные марки)	217,0
3	ООО «Ставролен», г. Буденновск	PPG 3008, PPG 3013, PPG 1035	112,0
4	ООО «СИБУР Тобольск»	PP H030 GP	465,0
5	ООО «Томскнефтехим»	PP H030 GP, PP H270 ff	130,0
6	ООО «Полиом», г. Омск	PP H030 GP, PP H250 GP	203,0
7	ООО «НПП «Нефтехимия», г. Москва	PP H030, PP H250, PP H080, PP H450 — всего 62 марки	130,5
	Всего:		**~1400**

Таблица 1.9 — Полистирол

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
1	ООО «Газпром нефтехим Салават»	ПСМ-Э общего назначения УПМ 0508 ударопрочный	Σ33,5
2	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	ПСОН 525М, 585, 530, 402, 403, 407, 591, 537 (585V) общего назначения УППС 825, 825ES, 945E (740) ударопрочный	Σ295,0
3	АО «Ангарский завод полимеров»	ПСВ — полистирол вспенивающийся	6,8
4	ОАО «Пластик», г. Узловая	Полистиролы суспензионные марок ПСВ-С, ПСВ-Д, ПСЭ	9,8
5	АО «Сибур-Химпром», г. Пермь	ПСВ — полистирол вспенивающийся	99,0
6	ООО «ПЕНОПЛЭКС СПб»	Общего назначения и ударопрочный	Σ8,4
	Всего:		**>450**

Таблица 1.10 — Поливинилхлорид (ПВХ)

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
1	ООО «РусВинил», г. Кстово	Суспензионный и эмульсионный поливинилхлорид (ПВХ)	306,0
2	АО «Саянскхимпласт», г. Саянск	Суспензионный поливинилхлорид (ПВХ)	147,0
3	АО «Башкирская содовая компания»	Суспензионный поливинилхлорид (ПВХ) — 27 марок	249,0
4	АО «Каустик», г. Волгоград	Суспензионный поливинилхлорид (ПВХ)	88,5
	Всего:		**~800**

Таблица 1.11 — АБС-пластики

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
1	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	АБС-пластики (акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер)	4,4
2	ОАО «Пластик», г. Узловая	АБС-пластики (акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер)	11,9
	Всего:		**>16,0**

Таблица 1.12 — Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
1	АО «ПОЛИЭФ», г. Благовещенск	Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) аморфный и высоковязкий	211,0
2	АО «СИБУР-ПЭТФ», г. Тверь	Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) под маркой «ТВЕРПЭТ»	76,8
3	АО «Экопэт», г. Калининград	Высоковязкий гранулированный полиэтилентерефталат (ПЭТФ) под торговой маркой Eköpet	155,0
4	ЗАО «Завод Новых Полимеров «СЕНЕЖ», г. Солнечногорск	Полиэтилентерефталат (ПЭТ) бутылочного назначения под маркой «РОСПЭТ»	Нет данных
	Всего:		**~450**

Таблица 1.13 — Высокомолекулярные соединения специального назначения

№ п/п	Наименование предприятия	Основные марки	Объем производства, тыс. т/год
1	ПАО «Казаньоргсинтез»	Поликарбонаты Сэвилен (сополимер винилацетата с этиленом)	66,0 13,0
2	ПАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти	Полиамид 6 Полиамид 6 вторичный	150,0 4,5
3	ООО ОХК «Щекиноазот»	Полиамиды: - полиамид 6 первичный; - полиамид 6130; - полиамид 6 вторичный	
4	ООО «С-ПЛЮС», г. Москва	Полиуретан	
5	ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», г. Кирово-Чепецк	Фторопласт-4 (ПТФЭ) Фторполимеры различного назначения Фторкаучуки (СКФ-32, СКФ-26, СКФ-26 ОНМ, СКФ-26 НМ, элафтор -2000, -3000, -7000, -8000, -1000Р)	–
6	АО «ГалоПолимер Пермь», г. Пермь	1. Фторполимеры различного назначения 2. Специальные фторполимеры	–
7	ООО «Фторопласт», г. Бугульма	Политетрафторэтилен — фторполимер-4 (Ф-4)	–

1.4 Анализ приоритетных проблем отрасли

Развитие промышленности полимеров происходит в направлении повышения экономической эффективности производств и обеспечения промышленной и экологической безопасности производств.

1.4.1 Охрана окружающей среды

Охрана окружающей среды и экологическая безопасность процессов получения синтетических полимеров и сополимеров должны обеспечиваться выбором исходного сырья и стадий его переработки. Реализация процессов получения полимеров (сополимеров) должна сопровождаться минимальным образованием отходов (побочных продуктов).

Загрязнение окружающей среды может быть вызвано газообразными выбросами, сбросами загрязненных вод, твердыми отходами процессов полимеризации.

На предприятиях производства полимеров проводится большая работа по дальнейшему совершенствованию технологий, изысканию путей снижения количества вредных выбросов. Это достигается за счет внедрения прогрессивных технологических

процессов, которые обеспечивают сокращение количества производственных выбросов, наряду с применением более совершенного технологического оборудования.

Охрана воздушного бассейна

Количество газообразных вредных веществ, поступающих в атмосферу с производственными выбросами от предприятий подотрасли, исчисляется десятками тысяч тонн.

Основными источниками загрязнения атмосферы являются мономеры, выделяющиеся при коагуляции и сушке каучуков, переработке пластиков, абгазы, выделяющиеся на различных стадиях производства, особенно при регенерации.

Газообразные загрязнения: бутадиен, акрилонитрил, стирол и α-метилстирол, бутилен, изопрен, винилхлорид, пропилен и этилен. В некоторых процессах полимеризации образуются олигомеры, которые при дегазации и сушке попадают в атмосферу, иногда окисляясь с образованием не менее опасных продуктов. Все перечисленные вещества обладают физиологическим действием. Особого внимания требуют выбросы акрилонитрила, бутадиена и винилхлорида как веществ с канцерогенными и мутагенными свойствами.

Основные мероприятия по охране воздушного бассейна:

- внедрение новых каталитических систем в производство стереорегулярных каучуков, что позволяет исключить образование олигомеров и резко снизить выбросы углеводородов;

- совершенствование рецептуры полимеризации и коагуляции в производствах эмульсионных каучуков, что позволяет снизить остаточное содержание мономеров в латексе после дегазации;

- совершенствование и замена устаревших сушильных агрегатов каучука в производстве эмульсионных каучуков;

- применение каталитического и термического дожига органики, содержащейся в воздухе от сушильных агрегатов цехов выделения каучуков, в том числе с выработкой собственного водяного пара;

- объем предельно допустимых выбросов (ПДВ) и организация санитарно-защитной зоны (СЗЗ) могут потребовать внедрения дополнительных стадий очистки выбросов.

Охрана водоемов

В сбросах загрязненных вод возможно присутствие углеводородов в виде эмульсий, суспензий полимеров, поверхностно-активных веществ и солевых загрязнений. Использование процессов фильтрации, коагуляции, экстракции и биологической очистки позволяет обеспечивать состав сточных вод до нормативных требований.

Изменение экологической обстановки и требований санитарных рыбоохранных норм выдвигает задачу совершенствования очистных сооружений предприятий синтетического каучука и полимеров, которые характеризуются большим объемом водопотребления и, соответственно, сбросом сточных вод.

В основу рационального использования водных ресурсов положены следующие основные принципы:

- сокращение водопотребления за счет применения аппаратов воздушного охлаждения перерабатываемых продуктов;

- широкое использование для целей промышленного водоснабжения систем оборотного водоснабжения, работающих с минимальным сбросом или вообще без сбросов продувочных вод в водоем;

- сокращение количества сточных вод в промышленных процессах и улучшение их очистки;

- использование очищенных сточных вод различных категорий для пополнения систем промышленного водоснабжения и технических нужд, что дает возможность создания замкнутых систем без сброса сточных вод в водоемы;

- применение новых, более эффективных сооружений водоподготовки и очистки сточных вод.

Разработка и совершенствование замкнутых систем водоснабжения заводов по производству нефтехимической продукции являются главным научно-техническим направлением, обеспечивающим дальнейшее развитие с целью обеспечения требований водоохранного законодательства.

Научно-технические разработки последних лет и опыт работы на передовых предприятиях показали возможность создания беспродувочных систем оборотного водоснабжения, потребление которыми воды из источника вплотную приближается к теоретическому минимуму.

Экологический эффект беспродувочных систем оборотного водоснабжения позволяет улучшить технико-экономические показатели производства.

Задача обезвреживания сточных вод решается в двух направлениях: улучшение технологии действующих и вновь проектируемых производств в направлении сокращения количества сточных вод и их качественного состава; добавление к комплексу мероприятий такого характера внутритехнологического водооборота, локальной очистки сточных вод, изменение рецептуры реакционной смеси с целью снижения количества стоков и исключения применения токсичных и биологически неокисляемых веществ.

Решение вопросов повышения эффективности применяемых схем и сооружений биологической очистки и доочистки сточных вод.

Доочистка сточных вод с применением различных методов позволяет утилизировать сточную воду в качестве источника водоснабжения и создать схему без сброса сточных вод в водоем.

Применение указанных выше технических решений позволяет увеличить мощности производства синтетических каучуков и полимеров не только без привлечения дополнительных источников водоснабжения, но с сокращением забора воды из источников при некотором сокращении сброса сточных вод на очистку.

К твердым отходам процессов получения синтетических каучуков и полимеров относятся каугулюм, нестандартные полимеры, твердые олигомеры. При невозможности утилизации эти вещества требуют размещения на полигонах промышленных отходов.

1.4.2 Источники общей опасности

Основные опасности при производстве различного вида полимеров обусловлены: свойствами применяемых веществ, особенностями технологических процессов, применяемым оборудованием и условиями его эксплуатации, возможными нарушениями правил безопасности работающими.

Свойства применяемых веществ

В производствах обращаются взрыво- и пожароопасные вещества, их соединения и смеси, определяющие в основном характер опасности производства. К таким веществам относятся: горючие газы (ГГ), сжиженные углеводородные газы (СУГ), легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), горючие жидкости (ГЖ), твердые горючие и токсичные вещества. По степени токсического воздействия они относятся к веществам 1, 2, 3, 4-го классов опасности.

Особенности технологических процессов

Технологические процессы протекают при повышенных температурах и давлениях, что увеличивает вероятность разгерметизации трубопроводов и оборудования с последующим возгоранием или взрывом.

Применяемое оборудование и условия его эксплуатации

Основными факторами опасности, возникающими при эксплуатации оборудования, являются:

- наличие и эксплуатация трубопроводов пара и горячей воды;
- эксплуатация оборудования с повышенной (выше 45 °С) температурой поверхности;
- эксплуатация оборудования с пожароопасными материалами при повышенной температуре;
- эксплуатация машин и механизмов с движущимися, режущими и вращающимися деталями;
- эксплуатация насосного оборудования с высоким давлением нагнетания;
- эксплуатация электрооборудования;
- эксплуатация грузоподъемных устройств и автотранспорта;
- повышенная вибрация аппаратов;
- возможная загазованность рабочей зоны;
- наличие шума от вращающихся и грузоподъемных механизмов;
- расположение оборудования на высоте (наружные установки);
- газоопасные работы внутри аппаратов при их очистке и ремонте;
- огневые работы.

При эксплуатации оборудования могут возникать опасности, связанные со следующими факторами:

- коррозия и усталость металлов;
- механическое повреждение оборудования;
- некачественное проведение ремонта;
- нарушение условий эксплуатации;
- брак, допущенный на этапе изготовления оборудования.

Возможные нарушения правил безопасности работающими

Причинами, которые могут привести к аварийным ситуациям в процессе работы, чаще всего являются:

- ошибки производственного персонала;
- нарушение регламентных параметров технологического процесса;
- отказы оборудования;
- отключение электроэнергии;
- прекращение подачи хладагентов;
- прекращение подачи греющего пара;

- прекращение подачи охлаждающей воды;
- прекращение подачи воздуха КиА;
- разряды статического электричества при нарушении заземления;
- отказы в системах блокировок и сигнализации, вызванные неисправностью приборов и линий их подключения;
- отказы средств контроля, управления параметрами технологического процесса, отказы систем ПАЗ и противоаварийных устройств;
- нарушение правил промышленной безопасности работающими.

Эти опасности могут быть минимизированы вплоть до исключения при условии четкого выполнения рабочих инструкций, инструкций по технике безопасности и охране труда, при систематическом контроле хода производственного процесса и работы вентиляционных систем.

1.4.3 Экономическая эффективность

Наиболее важными направлениями повышения экономической эффективности в производстве полимеров являются:

- необходимость в техническом перевооружении и реконструкции морально и физически устаревших производств и предприятий;
- внедрение более эффективных технологий получения полимеров и стадий технологических процессов (полимеризации, выделения и очистки продуктов реакции, сушки, упаковки и др.);
- создание новых катализаторов, обладающих высокой активностью и обеспечивающих высокую селективность образования целевого продукта в течение длительного периода работы (до нескольких лет);
- оптимальный выбор приемлемого по стоимости, доступности и качеству сырья;
- минимизация материальных и энергетических затрат путем оптимизации параметров работы действующего оборудования и внедрения организационно-технических мероприятий по экономии материальных и энергоресурсов;
- расширение ассортимента с созданием новых видов полимеров, менее затратных (имеющих меньшие расходные нормы материальных и энергоресурсов), но более эффективных, чем существующие;
- экономическая эффективность комбинирования, которая учитывает не только снижение затрат, но и повышение сложности управления предприятием и его организационной структуры. Комбинирование эффективно, если объединяют процессы, технологически родственные и основанные на комплексном использовании сырья (например, производства продуктов из этилена, пропилена, бутиленов, производства смол, каучука и др.);
- автоматизация производств;
- более высокий уровень специализации проведения ремонтных и подготовительных работ;
- повышение производительности труда за счет совершенствования уровня контроля и управления производством, более четкой организации рабочих мест и совмещения должностных обязанностей операторов, внедрения инвестиционных проектов, увеличения межремонтного пробега оборудования за счет более рационального проведения подготовки к ремонтным работам и самого ремонта и др.

Раздел 2. Производство синтетических каучуков

2.1 Каучуки растворной полимеризации

В производстве синтетических каучуков полимеризация в растворе всегда проводится как ионная: чаще всего — как анионно-координационная, реже — как анионная или катионная. Применение обезвоженных органических растворителей позволяет использовать в процессе растворной полимеризации различные эффективные каталитические системы, с помощью которых можно осуществлять направленный синтез эластомеров с заданной структурой.

Катализаторами анионно-координационной полимеризации, позволяющей получать стереорегулярные полимеры, часто являются комплексы переходных металлов и алюминийорганических соединений. Для получения различных стереорегулярных полимеров чаще других применяют следующие переходные металлы: IV периода системы элементов — титан (Ti), ванадий (V), хром (Cr), кобальт (Co), никель (Ni); V периода — молибден (Mo), родий (Rh); VI периода — празеодим (Pr), неодим (Nd), вольфрам (W).

Наиболее распространенным при получении полиизопрена является катализатор на основе титана. Для бутадиенового каучука в последнее время все чаще применяют катализатор на основе неодима. Так как в природе неодиму всегда сопутствует некоторое количество празеодима, их часто используют совместно и такую смесь называют «ди-дим». Стереоспецифичность таких катализаторов очень высока и мало зависит от типа лантаноида.

Ионы неодима в составе переходного комплекса не меняют валентности, и каждый из них является активным, в то время как в катализаторе на основе титана активны только около 1 % ионов переходного металла. Поэтому необходимая концентрация неодимового каталитического комплекса существенно ниже, чем титанового.

Существенную роль играет природа применяемого растворителя. При полимеризации диеновых мономеров алифатические растворители обеспечивают более высокое содержание *цис*-1,4-звеньев в каучуке и большие скорости полимеризации. Активность лантаноидного катализатора понижается в ряду растворителей: н-гексан > н-пентан > хлорированный ароматический углеводород > толуол.

Полимеризация в растворе может осуществляться как по периодической, так и по непрерывной схеме. В крупнотоннажных производствах растворную полимеризацию осуществляют непрерывным методом в батарее (каскаде) последовательно соединенных полимеризаторов, охлаждаемых через рубашку. Для более эффективного отвода теплоты реакции полимеризаторы снабжены скребковыми мешалками, способствующими очистке поверхности теплообмена от налипающего полимера.

В первый аппарат каскада подают раствор мономера в растворителе (шихту), раствор или дисперсию приготовленного катализатора (или его компонентов, если каталитический комплекс образуется непосредственно в полимеризаторе). При работе батареи из 4–6 полимеризаторов в изотермическом режиме первый реактор, где конверсия может достигать 30 % — 50 %, оказывается наиболее напряженным в отношении теплосъема, и, несмотря на автоматическое регулирование температуры, возмож-

ны местные перегревы, влекущие за собой снижение молекулярной массы каучука и его отложение на стенках реактора.

Принципиально другой подход к повышению качества полимера и интенсификации процесса реализуется при проведении процесса в адиабатическом режиме. При этом теплота реакции отводится за счет предварительного сильного охлаждения поступающих в первый реактор растворов шихты и катализатора. Такой прием позволяет почти в два раза сократить необходимое количество полимеризаторов и повысить качество каучука.

Процессы дезактивации катализатора подразделяются на три группы:

- процессы, в которых происходит разрушение остатков каталитического комплекса, но переходный металл не переводится в неактивную форму и поэтому необходимо удаление его из полимеризата путем отмывки;

- процессы, в которых дезактивация катализатора происходит за счет перевода переходного металла в неактивную форму, при этом отпадает необходимость отмывки полимеризата;

- процессы, в которых при дезактивации происходит разрушение каталитического комплекса и связывание ионов металлов в трудно диссоциирующие комплексы.

Процессы первой группы основаны на химическом взаимодействии спиртов или кетонов с растущими полимерными цепями и каталитическим комплексом.

При обработке полимеризата спиртом обрыв реакций роста цепей происходит путем разрушения связей C-Mt (например, при полимеризации изопрена).

При выборе спирта для этой реакции предпочтение отдают низшим спиртам — метанолу и этанолу, поскольку при использовании высших гомологов комплексы $TiCl_3 \cdot 6ROH$ обычно бывают нерастворимыми. Для полной дезактивации катализатора необходим достаточно большой избыток спирта; так, минимальная зольность каучука (на уровне 0,20 масс. %) достигается при мольном соотношении спирт : катализатор более 50:1.

Избыток спирта не только способствует разложению катализатора, но и повышает растворимость образующихся продуктов вследствие их сольватации спиртом.

Чаще всего для дезактивации применяют метанол, легко регенерируемый из промывных вод. Спирт смешивают с полимеризатом в интенсивном смесителе, причем для обеспечения достаточной полноты дезактивации необходимо определенное время выдержки при перемешивании; обычно для этого достаточно 20–30 мин.

Имеются рекомендации по использованию для дезактивации каталитического комплекса безводного CO_2, подаваемого в трубопровод с полимеризатом после реактора.

Полимеризат после дезактивации катализатора направляют на отмывку; при этом нецелесообразно применять значительные количества воды, так как с увеличением ее объема эффективность отмывки повышается незначительно. Чтобы снизить зольность каучука, отмывку иногда проводят в специальных секционированных колоннах с чередующимися смесительными и отстойными секциями, где одновременно по высоте колонны осуществляется смешение полимеризата с водой и расслоение эмульсии.

Для отмывки применяют умягченную воду, освобожденную от кислорода, и возвратную воду после дегазации полимера. Подаваемую на отмывку воду подкисляют до pH = 3,0, чтобы предотвратить образование в щелочной среде нерастворимых основ-

ных солей титана и алюминия (или даже гидроксида алюминия) и, следовательно, повышение зольности каучука. В присутствии кислых добавок (чаще хлороводородной кислоты) образуются растворимые соли металлов, легче удаляемые при отмывке полимера.

Во второй группе процессов дезактивация катализатора состоит в образовании комплексов переходного металла с различными хелатирующими агентами. В комплексообразовании с соединениями трехвалентного титана могут участвовать фосфиты, амины, аммиак, фосфорная кислота, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), олигомеры и полимеры, содержащие хелатирующие фрагменты. Применение фосфорной кислоты, ее солей, а также других водорастворимых продуктов, силикатов, солей многоосновных кислот вызывает коррозию оборудования. Поэтому более эффективно применение органических фосфитов, олиго- и полифосфатов и полифосфитов, вводимых в виде углеводородных растворов.

Такой способ дезактивации катализатора приводит к снижению количества сточных вод и улучшает технико-экономические показатели производства.

В процессе третьей группы для более полного связывания атомов переходного металла применяют комплексообразователи после дезактивации и отмывки полимеризата. Это повышает стойкость каучука к термоокислительной деструкции, однако несколько увеличивает его себестоимость.

Процесс дегазации каучука можно проводить в основном двумя способами:

- безводная дегазация, когда нагрев полимеризата осуществляют через поверхности теплообмена без непосредственного контакта полимеризата с горячим теплоносителем;

- водная дегазация, когда нагрев раствора каучука проводят путем смешения полимеризата с горячей водой и паром.

Водная дегазация каучука обеспечивает довольно полное освобождение от растворителя. В процессе дегазации каучук выделяется в виде крошки, которая в водной суспензии хорошо транспортируется по трубопроводам. Кроме того, вода является дешевым и безвредным теплоносителем, а отделение от воды растворителя и мономера происходит очень легко, так как органические мономеры и растворители в воде практически нерастворимы.

После отгонки растворителя и мономера из капель полимеризата образуются пористые частицы каучука — крошка, которая отделяется от воды и подается на дальнейшую переработку. Тепло подводится к воде паром, барботирующим через водную дисперсию крошки каучука. Количество растворителя в полимеризате обычно намного превышает количество оставшегося мономера. Кроме того, в большинстве случаев температура кипения растворителя выше температуры кипения мономера. Поэтому процесс дегазации лимитируется отгонкой растворителя.

Дегазацию можно проводить в одном или нескольких последовательно работающих аппаратах, поэтому различают одно- и многоступенчатую дегазацию. При отгонке растворителя и мономера, имеющих низкие температуры кипения и, соответственно, высокие упругости паров при температуре дегазации, а также при хорошем диспергировании полимеризата удается осуществить дегазацию до необходимого остаточного содержания растворителя уже в одноступенчатом аппарате.

Растворители, имеющие высокую температуру кипения, отгоняются с большим трудом, вследствие чего в этом случае чаще всего используют многоступенчатые схемы дегазации.

Выделение каучуков из растворов с помощью горячей воды и пара является основным промышленным способом дегазации, так как имеет ряд достоинств, связанных с возможностью осуществления непрерывного процесса, эффективным удалением растворителя и остаточного мономера, а также хорошей транспортабельностью получаемой водной дисперсии каучука (пульпы). Водная дегазация фактически сочетает несколько одновременно протекающих процессов — отгонку мономеров и растворителя, выделение каучука и промывку образовавшейся крошки каучука.

При водной дегазации растворитель и остаточный мономер удаляются из системы в виде азеотропной смеси паров углеводородов и воды. Процессы водной дегазации проводят по непрерывной схеме в одну, две и более ступени (в зависимости от природы отгоняемого растворителя), главным образом в условиях противотока, позволяющего снизить расход пара. При наиболее распространенной двухступенчатой дегазации полимеризат, горячая вода и антиагломератор подаются в дегазатор первой ступени для отгонки основной части летучих углеводородов, а затем пульпа передается в дегазатор второй ступени, где содержание растворителя в каучуке снижается до установленного нормой значения, и выводится на последующие операции. Паровой поток движется в противоположном направлении: острый пар поступает в нижнюю часть дегазатора второй ступени, проходит через перемешиваемый слой пульпы и смесь паров воды и растворителя из верхней части аппарата переходит в кубовую часть дегазатора первой ступени. Эти пары являются основным теплоносителем для аппарата первой ступени, а недостающее по балансу количество теплоты подводится в виде острого пара в крошкообразователи.

Проходя через водную дисперсию, содержащую значительное количество растворителя и мономера, пары насыщаются углеводородами и из верхней части дегазатора отводятся на конденсацию и разделение.

Аналогично могут работать системы и с большим числом дегазаторов. С ростом числа ступеней дегазации уменьшается расход пара, необходимого для достижения одинакового остаточного содержания растворителя в каучуке. Для увеличения времени пребывания частиц каучука в дегазаторе второй ступени и более полного удаления растворителя целесообразно после первой ступени дегазации концентрировать пульпу в 2–3 раза (например, фильтрованием).

После водной дегазации дисперсия каучука в воде (пульпа) содержит обычно 5 масс. % — 8 масс. % полимера, поэтому выделение товарного каучука с минимальной влажностью обычно состоит из трех последовательных стадий:

- концентрирование пульпы (отделение крошки от воды) до влажности 30 % — 60 % на виброситах или в аппаратах типа отстойников (концентраторах);

- механическое обезвоживание выделенной крошки в червячном аппарате (экспеллере) до содержания воды 7 % — 15 %;

- сушка каучука до установленной нормы влажности.

Водная дисперсия полимера образуется и при выделении каучуков эмульсионной полимеризации, поэтому рассмотренные ниже процессы имеют много общего для обоих способов синтеза каучуков.

Концентрирование пульпы может быть основано на разности плотностей каучука и воды (отстаивание, центрифугирование) или может осуществляться методами фильтрования (вибросита, вакуум-фильтры). Пульпа выходит из дегазатора под некоторым избыточным давлением при температуре 120 °С — 130 °С и направляется в сепаратор, где дросселируется до атмосферного давления. Образовавшийся при этом пар с помощью эжектора возвращают в дегазатор.

Отбираемая из концентраторов крошка содержит довольно много воды, и перед сушкой целесообразно снизить влажность пульпы путем механического отжима. Для этой цели чаще всего используют экспеллеры, в загрузочную воронку которых подают крошку каучука, где она захватывается вращающимся червяком и, продвигаясь по каналам нарезки червяка в сторону головки, интенсивно перемешивается. В корпусе экспеллера за счет переменного шага червячного вала происходит постепенное сжатие и отжим влаги из массы каучука. Фильтр-корпус экспеллера выполнен с продольными щелями, проходя через которые вода стекает в поддон экспеллера и далее самотеком в сборник-гидрозатвор.

В корпусе экспеллера установлены разрывные пластины, обеспечивающие лучшее перемешивание и усреднение массы каучука. Червячным валом масса каучука продвигается к выгружному устройству, в котором имеется массивная литая плита с круглыми отверстиями для выхода каучука. Перед плитой во внутренней полости корпуса имеются механические устройства, позволяющие регулировать проходное сечение на выходе и, соответственно, давление в корпусе экспеллера. Измельчение каучука, выходящего из экспеллера, происходит за счет его нарезания четырехлопастным ножом, установленным на валу и вращающимся на расстоянии 3 мм от внешней плоскости плиты.

Степень отжима воды из каучука в экспеллере регулируется задвижками в выгружном устройстве. Остаточное влагосодержание в измельченном каучуке после экспеллера составляет 7 масс. % — 15 масс. %

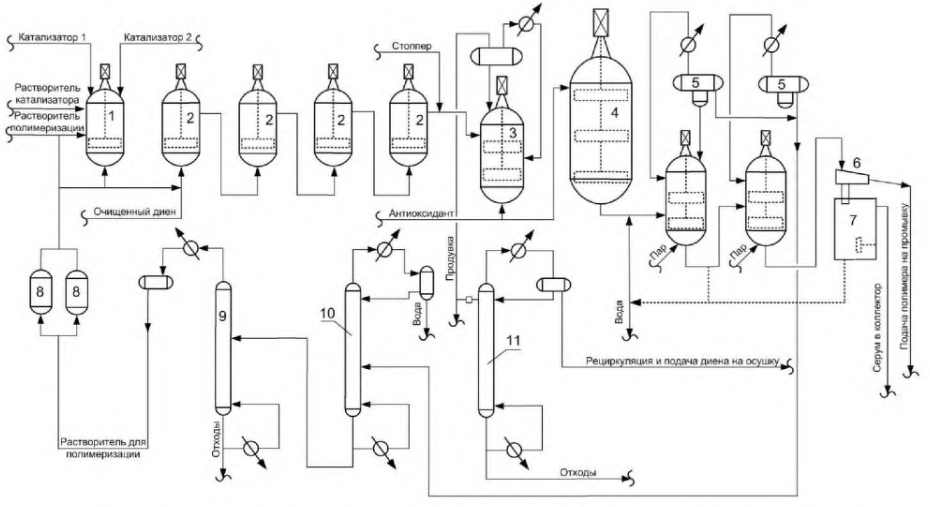
Окончательное высушивание каучука может осуществляться различными способами. На ряде производств растворных каучуков используют многоходовые конвейерные сушилки, в которых реализуется конвективная сушка полимера горячим воздухом или перегретым паром. Такой метод сушки, несмотря на простоту аппаратурного оформления, сопряжен с рядом трудностей, в частности, связанных с налипанием каучука на транспортерную ленту. Поэтому считается перспективной сушка каучука в псевдоожиженном слое, позволяющая осуществить интенсивный теплообмен и создать равномерное температурное поле по всему объему.

Одним из наиболее распространенных способов сушки каучука является термомеханический. В применяемых для этих целей червячных машинах (экспандерах) удаление воды основано на ее быстром испарении при сбросе давления. Экспандер снабжен фильерной головкой, число и диаметр фильер легко регулируется. Производительность экспандера регулируется изменением частоты вращения шнека. Сразу за фильерной головкой установлен нож для гранулирования выходящего каучука.

Упакованные в пленку брикеты помещают в маркированные бумажные (или полипропиленовые) мешки, подаваемые далее в прошивочную машину. Специальный толкатель подает мешки на транспортер, передающий каучук на склад готовой продукции.

Схемы и аппаратурное оформление технологических процессов производства *цис*-полиизопрена и *цис*-полибутадиена во многом сходны между собой, но они значительно отличаются от схем и оборудования, применяемых в производстве синтетических каучуков других видов.

Принципиальная технологическая схема производства синтетических каучуков стереорегулярного строения (*цис*-полиизопрена и *цис*-полибутадиена) приведена на рисунке 2.1.1.



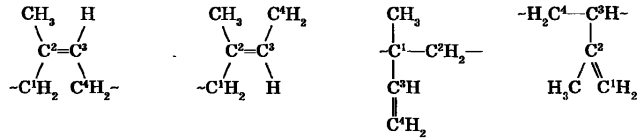
1 — аппаратура для приготовления катализатора; 2 — батареи реакторов для непрерывной полимеризации; 3 — бак для отдувки (дегазации); 4 — промежуточная емкость; 5 — испарительные камеры; 6 — сито для обезвоживания; 7 — установка для очистки диена; 8 — осушители; 9–11 — ректификационные колонны

Рисунок 2.1.1 — Принципиальная технологическая схема производства синтетических каучуков стереорегулярного строения

2.1.1 Каучук *цис*-изопреновый (СКИ)

Синтетические изопреновые каучуки (СКИ) получают стереоспецифической полимеризацией изопрена (2-метилбутадиена-1,3) в растворе.

При синтезе полиизопрена возможно образование макромолекул с четырьмя типами звеньев в зависимости от расположения первого и четвертого атомов углерода элементарного звена по отношению к двойной связи:



цис-1,4- *транс*-1,4- 1,2- 3,4-

В полимерах, состоящих из *цис*- или *транс*-1,4-звеньев, вероятно соединение молекул по принципу «голова к хвосту» (C_1–C_4), «голова к голове» (C_1–C_1) или «хвост к хвосту» (C_4–C_4). Регулярность микроструктуры (доля звеньев, присоединенных в определенном порядке) является важнейшей характеристикой изопреновых каучуков, которая зависит от состава применяемого катализатора и условий полимеризации. Наибольшее техническое значение имеет стереорегулярный *цис*-1,4-изопреновый каучук, по строению и свойствам очень близкий к натуральному каучуку.

Стереорегулярные *цис*-1,4-полиизопрены синтезируют с помощью анионно-координационных катализаторов. В зависимости от природы металла, входящего в состав каталитического комплекса, различают три типа синтетических изопреновых каучуков:

- литиевый (СКИЛ) — на основе литийалкилов;
- титановый (СКИ-3) — на основе хлоридов титана и алюминийалкилов;
- лантаноидный (СКИ-5) — на основе солей лантаноидов неодимовой группы.

В России в промышленном масштабе выпускают изопреновый каучук двух типов — СКИ-3 и СКИ-5, а также такие марки, как СКИ-3Д, СКИ-3НТ, СКИ-3А, СКИ-3Ш, СКИ-3В, СКИ-3С, СКИ-3П, СКИ-3НТП, СКИ-3–01, СКИ-5ПМ (буквы в наименовании марки каучука СКИ-3 указывают на область применения).

2.1.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Строение и свойства *цис*-1,4-полиизопрена и скорость полимеризации зависят от состава катализатора и содержащихся в нем примесей, наличия примесей в изопрене-ректификате и в растворителе, а также от температуры полимеризации и условий выделения каучука из полимеризата.

Процесс получения промышленных *цис*-изопреновых каучуков включает следующие основные стадии (без учета подготовительных и вспомогательных операций):

- приготовление каталитического комплекса;
- полимеризацию изопрена;
- дезактивацию катализатора;
- стабилизацию каучука;
- выделение каучука из раствора (водную дегазацию каучука);
- сушку каучука;
- очистку возвратных углеводородов.

Приготовление каталитического комплекса осуществляется в реакторе с мешалкой и водяной рубашкой смешением толуольных растворов тетрахлорида титана и триизобутилалюминия. Для предотвращения разделения образующейся гетерогенной системы на фазы предусматривается постоянная циркуляция по контуру с помощью насоса. Процесс приготовления катализатора контролируется методами диэлектрической проницаемости, ЭПР и др.

Полимеризацию изопрена проводят непрерывно в батарее из двух-трех последовательно соединенных полимеризаторов, причем температуру полимеризации повышают по ходу процесса с (30 ± 5) °С в первых полимеризаторах до (60 ± 5) °С в последних. Реакция полимеризации начинается сразу же после добавления в полимеризационную шихту катализатора. Ввиду экзотермичности реакции для получения каучука хорошего качества необходим эффективный отвод теплоты в условиях высоковязкой реакционной среды. Теплоту реакции отводят путем подачи охлажденного рассола в рубашки полимеризаторов при непрерывном перемешивании содержимого полимеризаторов.

Принципиальная схема получения *цис*-полиизопрена приведена на рисунке 2.1.2. Охлажденный до минус 20 °С раствор изопрена поступает в емкость для приема шихты 1. Шихта и раствор каталитического комплекса дозировочным насосом 2 подаются в первый из батареи последовательно включенных полимеризаторов 3. Охлаждение полимеризаторов и регулирование температуры полимеризации можно осуществлять за счет изменения массы подаваемого рассола в рубашки полимеризаторов, изменения температуры шихты, поступающей на полимеризацию, и режима подачи катализатора.

Переток раствора полимера из первого в последующие по ходу процесса полимеризаторы 3 осуществляется за счет постепенного уменьшения давления в реакторах.

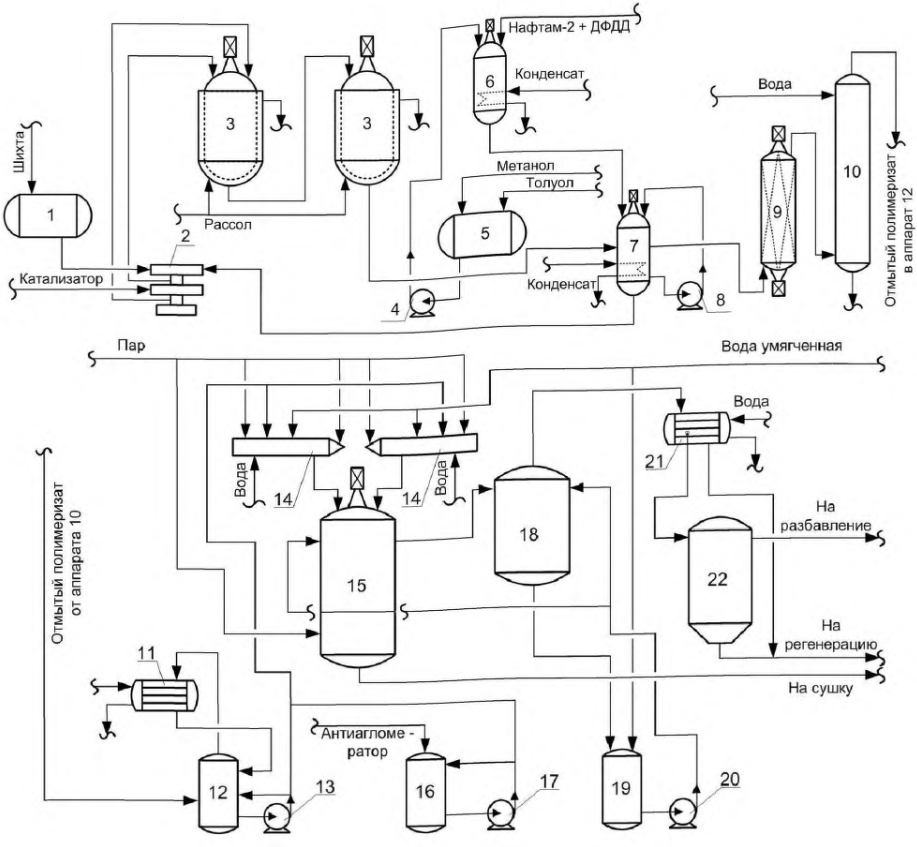
После проведения процесса полимеризации до заданной конверсии изопрена, осуществляется дезактивация каталитического комплекса, заключающаяся в разрушении катализатора и удалении его из системы.

Дезактивация катализатора осуществляется путем введения специальных компонентов, имеющих в своем составе реакционно-способные кислород или азотсодержащие группы (метанол, органические кислоты, фенолы, амины).

Для каучука СКИ-3 в качестве стабилизатора применяются жидкие стабилизаторы аминного типа (такие как С-789) растворенные в углеводородном растворителе в результате чего образуется донорно-акцепторный комплекс с титановой составляющей, который остается в полимеризате. Для каучука СКИ-3С используется стабилизатор фенольного типа.

Выделение полимера, незаполимеризованного изопрена и растворителя осуществляется в процессе водной дегазации полимеризата, при которой выделяющийся в виде крошки полимер дополнительно отмывается. Так как содержание растворителя в полимеризате значительно превышает содержание незаполимеризованного изопрена, дегазацию проводят, пока массовое содержание растворителя в каучуке не уменьшится до 0,5 %, что практически исключает присутствие свободного мономера.

Процесс дегазации включает несколько стадий: эмульгирование отмытого полимеризата водой и паром, введение антиагломератора, образование крошки каучука, отгонку растворителя и незаполимеризовавшегося изопрена.



1 — емкость для приема шихты; 2 — дозировочный насос; 3 — полимеризаторы; 4, 8, 13, 17, 20 — насосы; 5 — емкость для метанолотолуольной смеси; 6, 7 — аппараты для приготовления раствора стабилизатора; 9 — смеситель; 10 — отмывная колонна; 11, 21 — конденсаторы; 12 — усреднительная емкость; 14 — крошкообразователи; 15 — дегазатор; 16 — емкость для антиагломератора; 18 — отпарная колонна; 19 — емкость для сбора крошки; 22 — сепаратор

Рисунок 2.1.2 — Схема получения *цис*-1,4-полиизопрена

Процесс водной дегазации проводят непрерывно в одну или две ступени. Для предотвращения слипания крошки каучука в отмытый полимеризат в дегазаторе вводят антиагломератор.

В качестве антиагломераторов можно применять гидроксиды (например, гидроксид цинка), соли жирных кислот (стеарат кальция) и др.

Полученная пульпа каучука поступает на обезвоживание и сушку.

Обезвоживание и сушку пульпы каучуков производят главным образом в экспеллерно-экспандерных (двухшнековых) агрегатах. Эти агрегаты позволяют увеличить степень механизации и автоматизации процесса обезвоживания и сушки при одновременном улучшении однородности и качества каучука. Кроме того, процесс обезвоживания и сушки каучука в двухшнековом агрегате значительно рентабельней предварительного обезвоживания каучука с последующей сушкой его в конвейерных сушилках.

2.1.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

При производстве каучуков СКИ загрязняющие вещества (ЗВ) в окружающую среду попадают с воздушными выбросами и сточными водами. Основными источниками выделения ЗВ являются технологическое оборудование и коммуникации.

Сточные воды

Производственные сточные воды направляются на очистку на локальные и/или общезаводские очистные сооружения.

Твердые отходы

В технологическом процессе получения каучука образуются твердые отходы, в основном отходы полимера — так называемый коагулюм, образующийся на внутренней поверхности технологического оборудования, а также отбракованные партии некондиционного каучука. Учитывая то, что такие отходы могут быть использованы для изготовления резинотехнических изделий неответственного назначения, они практически полностью передаются на последующую переработку в менее ответственные изделия, поэтому вредного воздействия на окружающую среду не оказывают.

Показатели потребления сырья и энергоресурсов (нормы расхода) при производстве СКИ приведены в таблице 2.1.1.

В таблицах 2.1.2–2.1.4 представлена информация по выбросам, сбросам и отходам предприятий — производителей растворных каучуков СКИ.

Таблица 2.1.1 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве СКИ

	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- изопентан	13	35
- изопрен	980	1050
Электроэнергия, кВт·ч/т	350	440
Теплоэнергия, Гкал/т	2,4	5,5
Холод, Гкал/т	0,12	0,32
Вода горячая, Гкал/т	0,89	0,95
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены.		

Таблица 2.1.2 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве СКИ (выбросы)

Наименование ЗВ	Удельные показатели выбросов ЗВ, кг/т продукции, не более
Оксиды азота (в сумме)	0,01
Углеводороды предельные C_1–C_5 (исключая метан)	10
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	2,1
Амилены (смесь изомеров)	4,1
Метилбензол (толуол)	3,2
Спирт метиловый	0,03
Минеральное масло	0,03
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	1,2

Таблица 2.1.3 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве СКИ (сбросы)

Наименование ЗВ	Удельные показатели ЗВ, кг/т продукции, не более
Алюминий	0,5

Окончание таблицы 2.1.3

Наименование ЗВ	Удельные показатели ЗВ, кг/т продукции, не более
Титан	0,35
Нефтепродукты	2,0
Спирт метиловый (метанол)	51
Взвешенные вещества	5,1
ХПК	51

Таблица 2.1.4 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве СКИ (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Группа отходов	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса образования отходов, кг/т
Отработанная окись алюминия	3 16123 11 49 3	3	3 16000 00 00 0	26,0	0,5
Термополимер от зачистки оборудования очистки и дегазации каучуков синтетических	3 16191 11 20 4	4	3 16000 00 00 0	0,4	0,007
Отходы зачистки оборудования хранения и сырья и промежуточных продуктов при производстве каучуков синтетических	3 16018 11 39 4	4	3 16000 00 00 0	3,0	0,052
Отходы зачистки оборудования, содержащие полимеры изопрена, при производстве каучуков изопреновых	3 16128 32 20 4	4	3 16000 00 00 0	1,0	0,017
Обтирочный материал, загрязненный нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15 %)	9 19204 02 60 4	4	9 19000 00 00 0	1,22	0,021

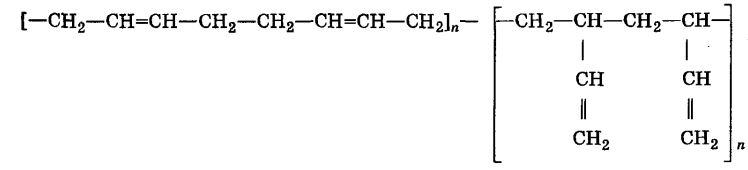
2.1.2 Каучук бутадиеновый (СКД)

Бутадиеновые каучуки (СКД) относятся к группе каучуков общего назначения. Превосходные эластические свойства и низкие значения гистерезисных потерь, стойкость к низким температурам, сочетание высокой износостойкости за счет низкого коэффициента трения и прочностных показателей делают полибутадиен весьма ценным синтетическим каучуком. По сравнению с резинами из СКИ-3, резины из СКД обладают более высокой износо- и морозостойкостью, большим сопротивлением тепловому старению, но уступают по сопротивлению раздиру и температуростойкости. Ввиду затруднений при переработке резиновых смесей, связанных с хладотекучестью СКД, его применяют в смесях из двух или более полимеров, а также с различными наполнителями.

Бутадиеновые каучуки получают полимеризацией бутадиена-1,3 различными методами.

В зависимости от природы катализатора и условий реакции бутадиен может полимеризоваться в положениях *цис*-1,4-, *транс*-1,4- и 1,2-. Содержание этих структур и их распределение в макромолекулах определяют технические свойства каучука.

Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) был получен жидкофазной полимеризацией в массе по технологии, разработанной проф. С. В. Лебедевым. В дальнейшем был разработан способ газофазной полимеризации бутадиена на металлическом натрии, а также с использованием лития и калия. Макромолекулы каучука этого типа построены из звеньев 1,4- и 1,2-, статистически распределенных вдоль полимерной цепи:



Содержание 1,2-звеньев составляет 40 % — 66 %. Это обусловливает высокую термоокислительную стойкость и пониженную эластичность резины на основе таких полибутадиенов.

Микроструктура каучуков определяется в основном составом катализатора, применяемого при синтезе. В таблице 2.1.5 приведены некоторые показатели физических свойств первых отечественных бутадиеновых каучуков, полученных на различных катализаторах.

Таблица 2.1.5 — Характеристика бутадиеновых каучуков, полученных на различных катализаторах

Показатель	СКБМ* (литиевый)	СКВ (калиевый)	СКБ (натриевый)
Содержание звеньев, %:			
1,4-	60	43	34
1,2-	40	57	66
Общая непредельность, %	68	65	87
Плотность, кг/м^3	900–920	900–920	900–920

Окончание таблицы 2.1.5

Показатель	СКБМ* (литиевый)	СКВ (калиевый)	СКБ (натриевый)
Температура стеклования, °С	Минус 70 — минус 75	Минус 57 — минус 65	Минус 48 — минус 50
Диэлектрическая проницаемость	–	–	2,5–2,8
Удельное объемное электросопротивление, Ом·м	–	–	10^{12}–10^{13}
Тангенс угла диэлектрических потерь			$(15–40)\cdot10^{-4}$
* На некоторых предприятиях–СКДЛ.			

2.1.2.1 Каучук *цис*-бутадиеновый на титановом катализаторе

2.1.2.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

В промышленности для синтеза полибутадиена с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев применяют каталитические системы на основе соединений титана, кобальта, никеля и неодима.

Стереоспецифичность титановых систем существенно зависит от природы галогена, связанного с атомом титана. Каталитические системы на основе тетраиодида титана или смешанных иодидхлоридов титана и триизобутилалюминия более простые и эффективные.

Полибутадиены, синтезированные с использованием иодидов титана (СКД), имеют практически линейное строение и содержат 87 % — 93 % *цис*-1,4-звеньев.

Каталитические системы на основе соединений кобальта и алкилалюминийгалогенидов позволяют получать полибутадиены, содержащие до 98 % *цис*-1,4-звеньев. Особенность кобальтовых систем состоит в том, что полимеризация бутадиена под их влиянием протекает с заметной скоростью лишь в присутствии небольших количеств воды или некоторых других соединений (алюминийхлорида, аллилбромида и др.). При полимеризации бутадиена на кобальтовых системах количество образующихся полимерных цепей во много раз превосходит количество введенных в систему атомов кобальта, а молекулярная масса полимера мало изменяется с увеличением степени полимеризации. Высокая разветвленность макромолекул полимера, получаемого на кобальтовых катализаторах, приводит к повышению вязкости полимеризата, особенно при синтезе каучуков с высокой молекулярной массой.

Никелевые каталитические системы, применяемые для получения *цис*-1,4-полибутадиена (каучук СКД-3), включают две группы катализаторов: на основе солей никеля и на основе π-аллильных комплексов никеля.

Каталитическая система на основе солей никеля образуется при взаимодействии нафтената или октоата никеля с триалкилалюминием и эфиратом трифторида бора. С применением такого катализатора выпускают бутадиеновый каучук в Японии. Никелевый катализатор также широко используется в производстве бутадиенового каучука в КНР.

Молекулярные характеристики бутадиеновых каучуков зависят от типа катализатора (таблица 2.1.6) и условий проведения полимеризации. Наиболее узкое ММР име-

ют бутадиеновые каучуки, получаемые с применением литийорганических катализаторов, наиболее широкое — с применением никелевых и кобальтовых катализаторов. Наименьшей разветвленностью характеризуются макромолекулы литиевых бутадиеновых каучуков, наибольшей — кобальтовых бутадиеновых каучуков.

Таблица 2.1.6 — Молекулярные характеристики бутадиеновых каучуков, полученных в присутствии катализаторов на основе различных металлов

Показатель	Катализатор на основе				
	Ni	Co	Ti	Li	Nd
Содержание звеньев, %:					
цис-1,4-	94–98	93–98	87–93	32–35	96–98
транс-1,4-	1–5	1–5	1–7	42–58	1–3
1,2-	1–5	1–4	1–7	8–15	<1
Непредельность, %	95–98	95–98	95–98	98–100	98–100
Содержание геля, %	0–1	0–1	0–1	0	0
Характеристическая вязкость η, дл/г	2,4–3,5	1,6–2,7	1,8–3,0	1,8–3,0	3,0–5,0
Среднечисленная молекулярная масса $M_n \times 10^{-3}$	80–135	70–230	70–280	80–270	100–150
Показатель полидисперсности M_w/M_n	2,4–7,3	1,6–8,7	1,3–4,2	1,1–2,7	2,5–4
Степень разветвленности	Средняя	Сильная	Слабая	Слабая	Очень слабая

Процесс получения СКД состоит из следующих основных стадий:

1) полимеризация бутадиена;

2) дезактивация катализатора и стабилизация полимера;

3) дегазация полимеризата, обезвоживание и сушка каучука.

Схема получения стереорегулярного каучука СКД (рисунок 2.1.3) аналогична схеме получения СКИ-3, однако изменяется состав каталитического комплекса; дезактивацию катализатора производят слабощелочной водой; в качестве антиоксиданта используют нетемнеющие антиоксиданты фенольного типа (Агидол-2, Vulkanox BKF, Lovinox 2246); дегазацию полимеризата проводят в 2–3 ступени.

Процесс полимеризации бутадиена экзотермичен, тепловой эффект реакции составляет 72 кДж/моль. Полимеризацию проводят непрерывно в батарее из четырехшести последовательно включенных полимеризаторов (называемых также реакторами или автоклавами), таких же как и в производстве СКИ-3.

Полимеризационную шихту готовят из охлажденных бутадиена и растворителя. Шихту, содержащую 10 % — 12 % бутадиена, дополнительно охлаждают и насосом под давлением около 0,5 МПа подают в первый полимеризатор. Компоненты комплексного катализатора в виде растворов в толуоле подаются в полимеризаторы вместе с шихтой.

Теплота реакции полимеризации отводится за счет охлаждения шихты и полимеризаторов рассолом. Продолжительность полимеризации при 90%-ном превращении бутадиена составляет 3 ч. Полимеризат, содержащий около 10 % полимера, с вязкостью около 3000 мПа·с поступает на дезактивацию катализатора и стабилизацию полимера.

Стабилизацию полимера проводят в этом же смесителе указанных выше нетемнеющих антиоксидантов фенольного типа. Стабилизированный полимеризат поступает затем на дегазацию, обезвоживание и сушку каучука.

Выделение полимера из полимеризата проводят водной дегазацией в двухступенчатом агрегате аналогично выделению полиизопрена. При этом на дегазацию одновременно поступает водный раствор антиагломератора. Пар на дегазацию подают противотоком полимеризату.

Пульпу каучука из второго дегазатора насосом перекачивают на обезвоживание и сушку. Содержание каучука в пульпе составляет около 5 %.

Обезвоживание и сушка каучука из пульпы, получаемой при дегазации полимеризата, полностью аналогичны этим процессам при производстве СКИ-3.

Осушка и тонкая очистка растворителя осуществляются в системе из осушителей, заполненных активной окисью алюминия (или цеолитами) по схеме, аналогичной используемой при производстве СКИ-3.

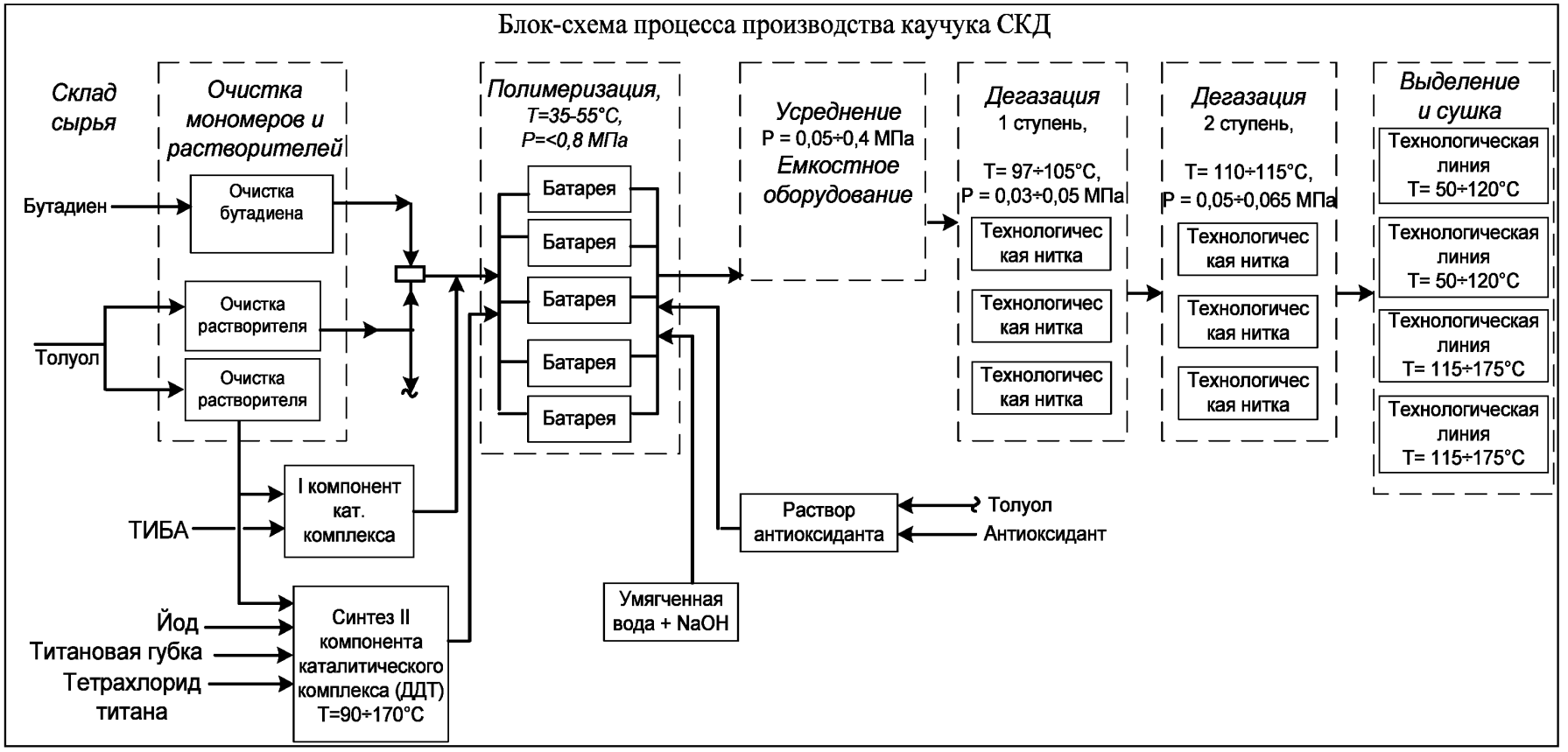


Рисунок 2.1.3 — Блок-схема процесса производства каучука СКД

2.1.2.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Показатели потребления сырья и энергоресурсов (нормы расхода) при производстве СКД на титановом катализаторе приведены в таблице 2.1.7.

В побочных продуктах реакции полимеризации на титановой каталитической системе, особенно при повышенной температуре (свыше 30 °С) и высокой концентрации бутадиена в шихте (более 12 масс. %), содержатся циклические низкомолекулярные продукты (олигомеры), основную массу которых составляют 4-винил-1-циклогексен и 2,4,6,10-додекатетраен. В конечном итоге олигомеры распределяются между кубовыми остатками после ректификации возвратного растворителя, товарным каучуком и воздухом, выбрасываемым из сушильных агрегатов в атмосферу, что загрязняет воздушный бассейн при отсутствии подачи воздуха на термическую или каталитическую установку дожига.

Твердые отходы

Воздействие технологического процесса получения каучука на окружающую среду возможно также и от образующихся твердых отходов. Такие отходы, как песок, загрязненный нефтепродуктами с содержанием нефтепродуктов 15 % и более (далее – д нефтепродукты), и термополимер от зачистки оборудования ректификации бутадиена и дегазации каучуков, подлежат обезвреживанию либо захоронению на специализированном полигоне. Катализаторы, прочие отработанные отходы сорбентов, не загрязненные опасными веществами, отработанный алюмогель, загрязненный опасными веществами, подлежат захоронению. Отходы синтетических и полусинтетических масел и гидравлических жидкостей, отходы пленки полиэтилена и изделий из нее незагрязненные, тару деревянную, утратившую потребительские свойства (незагрязненную), отходы прочей продукции из пластмасс, не содержащих галогены, незагрязненные (упаковочная лента) возможно повторно использовать.

В таблицах 2.1.8–2.1.10 представлена информация по выбросам, сбросам и отходам предприятий — производителей СКД на титановом катализаторе.

Таблица 2.1.7 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве каучука *цис*-бутадиенового растворного на титановом катализаторе

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- бутадиен	1015	1025
Электроэнергия, кВт·ч/т	230	260
Пар водяной, Гкал/т	5,4	6
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены.		

Таблица 2.1.8 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука *цис*-бутадиенового растворного на титановом катализаторе (выбросы)

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Азота диоксид	0,61
Азота оксид	0,10
Углерода оксид	0,60
Циклогексан	0,55
1,3-бутадиен (дивинил)	0,41
Метилбензол (толуол)	0,60
Нефрас ЧС/94/99	0,43

Таблица 2.1.9 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука *цис*-бутадиенового растворного на титановом катализаторе (сбросы)

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Нефтепродукты	0,02
Толуол	0,61
Взвешенные вещества	0,12

Окончание таблицы 2.1.9

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Сухой остаток	6,0
ХПК	6,2
pH (ед.)	7,5–10,5

Таблица 2.1.10 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука *цис*-бутадиенового растворного на титановом катализаторе (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса образования отходов, кг/т
Отходы синтетических и полусинтетических масел и гидравлических жидкостей	41300000313	3	5	0,08
Отходы производства каучуков бутадиен-стирольных и бутадиен-метилстирольных	31613000294	4	12	0,2
Катализаторы на основе оксидов кремния и алюминия прочие отработанные	44101200494	4	6,3	0,1
Отходы сорбентов, не загрязненные опасными веществами	44210000494	4	0,3	0,005
Алюмогель отработанный, загрязненный опасными веществами	44250200494	4	10	0,2
Термополимер от зачистки оборудования ректификации бутадиена и дегазации каучуков	31619111204	4	1	0,02

2.1.2.2 Каучук *цис*-бутадиеновый на неодимовом катализаторе

На мировом рынке широким спросом пользуются неодимовые каучуки, так как они являются экологически чистыми и позволяют получать изделия с высокими эксплуатационными свойствами.

Каталитические системы на основе неодима позволяют получить неодимовый *цис*-1,4-полибутадиен (СКД-Н, СКД-НД), который характеризуется высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (96 % — 98 %) и линейностью полимерных цепей, что обеспечивает его отличные физико-механические показатели при статическом и динамическом нагружении, теплообразование в вулканизатах как при переменной нагрузке, так и при переменной деформации, а также усталостную выносливость, сопротивление разрастанию трещин и порезов. Кроме того, по сравнению с другими *цис*-бутадиеновыми каучуками он лучше перерабатывается на вальцах, имеет большую когезионную прочность и клейкость сырых смесей, более высокие эластичность, износостойкость и сопротивление раздиру вулканизатов.

В настоящее время этот полибутадиен выпускается в ОАО «Нижнекамскнефтехим» под торговым названием СКДН и в ОАО «Воронежсинтезкаучук» под торговым названием СКД-НД.

Неодимовые полибутадиены вследствие высокой стерической и молекулярной однородности и линейности имеют лучшие, по сравнению с другими полибутадиенами, динамические свойства и не имеют равных по износостойкости в процессе эксплуатации в протекторной резине. Однако в климатических условиях России проявляются и некоторые отрицательные свойства неодимовых полибутадиенов, связанные с их повышенной стереорегулярностью, — высокая кристаллизуемость и пониженная морозостойкость.

2.1.2.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Каучуки СКД-НД, СКДН являются продуктами, содержащими не менее 96 % *цис*-1,4-звеньев, полученными в результате полимеризации бутадиена в растворе в присутствии катализаторов на основе редкоземельных металлов.

Технологическая схема получения каучука СКДН представлена на рисунке 2.1.4. Полимеризация бутадиена-1,3 осуществляется в гексановом растворителе в присутствии каталитической системы на основе неодеканоата неодима.

Гексановый растворитель и бутадиен-1,3 непрерывно подается в смеситель конфузор-диффузорного типа для приготовления шихты. Шихта после смесителя подается в нижнюю часть первого по ходу полимеризатора Р-1. В линию шихты, перед первым по ходу полимеризатором, подается каталитический комплекс. Полимеризаторы работают гидравлически заполненными. Полимеризат из первого по ходу полимеризатора поступает во второй по ходу полимеризатор, а затем в третий.

Все полимеризаторы оборудованы винтообразными мешалками со скребками, предназначенными для интенсивного перемешивания реакционной массы и очистки внутренних поверхностей полимеризаторов от пленки полимеризата, ухудшающей условия теплообмена через стенку аппарата.

Полимеризат после третьего по ходу полимеризатора поступает в отстойник Е-1. В линию полимеризата перед отстойником в заданном количестве дозируется раствор стабилизатора.

Для отмывки полимеризата от продуктов разложения каталитического комплекса предусмотрена подача частично-обессоленной воды (ЧОВ) в коллектор полимеризата.

В отстойнике Е-1 происходит разделение полимеризата и воды. Нижний водный слой с продуктами разложения каталитического комплекса подается на отстаивание. Полимеризат из отстойника поступает в усреднитель Е-2. По мере заполнения усреднителя полимеризат освобождается от воды за счет разности удельных весов с образованием слоя воды и полимеризата. Вода из кубовой части усреднителя, по мере накопления, откачивается в отстойник Е-1. Усредненный и освобожденный от воды полимеризат подается на систему дегазации, предназначенную для отгонки растворителя и получения крошки полимера. Полимеризат подается в эмульгатор Э-1, где происходит эмульгирование полимеризата и циркуляционной воды. После эмульгатора полимеризат поступает в крошкообразователь Пн-1, сюда же подается пар и циркуляционная вода. Под действием пара полимеризат, поступающий в крошкообразователь, измельчается и нагревается. Образовавшаяся смесь пара, измельченного полимеризата, паров углеводородов и циркуляционной воды поступает в кубовую часть первой ступени дегазации — дегазатор Л-1. При поступлении смеси в кубовую часть I ступени дегазатора незаполимеризовавшиеся мономеры и растворитель при температуре от 90 °С до 110 °С и давлении не более 3 кгс/см^2 испаряются из измельченного полимеризата, образуя крошку каучука. Содержащийся в циркуляционной воде антиагломератор адсорбируется на поверхности крошки каучука, образуя тонкую пленку, что предотвращает слипание отдельных частиц крошки каучука. Пары углеводородов и воды I ступени дегазатора поступают на конденсацию и регенерацию.

Суспензия крошки каучука (пульпа) в воде поступает из I ступени дегазатора Л-1 за счет разности давлений между I и II ступенями дегазации на II ступень дегазатора. Дегазированная крошка каучука в циркуляционной воде выводится из II ступени дегазатора и поступает на агрегат сушки.

Суспензия крошки каучука поступает в концентратор Л-2. За счет разности удельных весов воды и крошки каучука крошка всплывает и концентрируется в верхней части концентратора. В верхней части концентратора установлен скребковый транспортер (грабли), с помощью которого сырая крошка каучука с содержанием воды 50 % — 60 % по наклонному столу концентратора подается на шнековый транспортер А-1. Крошка каучука шнековым транспортером подается в отжимную машину поз. А-2. В отжимной машине крошка каучука отжимается до содержания влаги 5 масс. % — 10 масс. %. Далее крошка каучука поступает в сушильную машину поз. А-3, где происходит быстрая сушка всей массы каучука до содержания влаги не более 0,05 масс. %. Из сушильной машины крошка каучука поступает на горизонтальный вибротранспортер А-4 (сушилки), где происходит окончательная сушка крошки каучука и затем ее охлаждение. Сухая крошка каучука подается на спиральный виброэлеватор А-5, где крошка каучука обдувается подогретым воздухом. Крошка каучука из вертикального вибрационного транспортера поступает в дозировочные весы. При наполнении дозировочных весов до определенного веса крошка каучука сбрасывается в камеру прессования. После камеры прессования брикет каучука с температурой не более 80 °С и весом 30 кг

упаковывается в EVA-пленку и по транспортерным лентам поступает на склад готовой продукции.

Схема получения каучука СКДН

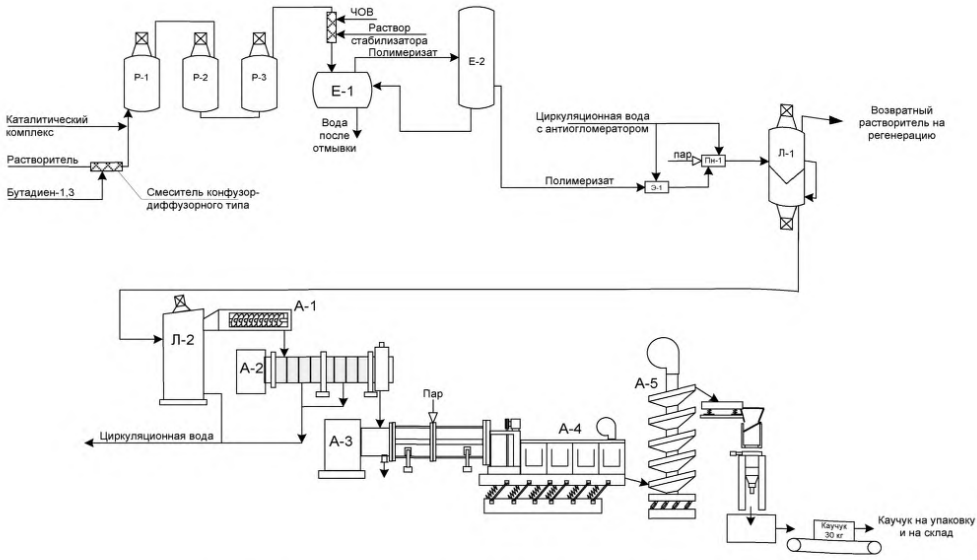


Рисунок 2.1.4 — Схема получения каучука СКДН

2.1.2.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Показатели потребления сырья и энергоресурсов (нормы расхода) при производстве СКДН на неодимовом катализаторе приведены в таблице 2.1.11.

В таблицах 2.1.12–2.1.14 приведена информация по выбросам, сбросам, отходам предприятий — производителей СКДН на неодимовом катализаторе.

При производстве каучуков СКДН загрязняющие вещества (ЗВ) в окружающую среду попадают с воздушными выбросами и сточными водами. Основными источниками выделения ЗВ являются технологическое оборудование и коммуникации.

Таблица 2.1.11 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве каучука *цис*-бутадиенового растворного на неодимовом катализаторе

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- бутадиен (дивинил)	1000	1052
Электроэнергия, кВт·ч/т	330	425
Тепловая энергия, Гкал/т	5,0	7,0
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены.		

Таблица 2.1.12 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука *цис*-бутадиенового растворного на неодимовом катализаторе (выбросы)

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Азота диоксид	0,62
Азота оксид	0,10
Углерода оксид	0,61
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,02
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	9,0
Циклогексан	0,73
1,3-бутадиен (дивинил)	0,65
Метилбензол (толуол)	0,74
Нефрас ЧС/94/99	0,55

Таблица 2.1.13 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука *цис*-бутадиенового растворного на неодимовом катализаторе (сбросы)

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Нефтепродукты	0,01

Окончание таблицы 2.1.13

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Толуол	1,43
Взвешенные вещества	0,10
Сухой остаток	4,5
ХПК	5,0
pH (ед.)	7,5–10,5

Таблица 2.1.14 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука *цис*-бутадиенового растворного на неодимовом катализаторе (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса образования отходов, кг/т
Отходы синтетических и полусинтетических масел и гидравлических жидкостей	41300000313	3	4,2	0,2
Отходы производства каучуков бутадиен-стирольных и бутадиен-метилстирольных	31613000294	4	12,5	0,5
Катализаторы на основе оксидов кремния и алюминия прочие отработанные	44101200494	4	6,25	0,3
Отходы сорбентов, не загрязненные опасными веществами	44210000494	4	0,3	0,01
Алюмогель отработанный, загрязненный опасными веществами	44250200494	4	10	0,4
Термополимер от зачистки оборудования ректификации бутадиена и дегазации каучуков	31619111204	4	1,06	0,05

2.1.2.3 Каучук *цис*-бутадиеновый на литиевом катализаторе

Бутадиеновый каучук СКД-Л — продукт полимеризации бутадиена в растворе в присутствии литийорганического инициатора, обладающий пониженной хладотекучестью, хорошей морозостойкостью и узким молекулярно-массовым распределением. Каучук СКД-Л содержит 11 % — 16 % 1,2-звеньев и характеризуется вязкостью по Муни 46–60 усл. ед. Предназначен для использования в процессе синтеза ударопрочного полистирола.

В России непрерывный процесс получения каучука под маркой СКД-ЛПР, впоследствии СКД-Л250, осуществлялся на Воронежском заводе СК в период 1980–1993 гг., на данный момент на ПАО «Нижнекамскнефтехим» выпускается марка СКД-Л.

В качестве каталитической системы используется н-бутиллитий и модификатор на основе алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов, позволяющий повысить скорость инициирования, получать полибутадиен с узким ММР и обеспечивать высокую скорость полимеризации.

Конверсия бутадиена в процессе получения каучука СКД-Л — не менее 92 %.

Важной особенностью анионной полимеризации является наличие «живущих» полимерных цепей, которые в условиях непрерывного протекания процесса полимеризации и постоянной подпитки мономером способствует протеканию процессов гелеобразования и забивке полимеризационных аппаратов. Для предотвращения гелеобразования в реакционную систему вводится толуол.

Обрыв полимеризации можно проводить водой, спиртами, кислотами.

Аппаратурное оформление стадий технологического процесса получения каучука СКД-Л представлено на рис. 2.1.5.

2.1.2.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Бутадиеновый литиевый каучук производится методом анионной полимеризации бутадиена-1,3 в растворе гексанового растворителя с применением высококонцентрированного катализатора н-бутиллития (НБЛ) в присутствии модификаторов на основе алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов.

Бутадиен и гексановый растворитель смешиваются в трубопроводе и с температурой от 28 °С до 30 °С подается в верхнюю часть первого по ходу полимеризатора Р-1. В линию шихты, перед первым по ходу полимеризатором, подается модификатор. Катализатор НБЛ подается непосредственно в аппарат. Полимеризат из первого по ходу процесса полимеризатора поступает во второй. Полимеризаторы работают гидравлически заполненными.

По окончании полимеризации для прерывания процесса подается неодекановая кислота и производится заправка антиоксидантом. Далее полимеризат направляется в усреднитель Е-1. После усреднения полимеризат подается на систему дегазации, предназначенную для отгонки растворителя и получения крошки полимера. Полимеризат подается в эмульгатор Э-1, где происходит эмульгирование полимеризата и циркуляционной воды. После эмульгатора полимеризат поступает в крошкообразователь Пн-1, сюда же подается пар и циркуляционная вода. Под действием пара полимеризат, поступающий в крошкообразователь, измельчается и нагревается. Образовавшаяся

смесь пара, измельченного полимеризата, паров углеводородов и циркуляционной воды поступает в кубовую часть первой ступени дегазации — дегазатор Л-3. При поступлении смеси в кубовую часть I ступени дегазатора незаполимеризовавшиеся мономеры и растворитель при температуре от 90 °С до 110 °С и давлении не более 3 кгс/см^2 испаряются из измельченного полимеризата, образуя крошку каучука. Содержащийся в циркуляционной воде антиагломератор адсорбируется на поверхности крошки каучука, образуя тонкую пленку, что предотвращает слипание отдельных частиц крошки каучука. Пары углеводородов и воды I ступени дегазатора поступают на конденсацию и регенерацию.

Суспензия с содержанием крошки каучука 2,5 % — 3,5 % в воде (пульпа) из I ступени дегазатора Л-3 за счет разности давлений между I и II ступенями дегазации поступает на II ступень дегазатора. Дегазированная крошка каучука в циркуляционной воде выводится из II ступени дегазатора и поступает на узел выделения и сушки.

Суспензия крошки каучука поступает в бак-сборник Л-4. Бак-сборник снабжен мешалкой для предотвращения комкования крошки каучука. Из бака-сборника пульпа каучука подается на наклонное сито А-1 агрегата выделения и сушки. Далее крошка каучука поступает в отжимной экструдер А-2. В отжимной машине крошка каучука отжимается до содержания влаги 5 масс. % — 10 масс. %. Далее крошка каучука поступает в сушильную машину А-3, где происходит быстрая сушка всей массы каучука до содержания влаги не более 0,06 масс. %. Из сушильной машины пневмотранспортом крошка каучука поступает на горизонтальную сушилку А-4 (сушилки), где происходит окончательная сушка крошки каучука и затем ее охлаждение. Сухая крошка каучука подается на распределительный конвейер А-5, далее поступает в дозировочные весы. При наполнении дозировочных весов до определенного веса крошка каучука сбрасывается в камеру прессования. После камеры прессования брикет каучука с температурой не более 80 °С и весом 30 кг упаковывается в полистирольную пленку и по транспортерным лентам поступает на склад готовой продукции.

Принципиальная схема получения СКДЛ приведена на рисунке 2.1.5.

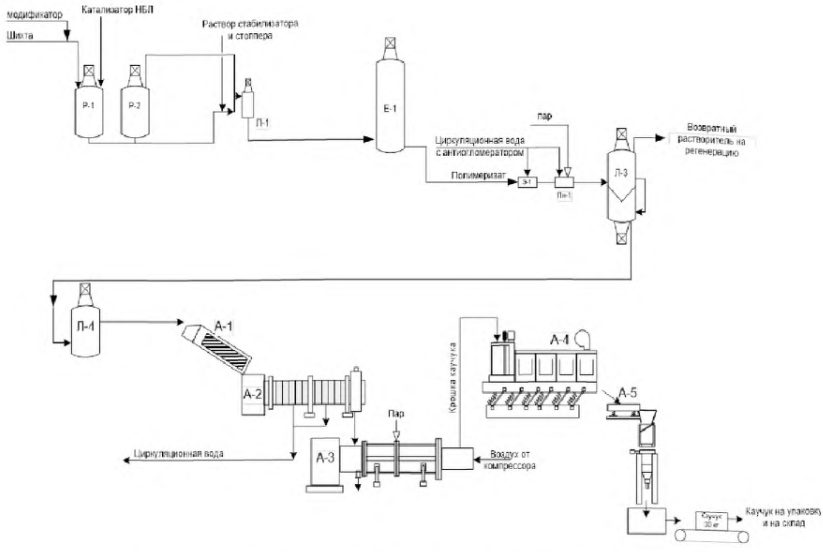


Рисунок 2.1.5 — Принципиальная схема получения СКД-Л

2.1.2.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Показатели потребления сырья и энергоресурсов (нормы расхода) при производстве СКД на литиевом катализаторе приведены в таблице 2.1.15.

В таблицах 2.1.16–2.1.18 приведена информация по выбросам, сбросам, отходам предприятий — производителей СКД на литиевом катализаторе.

Твердые отходы

Воздействие технологического процесса получения каучука на окружающую среду возможно также и от образующихся твердых отходов.

При замене фильтрующих элементов при производстве синтетического каучука образуются отходы фильтров и фильтровальных материалов отработанные (отходы фильтрующих элементов, загрязненные полибутадиеном) 3 класса опасности. Больший объем образующихся отходов составляют отходы зачистки оборудования ректификации бутадиена в производстве каучуков бутадиеновых (4 класс опасности). Оба вида отходов направляются на полигон захоронения промышленных отходов.

Таблица 2.1.15 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве каучука бутадиенового растворного на литиевом катализаторе

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, т/т:		
-бутадиен (дивинил)	1,1	1,1
Электроэнергия, кВт·ч/т	667,2	667,2
Теплоэнергия, Гкал/т	6,14	6,14
Холод аммиачный, Гкал/т	0,12	0,12
Вода частично обессоленная, м^3	1,41	1,41
Вода техническая осветленная, м^3	6,60	6,60
Вода оборотная, тм^3	0,45	0,45
Вода горячая, Гкал/т	1,402	1,402
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены.		

Таблица 2.1.16 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиенового растворного на литиевом катализаторе (выбросы)

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,30
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	0,25
Углеводороды предельные C_{12}–C_{19}	0,01
1,3-бутадиен (дивинил)	0,002
Метилбензол (толуол)	0,81
Циклогексан	0,02
Керосин	0,003
Минеральное масло	0,19
Пыль абразивная (корунд белый, монокорунд)	0,001
Пыль каучука	0,01

Окончание таблицы 2.1.16

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Железа оксид и пыль металлическая от сварочных постов и станков	0,07

Таблица 2.1.17 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиенового растворного на литиевом катализаторе (сбросы)

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Нефтепродукты	$0{,}25 \cdot 10^{-8}$
Взвешенные вещества	$0{,}38 \cdot 10^{-6}$
ХПК	$0{,}19 \cdot 10^{-5}$
pH (ед.)	6,5–9,5

Таблица 2.1.18 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиенового растворного на литиевом катализаторе (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т
Прочие отходы фильтров и фильтровальных материалов отработанные (отходы фильтрующих элементов, загрязненные полибутадиеном)	44390000000	3	0,5
Отходы зачистки оборудования ректификации бутадиена в производстве каучуков бутадиеновых	31611811204	4	14,73

2.1.3 Каучук бутадиен-стирольный (ДССК) (в том числе маслонаполненный)

Сополимеры бутадиена со стиролом (α-метилстиролом) являются одними из наиболее массовых каучуков общего назначения. Основное количество таких каучуков получают путем радикальной сополимеризации в эмульсии. Вместе с тем бутадиен способен к сополимеризации со стиролом по анионному механизму, поэтому имеется возможность синтеза их сополимеров в растворе с использованием литийорганических катализаторов. Такие (растворные) бутадиен-стирольные каучуки в последние годы находят все более широкое применение. Технология синтеза полимеров в растворе более энергоемка и сложна, чем в эмульсии, поэтому стоимость таких полимеров оказывается несколько выше, чем у эмульсионных каучуков, но выигрыш в свойствах получаемых полимеров оправдывает эти затраты.

При полимеризации на литийорганических соединениях можно получать два типа сополимеров:

- статистические (ДССК) с неупорядоченной структурой, не содержащие стирольных микроблоков; по сравнению с радикальными сополимерами они содержат меньше низкомолекулярных фракций, их макромолекулы практически не имеют разветвлений и характеризуются повышенным содержанием бутадиеновых звеньев в положении 1,4-*цис*- и пониженным — в положении 1,2-;

- блочные, с регулярным расположением стирольных звеньев, обладающие свойствами термоэластопластов и способные перерабатываться методами жидкого формования. Блок-сополимеры могут обладать свойствами термопластов или термоэластопластов.

Бутадиеновые звенья в молекулах бутадиен-стирольных и бутадиен-α-метилстирольных каучуков соединены как в положении 1,4- (75 % — 80 %), так и в положении 1,2- (17 % — 23 %).

2.1.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Технология получения ДССК имеет много общего с процессами получения растворных изопреновых и бутадиеновых каучуков. Однако особенностями этого процесса являются практически полное исчерпание мономеров и, следовательно, упрощение схемы переработки возвратных продуктов; сравнительно низкий расход катализатора; высокая температура полимеризации (60 °С — 80 °С), позволяющая использовать в качестве хладагента воду.

В качестве растворителя применяют смесь циклогексана и гексановой фракции в соотношении 75 : 25. Смесь растворителя и мономеров заданного состава после титрования на соединениях лития (дилитийполибутадиен и бутиллитий, растворенные в гексановой фракции) поступает в первый аппарат каскада реакторов. Сюда же подают катализатор, представляющий собой раствор бутиллития и бутилата калия в гексановой фракции. Обычно работают 2–3 полимеризатора.

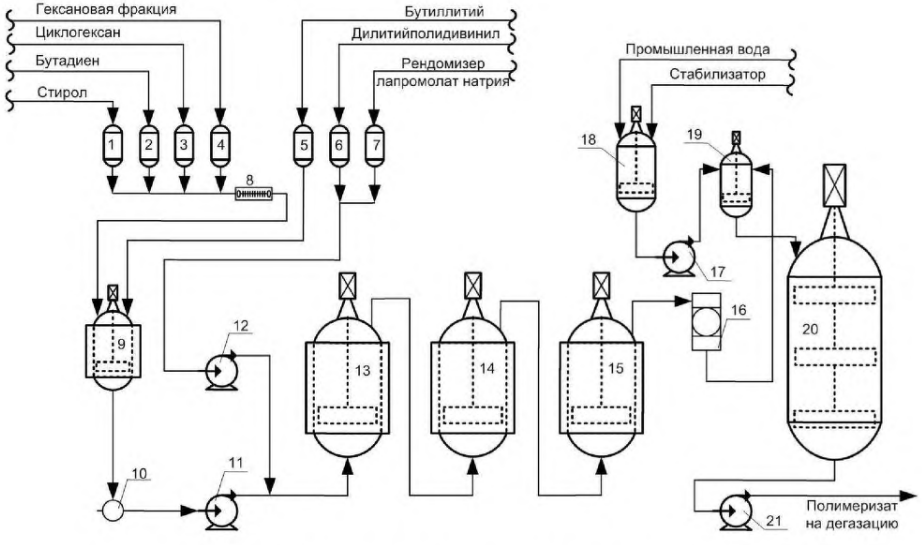
Таким образом, при проведении полимеризации в растворе, по сравнению с эмульсионной, требуется меньшая номенклатура вспомогательных материалов, достигается полная конверсия мономеров, процесс может быть организован с небольшим количеством сточных вод или даже полным их исключением.

Статистические бутадиен-стирольные каучуки ДССК, полученные методом растворной полимеризации, по целому ряду свойств превосходят бутадиен-стирольные каучуки эмульсионной полимеризации.

В настоящее время наиболее распространенными являются марки ДССК с высоким содержанием винильных звеньев 60 % — 70 % (немаслонаполненный ДССК-2560 и маслонаполненный ДССК-2560М27). За счет изменения расхода модификатора возможно регулирование содержания винильных звеньев от 10 % до 70 %.

Сополимеризация осуществляется в батарее полимеризаторов. Шихта готовится смешением очищенных и осушенных стирола, бутадиена и растворителя (циклогексанового или гексанового).

Компоненты шихты подаются на смешение в диафрагмовый смеситель 8 из мерников 1–4, затем готовая шихта с помощью дозировочного насоса 11 подается в первый полимеризатор. В этот же полимеризатор дозируют инициирующую систему, состоящую из растворов литийорганического соединения и полярной добавки (рендомизера), сближающей константы сополимеризации бутадиена и стирола в гексановой фракции. Принципиальная схема полимеризации при получении каучука ДССК-2560 приведена на рисунке 2.1.6.



1–6, 18 — мерники; 10; 11; 12 — дозировочные насосы; 13; 14; 15 — полимеризаторы; 16 — фильтр; 17, 21 — насосы; 19 — интенсивный смеситель; 20 — усреднитель

Рисунок 2.1.6 — Схема полимеризации при получении ДССК-2560

Сополимеризация происходит в батарее стандартных полимеризаторов объемом 20 м^3 при последовательной непрерывной подаче шихты снизу и выводе полимеризата из верха аппаратов. В полимеризаторах поддерживается температура 20 °С —

60 °С, при этом на выходе из последнего аппарата достигается практически полная конверсия мономеров. Теплота, выделяющаяся при полимеризации, отводится промышленной циркуляционной водой, подаваемой в рубашки аппаратов 12.

Раствор стабилизатора готовится в аппарате 14 и дозируется на смешение с полимеризатом насосом 15. Полимеризат через фильтр 13, где отделяется нерастворимый в углеводородах полимер, подается в интенсивный смеситель 16 на смешение с раствором стабилизатора. Заправленный стабилизатором полимеризат после усреднения в аппарате 17 насосом 18 откачивается на водную дегазацию, которая осуществляется по обычным схемам, применяемым в производстве каучука СКИ-3, при температуре 100 °С — 115 °С и давлении 0,14–0,17 МПа.

При необходимости получения масло- или саженаполненного каучука в раствор каучука на стадии дезактивации катализатора вводят наполнители — углеводородное масло или технический углерод (или диоксид кремния).

Дальнейшая сушка и упаковка каучука проводятся по схемам, описанным выше, при получении СКИ-3, СКД.

В шинной промышленности России используют растворный бутадиен-стирольный каучук ДССК-18, содержащий около 13 % 1,2-звеньев бутадиена.

Для обеспечения низких потерь на качение при сохранении высокого сцепления с мокрой дорогой растворный бутадиен-стирольный каучук должен содержать 45 % — 50 % 1,2-звеньев. Такими каучуками являются ДССК-1845 (линейный) и ДССК-1845Ф (разветвленный), которые содержат в бутадиеновой части (50 ± 5) % винильных звеньев.

В промышленности освоен процесс получения статистического бутадиен-стирольного маслонаполненного каучука ДССК-2545М27 на основе каталитической системы н-бутиллитий-алкоксид натрия.

В качестве алкоксида натрия использован растворимый в толуоле лапрамолат натрия, раствор которого легко дозируется.

При взаимодействии н-бутиллития с лапрамолатом натрия в углеводородной среде образуется н-бутилнатрий в виде желто-лимонного осадка, нерастворимого в углеводородном растворителе.

Основные свойства растворных бутадиен-стирольных каучуков и каучуков эмульсионной полимеризации типа СКС-30 приводятся в таблице 2.1.19.

Кроме того, во время механической обработки растворные каучуки не подвергаются деструкции, они хорошо смешиваются с другими каучуками общего назначения, такими как полиизопреновые, полибутадиеновые и др.

В отличие от эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков, растворные каучуки могут наполняться значительно большим количеством технического углерода, масла — при этом физико-механические свойства резины не ухудшаются.

Таблица 2.1.19 — Сравнительная характеристика растворных и эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков

Показатели	Растворный каучук	Эмульсионный каучук
Массовое содержание, %:		
органических кислот	–	5,8
полимеров	98	91

Окончание таблицы 2.1.19

Показатели	Растворный каучук	Эмульсионный каучук
золы	0,05–0,1	0,4–0,6
Содержание 1,2-звеньев; *цис*-1,4; *транс*-1,4	9 34 5	15 12 73
Наличие боковых ответвлений	Нет	Есть
Молекулярно-массовое распределение	Узкое	Широкое

2.1.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве каучука бутадиен-стирольного (ДССК), в том числе маслонаполненного, приведены в таблице 2.1.20.

В таблицах 2.1.21–2.1.23 приведена информация по выбросам, сбросам, отходам предприятий — производителей каучука бутадиен-стирольного (ДССК), в том числе маслонаполненного.

При производстве ДССК образуются в основном полимерные отходы, в том числе термополимер, образующийся в реакторах полимеризации, на стадиях сушки и выделения полимера, и отработанные адсорбенты на основе оксидов кремния и алюминия.

Отходы передаются на утилизацию организациям — потребителям отходов, имеющим лицензию по обращению с отходами.

Таблица 2.1.20 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве каучука бутадиен-стирольного (ДССК), в том числе маслонаполненного **

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- бутадиен **	580	600
- масло Норман-346 **	275	300
- стирол **	180	190
- бутадиен + стирол	1130	1150
Электроэнергия, кВт·ч/т	750 (320 **)	790 (350 **)
Теплоэнергия, Гкал/т	6,5	6,9
Пар водяной **, Гкал/т	5,5	6,0
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены. ** Для маслонаполненных марок.		

Таблица 2.1.21 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиен-стирольного (ДССК), в том числе маслонаполненного (выбросы)

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Азота диоксид	1,2
Азота оксид	0,1
Углерода оксид	3,3
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	2,7
Углеводороды предельные C_{12}–C_{19}	1,95
1,3-бутадиен (дивинил)	0,8
Стирол	0,24
Метилбензол (толуол)	0,8
Циклогексан	0,9
Керосин	0,4

Окончание таблицы 2.1.21

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Нефрас ЧС/94/99	0,6
Минеральное масло	27,5

Таблица 2.1.22 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиен-стирольного (ДССК), в том числе маслонаполненного (сбросы)

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Нефтепродукты	0,02
Стирол	0,02
Толуол	2,8
Взвешенные вещества	0,20
Сухой остаток	9,2
ХПК	9,6
pH (ед.)	6,5–10,5

Таблица 2.1.23 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиен-стирольного (ДССК), в том числе маслонаполненного (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельное потребление отходов, кг/т
Отходы синтетических и полусинтетических масел и гидравлических жидкостей	41300000313	3	6,1	0,5
Отходы производства каучуков бутадиенстирольных и бутадиенметилстирольных	31613000294	4	40	3,0
Катализаторы на основе оксидов кремния и алюминия прочие отработанные	44101200494	4	6,3	0,5

Окончание таблицы 2.1.23

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельное потребление отходов, кг/т
Отходы сорбентов, незагрязненные опасными веществами	44210000494	4	0,3	0,02
Алюмогель отработанный, загрязненный опасными веществами	44250200494	4	10,1	0,8
Термополимер от зачистки оборудования ректификации бутадиена и дегазации каучуков	31619111204	4	1	0,08

2.1.4 Бутилкаучук (БК)

Бутилкаучук (БК) представляет собой сополимер изобутилена с небольшим (1 масс. % — 5 масс. %) количеством изопрена и может быть получен катионной сополимеризацией изобутилена и изопрена в присутствии катионного катализатора Фриделя — Крафтса. В силу строения полимерной цепи бутилкаучук обладает хорошими барьерными свойствами и отличается высокой газо- и паронепроницаемостью, высокой тепло- и химической стойкостью. Эти свойства отличают его от высоконенасыщенных каучуков и определяют направления использования. Основноое применение – автомобильные камеры и камеры форматоров-вулканизаторов. Однако из-за малой ненасыщенности бутилкаучук имеет такие недостатки, как плохая адгезия к металлокорду, низкая скорость вулканизации при использовании вулканизующих агентов, предназначенных для переработки непредельных каучуков, невозможность совулканизации с высоконенасыщенными каучуками. Эти недостатки устраняются модификацией БК. Наиболее распространенный способ модификации — это галогенирование с получением хлор- и бромбутилкаучука.

Известны два промышленных процесса получения бутилкаучука. Первый — это сополимеризация в среде растворителя (метилхлорида или этилхлорида), растворяющего мономеры, но не растворяющего каучук (бутилкаучук суспензионный). Получаемая дисперсия полимера в растворителе имеет более низкую вязкость, чем раствор каучука такой же концентрации, и поэтому можно применять повышенные концентрации мономеров в исходной шихте (до 35 масс. %).

Второй способ получения бутилкаучука имеет много общих черт с типовыми процессами синтеза растворных каучуков. Он состоит в полимеризации под действием алюминийорганических катализаторов в среде углеводородного растворителя (изопентана), растворяющего и мономеры, и каучук (бутилкаучук растворный). Галобутилкаучуки производят на основе специально полученного бутилкаучука взаимодействием с молекулярным галогеном в среде инертного к процессам галогенирования растворителя.

Каучуки, предназначенные для различных областей применения (в шинной промышленности, РТИ, строительной, медицинской и др.), различаются молекулярными параметрами, непредельностью, содержанием галогена, типом антиоксиданта, обусловливающего цвет продукта (от светлого до темно-желтого). Наиболее распространенные торговые марки отечественных и зарубежных производителей приведены в таблице 2.1.24.

Таблица 2.1.24 — Торговые марки бутилкаучука и галобутилкаучуков некоторых отечественных производителей

Фирма-производитель	Марка		
	бутилкаучука	хлорбутилкаучука	бромбутилкаучука
ОАО «Нижнекамскнефтехим»	БК-1675 Н БК-1675 М БК-157 °С	ХБК-139 ХБК-150	ББК-232 ББК-239 ББК-246

Окончание таблицы 2.1.24

Фирма-производитель	Марка		
	бутилкаучука	хлорбутилкаучука	бромбутилкаучука
ООО «СИБУР» - Тольятти	БК-1675 Н БК-1675 М БК-1675 С		

Резина из бутилкаучука характеризуется высокой теплостойкостью, стойкостью к термоокислительной деструкции, озонному старению. Они устойчиво работают в агрессивных средах (окислители, кислоты, щелочи), что позволяет использовать эту резину для гуммирования химической аппаратуры. Отличительная особенность бутилкаучука — исключительно высокая газо- и паронепроницаемость, по этому показателю он превосходит все известные каучуки.

2.1.4.1 Бутилкаучук суспензионный

2.1.4.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

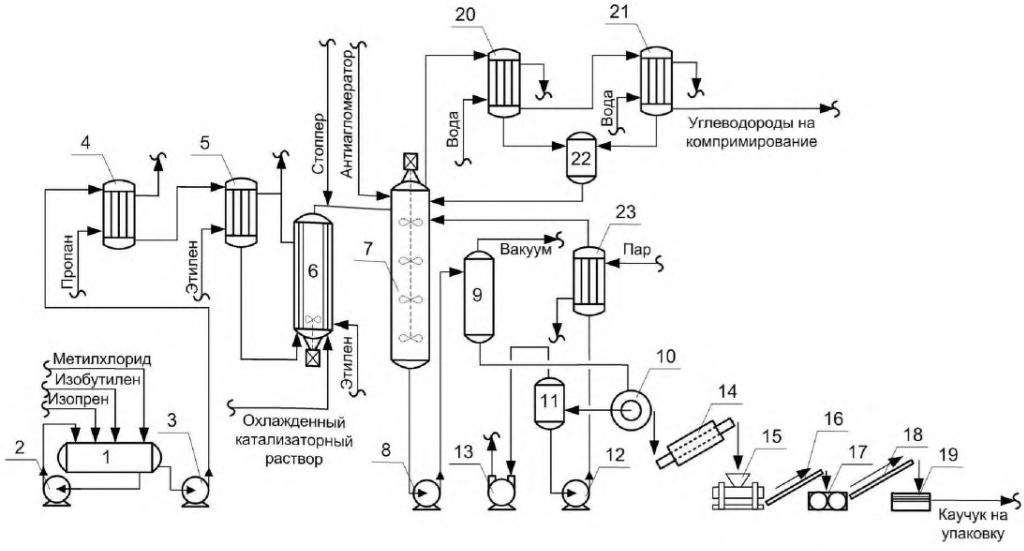
Технологическая схема получения бутилкаучука в среде метилхлорида приведена на рисунке 2.1.7.

Технологический процесс получения бутилкаучука состоит из следующих стадий:

1) приготовление катализаторного раствора;
2) приготовление исходных мономеров;
3) полимеризация;
4) двухступенчатая водная дегазация;
5) выделение, сушка и упаковка каучука;
6) разделение возвратных продуктов.

В качестве катализатора в процессе совместной полимеризации применяют трихлорид алюминия. Реакцию проводят при температуре минус 100 °С, при этом в качестве охлаждающего агента используют жидкий этилен, а в качестве инертного разбавителя — метилхлорид.

Исходная шихта представляет собой смесь изобутилена, изопрена, возвратного метилхлорида, которые поступают со склада в емкость 1, для более полного смешивания компонентов используется циркуляционный насос 2. Состав смеси контролируется хроматографом и в зависимости от получаемой марки бутилкаучука производится корректировка смеси. Катализаторный раствор готовится пропусканием хлорметила через реакторы, заполненные гранулированным хлористым алюминием. Шихта и катализаторный раствор проходят систему пропановых и этиленовых холодильников и подаются через отдельные штуцера в нижнюю часть полимеризатора, снабженного многоярусной мешалкой и охлаждающей трубчаткой, — тепло реакции (тепловой эффект реакции 240 ккал/кг полимера) снимается за счет подачи жидкого этилена в трубное пространство.



1 – емкость для приготовления шихты; 2, 3, 8, 12 – насосы; 4-5 – холодильники; 6 – полимеризатор; 7 – водный дегазатор; 9 – вакуумный дегазатор; 10 – вакуум-фильтр; 11-вакуум-ресивер; 13 – вакуум-насос; 14 – сушилка; 15 – шприц-машина; 16 –конвейер; 17 – вальцы; 18 – охлаждающий конвейер; 19 брикетировочная машина; 20, 21 – конденсаторы; 22 – сепаратор; 23 – подогреватель

Рисунок 2.1.7 – Схема получения бутилкаучука в среде метилхлорида

Приготовленная смесь мономеров насосом 3 подается на охлаждение в холодильники 4 и 5 (первый из них охлаждается пропаном, а второй — этиленом). При выходе из последнего холодильника смесь с температурой минус 95 °С поступает в полимеризатор 6, который охлаждается жидким этиленом и за счет этого в нем поддерживается температура минус 100 °С. Смесь мономеров и катализаторный раствор подаются в нижнюю часть полимеризатора, смешиваются осевым циркуляционным насосом; по центральной переточке трубы реакционная смесь подается в верхнюю часть полимеризатора, откуда по периферическим циркуляционным трубам, которые охлаждаются жидким этиленом, возвращается в нижнюю часть аппарата. Образующаяся дисперсия бутилкаучука, содержащая 8 % — 12 % полимера, выводится из верхней части полимеризатора по трубе в водный дегазатор 7. В трубопровод выхода полимера подается стоппер — изопропиловый спирт с целью дезактивации катализатора.

Полимеризатор бутилкаучука работает периодически в течение 24 ч. Система работает на выпуске полимера, за это время на стенках аппарата откладывается полимер, что ведет к ухудшению теплообмена. В следующие 16 ч производится освобождение полимеризатора от раствора полимера, затем аппарат промывают гексановой фракцией и готовят к новому рабочему циклу. Учитывая цикличность работы полиме-

ризатора бутилкаучука, для достижения необходимой мощности устанавливают несколько аппаратов и обвязывают их в батареи, так что поступление полимера на дегазацию и выделение каучука осуществляется непрерывно.

В дегазаторе первой ступени 7 поддерживаются температура 70 °С — 75 °С, давление 0,145 МПа и постоянный уровень; при этом под действием температуры испаряется основная часть мономеров и метилхлорида, которые поступают в конденсаторы 20 и 21, а несконденсированная часть направляется на компримирование и дальнейшую переработку. В дегазатор подается антиагломератор — стеарат кальция для предотвращения слипания крошки каучука.

Крошка каучука в воде из дегазатора 7 насосом 8 подается на вторую ступень — в вакуумный дегазатор 9, в котором отгоняют оставшуюся часть мономеров и метилхлорида. Из дегазатора 9 крошка каучука в воде направляется на концентраторы, а затем в усреднители. Усреднители объемом 100–150 м^3 служат для усреднения крошки каучука с целью получения однородного полимера. Из усреднителя насосом крошка каучука в воде направляется на выделение, сушку и упаковку.

Выделение и сушка бутилкаучука осуществляются в двух вариантах. По первому варианту сушку каучука проводят в воздушной сушилке 14 подогретым воздухом при температуре 100 °С — 120 °С. До входа в сушилку крошка каучука отделяется от воды на барабанном вакуум-фильтре 10. Вода поступает в сепаратор 11, откуда насосом 12 подается в подогреватель 23 и возвращается в дегазатор первой ступени 7. Вакуум в системе создается вакуум-насосом 13. В последнее время вакуум-фильтры заменили прессами предварительного отжима перед сушилками, что позволило уменьшить влажность каучука до 12 % — 15 % вместо 40 % — 50 % после вакуум-фильтра. Влажность каучука после сушилки равна 0,5 %. После сушилки каучук поступает в шприц-машину 15, из которой выходит в виде ленты и конвейером 16 подается на вальцы 17, где удаляются остатки влаги и летучие продукты. Дальше каучук охлаждается воздухом на конвейере 18, брикетируется, взвешивается, упаковывается на машине 19 и отправляется на склад.

2.1.4.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

В таблице 2.1.25 приведены показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве БК суспензионного и галобутилкаучуков, вырабатываемых в одном производстве.

В таблицах 2.1.26–2.1.28 представлена информация по выбросам, сбросам, отходам предприятий — производителей БК суспензионного и галобутилкаучуков, вырабатываемых в одном производстве.

Твердые отходы

Воздействие технологического процесса получения каучука на окружающую среду возможно также и от образующихся твердых отходов.

Отходы зачистки оборудования хранения сырья и промежуточных продуктов при производстве каучуков синтетических направляются на полигон захоронения промышленных отходов.

Термополимер от зачистки оборудования очистки и дегазации каучуков синтетических и обтирочный материал, загрязненный нефтепродуктами (их содержание менее

15 %), подлежат обезвреживанию термическим методом либо захоронению на специализированном полигоне.

Таблица 2.1.25 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве бутилкаучука суспензионного и галобутилкаучуков

Показатели	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:	
- изобутилен и изопрен на бутилкаучук	1034
- изобутилен и изопрен на хлорбутилкаучук	1142
- изобутилен и изопрен на бромбутилкаучук	1035
- хлор для бромбутилкаучука	23
- хлор для хлорбутилкаучука	27
- бромид натрия	38
Теплоэнергия на бутилкаучук, Гкал/т	2,9
Электроэнергия на бутилкаучук, кВт·ч/т	947
Топливный газ на бутилкаучук, т усл. т./т	0,008
Теплоэнергия на хлорбутилкаучук, Гкал/т	6,17
Электроэнергия на хлорбутилкаучук, кВт·ч/т	1148
Топливный газ на хлорбутилкаучук, т усл. т./т	0,007
Теплоэнергия на бромбутилкаучук, Гкал/т	5,97
Электроэнергия на бромбутилкаучук, кВт·ч/т	1135
Топливный газ на бромбутилкаучук, т усл. т./т	0,007

Таблица 2.1.26 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве бутилкаучука суспензионного и галобутилкаучуков (выбросы)

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т
Азота диоксид	$0{,}65 \cdot 10^{-2}$
Азота оксид	$0{,}11 \cdot 10^{-2}$
Водород бромистый (гидробромид)	$0{,}20 \cdot 10^{-4}$
Метан	$0{,}68 \cdot 10^{-3}$
Серы диоксид	$0{,}22 \cdot 10^{-3}$

Окончание таблицы 2.1.26

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т
Углерода оксид	$0,97 \cdot 10^{-2}$
Хлор	$0,34 \cdot 10^{-2}$
Хлористый водород	$0,88 \cdot 10^{-2}$
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,76
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	1,54
Этилен	0,60
Минеральное масло	$0,32 \cdot 10^{-2}$
Этиленгликоль (1,2-этандиол)	$0,58 \cdot 10^{-2}$
Изобутилен (изобутен)	0,92
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	0,03
Натрий гидроксид (натрия гидроокись, натр едкий, сода каустическая)	$0,36 \cdot 10^{-2}$
Бром	$8,7 \cdot 10^{-4}$
Пыль каучука ГБК	0,073

Таблица 2.1.27 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве бутилкаучука суспензионного и галобутилкаучуков (сбросы)

ЗВ в сбросах	Годовая масса сброса ЗВ, т	Удельное значение, кг/т
Алюминий	98,10	0,50
Бромид анион	674,50	5,31
Метанол (метиловый спирт)	549,36	2,77
Нефтепродукты	0,01	$0,56 \cdot 10^{-4}$
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	9,81	0,05
Хлорид-анион (хлориды)	0,88	$0,44 \cdot 10^{-2}$
Взвешенные вещества	98,10	0,50
ХПК	–	–
pH (ед.)	–	–

Таблица 2.1.28 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве бутилкаучука суспензионного и галобутилкаучуков (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Группа отходов	Масса образования отходов в референтном году, т
Термополимер от зачистки оборудования очистки и дегазации каучуков синтетических	3 16191 11 20 4	4	3 16000 00 00 0	10
Отходы производства синтетического каучука в первичных формах (шлам от зачистки оборудования завода БК)	3 16000 00 00 0	3		105
Отходы производства синтетического каучука в первичных формах (отходы пластиката после чистки дегазаторов)	3 16000 00 0 00	3		37
Оксид алюминия, отработанный при осушке газов в производстве бутилкаучука	3 18123 11 49 3	3		96
Отходы производства синтетического каучука в первичных формах (отходы полимера, образующегося при производстве БК и ГБК)	3 16000 00 00 0	4		12

2.1.4.2 Бутилкаучук растворный

2.1.4.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Для совершенствования технологии и уменьшения содержания в процессе токсичного растворителя — метилхлорида в СССР был разработан и освоен промышленностью процесс получения бутилкаучука в углеводородном растворителе (изопентане с добавлением этилхлорида) при температуре (75 ± 5) °С с использованием в качестве катализатора комплексных алюминийорганических соединений. Каталитический комплекс получается контролируемым взаимодействием этилалюминийсесквихлорида [продукт взаимодействия $AlCl_3$ и $Al(C_2H_5)_3$] с водой. Продолжительность непрерывной полимеризации между промывками реактора около 10 сут. Новая технология позволлила регулировать молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение бутилкаучука в широких пределах и получать полимеры, по свойствам не отличающиеся от бутилкаучука суспензионного, получаемого при использовании метилхлорида.

Для получения бутилкаучука в растворе применяют углеводороды, хорошо растворяющие полимер при низкой температуре (изопентан, не содержащий примесей, ингибирующих полимеризацию).

Для получения бутилкаучука растворного, по сравнению с получением бутилкаучука суспензионного, характерны:

- большая производительность по причине увеличения пробега полимеризаторов;
- меньший расход этиленового холода на охлаждение шихты и полимеризацию;
- уменьшение содержания токсичного хлорсодержащего растворителя;
- увеличение расходов тепла на дегазацию каучука из-за более низкого сухого остатка полимеризата;
- расширение интервала непредельности бутилкаучука.

Процесс, проводимый в соответствии с принятой в производстве растворных каучуков технологией, состоит из стадий:

- приготовление каталитического комплекса алюминийсесквихлорида с водой в растворе изопентана в реакторе, охлаждаемом жидким пропаном;
- приготовление смеси мономеров нужного состава в изопентан-этилхлоридном растворе и охлаждение шихты в этиленовых холодильниках до минус 90 °С;
- полимеризация в типовых аппаратах с мешалками трубчатого типа при температуре от минус 70 до минус 80 °С;
- дезактивация катализатора спиртом — водная дегазация;
- выделение и сушка каучука в червячных отжимных машинах;
- регенерация возвратных продуктов.

Каучуки, получаемые по суспензионному и растворному способам, идентичны по свойствам, но по технико-экономическим показателям второй способ несколько предпочтительнее.

Приготовление шихты и каталитического комплекса

Шихта готовится смешением очищенных от микропримесей и освобожденных от влаги и кислорода изопентана, этилхлорида, изобутилена и изопрена в емкостном ап-

парате. Соотношение компонентов шихты определяется маркой получаемого бутилкаучука. Перемешивание и подача шихты на полимеризацию осуществляются циркуляционным насосом, контроль и регулирование состава шихты — автоматически хроматографом. Готовая шихта охлаждается до температуры –90 °С последовательно в пропановом, рекуперативном и этиленовом холодильниках и подается на сополимеризацию.

Каталитический комплекс готовится в аппарате с рубашкой и мешалкой, предварительно продутом очищенным и обескислороженным азотом. Изопентан, этилалюминийсесквихлорид и модификатор дозируются в заданном соотношении из мерников. Все аппараты и трубопроводы перед заполнением продуваются очищенным азотом. Теплота, выделяющаяся при приготовлении комплекса, отводится жидким пропаном, подаваемым в рубашку аппарата приготовления комплекса. Готовый комплекс через этиленовый холодильник подается на сополимеризацию.

Сополимеризация и выделение каучука

Сополимеризация изобутилена с изопреном проводится в трубчатом реакторе, снабженном мешалкой и рубашкой, в которую подается жидкий этилен для отвода теплоты, выделяющейся при сополимеризации. Тепловой эффект реакции 240 ккал/кг полимера.

В реакторе поддерживается температура минус (75 ± 5) °С. В нижнюю часть полимеризатора в заданном соотношении дозируется охлаждаемый раствор каталитического комплекса.

После прекращения процесса сополимеризации производится промывка аппаратов от полимера, для чего последовательно проводятся операции промывки катализаторным раствором, ополаскивания от катализатора и промывного раствора стоппером, промывки полимеризатора и связанного с ним оборудования незахоложенной шихтой.

Выходящий из реактора полимеризат, содержащий 10 масс. % — 12 масс. % полимера, в смеси непрореагировавших мономеров и растворителя смешивается в интенсивном смесителе со стоппером для дезактивации каталитического комплекса и через рекуперативный теплообменник поступает в усреднитель. После усреднения полученной партии продукт поступает в двухступенчатый водный дегазатор. Для предотвращения слипания крошки полимера в него подают антиагломератор. В дегазатор также вводят стабилизатор полимера в виде водной дисперсии.

В дегазаторе поддерживается постоянный уровень воды с температурой 70 °С — 75 °С, при этом испаряется основная часть мономеров и метилхлорида, которые после конденсаторов направляются на компримирование и переработку.

Помимо основной функции — перемешивания системы и интенсификации теплообмена — мешалка обеспечивает турбулентный режим движения, что способствует уменьшению отложения полимера на внутренней поверхности аппарата. Для удаления отложений аппарат через 20–60 ч работы останавливают на чистку, которая проводится путем растворения полимера в чистом углеводородном растворителе при работающей мешалке.

Для предотвращения слипания крошки каучука в дегазатор подают антиагломератор — стеарат кальция (до 1,5 % от массы каучука). Из водного дегазатора первой ступени суспензия каучука в воде подается в вакуумный дегазатор, где удаляются остатки мономеров и метилхлорида. Из вакуумного дегазатора каучук с водой направляется на выделение, сушку и упаковку.

Бутилкаучук сушат в червячно-отжимных прессах по схемам, подобным принятым в производстве растворных каучуков при температуре 210 °С — 230 °С.

Затем каучук охлаждается воздухом на конвейере, брикетируется, упаковывается в полиэтиленовую пленку и укладывается в контейнеры. Масса брикета — 30 кг.

Для стабилизации бутилкаучука применяют неокрашивающие стабилизаторы «Агидол 1», «Агидол 2», «Фосфит НФ», «Ирганокс 1010» (до 0,3 % от массы каучука), вводимые в полимеризат вместе с антиагломератором. Приготовление раствора стоппера, суспензии стабилизатора и суспензии антиагломератора осуществляется по обычным схемам.

В связи с разработкой различных процессов получения модифицированных бутилкаучуков и латексов процесс дегазации полимеризата может быть осуществлен с использованием вместо изопентана других органических растворителей (гексана, циклогексана, бензина и др.).

Разделение возвратных продуктов

Пары углеводородов и воды поступают в отделитель, орошаемый водой, где происходит частичная конденсация возвратных продуктов, улавливание крошки каучука и отделение летучих продуктов, направляемых на компримирование.

Конденсация возвратных продуктов осуществляется в конденсаторе, охлаждаемом рассолом. Конденсат, объединенный с конденсатом отделителя, сливается в гидрозатвор, где происходит расслаивание.

Нижний водный слой направляется на отпарку от органических продуктов, а верхний углеводородный слой насосом подается в интенсивный смеситель для смешения с водой и отмывки от стоппера. Углеводороды, отмытые от водорастворимых примесей, из верха отстойника подаются в колонну азеотропной осушки, а водный слой направляется на выделение стоппера.

Азеотроп, отгоняемый из верхней части колонны азеотропной осушки, проходит конденсатор, охлаждаемый захоложенным рассолом, и подается в отстойник, где происходит разделение конденсата на углеводородный и водный слои. Нижний водный слой из отстойника направляется на отпарку органических продуктов.

Осушенная возвратная углеводородная фракция из куба колонны азеотропной осушки подается в ректификационную колонну, снабженную кипятильником и дефлегматором. Конденсат погона колонны (смесь углеводородов) частично возвращается в колонну в виде флегмы на орошение. Другая часть подается на приготовление шихты. Кубовый продукт колонны подается в колонну разделения углеводородной фракции, снабженную кипятильником и дефлегматором. Изобутилен, сконденсированный в дефлегматоре, частично возвращается в виде флегмы, частично направляется на склад. Кубовый продукт колонны — углеводороды C_5 откачиваются на склад или переработку.

2.1.4.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Ппоказатели потребления сырья и энергоресурсов (нормы расхода) при производстве бутилкаучука растворного приведены в таблице 2.1.29.

В таблицах 2.1.30–2.1.33 представлена информация по выбросам, сбросам и отходам производителей бутилкаучука растворного.

Твердые отходы

При производстве бутилкаучука растворного образуются следующие основные типы отходов: шлам от зачистки оборудования, термополимер от зачистки оборудования ректификации мономера и дегазации, оксид алюминия, отработанный при осушке газов. Отходы подлежат захоронению на специализированном полигоне.

Таблица 2.1.29 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве растворного бутилкаучука

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- изобутилен	980	1020
- изопрен	25	30
Электроэнергия, кВт·ч/т	2000	2200
Пар водяной, Гкал/т	4,2	5
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены.		

Таблица 2.1.30 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве растворного бутилкаучука (выбросы)

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	12
Хлорэтан (этил хлористый)	9
Спирт метиловый	0,4
Изобутилен (изобутен)	0,9
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	0,8

Таблица 2.1.31 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве растворного бутилкаучука (сбросы)

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т
Метанол (метиловый спирт)	18
Нефтепродукты	4,5
Взвешенные вещества	4,5
ХПК	90
pH (ед.)	4–12

Таблица 2.1.32 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве растворного бутилкаучука (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Группа отходов	Масса образования отходов в референтном году, т
Термополимер от зачистки оборудования очистки и дегазации каучуков синтетических	3 16191 11 20 4	4	3 16000 00 00 0	4,5
Отходы зачистки оборудования хранения и сырья и промежуточных продуктов при производстве каучуков синтетических	3 16018 11 39 4	4	3 16000 00 00 0	1,2
Обтирочный материал, загрязненный нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15 %)	9 19204 02 60 4	4	9 19000 00 00 0	0,672

Таблица 2.1.33 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве растворного бутилкаучука (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса отходов, кг/т
Термополимер от зачистки оборудования очистки и дегазации каучуков синтетических	3 16191 11 20 4	4	4,5	0,08
Отходы зачистки оборудования хранения и сырья и промежуточных продуктов при производстве каучуков синтетических	3 16018 11 39 4	4	1,2	0,02
Обтирочный материал, загрязненный нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15 %)	9 19204 02 60 4	4	0,7	0,02

2.1.4.3 Галобутилкаучуки

Галобутилкаучуки (ГБК), хлор- или бромбутилкаучуки получают галогенированием бутилкаучука. Наличие активных атомов галогенов в молекулярной цепи бутилкаучука улучшает его свойства и расширяет области применения.

Хлорбутилкаучук представляет собой продукт хлорирования бутилкаучука до содержания 1,1 % — 1,3 % хлора, присоединенного главным образом в α-положении к двойной связи изопренильных звеньев макромолекулы.

Бромбутилкаучук является продуктом бромирования бутилкаучука, содержащим 1,6 % — 2 % брома, присоединенного в α-положении к двойным связям изопренильных звеньев макромолекулы.

В России производство галобутилкаучуков освоено в 2004 г. в ОАО «Нижнекамскнефтехим».

2.1.4.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

2.1.4.3.1.1 Получение галобутилкаучука

Введение хлора или брома в макромолекулу БК позволяет придать каучуку целый комплекс весьма ценных свойств и прежде всего высокую адгезию к корду и повышенную скорость вулканизации. Это особенно важно в производстве шинной продукции, которая потребляет более 90 % производимых ГБК для получения в основном гермослоя бескамерных шин. При этом тенденция развития этих производств направлена в сторону увеличения доли ГБК, которая уже сейчас достигает 50 % от общего производства БК и ГБК.

Промышленные способы получения ГБК различаются в основном методами галогенирования бутилкаучука: в растворе (наиболее распространенный способ в промышленности), расплаве и дисперсии. Получение галобутилкаучуков непосредственно связано с производством бутилкаучука. Поскольку при получении галобутилкаучуков изменяются физико-химические свойства самого эластомера, снижается молекулярная масса, а непредельность должна обеспечивать мольное соотношение к галогену 1 : 1, для галогенирования следует использовать бутилкаучук, вязкость по Муни которого на 5–7 ед., а непредельность на 0,1 % — 0,2 % мол. превышает эти показатели получаемого галобутилкаучука.

Процесс получения галобутилкаучуков включает следующие стадии:

- приготовление раствора бутилкаучука в алифатическом растворителе;
- галогенирование бутилкаучука в алифатическом растворителе;
- нейтрализация и отмывка раствора галобутилкаучука;
- стабилизация и усреднение раствора галобутилкаучука;
- дегазация, выделение и сушка галобутилкаучука;
- брикетирование галобутилкаучука;
- отгонка углеводородов из сточных вод.

Приготовление раствора бутилкаучука в алифатическом растворителе. В промышленности применяются в основном три способа растворения бутилкаучука.

При совместном производстве бутилкаучука и хлорбутилкаучука для приготовления исходного раствора используют крошку бутилкаучука, которая поступает с виброподъемника агрегата выделения и сушки и транспортируется с помощью ленточного конвейера на узел растворения.

В России используется установка растворения бутилкаучука в гексане, в которой водная суспензия каучука, подаваемая со стадии дегазации, взаимодействует с возвратным растворителем. Крошка, содержащаяся в такой суспензии, имеет развитую поверхность и, соответственно, высокую скорость растворения, длительность которого составляет 1–1,5 ч. Концентрация каучука в растворе поддерживается на уровне 10 масс. % — 15 масс. %.

Галогенирование бутилкаучука хлором в растворе. Реакция хлорирования протекает с очень высокой скоростью. Лимитирующей стадией процесса является массообмен. Поэтому необходимо равномерно распределять галоген в объеме раствора каучука. Лучше всего это делать, дозируя в раствор каучука раствор галогена в том же углеводородном растворителе, в аппарат с интенсивной мешалкой.

В основном галоген замещает аллильный водород в изопреновом звене макромолекулы полимера. Но незначительная его часть присоединяется по двойной связи, уменьшая непредельность каучука. Кроме того, происходит деструкция макромолекул, что несколько снижает молекулярную массу эластомера. При этом сохраняется более 75 % ненасыщенности исходного бутилкаучука. Содержание хлора в промышленно выпускаемом каучуке 1,1 % — 1,3 %.

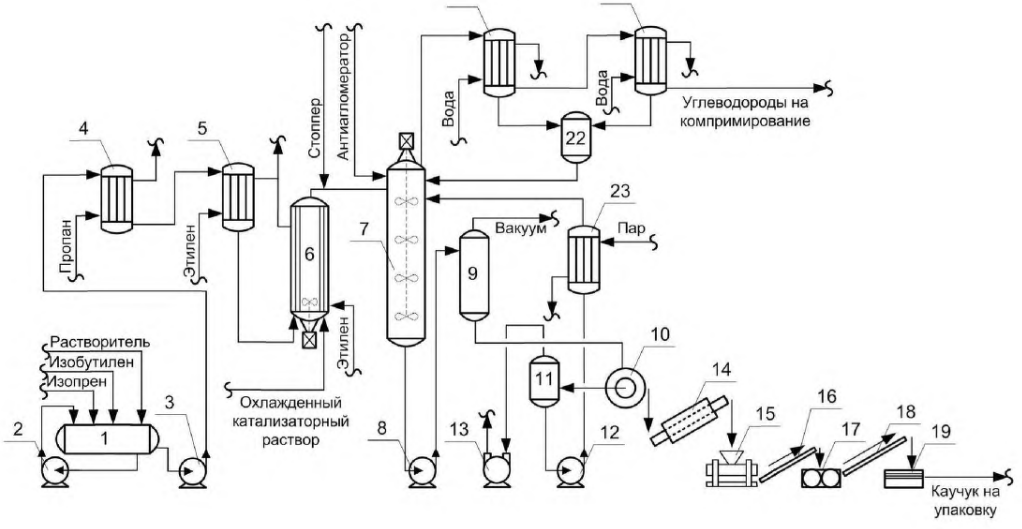
Реакция замещения атомов водорода на хлор протекает достаточно быстро — менее 60 с. В качестве добавки, предотвращающей деструкцию при хлорировании, чаще всего используют воду. В процессе галогенирования протекают побочные реакции: хлорирование ненасыщенных примесей в растворителе и взаимодействие стеарата кальция, присутствующего в исходном каучуке, с образующимся в процессе хлористым водородом. Процесс галогенирования проводится при температуре 40 °С — 60 °С и давлении 0,2–0,4 МПа.

Полученный раствор хлорбутилкаучука из реактора сначала отмывается водой от основного количества хлористого водорода, а затем нейтрализуется щелочью.

Галобутилкаучуки, а особенно бромбутилкаучук, склонны к процессу дегидрогалогенирования, поэтому очень важным моментом является необходимость стабилизации галогенированного продукта. Стабилизаторами дегидрогалогенирования являются эпоксидированное соевое масло и стеарат кальция, который одновременно выступает антиагломератором при дегазации. Поэтому эти стабилизаторы вносятся в раствор галобутилкаучука перед подачей на дегазацию. Каучук выделяется из раствора стандартными методами водной дегазации растворных каучуков с последующей сушкой, также на аналогичном оборудовании. Отличительной особенностью сушки галобутилкаучука является низкая температура процесса. Так если сушка бутилкаучука проводится при 200 °С — 215 °С, то температура сушки хлорбутилкаучука не должна превышать 160 °С, а бромбутилкаучука — 140 °С. Эти ограничения связаны с тем, что реакция дегидрогалогенирования значительно ускоряется при более высоких температурах и возможно образование геля. Кроме температуры, большое влияние на процесс дегидрогалогенирования оказывает наличие в каучуке ионов железа. Содержание последних не должно превышать 0,002 масс. %. Поэтому вся аппаратура, трубопроводы и запорная арматура выполнены из коррозионно-стойкой стали. Ограничение по тем-

пературе сушки не позволяет проводить процесс только в червячных отжимных машинах. Конечная стадия сушки проводится в воздушной виброконвейерной сушилке.

Закономерности и схема процесса бромирования бутилкаучука в основном аналогичны процессу хлорирования. В отличие от хлора реакция с бромом протекает медленнее, а конечный продукт более склонен к дегидрогалогенированию и требует большей дозировки стабилизирующих агентов.



1 – емкость для приготовления шихты; 2, 3, 8, 12 – насосы; 4-5 – холодильники; 6 – полимеризатор; 7 – водный дегазатор; 9 – вакуумный дегазатор; 10 – вакуум-ресивер; 13 – вакуум-насос; 14 – сушилка; 15 – шприц-машина; 16 –конвейер; 17 – вальцы; 18 – охлаждающий конвейер; 19 брикетировочная машина; 20, 21 – конденсаторы; 22 – сепаратор; 23 – подогреватель

Рисунок 2.1.8 – Схема получения бутилкаучука суспензионного и галобутилкаучуков

2.1.4.4 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Расходы энергосредств и величины, характеризующие текущие уровни эмиссии, приведены в 2.1.4.1 (данные общие для производства БК и ГБК).

2.2 Каучуки эмульсионной полимеризации

В производстве синтетических каучуков полимеризацию в эмульсиях применяют очень часто, и эти процессы всегда протекают по радикальному механизму при высокой (48 °С — 50 °С) или низкой (5 °С) температуре — «горячая» или «холодная» полимеризация соответственно.

Среди синтетических каучуков довольно большую часть составляют статистические сополимеры, чаще всего получаемые путем радикальной совместной полимеризации в эмульсии двух (иногда трех или более) мономеров. При ионных процессах сополимеризации в основном сохраняются закономерности, выведенные для радикальных реакций, но активность мономеров может определяться механизмом полимеризации, природой среды и активного центра, поскольку возможны явления специфической сольватации одного из мономеров.

Наиболее распространенными каучуками общего назначения, получаемыми полимеризацией в эмульсии, являются бутадиен-стирольные (α-метилстирольные). Этим методом получают также ряд каучуков специального назначения — бутадиен-нитрильные, хлоропреновые, фторкаучуки и др., а также широкий ассортимент синтетических латексов.

Технологический процесс получения синтетического каучука при эмульсионной полимеризации состоит из нескольких стадий:

- подготовка реагентов, включающая приготовление: мономерной фазы (шихты); водной фазы, содержащей растворенные эмульгаторы и регулирующие pH среды электролиты; растворов инициатора (или компонентов окислительно-восстановительной системы) и стоппера полимеризации; водной эмульсии гидропероксида и дисперсии антиоксиданта; раствора регулятора молекулярной массы в одном из мономеров;

- полимеризация или сополимеризация в эмульсии, которую в зависимости от температуры называют «горячей» (48 °С — 50 °С) или «холодной» (5 °С) и проводят в реакторах с мешалками и развитыми поверхностями теплообмена; по достижении заданной конверсии мономеров в систему вводят стоппер для обрыва реакций роста цепей и инициирования (часто одновременно вводят противостаритель);

- отгонка из латекса незаполимеризовавшихся мономеров (дегазация), необходимая практически во всех случаях, так как к каучукам и товарным латексам предъявляются жесткие требования по содержанию остаточных мономеров; с повышением конверсии уменьшается нагрузка на узел дегазации и снижаются энергетические затраты на процесс;

- выделение каучука из латекса, осуществляемое обычно коагуляцией с последующей промывкой и сушкой выделенного полимера; в зависимости от типа каучука и технологии его выделения возможно получение различных товарных форм каучука: рулонов, брикетов, неслипающейся крошки (порошка).

При полимеризации в гетерогенной эмульсионной системе обязательно присутствуют: дисперсная фаза (мономер или смесь мономеров при проведении сополимеризации), дисперсионная среда (водная фаза), эмульгатор и инициатор полимеризации.

В качестве основных мономеров в производстве синтетических каучуков применяют бутадиен и хлоропрен, а дополнительными могут быть стирол, α-метилстирол,

акрилонитрил, 2-метил-5-винилпиридин, винилиденхлорид, метакриловая кислота и др. Почти все эти вещества в воде или практически нерастворимы, или растворяются в ограниченном количестве.

Соотношение дисперсионной среды и дисперсной фазы определяется условиями полимеризации и назначением получаемого латекса или каучука. При высокотемпературной полимеризации (48 °С — 50 °С) и при получении товарных латексов с высокой концентрацией полимера соотношение фаз может составлять 100 : 100 (масс. ч.). При получении каучуков при низкой температуре (около 5 °С) с целью снижения вязкости латекса обычно используют большее разбавление мономеров, и соотношение водной и мономерной фаз может достигать (190–250) : 100 (масс. ч.). С увеличением степени разбавления облегчаются отвод теплоты полимеризации и возможность автоматического регулирования процесса, но снижается эффективность использования полимеризационного оборудования, возрастают энергетические затраты и расход материалов при выделении каучука из латекса.

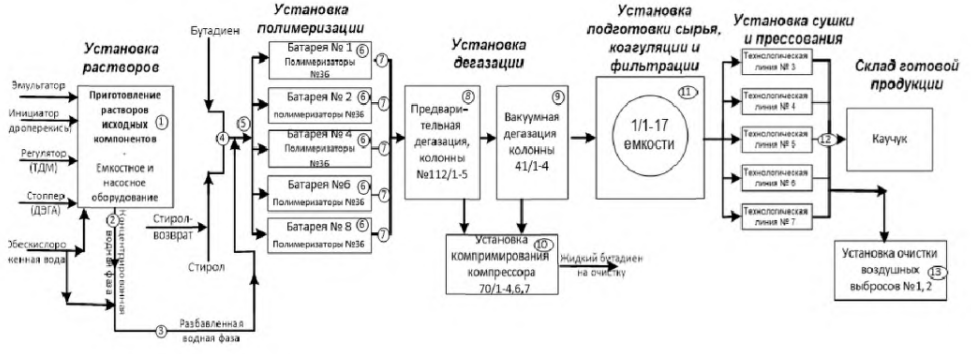


Рисунок 2.2.1 — Принципиальная технологическая схема производства эмульсионных каучуков

2.2.1 Каучук бутадиен-стирольный (в том числе маслонаполненный)

Бутадиен-стирольные (СКС) и бутадиен-α-метилстирольные каучуки (СКМС) получают методом радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом или α-метилстиролом в эмульсии в присутствии эмульгаторов, инициаторов и регуляторов. При этом образуются сополимеры следующего строения:

Эмульсионный бутадиен-стирольный каучук имеет преимущества и недостатки по сравнению с натуральным каучуком и конкурирует с ним.

Во многих областях практического применения натуральные и синтетические каучуки являются взаимодополняющими, используются в смесях для получения лучших свойств. Эмульсионный бутадиен-стирольный каучук является синтетическим каучуком общего назначения. Предприятия по производству эмульсионного бутадиен-стирольного каучука используют доступные мономеры — стирол и бутадиен. В производстве также используется широкий спектр других химических веществ, таких как эмульгаторы, катализаторы, модификаторы, химические соединения, приводящие к обрыву цепи, антиоксиданты и масла-наполнители.

Производство эмульсионного бутадиен-стирольного каучука — самое большое по объему производство синтетического каучука, составляющее около 30 % от общего объема.

В таблице 2.2.1 приведен перечень производителей бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной полимеризации в России с уточнением применяемой технологии.

Таблица 2.2.1 — Способы производства бутадиен-стирольных (α-метилстирольных) каучуков эмульсионной полимеризации в РФ

№ п/п	Технология	Наименование предприятия
1	Полимеризация * — низкотемпературная (при температуре 4 °С — 8 °С) Дегазация — предварительная, вакуумная Выделение — бессолевая коагуляция Предварительное обезвоживание — экспеллер (червячная отжимная машина) Сушка — одно- и полутораходовые конвейерные сушилки	АО «Воронежсинтезкаучук»
2	Полимеризация * — низкотемпературная (при температуре 4 °С — 8 °С) Дегазация — предварительная, вакуумная, противоточная Выделение — бессолевая коагуляция Предварительное обезвоживание — экспеллер (червячная отжимная машина) Сушка — полутораходовая конвейерная сушилка	ООО «Сибур-Тольятти»

Продолжение таблицы 2.2.1

№ п/п	Технология	Наименование предприятия
3	Полимеризация * — низкотемпературная (при температуре 4 °С — 8 °С) Дегазация — предварительная, вакуумная, противоточная Выделение — бессолевая коагуляция Предварительное обезвоживание — экспеллер (червячная отжимная машина) Сушка — полутораходовая конвейерная сушилка	ЗАО «Стерлитамакский НХЗ»
4	Полимеризация * — низкотемпературная (при температуре 4 °С — 8 °С) Дегазация — предварительная, вакуумная Выделение: - полиаминный коагулянт + кислота (для безмасляных марок); - бессолевая коагуляция (для масляных марок) Предварительное обезвоживание — экспеллер (червячная отжимная машина) Сушка — трехходовая конвейерная сушилка	ПАО «Омский каучук»

Окончание таблицы 2.2.1

№ п/п	Технология	Наименование предприятия
5	Полимеризация ** — низкотемпературная (при температуре 4 °С — 8 °С) Дегазация — предварительная, вакуумная Выделение — бессолевая коагуляция Предварительное обезвоживание — экспеллер (червячная отжимная машина) Сушка — одноходовая конвейерная сушилка	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»
	* В качестве основного эмульгатора используется мыло канифоли и жирных кислот. ** В качестве основного эмульгатора используется мыло жирных кислот.	

2.2.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Технологический процесс получения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков состоит из следующих основных стадий:

- прием, хранение и подача сырья и материалов;
- синтез бутадиен-стирольных латексов способом эмульсионной полимеризации;
- выделение каучука из латекса, его сушка, брикетирование и упаковка;
- утилизация воздушных выбросов сушилок;
- хранение товарного каучука на складе и его отгрузка;
- получение холода для производства синтетического бутадиен-стирольного каучука;
- синтез антиоксидантов для каучуков.

СКС получают как при высокой температуре полимеризации (50 °С), так и при низкой (5 °С — 10 °С). Основная масса каучуков выпускается при низкой температуре полимеризации.

Лучший комплекс свойств имеют каучуки, полученные при низкой температуре полимеризации, однако СКС высокотемпературной полимеризации с содержанием стирола менее 10 % имеют лучшую морозостойкость.

Получение СКС в больших количествах осуществляется непрерывным методом в батарее из 8–12 полимеризаторов в зависимости от их объема. Чаще всего их объем составляет 12 м^3, иногда 25 м^3.

Примечания

1 Высокотемпературная эмульсионная полимеризация — полимеризация, при которой мономеры образуют эмульсию в воде под действием поверхностно-активных веществ и реакция протекает при температуре 50 °С. При данной температуре конверсия происходит на 5 % — 6 % в час и процесс полимеризации останавливают при 70 % — 75 %, так как более глубокая конверсия может вызвать ухудшение физических свойств полимера).

2 Низкотемпературная эмульсионная полимеризация по механизму ничем не отличается от полимеризации, проводимой при повышенных температурах, основная разница между двумя процессами эмульсионной полимеризации (высокотемпературной и низкотемпературной) состоит в системе инициирования. Используя более активную систему инициирования, полимеризация может быть осуществлена при 5 °С с высоким процентом конверсии. Для инициирования процесса используется высокоэффективная окислительно-восстановительная система. Низкотемпературную полимеризацию останавливают при ~60 % конверсии).

Периодическим способом получают малотоннажные каучуки, в основном модифицированные, в аппаратах объемом от 25 до 45 м^3.

Полимеризация

Сополимеризация бутадиена со стиролом осуществляется в эмульсии в присутствии эмульгатора, диспергатора, буфера, инициатора, окислительно-восстановительной системы, регулятора молекулярной массы в среде обессоленной и обескислороженной (деаэрированной) воды.

На активность процесса полимеризации оказывают влияние:

- различные примеси в мономерах и других ингредиентах сырья;
- содержание основного вещества в смеси бутадиенов прямого и возвратного; при этом изменение концентрации бутадиена на 1 % изменяет время полимеризации на 1,0–1,2 ч;
- концентрация стирола прямого и возвратного; при этом изменение концентрации на 1 % изменяет время полимеризации на 0,3–0,5 ч;
- наличие кислорода в воде и мономерах более 0,001 % вызывает индукционный период от 2 до 6 ч;
- повышенное содержание абиетиновых кислот в канифоли более 5 % вызывает индукционный период пропорционально увеличению времени полимеризации;
- наличие железа, аммиака, меди замедляет процесс вплоть до полной остановки;
- нарушение соотношения мыл смоляных и жирных кислот (канифолевые мыла замедляют процесс);
- изменение дозировки эмульгатора;
- увеличение pH водной фазы выше 10,8 замедляет процесс полимеризации.

Указанные зависимости в конкретных условиях могут быть скорректированы для конкретного полимеризационного оборудования.

Основными регулирующими параметрами вязкости по Муни являются:

- дозировка регулятора ТДМ;
- конверсия мономеров как конечная, так и по полимеризаторам;
- температура полимеризации;
- скорость процесса;

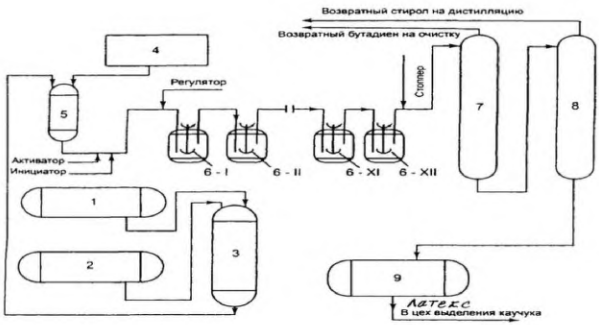
- недостаточное количество стоппера;
- интенсивность перемешивания в полимеризаторах.

Температура полимеризации: 4 °С — 8 °С.

Конечная конверсия мономеров: 70 % — 72 %.

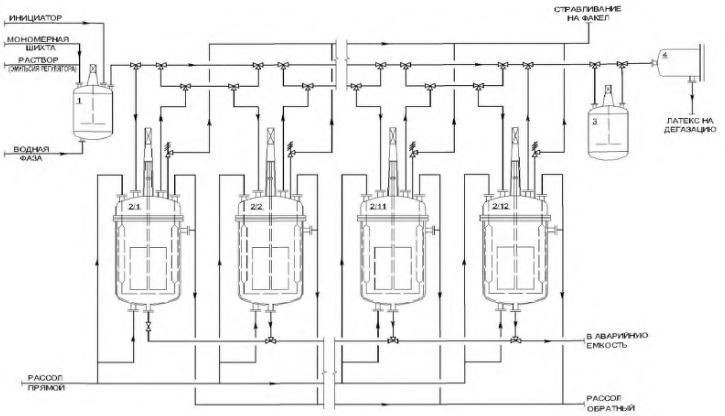
Оформление схем непрерывной полимеризации практически идентично, различие состоит в количестве аппаратов, их вместимости, типе перемешивающих устройств, систем охлаждения.

Принципиальные технологические схемы получения латекса СКС (СКМС) и узла непрерывной полимеризации приведены на рисунках 2.2.2 и 2.2.3 соответственно.



1 — емкость для бутадиена; 2 — емкость для стирола; 3 — аппарат для приготовления углеводородной фазы; 4 — аппарат для приготовления водной фазы; 5 — смеситель углеводородной и водной фаз; 6, I–XII — полимеризаторы; 7, 8 — отгонные колонны противоточной дегазации; 9 — емкость для латекса

Рисунок 2.2.2 — Принципиальная схема получения латекса СКС (или СКМС)



1 — смеситель; 2/1–2/12 — полимеризатор; 3 — дозреватель; 4 — фильтр

Рисунок 2.2.3 — Принципиальная схема узла полимеризации

Дегазация латексов

После проведения полимеризации до заданной глубины, составляющей до 70 %, а иногда и больше, в латексах остаются незаполимеризованные мономеры. Их количество зависит от содержания стирола (α-метилстирола) в исходной шихте и сополимере и составляет 25 % — 35 % от суммы исходных мономеров.

Незаполимеризованные мономеры должны быть максимально удалены из латексов, так как на последующих стадиях выделения каучуков и сушки они создают опасность загорания и «хлопков» и загрязняют сточные воды и атмосферу.

Дегазация мономеров осуществляется, как правило, водяным паром и осложняется тем, что мономеры находятся не в виде отдельной фазы, а адсорбированы полимерными частицами. Кроме того, наличие эмульгатора в латексе может вызвать сильное пенообразование и последующую забивку оборудования.

Частицы полимера сферической формы имеют диаметр 10^{-7}–10^{-6} мк при соответственно очень развитой поверхности.

Аппаратурное оформление стадии дегазации существенно влияет на себестоимость товарного каучука, так как требует значительных расходов водяного пара и является источником материальных потерь в виде коагулюма, образующегося вследствие термических и механических воздействий на латекс, и остаточных мономеров в латексе (которые частично выделяются в атмосферу при коагуляции и сушке, а частично попадают в товарный каучук).

При выборе схемы дегазации и технологического оборудования необходимо стремиться к достижению следующих условий:

- обеспечить минимальное пребывание латекса в зоне повышенных температур;
- создать минимальное гидравлическое сопротивление всей системы дегазации за счет вакуумирования;

- обеспечить наибольший контакт латекса с паром для улучшения максимального массообмена при одновременном исключении чрезмерно интенсивного гидродинамического воздействия на латекс или паролатексную смесь, уменьшая при этом коагуляцию;

- создать систему эффективного охлаждения в конденсаторах.

Таким образом, стадия дегазации (отгонки) незаполимеризовавшихся мономеров из латексов преследует две основные цели:

- регенерацию отогнанных мономеров для их последующей очистки и возвращения в процесс полимеризации;

- обеспечение взрыво- и пожаробезопасности, отсутствия токсичности и при последующей переработке латекса и каучука в цехах выделения и сушки и улучшение условий труда на заводах шинных и РТИ.

Отгонка незаполимеризовавшихся мономеров из латекса проводится в две или три стадии с помощью острого пара. На первой стадии отгонки, преддегазации, из латекса под небольшим избыточным давлением удаляется основное количество бутадиена, затем под вакуумом на двух- или трехступенчатом отгонном агрегате удаляются практически весь бутадиен и основная часть стирола, после чего на противоточной колонне дегазации из латекса СКС происходит отгонка остаточного стирола до содержания его в латексе ~0,05 %. Возвратные мономеры после очистки возвращаются в процесс.

Наиболее экономичными считаются противоточные схемы дегазации независимо от числа практических ступеней дегазации. Для достижения степени дегазации до 0,15 масс. %, применительно к латексу СКС, расход водяного пара составляет при прямоточной дегазации 6–9 кг/кг отгоняемого мономера и только 3–4 кг/кг — при противоточной.

Прямоточная и противоточная схемы дегазации означают прежде всего, применительно к дегазаторам различных конструкций, параллельную подачу водяного пара и дегазируемого латекса в прямоточной схеме и подачу латекса и водяного пара противотоком (сверху вниз и снизу вверх в дегазаторах соответственно) в противоточной.

Дегазированный латекс поступает на следующую стадию производства — выделение каучука, его сушку, брикетирование и упаковку.

Перед выделением каучуков из латекса любым способом латекс необходимо скомплектовать и усреднить.

Усреднение латексов осуществляется, как правило, в аппаратах объемом от 150 до 500 м^3 (хотя имеются сведения о емкостях объемом 1000 м^3).

Чаще всего используются аппараты объемом 300–500 м^3, снабженные лопастными или пропеллерными мешалками и циркуляционными насосами производительностью 250–500 м^3/ч.

При эффективном перемешивании и циркуляции усреднение латексов достигается за 30–60 мин.

Усреднение ведется сначала по основному техническому показателю — вязкости каучука по Муни.

При получении необходимого значения вязкости по Муни латекс заправляется эмульсией или суспензией антиоксиданта, которую целесообразно вводить во всасывающую линию циркуляционного насоса и далее вести усреднение латекса при перемешивании и циркуляции в течение 40–60 мин.

После получения анализов латекс направляют на коагуляцию.

Выделение (коагуляция) и сушка каучука

Для выделения каучуков из латекса наиболее эффективным является бессолевой способ коагуляции, применение которого ведет к исключению или значительному сокращению расхода хлористого натрия и практически полному связыванию биологически неразлагаемого диспергатора — лейканола. Нерастворимый комплекс лейканола и коагулянта остается в составе каучука.

В качестве коагулянтов при бессолевом способе коагуляции могут применяться полимерные четвертичные аммониевые основания, такие как ЭПАМ, ВПК-402, Superfloc C-592, Нитрофлок 213, а также АПК-46 — продукт взаимодействия высокомолекулярных полимерных природных органических соединений, связанных полипептидной связью.

При получении безмасляных каучуков антиоксидант вводится в латекс в виде дисперсии или эмульсии на стадии кондиционирования партий латекса. При получении маслонаполненных каучуков масло вместе с антиоксидантом вводится в латекс непосредственно перед коагуляцией.

Коагуляция латекса и последующая промывка крошки каучука проводится в каскаде аппаратов «мокрой группы». Для более полного использования коагулянта и серной кислоты в процессе используют циркуляцию серума.

Сушка каучуков производится в две стадии: предварительное обезвоживание и окончательная сушка. Предварительное обезвоживание каучука до влажности 5 % — 10 % производится в отжимной машине — экспеллере. Экспеллер представляет собой горизонтальный шнек с переменным шагом винта, вращающийся в фильтр-корпусе. Непрерывное удаление влаги осуществляется нажимом шнека, вращающегося внутри цилиндра со щелями на каучуковую массу.

Из экспеллера крошка поступает в воздушную сушилку. Наиболее распространены типы сушилок, применяемые в промышленности для сушки каучуков в крошке: одноходовые, полутораходовые, трехходовые и ленточные (для сушки в ленте).

Крошка равномерным слоем толщиной около 50 мм распределяется на перфорированной металлической движущейся конвейерной ленте. Сквозь слой каучука снизу вверх продувается горячий воздух. В процессе движения ленты каучук переворачивается или рыхлится. Время пребывания каучука в сушилке не более 1 ч. Температура сушки каучуков не более 120 °С.

Высушенная крошка каучука подается на брикетировочный пресс, где из отмеренного количества крошки формируется брикет весом 30 кг.

Брикет проверяется на отсутствие металла на металлодетекторе, упаковывается в полиэтиленовую пленку на пленкообертночной машине и транспортером подается на склад товарной продукции.

После выделения и сушки образуются воздушные выбросы и сточные воды.

Отработанный воздух из сушилок, содержащий загрязняющие вещества, подается на печи термического или каталитического дожига органики, сточные воды — в ХЗК и далее на очистные сооружения.

Наибольший объем в общей массе производства СКС занимают маслонаполненные каучуки.

Масла для наполнения этих каучуков являются высококипящими фракциями нефти, получаемыми после отделения бензинов и низкокипящих фракций. По преоб-

ладающему типу углеводородов масла разделяют на три основные группы: ароматические, нафтеновые и парафиновые. Все они являются смесью углеводородов, содержащих в своих молекулах ароматические, нафтеновые (циклопарафиновые) и парафиновые фрагменты с преобладанием тех или иных групп в соответствующем типе масла.

Выбор типа масла для наполнения определяется его совместимостью с полимером, влиянием на технологические свойства резиновых смесей и вулканизатов, а также стоимостью и доступностью. На совместимость с каучуками и на свойства эластомеров существенное влияние оказывает групповой и фракционный состав масел, а также строение углеводородов, входящих в их состав (число колец в молекуле, длина боковых цепей). С СКС совмещаются все нефтяные масла, и совмещение тем лучше, чем выше их ароматичность. При этом наилучшее совмещение наблюдается в случае легких (коэффициент рефракции (преломления) n20D = 1,49 ÷ 1,53) и средних (n20D = 1,54 ÷ 1,59) ароматических углеводородов с двумя-четырьмя кольцами в молекуле.

Масло, введенное в каучук, уменьшает межмолекулярное взаимодействие между полимерными цепями, благодаря чему становится возможна переработка высокомолекулярных каучуков (с молекулярной массой 270–350 тыс.), вулканизаты которых превосходят по своим свойствам вулканизаты полимеров с более низкой молекулярной массой. Введение масел, имеющих более низкую стоимость, чем каучуки, дает очевидные экономические преимущества. Использование маслонаполненных каучуков позволяет для достижения необходимой твердости резины вводить большое количество наполнителей и тем самым дополнительно уменьшать стоимость изделий. Кроме того, применение маслонаполненных каучуков позволяет избежать необходимости введения большого количества масла в резиносмесители и улучшает обрабатываемость резиновых смесей.

Для получения светлых маслонаполненных каучуков используются парафинонафтеновые масла. Каучуки, наполненные светлыми маслами-наполнителями, на российском рынке не востребованы, хотя за рубежом ведущие фирмы — производители каучуков выпускают их в широком ассортименте.

Масла-наполнители: ароматическое, парафиновое, Норман-346, ПН-6К.

2.2.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве СКС приведены в таблице 2.2.2.

В таблицах 2.2.3–2.2.5 представлена информация по выбросам, сбросам, отходам предприятий — производителей эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков.

При производстве каучуков СКС загрязняющие вещества (ЗВ) в окружающую среду попадают с воздушными выбросами и сточными водами. Основным источником выделения ЗВ является технологическое оборудование на стадиях дегазации полимера, выделения и сушки полимера.

Воздушные выбросы

При выделении и сушке бутадиен-стирольных каучуков образуются воздушные выбросы из сушилок, содержащие мономеры (бутадиен, стирол).

Отработанный воздух, содержащий в небольших количествах органические примеси (мономеры), продукты разложения каучука, из камер сушилки вытяжным вентилятором подается в общий коллектор и далее направляется на сжигание в печи (термического или каталитического дожига).

Сточные воды

Непрерывно в коллектор ХЗК сбрасывается серум после отжима влаги из крошки каучука в экспеллере. Основные загрязняющие вещества в сточных водах: АСПАВ, сульфаты, взвешенные вещества, стирол. Сточные воды направляются на очистку на локальные и/или общезаводские очистные сооружения.

Твердые отходы

При производстве СКС образуются следующие основные типы твердых отходов:

- отходы полимерных материалов (крошка, коагулюм);
- термополимер, образующийся в реакторах полимеризации, на стадиях сушки и выделения полимера.

Учитывая то, что в настоящее время такие отходы востребованы для изготовления резинотехнических изделий неответственного назначения, они практически полностью утилизируются. При необходимости отходы передаются на утилизацию, организациям — потребителям отходов, имеющим лицензию по обращению с отходами.

Таблица 2.2.2 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве каучука бутадиен-стирольного (СКС), в том числе маслонаполненного

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- стирол привозной	240	260
- бутадиен на производство каучука и с учетом образования ББФ	708	720
Электроэнергия, кВт·ч/т	290	320
Пар водяной, Гкал/т	1,7	2,2
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены.		

Таблица 2.2.3 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиен-стирольного (СКС), в том числе маслонаполненного (выбросы)

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Азота диоксид	0,20
Азота оксид	0,03
Серы диоксид	0,03
Углерода оксид	0,5
1,3-бутадиен (дивинил)	1,1
Этилбензол (стирол)	4,7

Таблица 2.2.4 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиен-стирольного (СКС), в том числе маслонаполненного (сбросы)

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,10
Стирол (этенилбензол, винилбензол)	0,7
Сульфат-анион (сульфаты)	7,7
Взвешенные вещества	0,8
ХПК	1,5

Таблица 2.2.5 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиен-стирольного (СКС), в том числе маслонаполненного (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса отходов, кг/т
Отходы синтетических и полусинтетических масел и гидравлических жидкостей	41300000313	3	5,0	0,11
Отходы производства каучуков бутадиен-стирольных и бутадиен-метилстирольных	31613000294	4	72	1,6
Катализаторы на основе оксидов кремния и алюминия прочие отработанные	44101200494	4	6,3	0,14
Алюмогель отработанный, загрязненный опасными веществами (отработанная окись алюминия)	44250200494	4	10,2	0,23
Термополимер от зачистки оборудования ректификации бутадиена и дегазации каучуков	31619111204	4	1	0,022

Окончание таблицы 2.2.5

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса отходов, кг/т
Керамические изделия прочие, утратившие потребительские свойства, незагрязненные	45911099515	5	3,8	0,08

2.2.2 Каучук бутадиен-α-метилстирольный (СКМС) (в том числе маслонаполненный)

Бутадиен-метилстирольный каучук (СКМС) — продукт сополимеризации бутадиена -1,3 и стирола — наиболее распространенный тип каучуков общего назначения, синтез которых осуществляется в эмульсии по свободнорадикальному механизму. Бутадиен-α-метилстирольные каучуки (СКМС) имеют близкие с СКС структуру и свойства.

Технические и физико-механические свойства СКМС зависят от соотношения бутадиена и α-метилстирола, что используется для получения каучуков различного назначения.

В России производство бутадиен-α-метилстирольных каучуков реализовано на двух промышленных предприятиях — ПАО «Омский каучук» и ООО «Сибур-Тольятти». Периодически малыми партиями выпускаются Воронежским филиалом ФГУП «НИИСК».

По итогам 2016 г. ПАО «Омский каучук» увеличил долю в производстве бутадиен-α-метилстирольных каучуков с 22 % до 26 %, став одним из крупнейших производителей каучуков в России (выпущено около 47 тыс. т продукции). По доле в потреблении на российском рынке предприятие занимает первое место среди производителей с показателем 36 %. Кроме того, ПАО «Омский каучук» вошел в тройку крупнейших экспортеров бутадиен-α-метилстирольных каучуков в России: за 2016 г. доля поставок за рубеж выросла более чем в два раза — с 7 % до 15 %.

В ООО «Сибур-Тольятти» в 2016 г. выпуск бутадиен-стирольных каучуков увеличился на 13 % и составил 47,6 тыс. т. Также в 2016 г. предприятие наладило выпуск новой марки этого вида каучука — бутадиен-α-метилстирольного маслонаполненного каучука эмульсионной полимеризации СКМС-30 АРКМ-27. Новая марка каучука позволит получать улучшенные прочностные характеристики конечных изделий — автомобильных покрышек, резинотехнических изделий.

Воронежский филиал ФГУП «НИИСК» выпускает периодически малыми партиями (в зависимости от спроса потребителя) каучуки высокотемпературной полимеризации СКМС-50П, СКМС-10РКП.

2.2.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Производство бутадиен-α-метилстирольных каучуков, исключая синтез мономеров, состоит из следующих стадий:

1) сополимеризация мономеров в эмульсии;

2) отгонка незаполимеризовавшихся мономеров;

3) выделение и сушка каучука.

Весь производственный процесс оформлен по непрерывной технологической схеме.

Процесс вулканизации бутадиен-стирольных и бутадиен-α-метилстирольных каучуков аналогичен вулканизации смесей из натурального каучука. Скорость вулканизации бутадиен-стирольных и α-метилстирольных каучуков обусловлена природой со-

держанием в них примесей, эмульгаторов и продуктов их превращения, антиоксидантов и др.

Промышленность синтетического каучука вырабатывает бутадиен-стирольные и бутадиен-α-метилстирольные каучуки в широком ассортименте полимеризацией при 5 °С и 50 °С. Наиболее распространены каучуки, получаемые путем полимеризации при температуре 5 °С. Эти каучуки содержат 22,0 % — 25,0 % связанного стирола или α-метилстирола и относятся к каучукам общего назначения, потребляемым главным образом для изготовления автомобильных шин и резинотехнических изделий. Указанное содержание связанного стирола или α-метилстирола является оптимальным в отношении свойств каучуков.

2.2.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Показатели потребления сырья и энергоресурсов (нормы расхода) при производстве СКМС приведены в таблице 2.2.6.

В таблицах 2.2.7–2.2.9 представлена информация по выбросам, сбросам, отходам предприятий — производителей эмульсионных бутадиен-α-метилстирольных каучуков.

При производстве каучуков СКМС загрязняющие вещества (ЗВ) в окружающую среду попадают с воздушными выбросами и сточными водами. Основным источником выделения ЗВ является технологическое оборудование на всех стадиях процесса.

Воздушные выбросы содержат в основном бутадиен и α-метилстирол.

При получении СКМС образуются сточные воды, содержащие в основном АПАВ, взвешенные вещества, сульфаты, нефтепродукты. Сточные воды направляются на очистку на локальные и/или общезаводские очистные сооружения.

Твердые отходы

При производстве СКМС образуются следующие основные типы твердых отходов:

- отходы полимерных материалов (крошка, коагулюм);
- термополимер, образующийся в реакторах полимеризации на стадиях сушки и выделения полимера. Такие отходы используются для производства резинотехнических изделий. При необходимости отходы передаются на утилизацию организациям — потребителям отходов, имеющим лицензию по обращению с отходами.

Таблица 2.2.6 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве каучука бутадиен-α-метилстирольного (СКМС) (в том числе маслонаполненного)

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- бутадиен на производство каучука марки СКМС-30АРКМ-15	720 (610 **)	760 (640 **)
- α-метилстирол на производство каучука марки СКМС-30АРКМ-15	205 (175 **)	220 (180 **)
Электроэнергия, кВт·ч/т	250,00	275,00
Пар водяной, Гкал/т	2,50	2,75
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены; ** Для маслонаполненных марок.		

Таблица 2.2.7 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиен-α-метилстирольного (СКМС) (в том числе маслонаполненного) (выбросы)

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т, не более
1,3-бутадиен (дивинил)	1,7
α-метилстирол	0,2
Минеральное масло	0,01

Таблица 2.2.8 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиен-α-метилстирольного (СКМС) (в том числе маслонаполненного) (сбросы)

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Аммоний-ион	3,2
Нефтепродукты	2,2
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,13

Окончание таблицы 2.2.8

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Сульфат-анион (сульфаты)	43,3
Взвешенные вещества	6,5
ХПК	52

Таблица 2.2.9 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука бутадиен-α-метилстирольного (СКМС) (в том числе маслонаполненного) (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса отходов, кг/т
Отходы зачистки оборудования сополимеризации бутадиена и α-метилстирола при производстве каучуков бутадиен-стирольных	3 16138 12 20 4	4	0,08	0,0017
Термополимер от зачистки оборудования очистки и дегазации каучуков синтетических	3 16191 11 20 4	4	5	0,11
Отходы зачистки оборудования хранения и транспортировки латекса при производстве каучуков бутадиен-стирольных	3 16138 11 20 4	4	114	2,5
Отходы зачистки оборудования хранения и сырья и промежуточных продуктов при производстве каучуков синтетических	3 16018 11 39 4	4	3	0,07

Окончание таблицы 2.2.9

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса отходов, кг/т
Обтирочный материал, загрязненный нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15 %)	9 19204 02 60 4	4	7,5	0,2

2.2.3 Каучук бутадиен-нитрильный (СКН) (в том числе наполненный поливинилхлоридом (ПВХ))

Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН) являются продуктами совместной полимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК, ACN), проводимой в водных эмульсиях в присутствии инициаторов свободнорадикальных процессов:

Бутадиен-нитрильные каучуки выпускаются с различным содержанием связанного НАК: 13–15, 17–20, 26–30, 32–35 и 38 масс. % — 42 масс. %. Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН, NBR) как полимеры специального назначения уступают по объему производства лишь полихлоропрену.

СКН получают высокотемпературной (при 30 °С) и низкотемпературной (при 5 °С) сополимеризацией в эмульсии. Низкотемпературные СКН, обладающие лучшими технологическими свойствами, выпускаются в гораздо более широком ассортименте. Каучуки различаются по пластичности: мягкие — с вязкостью по Муни 50–70, жесткие — с вязкостью по Муни выше 70, очень мягкие — с вязкостью по Муни ниже 50 и жидкие.

Для обозначения марок отечественных БНК применяются аббревиатуры СКН, БНКС. Цифры в названии марки соответствуют содержанию НАК в исходной смеси мономеров. Другие буквы, входящие в обозначение марки, характеризуют некоторые особенности каучука:

СКН	Синтетический каучук нитрильный производится с применением биоразлагаемого эмульгатора, характеризуется низким содержанием эмульгатора в каучуке.
ПБНК-28, 33, 40	Порошкообразный бутадиен-нитрильный каучук. Цифра после обозначения типа каучука указывает марку каучука (со средним НАК связанным), используемую для получения ПБНК. Индекс «А» после цифры обозначает, что данная марка каучука произведена способом низкотемпературной полимеризации.
БНКС-28АМН СКН-18(26)ПВХ-30	Индекс «М» обозначает, что данная марка каучука является «мягкой», т. е. вязкость по Муни 40–70. Отсутствие буквы «М» в обозначении указывает на то, что данный каучук является «жестким», вязкость по Муни 80–120. Индекс «Н» обозначает, что каучук заправлен неокрашивающим антиоксидантом. Индекс «ПВХ-30» означает, что каучук данной марки наполнен модификатором поливинилхлоридом в количестве ~30 масс. %.

Применение БНК

БНК применяется в основном в тех областях, в которых требуются как высокая устойчивость к горюче-смазочным материалам (ГСМ) и химически активным средам, так и высокая эластичность и низкая остаточная деформация. БНК используют в производстве разнообразных изделий и деталей, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами, например: уплотнителей, сальников, резиновых компенсаторов, топливных и масляных шлангов, приводных ремней, топливных баков для автомобильной, авиационной, нефтяной промышленности, полиграфических офсетных пластин, подошвы маслостойкой обуви и др. Из БНК изготавливаются грязесъемники, штоковые и

поршневые уплотнения для низких давлений, уплотнения валов, прокладочные кольца круглого сечения.

БНК широко используется для изготовления перчаток в химической, пищевой и медицинской промышленности. Чаще применяются перчатки, целиком изготовленные из БНК. В машиностроении и других отраслях промышленности БНК используется как покрытие на защитных перчатках для погрузочно-разгрузочных и сборочных работ. При этом востребованы как химическая и маслобензостойкость БНК, так и высокая износостойкость и надежный, без скольжения, захват чистых и загрязненных (замасленных) предметов.

БНК также используется для изготовления изделий методом литья, обуви, клеев, герметиков, губок, монтажной строительной пены, ковриков и других покрытий.

БНК применяют также как основу адгезивов, в качестве нелетучих и невымываемых пластификаторов пластмасс, БНК некоторых типов — для изготовления оболочек электрических кабелей, эбонита и др.

Благодаря стойкости к растительным и животным жирам БНК широко применяется в пищевой и косметической промышленности. При этом используются специальные марки БНК (СКН), обозначаемые в России буквой П (пищевой) после численного индекса, международные обозначения: FoodGrade, FoodQuality. Пищевые БНК чаще выпускаются белого или серого цвета, но встречаются и черные.

Недостатком БНК является сравнительно невысокая погодо- и озоностойкость. Поэтому еще в первой половине XIX в. было замечено, что добавление 33–50 масс. ч. пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) от массы БНК повышает озоно- и светостойкость смесей в сравнении с обычным БНК. Приготовление таких смесей на вальцах затруднительно, поэтому достаточно быстро была освоена технология получения БНК, модифицированного ПВХ предварительным смешением обоих латексов перед коагуляцией, что упростило дальнейшую обработку. БНК, модифицированные ПВХ, стали широко применяться для изоляции в кабельной промышленности, в переплетном деле в качестве кожзаменителей, для пропитки обивочной ткани и получения других РТИ, которые должны обладать погодо- и огнестойкостью, а также стойкостью к агрессивным средам.

Начато и развивается производство новых, относительно небольших по объему производства и потребления модификаций БНК: порошкообразных каучуков, применение которых резко сокращает энерго- и трудозатраты в смежной отрасли при производстве РТИ.

В настоящее время в России в промышленном масштабе бутадиен-нитрильные каучуки производятся в ОАО «Красноярский завод СК» и в небольшом количестве (маленькими партиями) периодически выпускаются на опытном заводе Воронежского филиала ФГУП «НИИСК».

В настоящее время в России в промышленном масштабе бутадиен-нитрильные каучуки производятся в ОАО «Красноярский завод СК» и в небольшом количестве (маленькими партиями) периодически выпускаются на опытном заводе Воронежского филиала ФГУП «НИИСК».

Основной производственной деятельностью ОАО «Красноярский завод СК» является выпуск бутадиен-нитрильных каучуков различных марок, в том числе порошкового БНК. Всего предприятием освоен выпуск 85 марок синтетического каучука.

2.2.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Сополимеризация бутадиена с нитрилом акриловой кислоты осуществляется по классическому свободнорадикальному механизму в эмульсии. Образование свободных радикалов, инициирующих полимеризацию, осуществляется за счет разрыва ковалентных связей мономеров или распада специальных веществ — инициаторов.

Бутадиен-нитрильные каучуки получают методом низкотемпературной и высокотемпературной полимеризации при 5 °С — 10 °С и 20 °С — 32 °С соответственно. При низкотемпературной полимеризации образуются сополимеры более регулярной структуры: с большим содержанием *транс*-1,4-звеньев, меньшими разветвленностью и сшивкой макроцепей, а также с лучшими технологическими свойствами.

Производство СКН состоит из следующих стадий:

1) приготовление углеводородной и водной фаз;

2) приготовление растворов инициатора, регулятора и стабилизатора;

3) сополимеризация бутадиена с НАК;

4) дегазация латекса;

5) выделение каучука из латекса, сушка и упаковка.

Получение БНК в больших количествах осуществляется непрерывным методом в батарее 8–12 полимеризаторов в зависимости от их объема. Чаще всего их объем составляет 12 м^3, иногда 25 м^3.

Периодическим способом получают малотоннажные каучуки, в основном модифицированные, в аппаратах объемом от 25 до 45 м^3.

Сополимеризация бутадиена с нитрилом акриловой кислоты осуществляется в водной эмульсии с использованием:

- для процесса высокотемпературной полимеризации — инициирующей системы «персульфат калия — триэтаноламин»;

- для процесса низкотемпературной полимеризации — обратимой окислительно-восстановительной системы, состоящей из железотрилонового комплекса, ронгалита, гидропероксида пинана (или гидроперекиси изопропилбензола).

Полимеризаторы оборудованы рамными мешалками и системой охлаждения (змеевик и рубашка). Для снятия выделяющегося тепла и выдерживания заданной температуры в полимеризаторах в качестве хладагента используется рассол (20 % — 25 %-ный раствор хлористого кальция), подаваемый в рубашку и змеевик аппарата.

В батарею полимеризаторов поступают водная и углеводородная фазы в соотношении 200 : 100. Углеводородная фаза состоит из смеси бутадиена и НАК. Соотношение мономеров зависит от типа получаемого каучука. Водная и углеводородная фазы смешиваются в насосе, образовавшаяся эмульсия подается в первый полимеризатор.

В состав водной фазы входят умягченная вода, эмульгатор (алкилсульфонат натрия), пирофосфат натрия, едкий натр и лейканол.

Приготовление водной фазы ведется периодически в аппаратах, внутренняя часть которых покрыта полуэбонитом. В аппарат, снабженный мешалкой, сначала подается половина всего объема умягченной воды, затем вводится эмульгатор, едкий натр, пирофосфат натрия, триэтаноламин, лейканол, остальное количество умягченной воды.

После перемешивания всех компонентов в водной фазе определяют содержание сухого остатка (3,2 % — 3,5 %), щелочи (не ниже 0,025 %), железа (не выше 0,0001 %).

Низкотемпературную полимеризацию проводят до конверсии мономеров около 70 %. По выходе латекса из батареи вводят стоппер (гидрохинон, диметилдитиокарбамат натрия и др.).

Установлено, что если процесс проводить без регулятора, то даже при конверсии мономеров 5 % образуется нерастворимый, разветвленный полимер. Во избежание этого и для получения полимера заданной пластичности в систему полимеризации вводится раствор регулятора при конверсии мономеров 25, 45 и 55 %. Регулятором служат дипроксид или трет-додецилмеркаптан. Порционное введение регулятора дает возможность получать СКН с заданным комплексом свойств при достижении высокой степени конверсии мономеров.

Инициатором высокотемпературного процесса является персульфат калия, активатором — триэтаноламин, регулятором — дипроксид, стоппером — гидрохинон или диметилдитиокарбамат натрия.

Для эффективного обрыва процесса полимеризации после полимеризаторов устанавливают дополнительные аппараты с мешалками — так называемые дозреватели. В России объем таких аппаратов составляет 3,0 и 12 м^3.

После проведения полимеризации до заданной конверсии мономеров, которая, как правило, составляет 65 % — 75 %, в латексах остаются незаполимеризованные мономеры. Их количество в зависимости от содержания акрилонитрила в исходной шихте и сополимере составляет от 25 % до 35 % суммы мономеров.

Незаполимеризованные мономеры должны быть максимально удалены из латексов, так как на последующих стадиях выделения каучуков и сушки они загрязняют сточные воды и атмосферу.

Дегазация

Латекс из последних по ходу процесса полимеризаторов каждой батареи непрерывно через фильтры подается в систему дегазации (отгонки незаполимеризовавшихся мономеров). В линию латекса дозировочным насосом непрерывно подается раствор стоппера (0,15 масс. ч. гидрохинона на 100 масс. ч. углеводородов).

Процесс дегазации латекса (отгонки незаполимеризовавшихся бутадиена и нитрила акриловой кислоты) осуществляется непрерывным способом в три стадии. Содержание свободных мономеров в латексе после отгонки не должно превышать допустимые нормы: бутадиен — не более 0,0009 %, НАК — не более 0,1 %.

Первая стадия — предварительная дегазация латекса на прямоточной колонне при давлении не более 2,0 кгс/см^2 (0,2 МПа) и температуре куба 20 °С — 60 °С, где происходит в основном отгонка бутадиена.

Вторая стадия — дегазация латекса в горизонтальной цистерне под вакуумом (или прямоточной колонне) при вакууме куба 200–600 мм рт. ст. (минус 0,26 — минус 0,79 кгс/см^2) и температуре куба 45 °С — 80 °С, где отгоняется оставшийся бутадиен и частично НАК.

Третья стадия — дегазация в прямоточной (или противоточной) колонне при вакууме куба 300–620 мм рт. ст. (минус 0,4 — минус 0,82 кгс/см^2) и температуре куба 60 °С — 90 °С, где из латекса окончательно удаляется НАК.

Схема предусматривает работу отгонного агрегата как двухступенчатого, при этом первая колонна является первой ступенью, а вторая (или третья) — второй ступенью вакуумной дегазации.

Для устранения пенообразования в отгонные колонны (дегазаторы) подаются пеногасители.

Особенностью дегазации латексов БНК является сравнительно высокая растворимость акрилонитрила в воде (7,9 % при 40 °С по сравнению с 0,039 % стирола). Поэтому отделение акрилонитрила от бутадиена можно осуществить экстракцией водой с последующим выделением акрилонитрила из воды простой отгонкой или по классической двухколонной схеме.

Дегазированный латекс из цеха полимеризации собирается и хранится в вертикальных цилиндрических емкостях объемом от 150 до 1000 м^3, снабженных мешалками рамного типа. В этих емкостях происходит также усреднение партий латекса.

Приготовленная партия латекса через сетчатый фильтр непрерывно подается на коагуляцию, расход латекса на коагуляцию замеряется и регулируется автоматически.

Усреднение ведется сначала по основному техническому показателю — вязкости по Муни или жесткости по Дефо. При получении необходимого значения вязкости по Муни латекс заправляется эмульсией или суспензией антиоксиданта, которую целесообразно вводить во всасывающую линию циркуляционного насоса и далее вести усреднение латекса при перемешивании и циркуляции в течение 40–60 мин. После получения анализов латекс направляют на коагуляцию.

При выпуске каучуков СКН-ПВХ-30 латекс поливинилхлорида (ПВХ) принимают в усреднители, в которых производится перемешивание латекса ПВХ не менее 3 ч, после чего отбирается проба на анализ. Хранение латекса ПВХ осуществляется при постоянном перемешивании.

Выделение каучука из латекса, сушка и упаковка

Способы выделения каучуков из латексов условно можно разбить на безреагентные, электролитные, осуществляемые солями одно-, двух- или трехвалентных металлов, и бессолевые или малосолевые с применением аминных полиэлектролитов, четвертичных аммониевых солей с добавками минеральных кислот.

Выделение каучуков (коагуляция) в настоящее время происходит бессолевым или малосолевым способом.

Для выделения БНК, синтезируемых с применением алкилсульфонатов, используется смесь хлористого натрия и полиэлектролитов на основе бутилметакрилата с малеиновым ангидридом (БП-40) или бутилакрилата с метакриловой кислотой (АС–54). При использовании АС-54 в количестве ~0,7–1,0 кг/т каучука расход хлорида натрия сокращается до 700–800 кг/т каучука, а при использовании БП-40 в количестве ~0,3–0,5 кг/т расход хлорида натрия снижается до 500 кг/т. Коагулирующее действие указанных анионных полиэлектролитов сводится к образованию мостичных связей между коагулянтом и глобулами латекса.

Механизм бессолевой коагуляции и условия применения этих продуктов связан с образованием нерастворимого комплекса полиамина или четвертичного аммониевого основания с лейканолом.

Так в России для производства БНК стали использовать при коагуляции продукты АПК-46, ВПК-402 в сочетании с серной, соляной, уксусной кислотами.

После коагуляции каучук промывают, обезвоживают, отжимают, сушат, брикетируют, упаковывают. Готовую продукцию отвозят на склад готовой продукции. Брикеты каучука весом 30 кг упаковывают в полиэтиленовую пленку, затем в пластиковый или гофроконтейнер или в полипропиленовые (бумажные) мешки.

Возможны два варианта оформления технологической схемы коагуляции и сушки БНК: с использованием вибросит или концентраторов крошки для предварительного отделения серума перед сушкой. На рисунке 2.2.4 приведена схема с концентраторами крошки (поз. 7 и 9, между которыми встроена промывная емкость).

Вариант с виброситами приемлем для всех видов каучуков и для каучуков с высоким содержанием акрилонитрила в сополимере, с плотностью, близкой к плотности воды.

Вариант с концентраторами крошки наиболее целесообразен для выделения БНК с низким и средним содержанием акрилонитрила, более легких, чем вода. Известна совмещенная конструкция вибросит с экспеллером.

Выбор схемы и оборудования сушки определяется маркой каучука, вязкостью его по Муни, типом выбранного антиоксиданта. Наиболее эффективна при сушке БНК комбинация червячной машины (экспеллера) с одноходовой или двухходовой воздушной сушилкой.

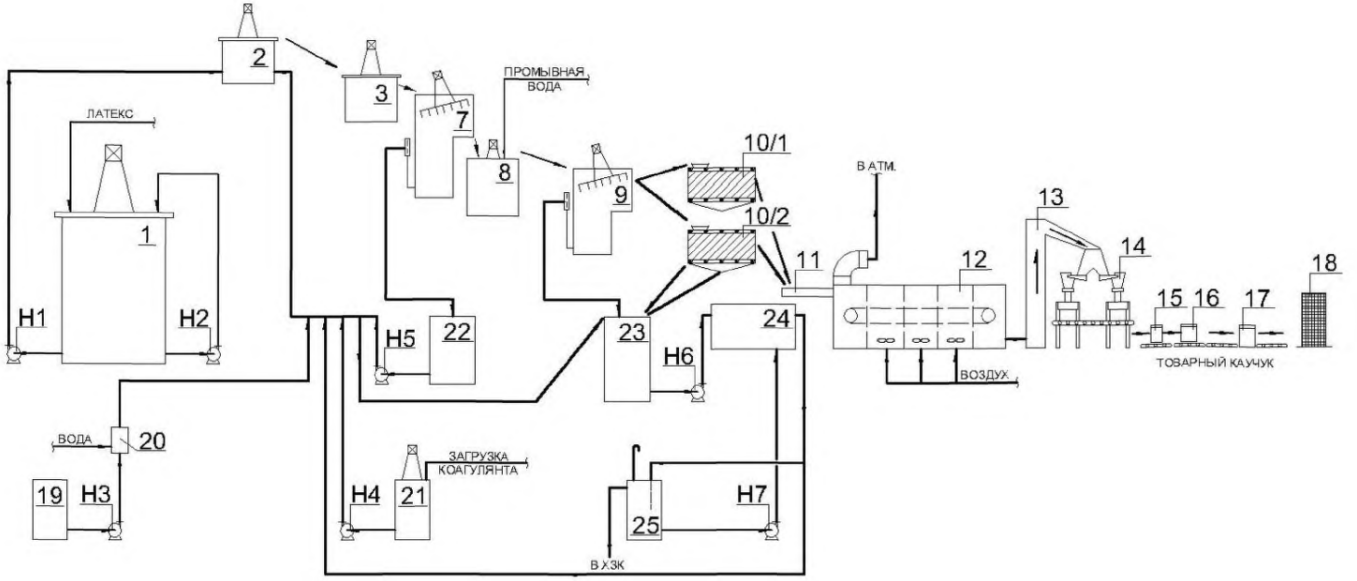
При установке двух экспеллеров для предварительного отжима влаги перед окончательной сушкой наиболее целесообразна параллельная установка двух агрегатов, поскольку при выходе из строя одного из них вся технологическая линия сушки остается вполне работоспособной.

Процесс сушки БНК в настоящее время проводится в виде крошки. В качестве агрегатов для окончательной сушки применяют одноходовые воздушные сушилки.

Товарный каучук выпускается в так называемых брикетах, упакованных в полиэтиленовую пленку и крафт-мешки или паллеты.

Для упаковки каучука в контейнеры, как правило, используются роботы-укладчики.

Современная принципиальная схема выделения и сушки БНК приведена далее на рисунке 2.2.4.



1 — емкость для латекса; 2 — аппарат для коагуляции латекса; 3 — дозреватель; 7, 9 — концентраторы; 8 — промывная емкость; 10/1, 10/2 — экспеллеры; 11 — распределительный лоток; 12 — сушилка; 13 — ковшовый элеватор; 14 — брикетировочные прессы; 15 — металлодетектор; 16 — контрольная система взвешивания; 17 — пленкообертоочная машина; 18 — паллетоукладчик; 19 — контейнер с серной кислотой; 20 — смеситель; 21 — аппарат для коагулянта; 22 — сборник для серума; 23 — сборник сточной воды; 24 — фильтр; Н1–Н7 — насосы; 25 — сборник очищенных стоков

Рисунок 2.2.4 — Принципиальная технологическая схема коагуляции латекса и сушки БНК с использованием концентраторов

2.2.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Показатели потребления сырья и энергоресурсов (нормы расхода) при производстве БНК приведены в таблице 2.2.10.

В таблицах 2.2.11–2.2.13 представлена информация по выбросам, сбросам, отходам предприятия — производителя эмульсионных бутадиен-нитрильных каучуков.

При производстве каучуков СКН загрязняющие вещества (ЗВ) в окружающую среду попадают с воздушными выбросами и сточными водами. Основными источниками выделения ЗВ являются технологическое оборудование и коммуникации.

Воздушные выбросы

При выделении и сушке бутадиен-нитрильных каучуков образуются воздушные выбросы, содержащие в основном мономеры — бутадиен и акрилонитрил (НАК).

Отработанный воздух, содержащий в небольших количествах мономеры (бутадиен, НАК), продукты разложения каучука, антиоксидант, из камер сушилки вытяжным вентилятором подается в общий коллектор сдувок и далее направляется на сжигание в печи или сбрасываются в атмосферу.

Сточные воды

В производстве СКН образуются сточные воды. Их состав зависит от рецептуры полимеризации, типов эмульгаторов и условий коагуляции и промывки каучуков.

С применением бессолевой коагуляции и исключения стадии промывки крошки каучука умягченной водой количество сточных вод, сбрасываемых в химзагрязненную канализацию (ХЗК), значительно уменьшается.

Основными примесями, загрязняющими сточные воды, являются: эмульгаторы, минеральные соли, такие как хлорид натрия, хлорид кальция, хлорид магния, сульфат калия или натрия, а также мелкодисперсная крошка.

Для очистки стоков создаются локальные очистные сооружения (ЛОС). Их назначение — очистить стоки от загрязняющих примесей и по возможности возвратить их в технологический процесс в максимальной степени.

На первом этапе стоки необходимо очистить от мелкодисперсной крошки каучука. С этой целью используют фильтры различной конструкции. Лучшие результаты показали центробежные самоочищающие фильтры. В этих фильтрах происходит разделение потоков. Концентрат, содержащий 30–50 г/м^3 крошки, возвращается в технологический цикл (в промывную емкость), а фильтрат, не содержащий крошку, сбрасывается в ХЗК.

Для очистки сточных вод от ПАВ наиболее широко используются: коагуляция, угольная адсорбция, флотация, баромембранные методы, различные способы окисления (озоном, каталитическое при повышенных температурах и давлении, пероксидом водорода, перманганатом калия).

Большинство органических веществ (мономеров) удаляется из латексов на стадии дегазации. Отогнанные пары бутадиена, НАК и воды направляются в конденсатор, охлаждаемый промышленной водой. Конденсат из конденсатора сливается в разделительный сосуд, из которого верхний слой — нитрил акриловой кислоты возвращается в производство, а нижний слой сливается в ХЗК. Отпаренные латексные стоки возвращаются в производство и направляются на доочистку на локальные и/или общезаводские очистные сооружения.

Твердые отходы

Воздействие на окружающую среду возможно также и от образующихся твердых отходов, в основном отходов полимера — коагулюма, образующегося на внутренней поверхности технологического оборудования. Учитывая то, что в настоящее время отходы такого рода востребованы для изготовления резинотехнических изделий неответственного назначения, они практически полностью утилизируются, поэтому вредного воздействия на окружающую среду оказывать не могут.

В действующих производствах СКН также используется установка для переработки бракованных брикетов с возвращением в рецикл мелкой крошки в воде.

Таблица 2.2.10 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве каучуков синтетических бутадиен-нитрильных

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- бутадиен-1,3	672	690
- нитрил акриловой кислоты	308	325
Электроэнергия, кВт·ч/т	330	360
Теплоэнергия, Гкал/т	1,7	2
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены.		

Таблица 2.2.11 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучуков синтетических бутадиен-нитрильных (выбросы)

ЗВ в выбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Акрилонитрил	0,6
1,3-бутадиен (дивинил)	4,5
Углерода оксид	0,04
Азота диоксид	0,04

Таблица 2.2.12 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучуков синтетических бутадиен-нитрильных (сбросы)

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Аммоний-ион	0,9
Нефтепродукты	0,05
Нитрат-анион	1,7
Нитрит-анион	0,3
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,03

Окончание таблицы 2.2.12

ЗВ в сбросах	Удельное значение, кг/т, не более
Сульфат-анион (сульфаты)	3,4
ХПК	29

Таблица 2.2.13 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве каучука синтетических бутадиен-нитрильных (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса отходов, кг/т
Отходы минеральных масел гидравлических, не содержащих галогены	40612001313	3	3,5	0,09
Отходы минеральных масел индустриальных	40613001313	3	1,5	0,04
Отходы минеральных масел компрессорных	40616601313	3	2,5	0,07
Отходы минеральных масел трансмиссионных	40615001313	3	3	0,08
Отходы прочих минеральных масел	40619001313	3	2,2	0,06

2.3 Каучуки специального назначения

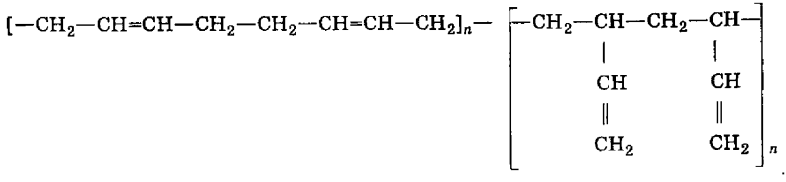
Производство синтетических каучуков — активно развивающаяся отрасль нефтехимической промышленности. Развитие всех отраслей промышленности в настоящее время требует разработки и производства каучуков, пригодных для эксплуатации в большом интервале температур в контакте с различными агрессивными средами. В результате было разработано и организовано производство нескольких видов малотоннажных каучуков специального назначения.

К каучукам специального назначения относят каучуки с одним или несколькими свойствами, обеспечивающими выполнение специальных требований к изделию и его работоспособность, в том числе в экстремальных условиях эксплуатации.

2.3.1 Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ)

Натрий-бутадиеновый каучук представляет собой продукт полимеризации бутадиена в присутствии металлического натрия в качестве катализатора. Каучук СКБ нетоксичен, невзрывоопасен, самопроизвольно не воспламеняется.

Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) был получен жидкофазной полимеризацией в массе по технологии, разработанной академиком С. В. Лебедевым. В дальнейшем был разработан способ газофазной полимеризации бутадиена на металлическом натрии, а также с использованием лития и калия. Макромолекулы каучука этого типа построены из звеньев 1,4-*цис* и 1,2–1,4-*транс*, статистически распределенных вдоль полимерной цепи:



Содержание 1,2-звеньев составляет 40 % — 66 %. Это обусловливает высокую термоокислительную стойкость и пониженную эластичность резины на основе таких полибутадиенов.

Микроструктура каучуков определяется в основном составом катализатора, применяемого при синтезе. В таблице 2.3.1 приведены некоторые показатели физических свойств первых отечественных бутадиеновых каучуков, полученных на различных катализаторах.

Таблица 2.3.1 — Характеристика бутадиеновых каучуков, полученных на различных катализаторах

Показатель	СКБМ (литиевый)	СКВ (калиевый)	СКБ (натриевый)
Содержание звеньев, %: 1,4- 1,2-	 60 40	 43 57	 34 66
Общая непредельность, %	68	65	87
Плотность, кг/м^3	900–920	900–920	900–920
Температура стеклования, °С	–70 + –75	–57 + –65	–48 + –50
Диэлектрическая проницаемость	–	–	2,5–2,8
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом/мм	–	–	10^{12}–10^{13}
Тангенс угла диэлектрических потерь	–	–	(15–40) 10^{-4}

При нагревании изделий из СКБ в присутствии кислорода, а также под действием α-излучения происходит дополнительное структурирование каучука, что затрудняет его применение.

Синтез новых бутадиеновых каучуков с использованием катализаторов Циглера — Натта свел к минимуму объем производства каучука СКБ, но в небольшом объеме, преимущественно для нужд асботехники, его выпуск сохраняется.

В зависимости от типа антиоксиданта выпускаются каучук СКБ-Р — общетехнического и СКБ-РЩ — пищевого назначения, предназначенный для изготовления резиновых изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

В зависимости от пластичности каучук подразделяют на марки СКБ-Р (30, 40, 50), СКБ-РЩ (30, 40).

СКБ-Р применяется в различных отраслях промышленности:

- в асботехнической промышленности — для производства тормозных колодок;
- в резинотехнической промышленности — для производства транспортерных лент, резиновых уплотнителей, прокладок и т. д.;
- в кабельной промышленности — для изоляции оболочек высоковольтных и низковольтных кабелей;
- в электротехнической промышленности — для изготовления электроизоляционных прокладок (если не требуется термостойкость);
- в кабельной промышленности — для изоляции оболочек высоковольтных и низковольтных кабелей;
- в обувной промышленности — для изготовления резиновых деталей обуви, а также для лакового покрытия резиновой обуви;
- в производстве абразивных материалов — в качестве связующего материала.

СКБ-РЩ применяется в пищевой промышленности для производства никельных колец; РТИ пищевого назначения.

2.3.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Первый каучук СКБ был получен методом периодической полимеризации в жидкой фазе и был реализован для получения первого промышленного синтетического каучука в г. Ярославле в 1932 г. Мономером для синтеза каучука служил бутадиен, синтезируемый из этилового спирта по методу С. В. Лебедева и содержавший около 10 % бутилена. В качестве катализатора использовали металлический натрий в виде лент, покрытых тонким слоем парафина и закрепленных в специальных металлических зажимах. Этот процесс, хотя и в ограниченном масштабе, сохранился и по сей день.

Возможно также получение каучука СКБ непрерывным методом растворной полимеризации в алифатическом растворителе, но его технологические свойства значительно уступают каучукам, получаемым на литиевом катализаторе и наиболее массово производящимся на основе соединений титана и неодима, а также кобальта и никеля. Технологическое оформление и условия проведения процесса получения СКБ методом растворной полимеризации в основном аналогичны описанным выше (см. 2.1.2.2).

2.3.2 Каучук этиленпропиленовый (СКЭП)

Этиленпропиленовые каучуки (ЭПК) получают каталитической сополимеризацией этилена с пропиленом или этилена с пропиленом и несопряженным диеном. Макромолекулы этиленпропиленового каучука СКЭП построены из чередующихся звеньев этилена и пропилена.

Коммерческие сорта ЭПК (СКЭП) и ЭПДК (СКЭПТ) различаются по молекулярной массе (ММ), молекулярно-массовому распределению (ММР), вязкости по Муни, соотношению этилена и пропилена в сополимере, микроструктуре, а СКЭПТ — также по типу и содержанию диена. В качестве третьего мономера чаще всего используют 5-этилиден-2-норборнен (ЭНБ), режедициклопентадиен, гексадиен-1,4, метилтетрагидроинден. Третий мономер позволяет сочетать хорошую вулканизуемость и свойства конечных продуктов с приемлемой ценой. Маслонаполненные каучуки выпускаются с содержанием масла (парафинового или нафтенового) от 15 до 100 масс. ч на 100 масс. ч каучука.

СКЭП выпускаются в виде гранул, крошки или прессованных кип по 20–30 кг.

В общей массе потребляемых изделий, полученных из этих каучуков, наибольшая доля приходится на автомобильную промышленность, в которой они занимают первое место среди других типов СК.

В автомобилестроении около половины СКЭП расходуется на изготовление автодеталей. СКЭП могут применяться практически во всех резинотехнических деталях автомобилей, за исключением шин и маслобензостойких изделий. СКЭП применяются для изготовления атмосферостойких уплотнителей окон, дверей, багажника, капота, днища (твердые и губчатые), деталей тормозного устройства (сальников и др.), трубопроводов, гидромуфт, прокладок, звукоизоляционных, амортизирующих и антивибрирующих деталей, изоляции проводов систем зажигания, освещения и отопления, подлокотников, подголовников кресел, ковриков. Широкое использование для внутренней и внешней отделки нашли конструкционные материалы на основе термопластов, модифицированных СКЭП.

СКЭП используются в смесях с ненасыщенными каучуками (БСК, НК) для изготовления боковин шин, от которых требуется особая стойкость к атмосферным воздействиям, а также в смесях с бутилкаучуком для производства камер и велосипедных шин для придания им эластичности и озоностойкости.

В электротехнике и кабельной промышленности спрос на СКЭП обусловлен возможностью эксплуатировать изделия на их основе в экстремальных условиях при длительном сроке эксплуатации (до 25 лет). Из СКЭП изготавливают оболочки кабеля высокого, среднего и низкого напряжения, изоляцию проводов, полупроводящие компаунды, электроизоляционные материалы для фундаментов и кожухов машин и приборов; фурнитуру и детали электропроводки (розетки, вилки, муфты, приборные доски и т. п.). Благодаря стойкости к коронному разряду СКЭП используют в различных трекингостойких изолирующих устройствах: распорках, держателях, изоляторах высоковольтных линий электропередач, трансформаторах и т. п.

В строительстве СКЭП широко используются: для изготовления профилей для уплотнения и герметизации окон, дверей, стыков панелей (твердые и губчатые); тепло-, звукоизоляционных и водостойких покрытий; амортизирующих подушек несущих конструкций; материалов для защиты стенок доков, причалов (кранцев), волнорезов; плит для каналов и бассейнов; покрытий полов производственных помещений (кисло- и водостойких); кровельных материалов.

СКЭП также используют как модифицирующую добавку к битумам, асфальтобетону и т. п., которые применяют при строительстве зданий, дорог, взлетных полос аэродромов.

Из других областей применения следует отметить изготовление конвейерных лент, особенно для перемещения горячих и корродирующих материалов, компенсаторов теплового расширения, амортизаторов и виброизоляторов машин и приборов, обкладочных материалов резервуаров и контейнеров, паропроводных промышленных шлангов, поливочных рукавов и т. п. Кроме того, СКЭП используются как присадки к маслам и для изготовления новых композиционных материалов — олефиновых термоэластопластов.

В производстве товаров бытового назначения из СКЭП изготавливают: уплотнители и шланги моечных и стиральных машин; уплотнители и амортизаторы холодильников; прокладки, муфты и детали сантехнических устройств; спортивную обувь; ткани с покрытием для надувных лодок, матрацев, палаток, тентов; садовые шланги, коврики и др.

Тройной сополимер является основной промышленной продукцией и применяется во всех рассмотренных выше областях. Он способен вулканизоваться серой, что важно с технологической и экономической точек зрения, а также пероксидами, причем с большей эффективностью, чем двойной сополимер. Выпускаются также маслонаполненные каучуки, содержащие 15–100 масс. ч нафтенового и парафинового масел. Обычно для маслонаполнения используются каучуки с высоким содержанием этилена и высокой молекулярной массой. Маслонаполненные каучуки применяются как в индивидуальном виде, так и в смесях с каучуками других марок для улучшения их технологичности и снижения стоимости резины.

2.3.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Двойные и тройные этиленпропиленовые каучуки получают растворной полимеризацией с использованием анионно-координационных катализаторов из галогенида переходного металла и металлоорганического восстановителя, обычно алкила или галогеналкила алюминия.

При полимеризации в растворе и суспензии используются реакторы с мешалками, в которые этилен, пропилен и третий мономер загружаются либо в растворе, либо вводятся в реактор, заполненный жидким пропиленом. После начала реакции при проведении процесса в растворе этиленпропиленовый сополимер растворяется в растворителе, а при суспензионном процессе остается в жидком пропилене в виде суспензии. В этих процессах используются большие количества растворителей или разбавителей, содержание полимера в которых составляет 8 % — 25 %.

Этиленпропиленовые каучуки можно получать и газофазной полимеризацией. Газообразные этилен и пропилен (в случае необходимости ЭНБ) подаются в реактор для проведения реакции в псевдоожиженном слое. В результате получается твердый гранулированный продукт в газовой фазе. В качестве псевдоожижающей добавки используется высокоструктурный печной техуглерод.

Этиленпропиленовые каучуки, получаемые газофазной полимеризацией, не подвергаются сушке, поскольку при производстве не используются растворители, разбавители и вода. Этот процесс позволяет получать каучуки от очень низкой до сверхвысокой молекулярной массы в широком интервале составов. Присутствие псевдоожижающей добавки исключает хладотекучесть и липкость каучука даже с очень низкой вязкостью по Муни.

При нагревании этиленпропиленовых каучуков выше 230 °С возможно выделение в воздух продуктов деструкции, содержащих предельные и непредельные углеводороды, оксид и диоксид углерода. При внесении в открытое пламя этиленпропиленовые каучуки загораются без взрыва и горят коптящим пламенем с выделением указанных продуктов. Интенсивное термическое разложение каучуков марок СКЭП и СКЭПТ в инертной среде начинается при 350 °С. Максимальная скорость пиролиза наблюдается при 410 °С — 420 °С. Разложение завершается при 470 °С — 480 °С. Продукт пиролиза — гомологи этана и этилена.

На воздухе температура разложения снижается приблизительно на 60 °С.

Технология получения этиленпропиленовых каучуков в среде углеводородных растворителей имеет много общего с процессами получения каучуков растворной полимеризации.

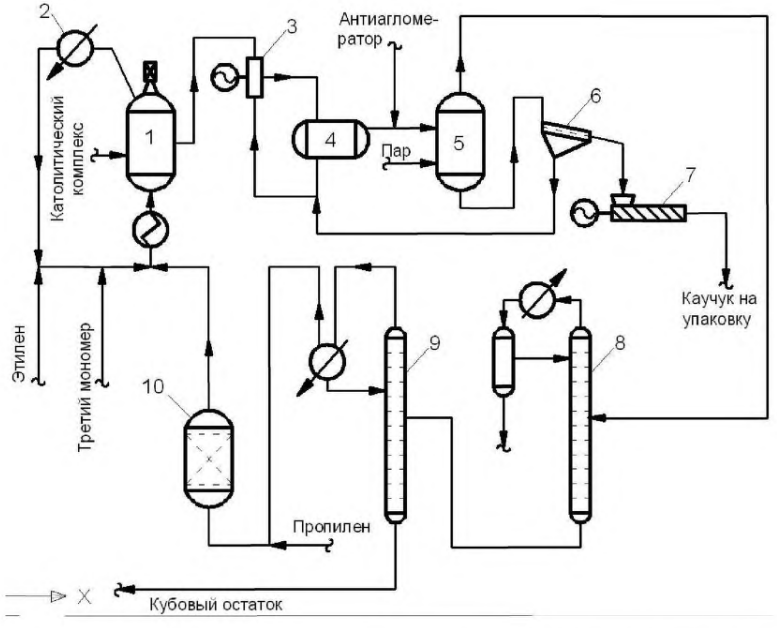
В процессе полимеризации применяют этилен с содержанием основного вещества 99,9 %, а пропилен — не менее 99,8 %. Вредное воздействие на процесс полимеризации оказывают примеси ацетилена, кислорода, влаги и сернистых соединений. Поэтому их предельное содержание в мономерах должно составлять не более 0,0001 % — 0,0002 %.

Сополимеризацию этилена и пропилена ведут с применением каталитических систем на основе соединений ванадия и алюминия, ванадия и титана в сочетании с алкилами или алкилхлоридами алюминия.

Поскольку этилен и пропилен имеют различную активность, соотношение мономеров в сополимере отличается от соотношения в зоне реакции. Для получения каучуков заданного состава необходимо обеспечить постоянство концентрации исходных мономеров во времени и по всему объему реакционной зоны. Поэтому при сополимеризации применяются реакторы идеального перемешивания. Теплота реакции отводится при испарении мономеров через теплопередающие поверхности реактора.

Процессы получения этиленпропиленовых каучуков в промышленности могут быть разделены на два типа в зависимости от состояния получаемого полимера на стадии полимеризации — в виде раствора или в виде суспензии.

Схема процесса получения этиленпропиленовых каучуков в среде избытка пропилена с отводом теплоты реакции за счет испарения мономеров приведена на рисунке 2.3.1.



1 — реактор; 2 — конденсатор; 3 — смеситель; 4 — отстойник; 5 — дегазатор; 6 — вибросито; 7 — червячная отжимная машина; 8 — ректификационная колонна; 9 — колонна азеотропной осушки; 10 — адсорбционный осушитель

Рисунок 2.3.1 — Схема получения этиленпропиленового каучука в инертном растворителе

В реактор 1 поступают мономеры (этилен, пропилен и третий мономер), компоненты каталитического комплекса, а также циркулирующая газожидкостная смесь. Температура полимеризации поддерживается в пределах 0 °С — 20 °С, давление — 0,3–0,6 МПа. Газовая фаза состоит из смеси этилена, пропилена и регулятора молеку-

лярной массы. Их соотношение определяется динамическим равновесием между газом и жидкостью в реакторе. Газовая фаза непрерывно выводится из реактора и поступает на охлаждение и конденсацию в конденсатор 2.

Суспензия полимера из реактора поступает в смеситель 3, в котором происходит смешение с водой и разрушение каталитического комплекса. После смесителя суспензия полимера поступает в отстойник 4 для разделения водного и углеводородного слоев. Часть продуктов разрушения каталитического комплекса вместе с водным слоем поступает на отмывку, а часть после смешения со свежей водой возвращается в смеситель 3.

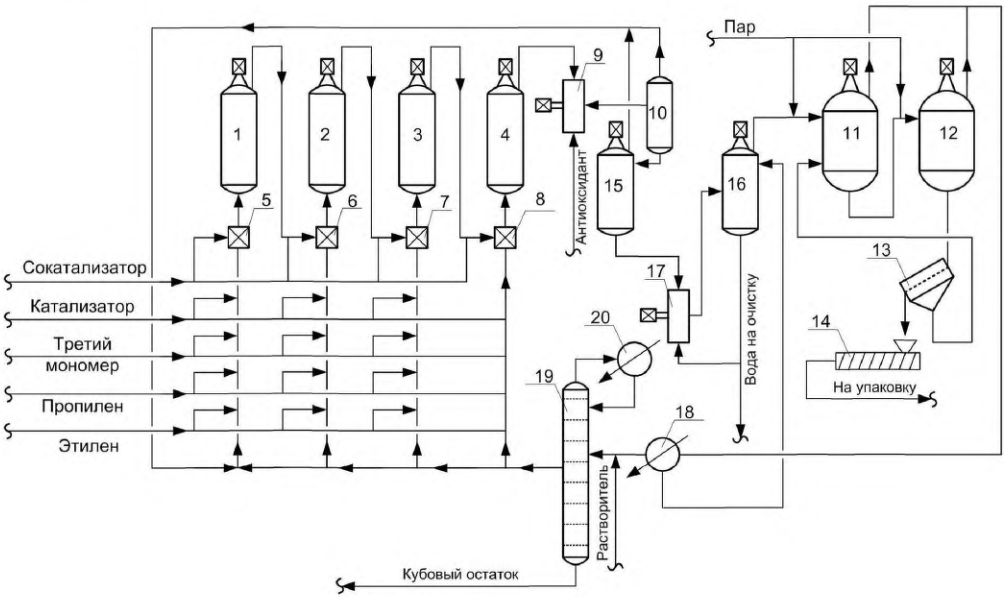
После отмывки полученный полимер поступает в дегазатор 5, в котором часть после смешения со свежей водой возвращается в смеситель, происходит отгонка с паром непрореагировавших мономеров. В дегазаторе в пульпу полимера вводят антиагломератор с целью предотвращения слипания крошки. Из дегазатора 5 пульпа поступает на вибросито 6 для отделения воды от крошки полимера. Вода возвращается в отстойник 4, а полимер поступает в червячную отжимную машину 7, где сначала происходит предварительный отжим полимера от влаги, а на второй стадии — окончательная сушка каучука.

Непрореагировавшие мономеры после ректификационной колонны 8, колонны азеотропной осушки 9 и осушителя 10 возвращаются в процесс.

Схема получения этиленпропиленового каучука в углеводородном растворителе с отводом основной части теплоты реакции через теплопередающую поверхность приводится на рисунке 2.3.2.

Полимеризация проводится в батарее полимеризаторов 1–4, соединенных последовательно с системой трубопроводов. По трубопроводам в смесители 5–8 подают мономеры и каталитический комплекс. Полимеризацию проводят при температуре 20 °С — 50 °С и давлении 1–2 МПа.

В качестве растворителя применяют гексан, гептан, бензин. Теплота реакции полимеризации отводится через рубашку хладагентом. Молекулярную массу полимера регулируют изменением параметров процесса (температуры, концентрации). Полимеризацию проводят до массового содержания полимера в суспензии 8 % — 12 %.



1–4 — реакторы; 5–9, 17 — смесители; 10, 16 — дросселяторы; 11, 12 — дегазаторы; 13 — вибросито; 14 — червячная отжимная машина; 15 — отмывная колонна; 18 — конденсатор; 19 — ректификационная колонна

Рисунок 2.3.2 — Схема получения этиленпропиленового каучука в углеводородном растворителе в батарее последовательных реакторов

2.3.3 Каучук СКЭПТ (тройной сополимер)

Основным видом выпускаемых этиленпропиленовых каучуков являются тройные сополимеры — этилен-пропилен-диеновые каучуки (СКЭПТ) с небольшой молярной долей (0,9 % — 2,0 %) диенов: СКЭПТ-30, СКЭПТ-40, СКПТ-50, СКЭПТ-60 и др. (цифра указывает вязкость по Муни). Каучук этилен-пропилен-диеновый, который характеризуется частичной ненасыщенностью связей, допускает вулканизацию с серой. Он менее устойчив к старению, чем этиленпропиленовый каучук.

2.3.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Двойные и тройные этиленпропиленовые каучуки получают растворной сополимеризацией этилена, пропилена и несопряженного диена с использованием анионно-координационных катализаторов из галогенида переходного металла и металлоорганического восстановителя, обычно алкила или галогеналкила алюминия.

При полимеризации в растворе и суспензии используются реакторы с мешалками, в которые этилен, пропилен и третий мономер загружаются либо в растворе, либо вводятся в реактор, заполненный жидким пропиленом. После начала реакции при про-

ведении процесса в растворе образующийся этиленпропиленовый сополимер растворяется в растворителе, а при суспензионном процессе остается в жидком пропилене в виде суспензии. В этих процессах используются большие количества растворителей или разбавителей, содержание полимера в которых составляет 8 % — 25 %.

В промышленности в качестве исходных несопряженных диенов при синтезе тройных этиленпропиленовых каучуков ЭПДК применяются 5-этилиден-2-норборнен (ЭНБ), дициклопентадиен (ДЦПД) и 1,4-гексадиен (ГД).

Содержание пропилена в макромолекулах этиленпропиленовых каучуков составляет 20 % — 60 % (мол.). Сополимеры с большим и меньшим содержанием пропилена являются термопластами. Содержание диеновых звеньев колеблется от 1 % до 10 % (мол.).

В качестве третьего мономера чаще всего используют ЭНБ, поскольку он позволяет сочетать хорошую вулканизуемость и свойства конечных продуктов с приемлемой ценой.

Тройной сополимер является основной промышленной продукцией и применяется во всех рассмотренных выше областях. Он способен вулканизоваться серой, что важно с технологической и экономической точек зрения, а также пероксидами, причем с большей эффективностью, чем двойной сополимер. Выпускаются также маслонаполненные каучуки, содержащие 15 масс. % ч. нафтенового и парафинового масел. Обычно для маслонаполнения используются каучуки с высоким содержанием этилена и высокой молекулярной массой. Маслонаполненные каучуки применяются как в индивидуальном виде, так и в смесях с каучуками других марок для улучшения их технологичности и снижения стоимости резины.

Операции подготовки сырья, процессов полимеризации, выделения каучука, переработки возвратных продуктов, сушки, упаковки при получении товарного каучука во многом аналогичны процессам, проводимым при получении растворных каучуков, в частности СКДН (см. 2.1.2.2). Технологические схемы и их описание совпадают с приведенными выше в 2.3.2.1, с учетом того, что в реакционный процесс вводится третий сополимер в расчетном количестве.

Полимеризацию мономеров в суспензии в жидком пропилене проводят при температуре от минус 20°до 40 °С. Компоненты системы вводят в реактор раздельно в виде растворов в жидком пропилене или бензине; активный каталитический комплекс образуется непосредственно в реакционной зоне. Полученная суспензия каучука в пропилене (25 % — 36 % по массе) поступает на водную дегазацию, а затем обезвоживается в червячно-отжимных прессах.

Низковязкие СКЭП(Т) получают обычно полимеризацией в растворе, высоковязкие — в суспензии. Выпускают этиленпропиленовые каучуки в виде гранул, резаных узких полос или прессованных кип.

СКЭПТ обычно не пластицируют; для получения резиновых смесей необходимой пластичности выбирают каучуки с соответствующей вязкостью. Этиленпропиленовые каучуки легко смешиваются с ингредиентами в резиносмесителях и на вальцах. Изделия изготавливают методом литья под давлением, каландрованием, экструзией. Кроме того, СКЭПТ можно использовать в комбинациях с бутилкаучуком, хлоропреновым и бутадиен-нитрильным каучуками, некоторыми пластиками, вулканизовать алкилфенолформальдегидными смолами. Такое комбинирование СКЭПТ с другими полимерами позволяет несколько улучшить технологические свойства смесей на его основе:

увеличить их когезионную прочность, клейкость, скорость шприцевания, а также повысить адгезию резины к армирующим материалам.

2.3.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Показатели потребления сырья и энергоресурсов (нормы расхода) при производстве СКЭПТ приведены в таблице 2.3.2.

В таблицах 2.3.3–2.3.5 представлена информация по выбросам, сбросам, отходам предприятий — производителей СКЭПТ.

Твердые отходы

Воздействие технологического процесса получения каучука на окружающую среду возможно также и от образующихся твердых отходов (отработанное масло, оксид алюминия, кольца рашига, отходы каучука).

Таблица 2.3.2 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов * при производстве СКЭПТ

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- антиоксидант	0,002	0,002
- ДЦПД	0,07	0,07
- пропилен	0,55	0,55
- этилен	0,51	0,51
Электроэнергия, кВт·ч/т	1220	1360
Пар водяной, Гкал/т	9,4	13,2
МВФ, кг/т	20,7	41,3
Промышленная вода, $м^3$/т	900	1140
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены.		

Таблица 2.3.3 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве СКЭПТ (выбросы)

ЗВ в выбросах	Годовая масса ЗВ, т	Удельное значение, кг/т, не более
Аммиак	6,50	1,62
Агидол-2	1,53	0,38
Этилена окись	8,31	2,08
Пропилен	9,62	2,41
Бензин «Нефрас»	52,89	13,22
Бензапирен	$0,13 \cdot 10^{-5}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$
Метан	0,02	$0,48 \cdot 10^{-2}$
Углерода оксид	0,20	0,05
Хлористый водород	0,21	0,05
Азота диоксид	0,32	0,08
Азота оксид	0,05	0,01

Окончание таблицы 2.3.3

ЗВ в выбросах	Годовая масса ЗВ, т	Удельное значение, кг/т, не более
Бензин (нефтяной, малосернистый в пересчете на углерод)	1,71	0,43
Углерода оксид	3,04	0,76
Дициклопентадиен	22,36	5,59

Таблица 2.3.4 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве СКЭПТ (сбросы)

ЗВ в сбросах	Годовая масса сброса ЗВ, т	Удельное значение, кг/т не более
Алюминий	11,12	2,78
Ванадий	0,061	0,015
ХПК	Не более 400	
pH (ед.)	3–7	

Таблица 2.3.5 — Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве СКЭПТ (отходы)

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Группа отходов	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельная масса образования отходов, кг/т
Отработанное масло				6,0	
Оксид алюминия				3,0	
Кольца рашига				0,15	
Отходы каучука				6,0	

2.3.4 Каучук уретановый

Уретановые каучуки (российская марка СКУ) являются одним из видов полиуретанов — высокомолекулярных соединений, содержащих в основной цепи макромолекулы — повторяющие уретановые группы -O-CO-NH-. От пластиков, по свойствам наиболее близким к полиамидам, уретановые каучуки отличаются молекулярной массой и структурой. Производство полиуретанов описано в 10.3. Общая реакция синтеза полиуретанов:

$$(n + 1)R(OH)_2 + nR'(COOH)_2' \rightarrow H\text{-}(\text{-}OROCOR'CO\text{-})_n\text{-}OROH + nH_2O.$$

В промышленности выпускается свыше 150 марок СКУ, различающихся химическим составом (СКУ на основе простых эфиров известны в РФ под марками СКУ-ПФ, СКУ-ПФЛ; на основе сложных эфиров — СКУ-8, СКУ-7, СКУ-8П, СКУ-7Л, СКУ-7П), способами синтеза и переработки в изделия, а также назначением. В технической литературе принята классификация СКУ по методам их переработки в изделия:

- литьевые (вулколланы) жидкие композиции, из которых получают изделия, совмещая формование с синтезом твердого «сшитого» полимера — резины;
- вальцуемые, твердые линейные или разветвленные продукты;
- термоэластопласты с Мм ≈15–18 тыс. перерабатываемые как термопласты.

СКУ применяют в машиностроении, автомобилестроении, авиационной, нефтяной, угольной и других отраслях промышленности. Вальцуемые СКУ используют в резинотехнической промышленности для получения на имеющемся оборудовании разных изделий: тонкостенных гибких шлангов, деталей для автомобильной промышленности и горной техники, ведущих роликов для звукозаписывающих устройств.

Вальцуемые уретановые каучуки применяются для изготовления роликов и приводных элементов лентопротяжных механизмов, уплотнительных деталей в авиационной технике и автомобилестроении, уплотнительных манжет гидросистем, уплотнителей резинотехнических деталей для АЭС, изделий медицинской техники, ортопедии и обувной промышленности, различного рода резино-тканевых материалов, стойких к воде и нефтепродуктам и др. Путем применения различных наполнителей, стабилизаторов, модифицирующих добавок, а также варьированием рецептуры резиновой смеси можно получать резину, максимально отвечающую техническим требованиям заказчика. Каучуки поставляются в виде твердых брикетов массой до 25 кг, упакованными в полиэтиленовые и крафт-мешки. В условиях, исключающих попадание влаги и при отсутствии контакта с теплом, гарантийный срок хранения уретановых каучуков достигает двух лет.

2.3.4.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Получают уретановые каучуки взаимодействием олигомеров, содержащих гидроксильные группы, с диизоцианатами в присутствии агентов удлинения и поперечного сшивания макромолекул — низкомолекулярных многоатомных спиртов и диаминов.

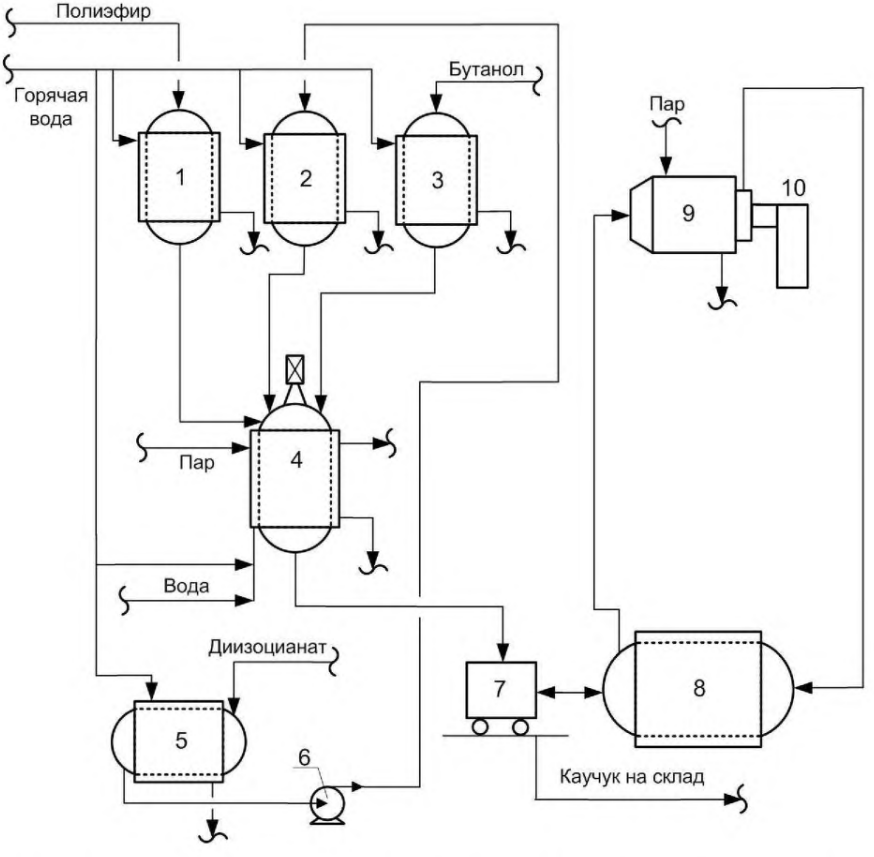
В качестве катализаторов наибольшее применение получили органические производные олова и третичные амины, но могут быть использованы и другие соединения кислого или основного характера. Дибутилдилаурат олова обладает избирательной

способностью, ускоряет реакцию изоцианата со спиртами и не промотирует побочных реакций.

Синтез уретановых каучуков осуществляется одно- или двухстадийным способом. Наибольшее применение получил двухстадийный способ. Он основан на образовании преполимера со средней молекулярной массой 3000–5000.

При использовании во второй стадии низкомолекулярных диолов удлинение цепи происходит за счет образования дополнительных уретановых связей.

Принципиальная схема получения уретановых каучуков двухстадийным способом приведена на рисунке 2.3.3. Процесс включает в себя четыре операции (не считая подготовки сырья): сушку олигоэфира; получение преполимера (форполимера); удлинение цепи; отверждение полимера.



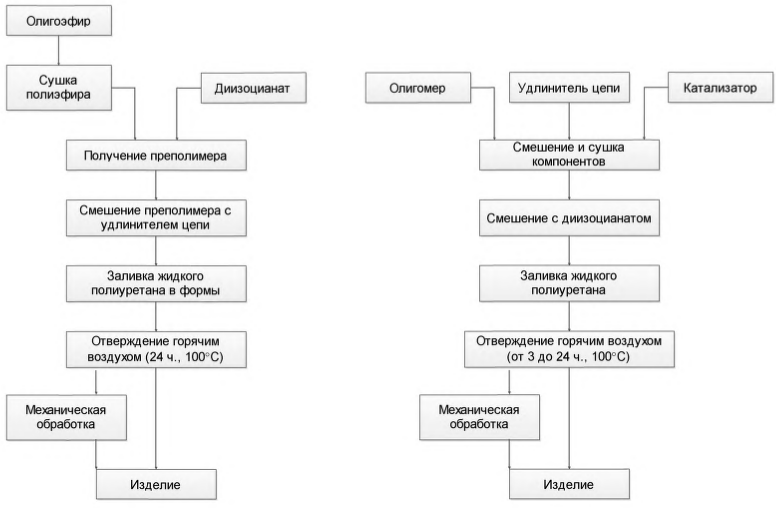
1, 2, 3 — мерники; 4 — реактор; 5 — емкость для диизоцианата; 6 — насос; 7 — тележки для каучука; 8 — термостат; 9 — калорифер; 10 — вентилятор

Рисунок 2.3.3 — Принципиальная схема получения уретановых каучуков

Олигоэфир из цистерны передавливают сухим азотом в мерник 1. Если применяемый олигоэфир кристаллизуется при температуре выше комнатной, мерник 1 через рубашку и все трубопроводы для олигоэфира обогревают горячей водой. Диизоцианат из емкости 5 закачивают в мерник 2 насосом 6, бутандиол, используемый в качестве удлинителя цепи, — в мерник 3. Мерники 2 и 3, а также линии для изоцианата и бутандиола обогревают горячей водой.

Сушку олигоэфира осуществляют в реакторе 4, в рубашку которого можно подавать пар, горячую или холодную воду. В подогретый реактор 4 из мерника 1 загружают олигоэфир и при необходимости катализатор (третичные амины, оловоорганические и другие соединения). Сушку проводят при температуре ~100 °С и остаточном давлении не более 1,33 кПа при перемешивании жидкости до остаточного содержания влаги в олигомере ~0,05 %. После сушки олигоэфир охлаждают и в реактор подают из мерника 2 диизоцианат и сухой азот. Преполимер получают при 70 °С — 75 °С, в связи с выделением теплоты реактор непрерывно охлаждают. По окончании процесса получения преполимера в реактор 4 заливают требуемое по расчету количество бутандиола и полученную смесь вакуумируют при 75 °С около 15 мин. Вязкость полимера за это время возрастает до 80 Па·с, а за следующие 30 мин — до 160 Па·с. Полученную массу сливают из реактора 4 в специальные контейнеры, которые помещают в термостат 8, где происходит отверждение полимера при 80 °С за 12–15 мин в среде сухого азота, циркулирующего в системе «термостат 8 — калорифер 9 — вентилятор 10». Полученный твердый полиуретан (или изделия из литьевого полиуретана) выгружают из термостата 8 и направляют на склад.

Схемы процессов получения литьевых СКУ в одну или две стадии приведены на рисунке 2.3.4. Высушенные олигоэфиры добавляют к диизоцианату при сильном перемешивании, но так, чтобы температура реакции в отсутствие катализатора не превышала 90 °С — 100 °С во избежание побочных реакций. При этом получают преполимеры с концевыми изоцианатными группами (преполимеры из простых олигоэфиров в герметичной упаковке могут сохраняться до одного года.) Затем преполимер смешивают с удлинителем цепи в самоочищающихся смесительных головках с частотой вращения до 30 000 мин$^{-1}$ в течение 5–15 с. После смешения реакционную массу выливают в нагретые формы, помещенные на обогреваемые столы. Продолжительность пребывания массы в формах 10–60 мин при 100 °С — 140 °С. Для получения продукции оптимального качества извлеченные из формы изделия термостатируют при 100 °С — 120 °С в течение нескольких часов.



(а) (б)

Рисунок 2.3.4 — Схема получения изделий из вулколлана двухстадийным (а) и одностадийным (б) способом

При одностадийном способе сушки подвергается смесь олигомера, катализатора и удлинителя цепи, а диизоцианат добавляют к уже высушенной смеси.

Производство вальцуемых СКУ осуществляется также одно- или двухстадийным способом из тех же мономеров.

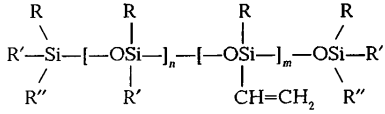
Вальцуемые каучуки выпускают в виде листов и перерабатывают в изделия прессованием. СКУ вулканизуют диизоцианатами (димером толуилендиизоцианата) или органическими пероксидами (пероксид дикумила или др.).

Типичные уретановые термоэластопласты получают из бутиленадипината, дифенилметилендиизоцианата и 1,4-бутиленгликоля. Могут быть также использованы простые олигоэфиры и другие гликоли.

Термоэластопласты, предназначенные для конструкционных целей, перерабатывают в изделия на пластоавтоматах шнекового типа, литьем под давлением при 180 °С — 215 °С. Полимеры линейной структуры можно перерабатывать также шприцеванием и каландрованием.

2.3.5 Каучук силиконовый

Силиконовые (силоксановые, полисилоксаны, кремнийорганические) каучуки СК представляют собой каучукоподобные полимеры общей формулы:



где R и R' — алкильные или арильные группы (в основном CH_3); R'' — водород, реже CH_3.

Распределение звеньев статистическое. Отечественная промышленность выпускает: диметилсилоксановый каучук СКТ (R = R' = CH_3, m = 0) и каучуки, содержащие также 0,05 % — 0,5 % мол. метилвинилсилоксановых звеньев — СКТВ (R = R' = CH_3), СКТФТ (R = CH_3, R' = $CH_2CH_2CF_3$), сополимерные каучуки СКТФВ (содержат звенья с R = R' = СН3 и 8 % — 50 % мол. звеньев с R = CH_3, R' = C_6H_5), СКТЭ (R = R' = CH_3 и 8 % мол. или более звеньев с R = R' = C_2H_6).

Из различных классов кремнийорганических соединений наибольшее применение нашли полисилоксаны, полимерная цепь которых состоит из чередующихся атомов кислорода и кремния, связанного с заместителями различной химической природы:

Силоксановые каучуки характеризуются высокой термостойкостью, поскольку прочность связи Si-O составляет 440–495 кДж/моль по сравнению с 360 кДж/моль для связи С-С в обычных карбоцепных полимерах. Кроме того, полисилоксановая цепь характеризуется очень высокой гибкостью, так как потенциальный барьер вращения вокруг связи Si-O весьма низок, и некоторые полисилоксаны сохраняют эластичность до температуры минус 100 °С.

Выпускаемые в настоящее время силоксановые каучуки, кроме диметильных радикалов в обрамлении цепи, содержат также метилвинильные фрагменты, позволяющие уменьшать количество вулканизующего агента, а для придания определенных свойств также и другие — этильные, метилфенильные, дифенильные, γ-трифторпропильные радикалы. Введение в молекулярную цепь каучука фрагментов различного химического строения позволяет существенно улучшать свойства получаемых каучуков и их вулканизатов. Отечественные силоксановые каучуки выпускаются следующих основных марок: СКТ, СКТВ, СКТВ-1, СКТЭ-30, СКТФВ-803, СКТФТ-50, СКТФТ-100.

Силоксановые каучуки различаются по химической природе радикалов, обрамляющих цепь, составу основной цепи и молекулярной массе (твердые и жидкие).

Наряду с промышленными силоксановыми каучуками, в ограниченном объеме выпускаются каучукоподобные полимеры, которые отличаются по строению и свойствам. В макромолекулах этих каучуков часть атомов кислорода заменена на другие группы — полиалкилен- и полиариленсилоксаны. Выпускаются также блок-сополимеры полиорганосилоксанов с метилсилсесквиоксанами, а также полиэлементоорганосилоксаны, содержащие вместо кремния в основной цепи атомы бора, алюминия, карборановые фрагменты и др. Однако несмотря на уникальные свойства этих каучуков (например, поликарборансилоксаны обладают наибольшей термостойкостью из всех

известных эластомеров), они не получили широкого распространения из-за сложности синтеза, высокой стоимости, а также ряда других причин.

В отличие от других типов каучуков, силоксановые имеют высокую стоимость и выпускаются в сравнительно небольшом объеме. С учетом того, что изготовление изделий на их основе требует соблюдения определенных условий в производственных помещениях и прежде всего чистоты и отсутствия контакта с компонентами резиновых смесей общего назначения, они не поставляются, как правило, для переработки в ненаполненном виде. В основном смеси поставляются в готовом виде, заправленные вулканизующими агентами.

В России промышленное производство силоксановых эластомеров налажено на Казанском заводе СК. Кроме того, освоено производство полиорганосилоксанов на базе ГНИИХТЭОС фирмой «Пента-91».

Вулканизаты ненаполненных резиновых смесей на основе выпускаемых в крупном промышленном масштабе силоксановых каучуков находят ограниченное применение, что связано не только с низкими прочностными свойствами каучуков и вулканизатов, но и с их относительно высокой стоимостью. Однако в последнее время области их применения существенно расширяются. Наполненная светлыми наполнителями резина на основе силоксановых каучуков все шире применяется в разных областях промышленности, транспорта и медицины.

Силоксановые каучуки в чистом виде применяются как модифицирующие добавки к жидким системам различного назначения — антиадгезионным композициям на основе водных дисперсий и органических растворителей и разнообразных гидрофобизаторов. Они могут входить в качестве компонентов в составы покрытий и пленок на основе реактопластов различного строения. Их широко используют также в электронике, при производстве микросхем и волоконной оптики. Одним из примеров использования их электроизоляционных свойств может служить производство термостойкой изоляционной ленты ЛЭТСАР на основе боросилоксана.

2.3.5.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

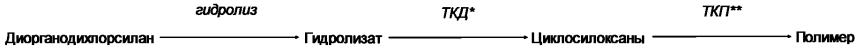
Промышленный синтез силоксановых каучуков основан на реакции каталитической полимеризации циклосилоксанов, которые получают гидролизом дихлорсиланов, с последующей очисткой циклов от трифункциональных примесей — ректификацией. Этот способ позволяет устранить образование побочных продуктов, которые могут вызывать при полимеризации нежелательное разветвление или обрыв цепей.

В качестве катализаторов используют щелочи или серную кислоту. В первом случае реакция протекает при 150 °С, во втором — при 20 °С. Качество получаемого каучука в значительной степени зависит от чистоты исходных циклосилоксанов и тщательности последующей отмывки продукта от остатков катализатора и дезактиваторов. Поэтому все большее применение находят так называемые термолабильные катализаторы на основе гидроксидов тетраалкиламмония или фосфония и их силанолятов, которые по окончании полимеризации удаляются путем разложения при прогревании реакционной массы в определенном температурном интервале. Другой способ существенного улучшения свойств каучуков, широко используемый в настоящее время, за-

ключается в блокировании концевых гидроксильных групп макромолекулы замещением их на стадии синтеза в основном триметилсилильными группами.

При необходимости синтеза полимера с небольшим количеством модифицирующих звеньев используют смесь, полученную согидролизом диорганодихлорсиланов в растворе. Например, в качестве растворителя используют диметилсилоксановый деполимеризат и, гидролизуя совместно диметилдихлорсилан и метилвинилтрихлорсилан, получают «винильную шихту», на четверть состоящую из метилвинилсилоксановых звеньев. Затем при синтезе каучуков СКТВ, СКТВ-1 ее смешивают с деполимеризатом в соотношении, необходимом для получения требуемого количества винильных звеньев, после чего смесь полимеризуют. Такой же прием используют для получения каучуков с другими модифицирующими звеньями.

Существует два метода получения силоксановых каучуков: полимеризационный и поликонденсационный. Наибольшее распространение в промышленности получил полимеризационный метод, основанный на использовании реакций перегруппировки:

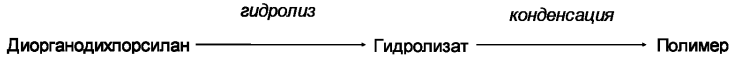


* ТКД — термокаталитическая деполимеризация.

** ТКП — термокаталитическая полимеризация.

Принципиальная схема получения силоксановых каучуков полимеризационным методом показана на рисунке 2.3.5.

Полимеризационным методом получают силоксановые каучуки основных марок СКТ, СКТВ и др. В значительно меньшей степени в промышленности используют поликонденсационные методы (для получения ариленсилоксанов, блок-сополимеров и др.), которые протекают по схеме:



Как видно из приведенных выше схем, гидролиз диоргано-дихлорсиланов R_2SiCl_2 является общей стадией обоих методов получения силоксановых каучуков.

Наиболее распространенный мономер для крупнотоннажного производства силоксановых каучуков — диметилдихлорсилан $(CH_3)_2SiCl_2$ (ДДС) с температурой кипения 70 °С, который получают прямым синтезом из кремния, активированного разными добавками, и метилхлорида. При этом, наряду с ДДС, получаются примеси с близкими температурами кипения триметилхлорсилан (57 °С), метилтрихлорсилан (66 °С). Примеси ухудшают качество получаемого каучука: метилтрихлорсилан вызывает структурирование полимера и снижает его эластичность, а триметилхлорсилан снижает молекулярную массу полимера.

Диметилдихлорсилан, используемый для получения силоксановых каучуков поликонденсационным методом, должен содержать не менее 99,96 % основного продукта (по массе). Для этого продукт прямого синтеза подвергают ректификации на высокоэффективных многотарельчатых колоннах. Ректификация связана с большими энергозатратами.

В промышленности для получения силоксановых каучуков полимеризационным методом используют циклосилоксаны с числом атомов кремния от 3 до 7. Особенно широко используют октаметилциклотетрасилоксан или его смесь с декаметилциклопентасилоксаном. Циклосилоксаны в присутствии катализаторов при повышенной температуре расщепляются с образованием линейных продуктов.

Полимеризацию циклосилоксанов осуществляют в присутствии каталитических количеств основных или кислотных реагентов в условиях, при которых они расщепляют только связи Si-O и не затрагивают связи Si-C или какие-либо другие связи в органических радикалах.

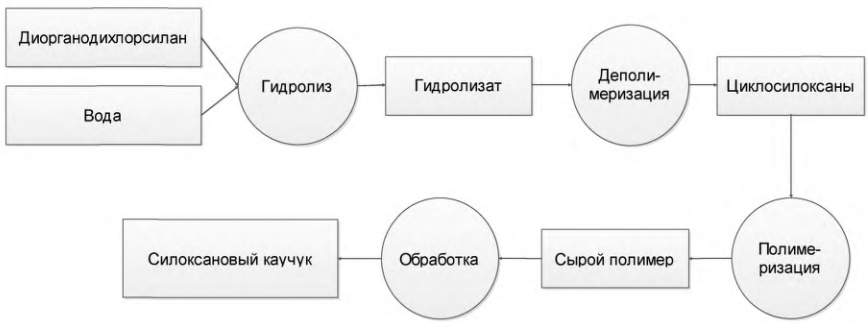


Рисунок 2.3.5 — Принципиальная схема синтеза силоксановых каучуков методом полимеризации

Силоксановые каучуки, полученные неравновесной полимеризацией циклотрисилоксанов в отсутствие катализаторов, устойчивы в реальных условиях эксплуатации при температурах до 250 °С — 350 °С.

Для полимеризации циклосилоксанов предложено много различных катализаторов и каталитических систем, включающих главным образом сильные кислоты и сильные основания.

В промышленности для полимеризации диметилциклосилоксанов при получении СКТ применяют сульфат алюминия в виде каталитической пасты — смеси прокаленного и размолотого $Al_2(SO_4)_3$ с деполимеризатом и H_2SO_4.

Трудоемкая и энергоемкая операция отмывки от сернокислотных катализаторов необходима потому, что они уже при 150 °С вызывают деструкцию и структурирование полимера.

Полимеризация в присутствии оснований позволяет за 2–4 ч (а иногда и быстрее), при очень малом массовом содержании катализатора (10^{-2} % — 10^{-4} %), получать полимеры с молекулярной массой до 10^6 и более без дозревания, получать жидкие каучуки, легко регулировать молекулярную массу полимеров и заменить трудоемкую стадию отмывки нейтрализацией катализатора.

Среди большого числа катализаторов основного характера наиболее активны гидроксиды щелочных металлов и их силоксаноляты, четвертичные аммониевые или фосфониевые основания и их силоксаноляты. Для неравновесной полимеризации циклотрисилоксанов можно, кроме того, применять смеси аминов с водой и многие другие каталитические системы.

В промышленности методом полимеризации в присутствии основных катализаторов получают высокомолекулярные диметилметилвинилсилоксановые каучуки СКТВ и СКТВ-1.

Низкомолекулярные полимеры СКТН (жидкие каучуки) получают полимеризацией диметилциклосилоксанов в присутствии КОН и воды, с помощью которой регулируют вязкость полимера в интервале 1,5–16 Па·с при 20 °С (молекулярная масса 20–70 тыс.). Реакцию проводят при 180 °С и избыточном давлении 0,35 МПа до установления равновесия (20–30 мин). Затем из полимера удаляют циклосилоксаны нагреванием его в вакууме после предварительной дезактивации катализатора аэросилом.

Таблица 2.3.6 — Свойства отечественных высокомолекулярных силоксановых каучуков

Марка каучука	Технические условия	Характеристическая вязкость, дл/ч	Молекулярная масса, тыс. ед.	Потеря массы (термостойкость), %, не более	Молярная доля MeViSi-звеньев, %	Растворимость
СКТ	38.103694—89	–	420–570 (группа 1)	2,5 (3 ч, 150 °С)	–	В толуоле
			571–670 (группа 2)			
СКТВ	38.103694—89	–	420–570 (группа 1)	3,0 (3 ч, 150 °С)	0,07–0,11	В бензоле и толуоле
			571–670 (группа 2)	10 (2 ч, 300 °С)		
СКТВ-1	38.103694—89	–	470–570 (группа 1)	3,0 (3 ч, 150 °С)	0,18–0,28	В бензоле и толуоле
			571–720 (группа 2)	10,0 (2 ч, 300 °С)		
СКТВ-МЕД	38.1033560—84	–	600–950	4,0 (3 ч, 150 °С)	0,07–0,12	В бензоле и толуоле
СКТФВ-803, марка 1	38.103371—77	–	430–680	4,0 (3 ч, 150 °С)	0,3 + 0,05	В бензоле
СКТФВ-803, марка 2	38.103371—77	–	430–680	4,0 (3 ч, 150 °С)	0,3 ± 0,05	В бензоле
Лестосил СМ	38.0311006—90	0,1–0,6	–	1,5(4 ч, 160 °С)	–	Полная в толуоле
Лестосил СМ-НТ	38.0311006—90	0,20–0,35	–	1.5 (4 ч, 160 °С)	–	В толуоле 99,8 %
СКТЭ	38.103371—77	–	470–670	4,0 (3 ч, 150 °С)	–	В бензоле

Окончание таблицы 2.3.6

Марка каучука	Технические условия	Характеристическая вязкость, дл/ч	Молекулярная масса, тыс. ед.	Потеря массы (термостойкость), %, не более	Молярная доля MeViSi-звеньев, %	Растворимость
СКТЭ щ	38.403738—92	–	400–800 *	4,0 (3 ч, 150 °С) 6,0 (2 ч, 250 °С)	–	В толуоле
СКТЭМ-1	38.03.1.048—93	1,0–1,6	390–800 ** 500 800	4,0 (3 ч, 150 °С) 6,0 (2 ч, 250 °С)	0,3 + 0,1	В толуоле, в этилацетате
СКТФТ-50	–	0,75–1,15	500–800	5,0 (2 ч, 200 °С)	0,3 ± 0,1	В этилацетате
СКТФТ-50 АНТ, марка А	38.103182—85	0,75–1,15	500–900	5,0 (2 ч, 200 °С)	0,3 ± 0,1	В этилацетате
СКТФТ-50 АНТ, марка Б	38.103182—85	–	600–900	2,0 (2 ч, 200 °С)	0,35 ± 0,15	В этилацетате
СКТФТ-100 НТ	38.103182—85	0,70–1,15	700–900	5,0 (2 ч, 200 °С)	0,3 ± 0,1	В этилацетате
СКТФ-100П	38.403397—81	–	700–2000	2,0 (2 ч, 200-С)	0,17 ± 0,04	
СКТФТ-100 лестосил	2294-114-001 51963—2006	0,05–0,30	45–60	2,0 (4 ч, 160-С)	–	В толуоле, этилацетате

Каучук термостойкий низкомолекулярный СКТН выпускают четырех марок (А, Б, В, Г), различающихся вязкостью.

По внешнему виду каучук СКТН представляет собой вязкую бесцветную мутную жидкость, содержание летучих — не более 2,0 % (для марки Г — 6 %), термостабильность — не более 2,0 %, вулканизуемость — не более 5 ч, вода должна отсутствовать.

Силоксановый термостойкий каучук СКТ должен соответствовать следующим требованиям:

Внешний вид	Однородная масса без механических включений
Молекулярная масса	
I группа	420–570 тыс.
II группа	571–670 тыс.
Потеря массы при 150 °С за 3 ч (%, не более)	2,5
Реакция водной вытяжки	Нейтральная

Ненаполненные вулканизаты на основе силиконовых каучуков имеют очень низкую прочность при разрыве (0,2–0,5 МПа) и практически не применяются.

Резина на основе высокомолекулярных силоксановых каучуков широко используют как эластичные материалы специального назначения во многих отраслях промышленности. В электротехнической, радиоэлектронной и кабельной промышленности резина из высокомолекулярных (твердых) эластомеров применяют для изоляции проводов и кабелей, моторов и генераторов, амортизации, защиты точных приборов и т. д. Высокие диэлектрические свойства, термо- и морозостойкость, гидрофобность силиконовой резины делают особо эффективным их применение для изоляции проводов и кабелей, работающих в жестких условиях.

Силиконовая резина, наполненная техническим углеродом печного типа, является электропроводящими термостойкими материалами и могут использоваться как беспроволочные электронагреватели.

Широкое применение нашла резина из твердых каучуков в резинотехнической, фармацевтической, медицинской и пищевой отраслях промышленности для изготовления тепло- и морозостойких изделий.

Резина на основе жидких каучуков типа СКТН применяют для изготовления заливочных, обволакивающих, герметизирующих и губчатых материалов, стойких при температурах от минус 60 °С до 300 °С.

На основе силоксановых каучуков промышленность СК выпускает в большом ассортименте одно- и двухкомпонентные герметики, компаунды и самослипающиеся электроизоляционные ленты.

2.3.6 Каучук эпихлоргидриновый

Эпихлоргидриновые каучуки (ЭХГК) занимают особое положение в ряду топливо- и термостойких каучуков специального назначения: они обладают сочетанием таких свойств, как бензо-, термо- и морозостойкость, газонепроницаемость, стойкость к гидроксилсодержащим топливным смесям, а также озоностойкостью и превосходными динамическими характеристиками.

ЭХГК получают из циклических эфиров, содержащих эпоксидные группы. В результате раскрытия эпоксидного кольца образуются макромолекулы с эфирными связями в основной цепи. Звенья в ЭХГК соединяются посредством эфирных связей. В результате подвижность макромолекул определяется суммарным действием двух факторов: наличием простых эфирных связей в основной цепи и наличием полярных хлорметильных групп в боковой цепи. Увеличение межмолекулярного взаимодействия, связанное с этим, отрицательно влияет на гибкость цепи и эластические свойства ЭХГК.

Ассортимент выпускаемых ЭХГК достаточно широк. Варьирование свойств этих каучуков осуществляется путем изменения относительного содержания звеньев четырех типов: эпихлоргидриновых (ЭХГ), этиленоксидных (ОЭ), пропиленоксидных (ОП) и непредельных эпоксидных (НЭ), что обусловливает возможность получения резины с различными динамическими, температурными и другими техническими свойствами, такими как газопроницаемость, огнестойкость, масло- и топливостойкость.

По строению основной цепи ЭХГК делятся на две большие группы: насыщенные каучуки — гомополимер ЭХГ и сополимер ЭХГ с ОЭ или ОП и ненасыщенные каучу-

ки — сополимер ЭХГ и аллилглицидилового эфира (АГЭ), а также терполимеры — сополимеры ЭХГ, ОЭ, ОП с АГЭ или с другими ненасыщенными эпоксидами (НЭ).

Свойства ЭХГК определяются природой структурных звеньев, входящих в состав макромолекул. Отсутствие непредельных связей в основной цепи придает этим каучукам стойкость к действию тепла, кислорода, озона и других агентов.

Состав и марки каучуков на основе органических циклических оксидов, выпускаемых ОАО «Синтез-Каучук», приведены в таблице 2.3.7.

Таблица 2.3.7 — Некоторые марки эпихлоргидриновых каучуков, выпускаемых ОАО «Синтез-Каучук»

Марки каучука	Мольный состав, %				Номер технических условий
	Оксид пропилена (ОП)	Эпихлоргедрин (ЭХГ)	Оксид этилена (ОЭ)	Аллилглицидиловый эфир (АГЭ)	
СКЭХГ	–	100	–	–	ТУ 2294–076–00151963—2001
СКЭХГ-С	–	50	50	–	ТУ 2294–074–00151963—2001
СКЭХГ-СТ (Э)	–	49–47,5	47,5–49	2–5	ТУ 2294–075–00151963—2001
СКПО	95–98	–	–	2–5	ТУ 2294–067–16810126—99
СКЭХГ-СТ	70–30	28–65	–	2–5	ТУ 2294–049–16810126—99
СКЭХГ-СП	43–59	57–41	–	–	ТУ 2294–077–00151963—2001

2.3.6.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Эпихлоргидриновые каучуки получают полимеризацией эпихлоргидрина и его сополимеризацией с различными оксидами, которая проводится в присутствии каталитических систем на основе алюминийалкилов. Наиболее часто для этих целей используют системы триэтил- или триизобутилалюминия с водой (полиалкилалюмоксаны).

Для регулирования молекулярной массы полимеров, полученных в присутствии полиалкилалюмоксанов, используют хелатирующие добавки (ацетилацетон, ацетилацетонаты металлов). Ацетилацетон резко изменяет кинетику процесса полимеризации α-оксидов, при увеличении его содержания в каталитической системе увеличивается молекулярная масса полимера.

Аппаратурное оформление, условия и этапы проведения процесса являются характерными для каучуков растворной полимеризации и во многом соответствуют описанным выше для каучуков СКИ и СКД (см. 2.1.1, 2.1.2).

Свойства ЭХГК определяются природой структурных звеньев, входящих в состав макромолекул. Связь строения звена ЭХГК с его специфическими свойствами см. в таблице 2.3.8. Отсутствие непредельных связей в основной цепи придает этим каучукам стойкость к действию тепла, кислорода, озона и других агентов.

Физико-химические характеристики ЭХГК приведены в таблице 2.3.9.

Таблица 2.3.8 — Влияние строения мономерных звеньев на основные свойства эпихлоргидриновых каучуков

Мономерное звено	Особенность строения макромолекулы	Характерные свойства вулканизатов
Эпихлоргидриновое	Эфирная связь в главной цепи; полярная хлорметильная группа в боковой цепи; отсутствие двойной связи	Гибкость цепи, эластичность, газонепроницаемость, термостойкость, озоностойкость, теплостойкость, огнестойкость
Этиленоксидное	Эфирная связь в главной цепи; отсутствие двойной связи	Морозостойкость, высокая эластичность, маслостойкость
Аллилглицидиловое	Двойная связь в боковой цепи	Способность к серной и пероксидной вулканизации

Таблица 2.3.9 — Физико-химические характеристики эпихлоргидриновых каучуков

Показатель	Гомополимер ЭХГ	Сополимер ЭХГ-ОЭ	Терполимер ЭХГ-ОЭ-АГЭ
Содержание, масс. %: хлора кислорода	38 17	20–26 23	20–26 24
Вязкость по Муни (100 °С)	35–75	60–80	40–80
Содержание геля, %	Отсутствие		
Температура стеклования, °С	–29	–45 + –52	–45 + –52
Плотность энергии мольной когезии, кДж/(моль/см^3)	73,8	–	
Плотность, кг/м^3	1360	1260	1260
Показатель преломления	1,5160	1,4980	

2.3.7 Каучук пропиленоксидный

Пропиленоксидный каучук (СКПО) представляет собой сополимер пропиленоксида (ПО) и непредельного эпоксида, в качестве которого наиболее часто используется аллилглицидиловый эфир (АГЭ).

При этом звенья АГЭ распределяются по цепи равномерно, а присутствие 2 % — 3 % (мол.) непредельного мономера (по отношению к оксиду) пропиленоксида позволяет проводить серную вулканизацию с получением вулканизатов с хорошими физико-механическими свойствами.

Наличие в основной цепи простых эфирных групп придает молекуле большую гибкость вследствие низкого потенциала барьера вращения по связи «углерод — кислород», но в то же время полярность эфирного кислорода может усиливать межмолекулярное взаимодействие. Таким образом, подвижность цепей и свойства сополимера

определяются сложным суммарным эффектом двух противоположно действующих факторов.

Полярность каучуков обеспечивает масло- и бензостойкость резины — лучшую, чем у резины на основе натурального и изопренового каучуков, но худшую, чем у резины на основе ЭХГК.

Высокая подвижность связи -С-О- позволяет прогнозировать хорошие низкотемпературные характеристики каучука. Отсутствие ненасыщенных связей в основной цепи придает ему большую стойкость к действию тепла, кислорода, озона по сравнению с непредельными каучуками, полученными на основе диеновых мономеров.

Сравнительный анализ свойств СКПО и других каучуков специального назначения, результаты испытаний некоторых резинотехнических изделий на его основе, показали, что СКПО может быть использован для производства резины, стойкой к агрессивным средам и работающей в широком температурном интервале.

2.3.7.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Получают пропиленоксидный каучук сополимеризацией мономеров в растворе (катализаторы — алкилы алюминия или цинка; сокатализатор — вода). Чтобы гидролиз катализатора протекал мягко, в систему вводят эфир, для повышения активности катализатора и для регулирования молекулярной массы каучука — ацетилацетон.

Аппаратурное оформление, условия и этапы проведения процесса являются характерными для каучуков растворной полимеризации и во многом соответствуют описанным выше для каучуков СКИ и СКД (см. 2.1.1, 2.1.2).

2.3.8 Каучук олигопипериленовый

Олигопипериленовый каучук (СКОП-К, СКОП-Н), как и другие жидкие углеводородные каучуки (или олигодиены), является олигомерным аналогом высокомолекулярных углеводородных каучуков.

Он представляет собой однородную вязкую жидкость (сухой остаток 50 %) с временем высыхания 24 ч, полностью совместимую с растительными неоксидированными маслами.

Синтетический каучук олигопипериленовый (СКОП-К) по ТУ 2294-083-16810126—2000 предназначен для применения в качестве заменителя натуральных олиф в производстве растительных масел для масляных красок и лаков. Также жидкий каучук СКОП может быть использован как пластификатор эластомеров взамен минерального масла ПН-6.

2.3.8.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Олигопипериленовый каучук получают в растворе по аналогии с получением каучука СКД на различных катализаторах (см. 2.1.2), где в качестве мономера используют жидкий пиперилен (при более низком давлении, так как пиперилен представляет собой ЛВЖ).

Синтез жидких углеводородных каучуков проводят на таком же оборудовании, как и при получении синтетического каучука. Для наиболее специфичных узлов — выделения и сушки — чаще всего используют тонкопленочные роторные испарители высокой производительности.

Основное отличие в получении жидкого углеводородного каучука от синтетического каучука (получение которого происходит аналогично описанному в 2.1.2.) состоит в том, что для обрыва растущей цепи на стадии образования олигомера инициатор, катализатор или регулятор полимеризации используют в концентрации, превышающей на 1–2 порядка их концентрации при получении высокомолекулярного синтетического каучука.

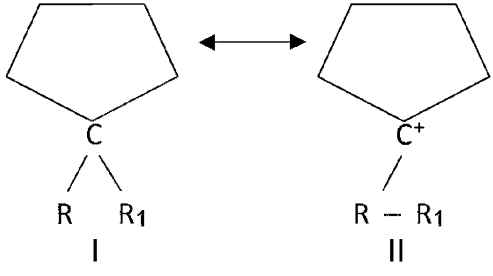
Производство олигопипериленового каучука реализовано в 1987 г. на Стерлитамакском СК. Кроме проблемы замены растительных масел, создание этого производства в значительной степени было направлено на решение проблемы использования диена пиперилена, сбыт которого меньше, чем сбыт бутадиена и изопрена. Массовая доля сухого остатка в СКОП-К не менее 50 %, условная вязкость по вискозиметру ВЗ равна 246 (диаметр сопла 4 мм, время истечения 20–80 с, температура измерения 20 °С).

Производство этого полимера было организовано также в ОАО «Нижнекамскнефтехим» (Республика Татарстан).

Жидкие углеводородные каучуки можно модифицировать как по двойным связям основной цепи (гидрирование, малеинизация, эпоксидирование, галогенирование и т. д.), так и по функциональным группам, в частности концевым.

Каучук СКОП-К модифицируют фульвенами.

Фульвены — непредельные углеводороды, содержащие циклопентадиенильную группировку (с двумя резонансными структурами).



I II

Каучук используется также в композиции с бутанолом и скипидаром для обеспечения влагостойкости и повышения долговечности древесины (пропитка).

2.3.9 *Транс*-1,4-полиизопрен

Отечественный *транс*-1,4-полиизопрен выпускают под торговой маркой СГ, его зарубежным аналогом является канадский полимер «Полисар-Х-414», а его природными аналогами — гуттаперча (гутта) и балата.

Гуттаперча представляет собой смолу, добываемую из растения pertja (pertja (малайск.) — дерево, источающее камедь), это высокомолекулярное соединение, гео-

метрический стереоизомер натурального каучука $(C_5H_8)n$ средней молекулярной массой ~30–200 тыс.

Поскольку природные запасы деревьев pertja семейства гевеи постоянно сокращались, исследователи были вынуждены искать способы синтеза синтетического продукта. Впервые такой продукт был получен в 1955 г. первооткрывателем металлоорганического катализа К. Циглером, а уже в начале 60-х гг. XX века канадская компания Polysar начала промышленное производство синтетического *транс*-1,4-полиизопрена на ванадиевых катализаторах.

Кроме гутты (собственно *транс*-1,4-полиизопрен), техническая гуттаперча содержит смолы, белковые вещества, влагу и др.

В отличие от природных полимеров, синтетические имеют более высокую молекулярную массу и содержат определенное количество геля, поэтому они требуют пластикации перед переработкой.

При комнатной температуре техническая гуттаперча — твердый кожеподобный продукт плотностью ~0,95 г/см^3, стойкий к действию кислот (в том числе HF, HCl), водонепроницаемый, имеющий высокие электроизоляционные свойства.

Основное назначение *транс*-1,4-полиизопрена — изоляция подводных кабелей, изготовление клеящих и кислотоупорных материалов в силу способности к вулканизации и хорошей совместимости с другими материалами.

Применение этого материала для изготовления протезно-ортопедических изделий для иммобилизации определенных сегментов или целиком конечностей и позвоночника позволило осуществлять непосредственно лечебные функции на завершающем этапе консервативного и оперативного лечения. Материалы использовали для производства протезов голени, фиксирующих корсетов, туторов верхних и нижних конечностей, изделий для лечения сколиоза, компрессионных переломов, в стоматологии и т. д.

2.3.9.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Процесс синтеза синтетической гуттаперчи аналогичен процессу синтеза 1,4-*цис*-изопренового каучука (СКИ), описанному выше в 2.1.1. Этот процесс также осуществляется на катализаторах Циглера — Натта в растворе, но в качестве катализаторов используют систему на основе ванадия.

Технические требования к *транс*-1,4-полиизопрену:

- пластичность по Карреру — менее 0,65;
- прочность при разрыве — более 250 кгс/см^2;
- относительное удлинение при разрыве — более 400 %;
- твердость по ТМ2 — более 90;
- содержание золы — менее 0,8 %;
- содержание ионола — 0,2 % — 0,8 %;
- содержание *транс*-1,4-звеньев — более 85 %;
- содержание ванадия — менее 0,06 %;
- растворимость в бензоле (толуоле) — более 90 %;
- цвет белый;
- содержание легколетучих веществ — менее 0,7 %;

- время отверждения в воде — менее 6 мин.

Раздел 3. Производство термоэластопластов

Производство термоэластопластов (ТЭП) является одной из самых быстроразвивающихся областей полимерной промышленности, с динамично растущим спросом. Эти материалы сочетают свойства вулканизованных каучуков со свойствами термопластов, т. е. они при более низких температурах ведут себя подобно пластикам, позволяя вести переработку на оборудовании для пластиков и не требуя его вулканизации.

ТЭП — полимеры с механическими свойствами эластомеров, однако по способу переработки они являются термопластиками. В целом структура ТЭП состоит из двух микроскопических фаз: одна — низкомодульная и легкодеформируемая, а вторая — жесткая, выполняющая функции связи между упругоэластичными зонами. Такие свойства обусловливают возможность изменения внутренних механических характеристик ТЭП от упругоэластичного полимера до полимерной жидкости. При нагревании ТЭП выше температуры плавления жесткая фаза расплавляется и позволяет полимеру вытекать в перерабатывающее оборудование.

Широкое применение ТЭП обусловлено особенностью их свойств по сравнению с другими пластиками. Термопластичные эластомеры отличаются такими свойствами, как:

- мягкость и упругость;
- высокая технологичность и возможность вторичной переработки;
- высокая эластичность при низких температурах;
- термическая и климатическая стойкость;
- длительный эксплуатационный период;
- нетоксичность;
- стойкость к слабым кислотам, растворам щелочей и солей, спиртам, воде, атмосферным воздействиям;
- диэлектрические характеристики, позволяющие использовать в производстве изоляционные материалы.

ТЭП полностью перерабатываются, не содержат хлор и серу. Новые ТЭП не содержат свинцовых стабилизаторов и других тяжелых металлов. Другим положительным свойством, с точки зрения экологии, является пониженная миграция пластификатора.

Изменяя рецептуры ТЭП, можно регулировать их основные физико-механические и потребительские свойства изделий: твердость, эластичность, маслобензостойкость, морозостойкость, огнестойкость, цвет.

Но важнее всего то, что именно свойства ТЭП гарантируют длительное функционирование изделий без потери эксплуатационных свойств в условиях постоянно меняющихся атмосферных факторов (мороз и жара, высокая и низкая влажность и пр.).

Так же, как и каучуки, они позволяют вводить в свой состав различные минеральные наполнители или стабилизаторы с пластификаторами. Это позволяет регулировать свойства ТЭП.

Различные группы ТЭП образованы на основе химического различия составляющих полимеров. Основой нескольких групп стал полимер, состоящий из макромоле-

кул, сочетающих жесткие и эластичные блоки. Это блок-сополимеры, включающие термопластичные стирольные эластомеры (СБС), термопластичные уретаны (ТПУ), сополиэфиры (СОРЕ), сополиамиды (СОРА).

Другие группы представляют собой соединения жестких и эластичных полимеров, достаточно совместимых для обеспечения связи. В них входят термопластичные соединения полиолефиновых эластомеров (ТПО) и полипропилена с поливинилхлоридом/бутадиен-нитрильными каучуковыми смесями (ПВХ/БНК). Еще одна группа объединяет отдельные жесткие и эластичные полимеры, вступившие в химические реакции для усиления механических свойств, особенно в местах поперечного сшивания фазы эластомера. ТЭП с фазой эластомера поперечного сшивания являются термопластичными вулканизатами (ТПВ) и, как правило, имеют механические свойства класса термопластичной резины. Резкий количественный рост продуктов в этих областях продолжается, особенно это касается термопластичных вулканизатов (ТПВ).

Помимо этого, ТЭП обладают способностью со временем улучшать свои прочностные показатели, в отличие от резины, которая теряет эластичность, становится хрупкой и ломкой.

3.1 Стирол-бутадиеновый блок-сополимер линейный

Бутадиен-стирольные термоэластопласты представляют собой новый класс полимеров, сочетающих свойства эластомеров и пластмасс. При рабочих температурах они ведут себя как вулканизаты каучуков — резины, не требуя вулканизации, а при повышенных температурах перерабатываются как термопласты (литьем под давлением, экструзией и т. д.).

В связи с тем, что термопласты не требуют вулканизации, изделия из них получаются гигиеничнее, дешевле. ТЭП легко окрашиваются в различные тона, что позволяет производить из них большой ассортимент изделий.

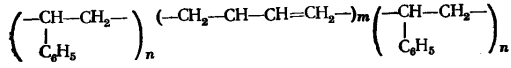
Стирол-бутадиен-стирольные (СБС) блок-сополимеры являются наиболее известными и распространенными материалами этого класса ТЭП. Также их называют дивинилстирольные термоэластопласты (ДСТ).

В настоящее время получены различные типы стирол-бутадиен-стирольных ТЭП линейного и разветвленного строения с низким, средним и высоким содержанием связанного стирола, а также маслонаполненных с повышенной текучестью.

При получении СБС (или ДСТ), предназначенных для различных областей применения, учитывают влияние различных факторов на их свойства: соотношение мономеров, количество блоков и их размеры, микроструктуру полибутадиенового блока, содержание статистически распределенного стирола в эластомерном блоке.

Обычно полибутадиеновый блок в СБС содержит 40 % — 45 % *цис*-1,4 и 8 % — 12 % 1,2-звеньев и имеет температуру стеклования от –90 °С до –100 °С. Полистирольные блоки имеют атактическое строение, и их температура стеклования в зависимости от молекулярной массы колеблется от 80 °С до 100 °С. Размер полистирольного блока оказывает большое влияние на прочностные свойства стирол-бутадиен-стирольных ТЭП. При молекулярных массах полистирольных блоков ниже $5–10 \cdot 10^3$ ТЭП практически полностью утрачивают прочность, так как из-за низкой температуры стеклования такие блоки не создают достаточно прочных связей в структуре.

Бутадиен-стирольные ТЭП представляют собой блок-сополимеры типа полистирол — полибутадиен — полистирол:



Наибольший практический интерес представляют трехблочные сополимеры, в которых срединный блок обладает достаточно высокой гибкостью полимерных цепей (полибутадиен или полиизопрен), а концевые блоки являются жесткоцепными (полистирол или поли-α-метилстирол). Такие сополимеры проявляют свойства термоэластопластов и при обычных температурах являются гетерофазными. Жесткоцепные микроблоки при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии и, поскольку полистирол в полибутадиене не растворяется, сегрегируются в эластичной матрице с образованием доменов диаметром 10–40 нм с последующим их микрофазовым разделением. Домены, связанные друг с другом цепями мягкого блока, выполняют функцию полифункциональных узлов полимерной пространственной сетки, хотя межмолекулярные связи в такой системе имеют исключительно физическую природу. Тем не менее при обычных условиях полимер ведет себя как сетчатый, т. е. по свойствам приближается к резине. При температурах переработки полимер жестких блоков переходит в вязкотекучее (или высокоэластическое) состояние; блок-сополимер проявляет свойства линейного полимера и хорошо формуется обычными приемами переработки термопластов. Чтобы сополимер обладал хорошей эластичностью и термопластичностью, необходимо, чтобы содержание гибкоцепных блоков в его макромолекулах было не менее 50 %.

Синтез таких «трехблочников» основан на анионной полимеризации с использованием «живых» полимеров. Достоинством этого процесса является возможность управления строением получаемого продукта, т. е. химическим составом, длиной и последовательностью блоков. В качестве катализаторов полимеризации обычно применяют литийорганические соединения, чаще всего *втор*-бутиллитий. Для получения в составе блок-сополимеров бутадиеновых или изопреновых блоков с преимущественным содержанием 1,4-*цис*-звеньев процесс проводят в неполярной среде.

Бутадиен образуют блоки, состоящие из нерегулярно чередующихся звеньев различного строения. В полибутадиеновых блоках 1,4-*цис*-звеньев обычно содержится меньше (40 % — 45 %), а 1,2-звеньев — больше (8 % — 12 %). Блоки полистирола являются атактическими, и размеры образуемых ими доменов зависят от молекулярной массы блока. Свойства термоэластопластов при переработке и эксплуатации значительно зависят от молекулярных масс гибкоцепного и жесткоцепного блоков. Наилучшими физико-механическими свойствами обладают бутадиен-стирольные ТЭП при молекулярных массах полибутадиенового блока от 80 до 100 тыс., а полистирольных блоков — около 30 тыс.

ТЭП выпускаются в виде небрикетированной массы (крошки, гранул или сыпучего порошка с размером частиц менее 2,5 мм), опудренной антиагломератором (тальком, белой сажей или стеаратом кальция).

3.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Процесс получения ТЭП может осуществляться двумя способами. В обоих случаях применяют литийорганический катализатор, как правило *втор*-бутиллитий, позволяющий получать сополимеры с узким ММР. Полимеризацию необходимо проводить в неполярном растворителе. Поскольку ароматические углеводороды участвуют в реакциях переноса кинетических цепей, то предпочтительным является использование алифатических или циклоалифатических растворителей.

В первом варианте процесс получения каучука может проводиться по непрерывной схеме, а его блочное строение достигается за счет большой разницы в константах сополимеризации бутадиена и стирола (в данных условиях $r_{бут}$ = 10,0 и $r_{ст}$ = 0,035). Однако при этом не удается получать строго трехблочные сополимеры и всегда какая-то часть стирола статистически распределяется в составе бутадиеновых (изопреновых) блоков.

В отечественной промышленности процесс проводится в две стадии: полимеризация стирола, затем — бутадиена. Температура реакции на второй стадии составляет 95 °С — 105 °С. На каждой из стадий мономер полностью исчерпывается. Если на первой стадии температура составляет 40 °С — 45 °С, то на второй и третьей она равна 50 °С — 60 °С и 70 °С — 80 °С соответственно. При производстве ТЭП-35 вся циклограмма в идеальных условиях с откачкой из реактора составляет 90–100 мин. Процесс полимеризации длится 70–75 мин.

Дезактивацию катализатора проводят стабилизатором, например агидолом-1, вводимым в виде раствора. Дегазацию блочных сополимеров можно проводить как путем традиционной водной дегазации, так и безводным способом на обогреваемых валковых машинах. Каучук далее гомогенизируют в червячном прессе, гранулируют или выпускают в виде порошка и упаковывают.

Обозначения промышленных марок термоэластопластов зависят от типа применяемых мономеров и содержания связанного стирола, показываемого цифрами после буквенных обозначений. Так, бутадиен-стирольные сополимеры обозначают как ДСТ-30, ДМСТ-35 (линейные) или ДМСТ-Р (разветвленные). Разветвленные (звездообразные, радиальные) полимеры получают сшиванием двухблочных сополимеров три- или тетрафункциональными низкомолекулярными органическими соединениями. Выпускают также маслонаполненные термоэластопласты.

Бутадиен-стирольные термоэластопласты обладают наиболее ценным комплексом свойств при содержании связанного стирола 25 масс. % — 35 масс. %. Они сохраняют эластические свойства при низких температурах (до –60 °С), тогда как макромолекулы других сополимеров такого же состава при этих температурах утрачивают гибкость. Поскольку эти полимеры не требуют вулканизации, их можно перерабатывать такими высокоэффективными методами, как литье под давлением, экструзия с последующим раздувом, прессование, вакуум-формование, каландрование. Переработку осуществляют при температуре 140 °С — 190 °С; существенным достоинством этого класса полимеров является возможность их многократной переработки.

ТЭП имеют большую износостойкость, являются хорошими диэлектриками, совмещаются с НК и синтетическими каучуками. Общим недостатком ТЭП является низкая температуростойкость, которая может быть несколько повышена при замене стирола

на его высшие гомологи, в частности на α-метилстирол. Высокая регулярность физической пространственной сетки ТЭП обеспечивает им большую прочность — до 40 МПа при относительном удлинении до 1000 %. Но в то же время они имеют малое сопротивление раздиру, неустойчивы к многократным деформациям.

Процесс производства бутадиен-стирольных ТЭП состоит из следующих основных стадий:

- очистки возвратного растворителя;
- очистки бутадиена;
- очистки стирола;
- приема и приготовления растворов катализатора, электродонора, сочетающего агента, антиоксиданта, компонентов антиагломератора;
- блок-сополимеризации бутадиена со стиролом в среде растворителя;
- дезактивации, стабилизации, наполнения маслом полимеризата;
- усреднения полимеризата;
- водной дегазации полимеризата;
- усреднения пульпы крошки ТЭП;
- выделения, сушки и упаковки готового продукта;
- вспомогательные установки (очистка воздушных выбросов и сточных вод)

Химико-технологические основы процесса получения термоэластопластов представлены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1 — Химико-технологические основы процесса получения термоэластопластов

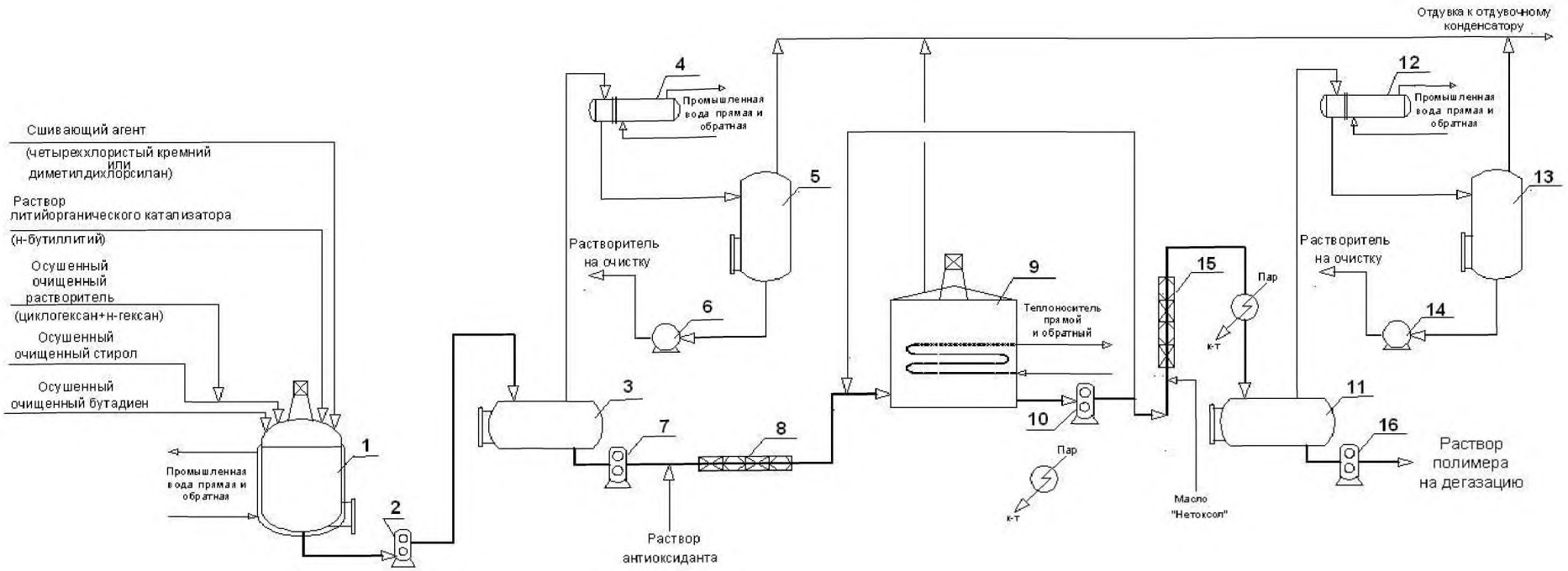
№ п/п	Стадии и узлы процесса	Химико-технологические параметры и условия процесса
1	Очистка возвратного растворителя	Ректификация в аппарате колонного типа Адсорбция остаточной влаги на молекулярных ситах после ректификации Адсорбция хлорорганических соединений из сухого растворителя, поступающего от аппаратов мгновенного испарения
2	Очистка бутадиена	Осушка от влаги, ректификация от тяжелокипящих примесей и ингибитора по непрерывной схеме на ректификационных колоннах
3	Очистка стирола	Осушка от влаги и очистка от примесей и ингибитора методом адсорбции в осушителях
4	Полимеризация	Процесс полимеризации проводится в реакторах с перемешивающим устройством периодическим способом
4.1	Получение 1-го блока (полистиролли-тия)	Смешение растворителя, инициатора и стирола осуществляется непосредственно в полимеризаторе. Тепловой эффект растворения стирола в смеси циклогексан/нефрас (75 : 25 масс. %) составляет 25 кДж/кг (6,0 ккал/кг). Полимеризация стирола проводится в адиабатическом режиме

Окончание таблицы 3.1.1

№ п/п	Стадии и узлы процесса	Химико-технологические параметры и условия процесса
4.2	Получение «живого» двухблочника	Подача бутадиена в полимеризатор после окончания полимеризации стирола. Тепловой эффект растворения бутадиена в смешанном растворителе (циклогексан/нефрас 75/25) + 110 кДж/кг (+26 ккал/кг). Полимеризация бутадиена проводится в адиабатическом режиме. Для снятия тепла предусматривается охлаждение хладагентом +25 °С через рубашку аппарата
4.3	Сшивка двухблочника	Смешение раствора «живого» двухблочника с раствором сшивающего агента и проведение реакции «сшивки» проводится непосредственно в полимеризаторе. Реакция идет без теплового эффекта
4.4	Стабилизация ТЭП	Стабилизация проводится непрерывно в потоке с применением интенсивного механического смесителя
4.5	Усреднение	Усреднение растворов ТЭП осуществляется в усреднителях, снабженных мешалками. Чистка аппаратов не реже одного раза в год
5	Получение маслонаполненного ДСТ-(для 30РМ)	Непрерывное смешение раствора ТЭП с маслом в безобъемном смесителе перед водной дегазацией
6	Дегазация при получении ТЭП	ТЭП выделяются из раствора методом водной дегазации. Процесс проводится по непрерывной схеме
7	Сушка ТЭП и упаковка	Сушка проводится в червячных машинах по непрерывной схеме. Упаковка в мешки в виде крошки по непрерывной схеме
8	Улавливание газов стравливания	Узел улавливания газов стравливания в струйном аппарате, на который направляются все постоянные отдувки
9	Очистка воздушных выбросов стадии выделения и сушки	Очистка воздуха из аппарата досушки и отсосов с мокрой группы от органических примесей (циклогексан, нефрас, стирол, ионол и др.) проводится на установке очистки воздушных выбросов. Процесс проводится по непрерывной схеме
10	Очистка сточных вод от органических примесей	Основная масса углеводородов из сточной воды (циклогексан, гексан, стирол) удаляется в технологическом процессе на стадии отпарки углеводородов из воды. Доочистка стоков до требований ПДК осуществляется на ОС
11	Вспомогательные операции	Приготовление рабочих растворов антиоксидантов, антиагломераторов и др. проводится по периодической схеме

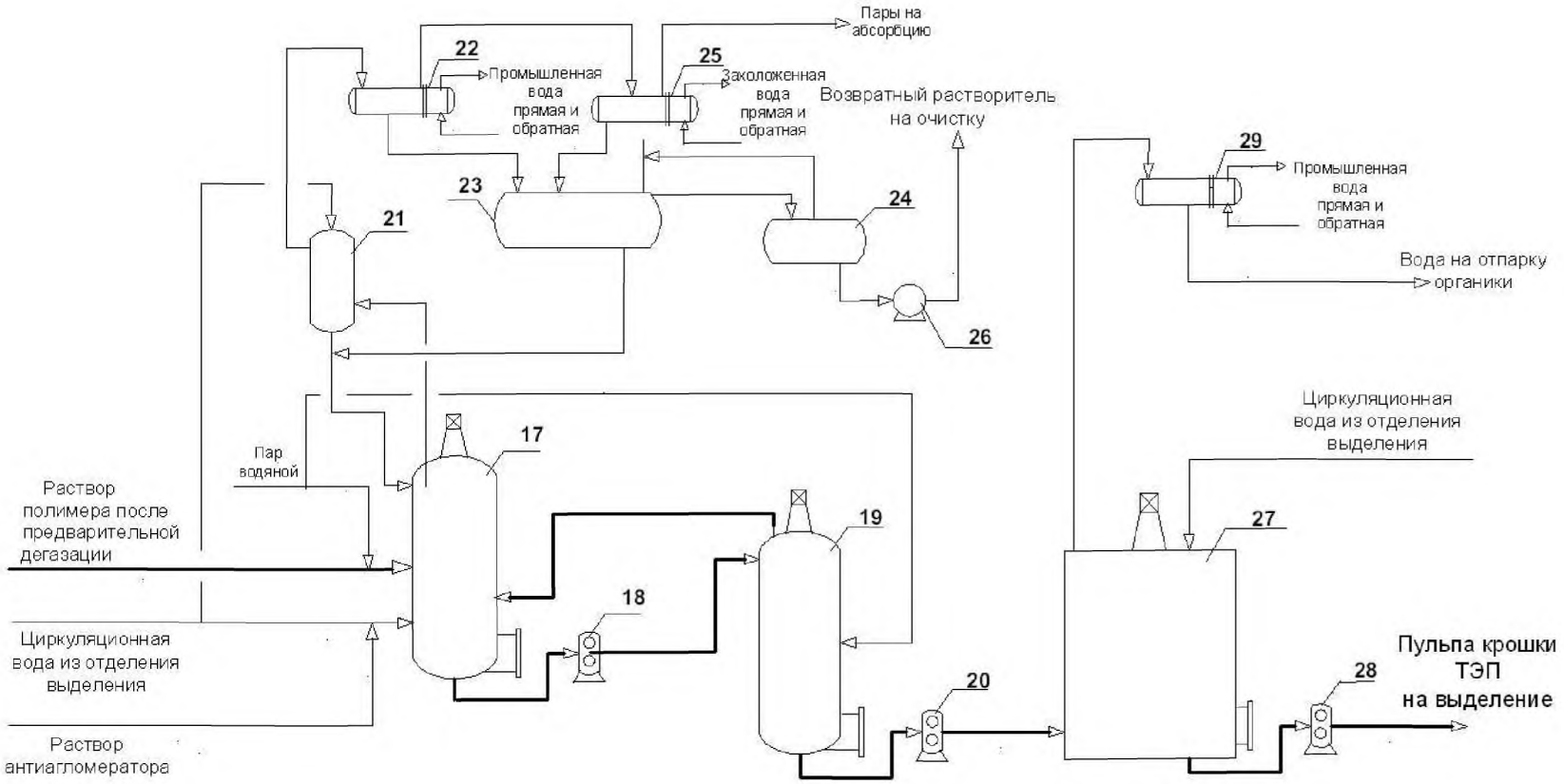
Примерный цикл работы реактора при получении линейного ДСТ состоит из следующих стадий: загрузки растворителя, стирола и катализатора; полимеризации стирола; подачи и полимеризации бутадиена; загрузки чистого диметилдихлорсилана либо дифенилдихлорсилана; выгрузки продукта из реактора.

Принципиальные технологические схемы основных стадий процесса приведены на рисунках 3.1.1–3.1.3.



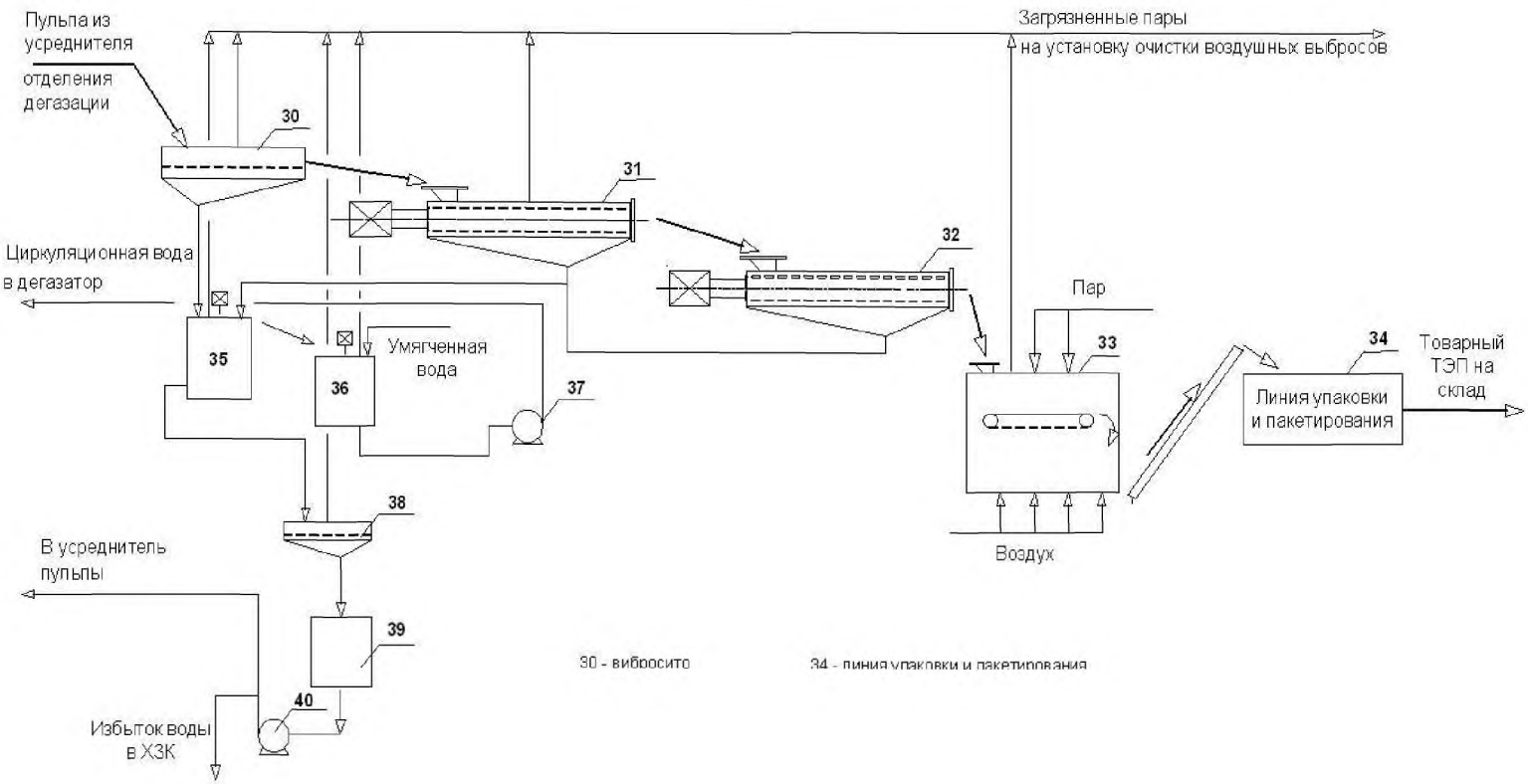
1 — реактор периодического действия; 2, 6, 7, 10, 14, 16 — насос; 3, 11 — испарительная емкость; 4, 12 — конденсатор; 5, 13 — сборник растворителя; 8, 15 — смеситель; 9 — смесительная емкость (усреднитель раствора полимера); 4, 12 — конденсатор

Рисунок 3.1.1 — Принципиальная технологическая схема полимеризации, предварительной дегазации, стабилизации и усреднения раствора полимера ТЭП



1 — дегазатор I ступени; 18, 20, 26, 28 — насос; 19 — дегазатор II ступени; 22, 25, 29 — конденсатор; 21 — отбойник; 23 — отстойник; 24 — сборник влажного растворителя; 27 — буферная емкость (усреднитель пульпы)

Рисунок 3.1.2– Принципиальная технологическая схема двухступенчатой водной дегазации и усреднения пульпы крошки ТЭП



1 — вибросито; 31 — экспеллер; 32 — экспандер; 33 — вибросушилка; 34 — линия упаковки и пакетирования; 35, 36, 39 — емкости циркулярной воды; 37, 40 — насос; 38 — крошкоуловитель

Рисунок 3.1.3 — Принципиальная технологическая схема выделения, сушки и упаковки крошки ТЭП

3.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Показатели потребления сырья и энергоресурсов (нормы расхода) при производстве ТЭП приведены в таблице 3.1.2.

В таблицах 3.1.3 и 3.1.4 представлена информация по выбросам и сбросам производства термоэластопластов.

При производстве ТЭП загрязняющие вещества (ЗВ) в окружающую среду попадают с воздушными выбросами и сточными водами.

Основным источником выделения ЗВ является технологическое оборудование на стадиях дегазации полимера, выделения и сушки полимера. Основными ЗВ в производстве ТЭП являются: бутадиен, гексан, циклогексан, стирол, производные н-литийбутила и сшивающий агент.

Воздушные выбросы

Для минимизации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от всех технологических установок предусматривается узел улавливания газов стравливания, на который направляются все постоянные отдувки.

Газы стравливания с дыхательных клапанов технологического оборудования производства ТЭП, содержащие азот и пары органических растворителей (гексана, циклогексана, бутанов и стирола), поступают в коллектор приема газов в струйный аппарат, откуда газовая фаза выводится через сепаратор и направляется по отводящему трубопроводу в каплеотбойник, а затем на утилизацию.

При выделении и сушке ТЭП образуются воздушные выбросы, содержащие в основном гексан, циклогексан, толуол, бутадиен, взвешенные вещества (полимерная пыль).

Очистка воздушных выбросов от оборудования выделения и сушки (от вибросита, шнека-дозатора ТЭП с ворошителем, экспеллеров, вибросушилки) производится на установке очистки воздушных выбросов, также предусмотрены обводные линии для настройки оборудования при первоначальных пусках. Установка работает под разряжением, создаваемым вентилятором, воздух после которого выбрасывается в атмосферу.

Сточные воды

При получении ТЭП образуются сточные воды, содержащие в качестве основных загрязнителей нефтепродукты, стирол, соли неорганических кислот, взвешенные вещества.

В производстве ТЭП образуются сточные воды: балансовый сброс воды дегазации и балансовый избыток циркуляционной воды участка выделения, сушки, упаковки. Сточные воды сбрасываются в ХЗК, откуда направляются на биологические очистные сооружения.

Сброс сточных вод в поверхность водоемов отсутствует.

Твердые отходы

При производстве ТЭП образуются следующие основные типы твердых отходов:

- отходы полимерных материалов (крошка ТЭП);
- отработанная окись алюминия с узла очистки и осушки стирола;
- отработанный цеолит;

- термополимер, образующийся в реакторах полимеризации на стадиях сушки и выделения ТЭП.

Отходы передаются на утилизацию организациям — потребителям отходов, имеющим лицензию по обращению с отходами.

Таблица 3.1.2 — Показатели потребления сырья и энергоресурсов *

Показатели	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Сырье, кг/т:		
- бутадиен	707,00	715,00
- стирол привозной	305,00	313,00
Электроэнергия, кВт·ч/т	750,00	830,00
Пар водяной, Гкал/т	8,00	9,00
* Удельные расходы по потреблению энергоресурсов показаны только по энергоресурсам, поставляемым со стороны, собственные энергоресурсы в расчетах удельных показателей не учтены.		

Таблица 3.1.3 — Уровни выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух при производстве ТЭП

Наименование ЗВ	Удельные показатели ЗВ, кг/т продукции, не более
Оксиды азота (в сумме)	2,0
Оксид углерода	2,0
Циклогексан	6,0
Гексан	2,0
Нефрас ЧС 94/99	1,0
1,3-бутадиен (дивинил)	1,1
Толуол	1,0
Углеводороды предельные C_1–C_5 (исключая метан)	0,04
Взвешенные вещества (полимерная пыль)	0,03

Таблица 3.1.4 — Содержание загрязняющих веществ в сточных водах при производстве ТЭП

Наименование ЗВ	Удельные показатели ЗВ, кг/т продукции, не более
Нефтепродукты	0,03
Стирол	0,01
Взвешенные вещества	0,1

Окончание таблицы 3.1.4

Наименование ЗВ	Удельные показатели ЗВ, кг/т продукции, не более
Сухой остаток	5,5
ХПК	6,0
pH (ед.)	7,5–9,5

3.2 Стирол-бутадиеновый блок-сополимер разветвленный (в том числе маслонаполненный)

ТЭП синтетические бутадиен-стирольные разветвленной структуры СБС Р 30-00 являются продуктами блок-сополимеризации бутадиена-1,3 со стиролом в растворе углеводородов в присутствии литийорганического инициатора, стабилизированными неокрашивающими антиоксидантами.

ТЭП ДСТ-РМ получают наполнением полимеризата соответствующих базовых полимеров маслом-мягчителем в количестве 50–55 масс. ч перед дегазацией полимера.

Содержание связанного стирола для ТЭП ДСТ-30Р, ДСТ-30РМ составляет 27 % — 31 %, для ДСТ-40Р, ДСТ-40РМ — 38 % — 42 %, для ДСТ-45РМ — 43 % — 47 % (в пересчете на базовый полимер).

ТЭП ДСТ-Р, ДСТ-РМ используются для изготовления битумных кровельных и дорожных материалов, обувных композиций, клеев, адгезивов, медицинских изделий, РТИ, для модификации пластмасс.

Термоэластопласты выпускаются в виде сыпучего порошка с размером частиц менее 2,5 мм; гранул с размером частиц не более 8 мм; крошки неопределенной формы, опудренной антиагломератором (тальком, белой сажей или стеаратом кальция).

3.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Технология получения бутадиен-стирольных ТЭП разветвленной структуры аналогична технологии получения бутадиен-стирольных ТЭП линейной структуры (см. 3.1.1). Разница заключается только в использовании разных сочетающих агентов.

В производстве трехблочных разветвленных сополимеров типа ТЭП тетрахлорид кремния (Аппрет СА-1) используется для соединения молекул так, чтобы центральный элемент образовывал стержень, от которого отходят четыре цепи молекул. В результате полимерная молекула эластомера приобретает радиальную четырехблочную конфигурацию.

Последовательность работы реактора при получении разветвленного ДСТ аналогична циклу при производстве ТЭП линейной структуры. Разница заключается только в использовании разных сочетающих агентов. В качестве сочетающего агента используется четыреххлористый кремний.

3.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

При производстве ТЭП разветвленной структуры загрязняющие вещества (ЗВ) в окружающую среду попадают с воздушными выбросами и сточными водами и аналогичны производству ТЭП линейной структуры.

Раздел 4. Производство полиэтилена

Полиэтилен (ПЭ) является наиболее широко производимым и применяемым полимером во всем мире. Созданный в качестве изолирующего материала для электрических кабелей, сегодня ПЭ используется повсеместно благодаря его свойствам и обладает огромным потенциалом для дальнейшего применения.

ПЭ служит сырьем для производства мягкой, пластичной, а также жесткой, твердой, прочной продукции, в том числе предметов бытового назначения — упаковочных материалов, игрушек и т. п.

Благодаря особым свойствам различают следующие основные марки ПЭ:

- HDPE (ПЭВП) — высокой плотности (низкого давления) с плотностью более 0,94 г/см^3;
- LDPE (ПЭНП) — низкой плотности (высокого давления) с плотностью до 0,94 г/см^3;
- LLDPE (ЛПЭНП) — линейный низкой плотности (с плотностью до 0,94 г/см^3);
- mLLDPE, MPE — металлоценовый линейный;
- MDPE (ПЭСП) — средней плотности;
- HMWPE, VHMWPE — высокомолекулярный;
- UHMWPE (СВМПЭ) — сверхвысокомолекулярный;
- EPE — вспенивающийся;
- PEC — хлорированный.

ПЭ производится, как правило, на предприятиях, расположенных в непосредственной близости от пиролизных производств, которые обеспечивают производство ПЭ сырьем. На рисунке 4.1 приведена принципиальная схема производства ПЭ.



Рисунок 4.1 — Принципиальная схема производства ПЭ

Полиэтиленовая продукция заменяет традиционные материалы, такие как бумага или металл.

4.1 Полиэтилен, получаемый при высоком давлении в трубчатом реакторе

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), или полиэтилен высокого давления (ПЭВД), получаемый в процессах при высоком давлении, представляет собой мягкий, упругий и пластичный продукт, что связано с его сильноразветвленной молекулярной структурой. Плотность ПЭНП составляет 915 – 935 кг/м^3. После деформации данный тип полиэтилена восстанавливает начальную форму благодаря присущей ему эластичности. ПЭНП характеризуется более высоким показателем текучести расплава (ПТР) и, следовательно, более простыми технологическими процессами получения, чем для большинства других типов полиэтилена.

Требования к ПЭНП определяются в соответствии с ГОСТ 16337-77, а также в соответствии с другой нормативно-технической документацией.

ПЭНП широко использовался для изготовления прочных, гибких элементов, например, крышек, также применялся в качестве изоляционного материала в течение длительного времени. Сегодня наибольшее распространение полимер получил в изготовлении тары и упаковочных материалов (полиэтиленовая плёнка).

На рисунке 4.1.1 представлена сильноразветвленная молекулярная структура ПЭНП.

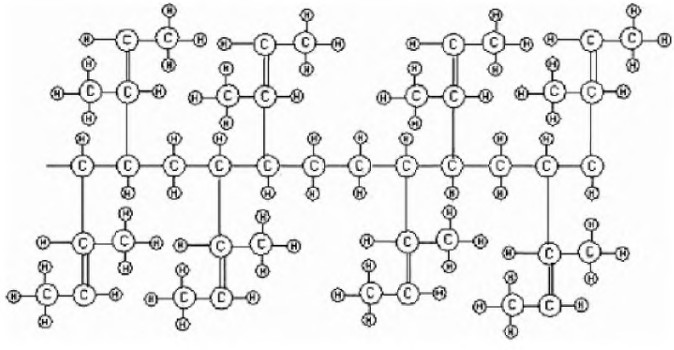


Рисунок 4.1.1 — Молекулярная структура ПЭНП

4.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Кроме ПЭНП, технологии высокого давления позволяют получать следующие продукты:

- сополимеры этилена и винилацетата (СЭВ, ЭВА);
- сополимеры этилена и акриловой кислоты (ЭАК);
- сополимеры этилена и метилакрилата;
- большая часть марок ЛПЭНП;
- ПЭ очень низкой плотности;
- ПЭ сверхнизкой плотности.

Эти полимеры производят в промышленных уровнях на установках высокого давления. Для получения этих типов полимеров необходимы дополнительные инвестиции (например, в антикоррозионную защиту, хладопроизводительность, экструзионное оборудование и технологические установки для повторного использования сомономеров после очистки).

4.1.1.1 Полиэтилен, получаемый при высоком давлении в трубчатом реакторе

Процесс полимеризации полиэтилена может происходить в трубчатом реакторе с различной эффективностью, которая определяется различными параметрами: размером труб, температурой теплоносителя в рубашке реактора, температурой инициирования полимеризации, максимальной температурой реакции, давлением в реакторе. Кроме того, важную роль играет скорость подачи сырья, которая определяет время пребывания мономера в реакторе, а также количество точек ввода инициатора и этилена в реактор, количество и тип агента передачи цепи.

Общая схема производства ПЭНП в трубчатом реакторе представлена на рисунке 4.1.2.

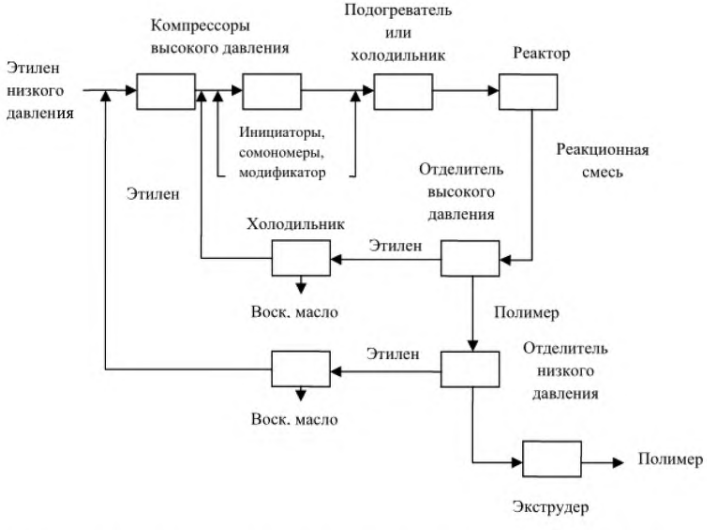


Рисунок 4.1.2 — Схема производства ПЭНП с применением трубчатого реактора

Трубчатый реактор конструктивно представляет собой аппарат типа «труба в трубе». Он состоит из труб высокого давления, последовательно соединенных при помощи фланцев. Трубы имеют внутренний диаметр (для различных установок) от 34 до 100 мм. Общая длина реактора составляет от нескольких сотен до тысячи и более метров. Трубы снабжены наружными рубашками, в которых циркулирует теплоноситель — горячая вода под давлением. По всей длине реактора имеются термопары, из-

меряющие температуру реакционной среды. В начале, в конце реактора, а также в нескольких точках по длине проводится измерение давления реакционной массы. В конце реактора установлен дросселирующий клапан, с помощью которого поддерживается необходимое реакционное давление и осуществляется выгрузка реакционной массы из реактора.

По принципу действия трубчатый реактор является аппаратом вытеснения: режим движения реакционной массы в реакторе — турбулентный, поршневой. Полимеризация протекает при постоянно меняющихся по длине реактора параметрах — температуре, давлении, концентрации инициатора и образующегося полимера.

В реакторе можно выделить три участка. В первом — подогревателе — происходит разогрев этилена до температуры реакции. Образования полиэтилена на этом участке практически не происходит. Во втором участке — собственно зоне реакции — протекает полимеризация этилена, температура за счет экзотермии возрастает до максимальной, концентрация инициатора снижается к концу участка до нуля. В третьем участке реакционная масса, состоящая из полиэтилена и непрореагировавшего мономера, охлаждается. Охлаждение реакционной массы к концу реактора необходимо для того, чтобы при снижении давления температура ее не достигла температуры разложения этилена (дросселирование до давления 25—30 МПа сопровождается выделением теплоты). Каждый участок реактора имеет свой контур теплоносителя.

Введение инициатора или смеси этилен/воздух в различных точках реактора создает ряд зон с более высокими температурами (пиками), за которыми следуют зоны охлаждения, где удаляется тепло реакции из смеси этилен-полимер. Эти температурные пики/циклы охлаждения могут повторяться несколько раз по длине реактора. Из-за теплопередачи стенок трубчатый реактор имеет более высокую степень конверсии в полимер, чем автоклавный реактор: коэффициент конверсии достигает 36% (до 20% для автоклавного реактора). Конверсия этилена влияет на свойства продукта, при более высокой конверсии возрастает степень разветвленности.

Тепло, выделяемое при экзотермической реакции, снимается водой через охлаждающую рубашку, что позволит получить пар низкого давления. Современные установки используют закрытые системы охлаждения для минимизации потребления пресной воды для охлаждения. В то же время надлежащая подготовка воды обеспечивает максимальную защиту высокопрочных материалов, используемых на установке, от коррозии.

В общем случае, трубчатый тип реактора более предпочтителен для получения полимеров с хорошими оптическими свойствами и для изготовления высококачественных пленочных изделий.

Важными факторами, влияющими на степень конверсии и уровни потребления энергии, являются следующие аспекты:

– молекулярно-массовое распределение (ММР) производимых полимеров: продукты с более широким ММР производят при более высоких уровнях конверсии этилена, чем при производстве полимеров с более узким ММР;

– теплообмен: в трубчатых реакторах конверсия этилена может быть дополнительно увеличена при сохранении желаемого качества продукта (увеличения конверсии на 5 – 15%) путем улучшения способности к теплообмену (увеличение площади поверхности теплообмена за счет удлинения реактора и/или повышения коэффициента теплообмена);

– система инициирования: оптимизация системы инициирования может позволить достичь более высокой степени конверсии для тех же свойств продуктов. Трубчатые установки могут работать только с кислородом, пероксидами/кислородом или только пероксидом в качестве системы инициирования. Трубчатые реакторы, работающие с пероксидами в качестве инициаторов, как правило, показывают более высокие степени конверсии, чем реакторы, использующие систему инициирования только кислородом. Введение органического инициатора потребует использования углеводородных растворителей в качестве пероксидного носителя для инжекции инициатора.

4.1.1.2 Полиэтилен, получаемый при высоком давлении в автоклавном реакторе

Автоклавные реакторы позволяют получать полимеры для нанесения экструзионного покрытия и более однородные сополимерные продукты. Автоклавная технология обычно предполагает использование органических инициаторов.

В настоящее время в промышленности используются автоклавные реакторы двух типов:

1) удлиненный реактор со встроенным электродвигателем мешалки, работающим в среде этилена под рабочим давлением; отношение высоты к диаметру 8-20;

2) компактный реактор с электродвигателем мешалки, вынесенным из реакционной зоны; отношение высоты к диаметру 2-5. Объем реакторов первого типа 0,2—1 $м^3$, второго- более 1 $м^3$.

Автоклавные реакторы работают под давлением 150-250 МПа и при температуре 180 -300°С.

Автоклавный реактор по принципу действия является аппаратом смешения — во всем объеме устанавливается одинаковая концентрация инициатора и полимера. Для автоклавов компактного типа характерен небольшой температурный градиент по высоте реактора.

В отличие от трубчатых реакторов, в которых время пребывания для всех частиц одинаково, для автоклавных реакторов характерно широкое распределение отдельных частиц по времени пребывания, что обусловлено интенсивным перемешиванием реакционной массы. Это оказывает влияние на полидисперсность и структуру получаемого полиэтилена.

Подача этилена и растворов инициаторов в реактор осуществляется через специальные вводы в одну или несколько точек по высоте.

Автоклавные реакторы оснащены быстроходными мешалками (1000—1500 об/мин), которые обеспечивают интенсивное перемешивание реакционной массы.

Для поддержания температуры в заданной точке используются различные типы инициаторов. Важно, чтобы инициаторы полностью потреблялись до выхода потока газа из реактора. Если в реакторе наблюдается избыточное количество свободных радикалов, то реакция полимеризации может продолжаться за пределами реактора. Инициаторы растворяют в углеводородном растворителе, затем этот раствор вводят через боковые отверстия в стенке сосуда. Некоторые технологии используют эти боковые отверстия для контролируемого введения этиленового газа. Охлаждающий эффект газа используется для контроля температуры в реакторе. Рабочий температурный диапазон

автоклавных реакторов составляет 180 – 300 °С. Стенки реактора также имеют отверстия для установки термоэлементов и клапанов сброса давления.

При высокотемпературной полимеризации этилена свежий сырьевой этилен используют в качестве теплопоглотителя для тепла экзотермической реакции полимеризации. Конверсия в полимер в адиабатических условиях рассчитывается по следующей формуле:

Конверсия (%) = 0,075 * (температура реакции – температура этилена на входе).

4.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

4.1.2.1 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве полиэтилена в трубчатом реакторе

Уровни потребления энергоресурсов при производстве ПЭ в трубчатом реакторе представлены в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1 — Уровни потребления энергетических ресурсов

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход (удельное значение)	Максимальный расход (удельное значение)
Электроэнергия	кВт·ч/т	790	1200
Пар	Гкал/т	0,2	0,89

Уровни потребления материальных ресурсов представлены в таблице 4.1.2.

Таблица 4.1.2 — Уровни потребления материальных ресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)
Этилен	кг/т	1015	1065
Пропионовый альдегид (пропан*)	кг/т	2,3 (1,2*)	2,5 (1,5*)

В таблицах 4.1.3–4.1.5 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов при получении ПЭ в трубчатом реакторе.

Таблица 4.1.3 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух при производстве полиэтилена в трубчатом реакторе

Наименование	Удельные показатели выбросов ЗВ, кг/т продукции, не более
Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера)	0,06
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,07
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	0,02
Пропилен	0,01
Этилен	5,0
Пропаналь	0,01
Минеральное масло	0,04

Таблица 4.1.4 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты при производстве полиэтилена в трубчатом реакторе

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах до очистки, кг/т, не более
Взвешенные вещества	0,2
Сухой остаток	9,0
ХПК	0,04
pH (ед.)	5–8

Таблица 4.1.5 — Отходы производства

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т	Удельное количество отходов, кг/т продукции, не более
Отходы масел (минеральных и синтетических)	40613001313 41340001313	3	662	2,8
Отходы негалогенированных полимеров от зачистки оборудования (отходы низкомолекулярного полиэтилена)	31581191204	4	38	0,2

4.1.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду при производстве полиэтилена в автоклавном реакторе

Уровни потребления энергоресурсов при производстве ПЭ в автоклавном реакторе представлены в таблице 4.1.6.

Таблица 4.1.6 — Уровни потребления энергетических ресурсов

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)
Теплоэнергия	Гкал/т	0,17	0,37
Электроэнергия	кВт·ч/т	846	956
Промышленная вода	$м^3$/т	290	430

Уровни потребления материальных ресурсов представлены в таблице 4.1.7.

Таблица 4.1.7 — Уровни потребления материальных ресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)
Этилен	т/ч	1,61	6,67
Инициатор Тригонокс С	кг/ч	0,24	1,03
Инициатор Тригонокс 42S	кг/ч	0,15	0,87
Инициатор Тригонокс В	кг/ч	0,15	0,68
Инициаторное масло	т/ч	7,78	32,21
Компрессорное масло	кг/ч	6,86	28,42

В таблицах 4.1.8–4.1.10 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов при получении ПЭ в автоклавном реакторе.

Таблица 4.1.8 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух

Наименование	Годовая масса ЗВ в отходящих газах, т	Удельные показатели выбросов ЗВ, кг/т продукции, не более
Этилен	124,80	2,9
Полиэтиленовая пыль	10,63	0,27

Таблица 4.1.9 — Сбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух

Наименование	Удельные массы ЗВ в сточных водах до очистки, кг/т, не более
ХПК	4,6
pH (ед)	6,5–8,5

Таблица 4.1.10 — Отходы производства

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т
Отходы минеральных масел технологических	40618001313	3	33,93
Пыль полиэтиленовая, выделяемая на фильтрах в отделении обработки и расфасовки	43411002295	5	1,68

4.2 Полиэтилен, получаемый по газофазной технологии

Производство полиэтилена в газовой фазе остается наиболее популярной технологией в России и в мире благодаря механической простоте и возможности производить полиэтилен в широком диапазоне ассортимента - полиэтилен высокой (ПЭВП) и средней плотности (ПЭСП), линейный (ЛПЭНП) и бимодальный полиэтилен. Благодаря упрощенной конструкции оборудования и возможности использования широкого ассортимента сомономеров (бутена-1, гексена-1 и, потенциально, октена-1) газофазные процессы имеют преимущества перед другими процессами.

Полиэтилен, получаемый газофазным методом, выпускают в виде композиций со стабилизаторами. ПЭВП, получаемый по данной технологии, должен соответствовать ГОСТ 16338-85, а также другой нормативно-технической документации.

4.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Существует три основных вида процессов производства полиэтилена в газовой фазе: один реактор с псевдоожиженным слоем, конфигурация с двумя каскадными реакторами и гибридный процесс. Газофазная технология получения полиэтилена позволяет использовать различные катализаторы – хромоорганические, металлоценовые и Циглера-Натта, с помощью которых можно выпускать полиэтилен высокой, средней и низкой плотности.

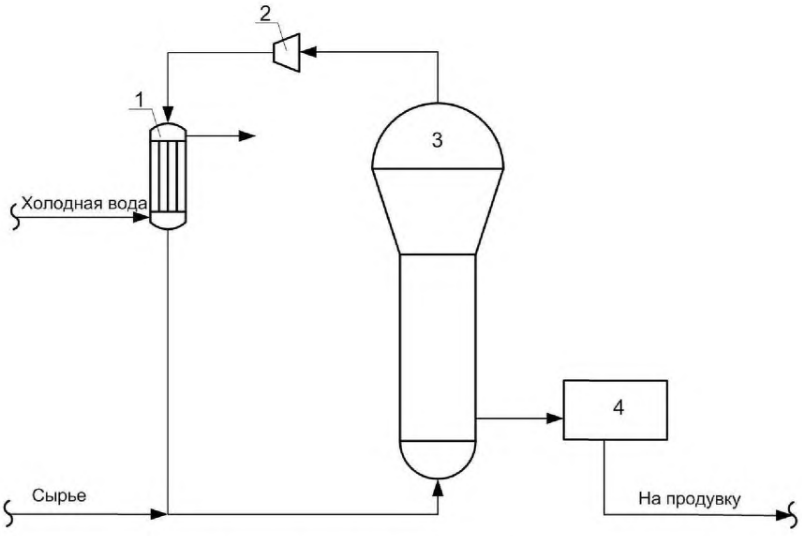
4.2.1.1 Полиэтилен, получаемый по газофазной технологии Unipol

Технология Unipol является самой популярной технологией в мире, позволяет получать широкий ассортимент марок полиэтилена. Применяя катализаторы Циглера-Натта, хромоорганические, металлоценовые и недавно разработанные бимодальные катализаторы, можно производить продукты для всех значимых сегментов рынка.

Данная технология основана на сополимеризации этилена и сомономеров (пропилена, бутена-1 и гексена-1) при температуре от 90 °С до 115 °С и давлении от 1,5 до 3,0 МПа с применением катализаторов в реакторе с псевдоожиженным слоем.

Центральным звеном процесса является газофазный реактор с псевдоожиженным слоем, дающий продукт очень однородного качества, что уменьшает потребность в усреднении по сравнению с другими процессами. Взвешенный слой образующихся и растущих частиц полимера поддерживается подачей циркуляционного газа, состоящего из газообразного этилена, сомономера, азота и водорода, которым регулируют молекулярную массу полимера. На одном катализаторе возможно получение ПЭ плотностью 0,916 – 0,965 г/см3 из 2 – 3 сополимеров, что позволяет производить полимеры высокой прочности, однородные, без гелей.

На рисунке 4.2.1 представлена общая схема производства ПЭ газофазным методом.



1 – Холодильник циркуляционного газа; 2 – компрессор циркуляционного газа; 3 – реактор; 4 – система выгрузки продукта

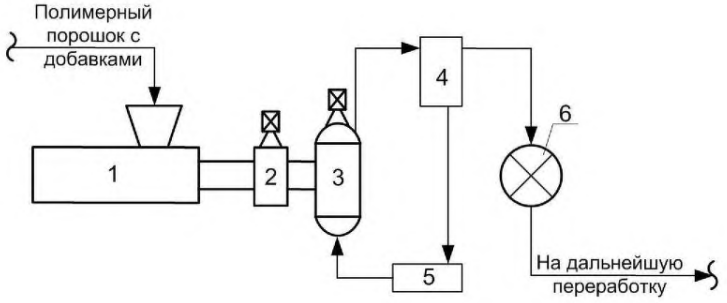
Рисунок 4.2.1 — Производство ПЭВП газофазным методом

Катализаторы полимеризации поставляются в готовом виде: катализаторы Циглера-Натта и бимодальные – в виде порошка или суспензии, а металлоорганические и хромооксидные – в сухом виде. Подача катализатора производится периодически очищенным азотом.

В газофазной технологии полимер находится в твердой фазе, а мономер и сомономер используются в качестве газообразного носителя для поддержания псевдоожиженного слоя и удаления тепла. Требования к твердому состоянию накладывают ограничения на максимальную рабочую температуру и возможность получения полимеров более низкой плотности.

Новое поколение газофазных процессов может работать в режиме конденсации, что значительно улучшает теплоотвод и производительность реактора. С этой целью в процесс вводят сомономер гексен-1 и/или «конденсируемый» растворитель (например, гексан, изопентан). Конденсация этих компонентов в контуре рециркуляции значительно повышает интенсивность отвода теплоты.

Реактор Unipol производит легко гранулированный полимерный порошок с частицами постоянного размера. Устойчивость и надежность процесса позволяют осуществлять гранулирование наиболее экономичным способом, соединив смеситель и гранулятор с выходом реакторной секции, выходящий из системы гранулят пневматическим способом доставляется в хранилище (рисунок 4.2.2).



1 – смеситель непрерывного действия; 2 – экструзионный насос; 3 – гранулятор; 4 - осушитель гранулята; 5 – система циркуляции воды гранулятора; 6 – барабанный бункер

Рисунок 4.2.2 — Система гранулирования

Основное преимущество технологии Unipol производства ПЭ в одном реакторе по сравнению с каскадными реакторами — механическая простота, что ведет к низким капитальным и оперативным затратам.

4.2.1.2 Полиэтилен, получаемый по газофазной технологии Spherilene

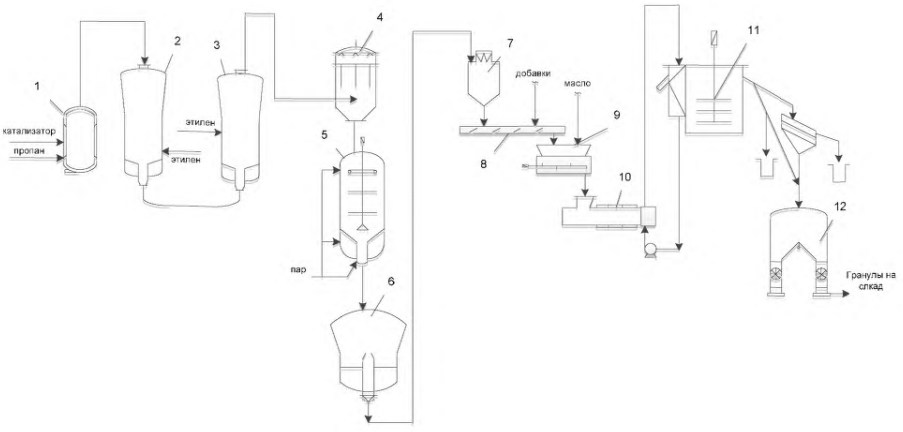
Газофазная полимеризация этилена проводится по двухреакторной схеме в каскаде, что позволяет получать более выраженные бимодальные свойства ПЭ.

В основе процесса получения ПЭ лежит реакция полимеризации этилена газофазной полимеризацией в псевдоожиженном слое на высокоактивных катализаторах Циглера — Натта на титановой основе при низких давлениях. Для обеспечения равномерного распределения катализатора в реакционной смеси предварительно готовят катализаторную пасту, представляющую собой суспензию катализатора в смеси консистентной смазки и парафинового масла.

Установка представляет собой каскадную двухреакторную систему, процесс полимеризации этилена протекает в газовой фазе в псевдоожиженном слое в присутствии катализаторов Циглера — Натта.

В первый реактор непрерывно вводится катализаторная паста, в результате полимеризации мономера (этилена) в газофазном реакторе происходит образование порошка полимера, который далее подается во второй реактор и затем выводится из реактора. В отпаривателе проводится пропарка полимера, предназначенная для дезактивации остатков катализатора, алкилов и удаления растворенных углеводородов из полимера путем контакта между паром и полимером. После отпарки полимер направляется в осушитель для сушки. Далее порошок подается через питатель в блок дозирования и шнековый питатель, где непрерывно смешивается с жидкими и твердыми добавками и подается на экструдер. В экструдере порошок ПЭ и добавки усредняются, экструдируются и гранулируются и затем по системе пневмотранспорта гранулы направляются в силосы хранения.

На рисунке 4.2.3 представлена общая схема производства ПЭ газофазным методом по технологии Сферилен.



1 — емкость предварительного контакта; 2, 3 — газофазные реакторы; 4 — фильтр дегазации; 5 — отпариватель; 6 — осушитель; 7 — силос хранения порошка; 8 — шнековый питатель; 9 — мешалка; 10 — экструдер; 11 — сушилка; 12 — бункер гранул

Рисунок 4.2.3— Схема производства полиэтилена по технологии Сферилен

4.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергоресурсов при производстве полиэтилена по газофазной технологии представлены в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1 — Уровни потребления энергетических ресурсов

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)
Электроэнергия	кВт·ч/т	160	870
Топливный газ	Гкал/т	0,16	1,68
Воздух	$м^3$/т	7,78	32,21
Азот	$м^3$/т	6,86	284,2
Вода оборотная	$м^3$/т	0,21	0,37

Уровни потребления материальных ресурсов–в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.2 — Уровни потребления материальных ресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)
Этилен на производство сополимера	кг/т	–	1022
Этилен + сумма сомономеров	кг/т	1117	1117

В таблицах 4.2.3–4.2.5 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов при получении ПЭ по газофазной технологии.

Таблица 4.2.3— Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух

Наименование	Удельные показатели выбросов ЗВ, кг/т продукции не более
Азота диоксид	0, 32
Азота оксид	0,05
Углерода оксид	2,40
Бутилен	0,09
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,3
Углеводороды предельные C_6 — C_{10} (гексен)	0,02
Этилен	3,92
Полиэтиленовая пыль	0,03

Таблица 4.2.4 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах до очистки, кг/т, не более
Сульфат-анион (сульфаты)	4,5
Хлорид-анион (хлориды)	0,87
Сухой остаток	9,04
Взвешенные вещества	0,23

Таблица 4.2.5 — Отходы производства

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т, не более
Отходы минеральных масел	31310000000 40613001313	3	35,5
Отходы компрессорного масла	40616601313	3	5,0

Окончание таблицы 4.2.5

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отходов в референтном году, т, не более
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием цинка менее 70,0 % отработанный	44100502493	3	10,0
Цеолит отработанный при осушке воздуха и газов, не загрязненный опасными веществами	44210101495	5	50,0
Уголь активированный отработанный, загрязненный оксидами железа и нефтепродуктами (суммарное содержание менее 15 %)	44250403204	4	5,0
Отходы сжигания продуктов полимеризации этилена при пропарке и зачистке оборудования процесса димеризации этилена в производстве α-бутилена	31312400204	4	4,12
Отходы зачистки фильтров очистки хромоцена после пропарки при синтезе хромоцена	31510000392	2	2,68
Отходы зачистки оборудования (смесителей) при синтезе силилхромата	31500000202	2	0,86

4.3 Полиэтилен, получаемый по жидкофазной (суспензионной) технологии в среде инертного растворителя

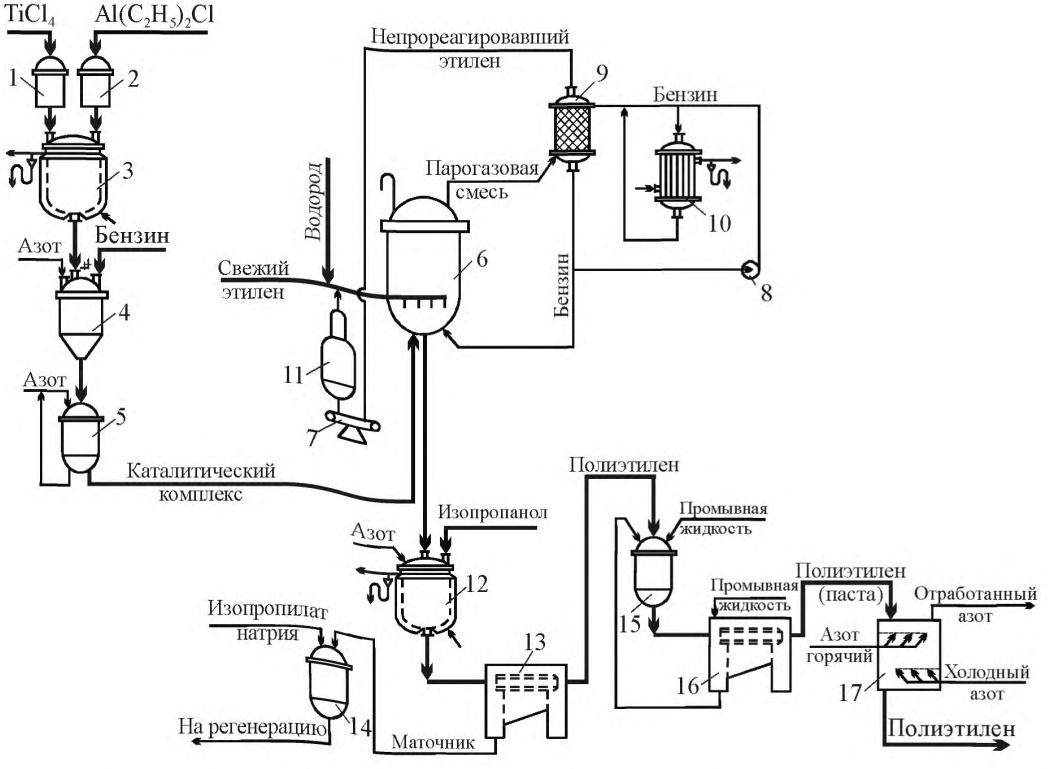
Суспензионной полимеризацией называют полимеризацию, протекающую в каплях мономера, диспергированного в жидкой среде. Основными компонентами суспензионной полимеризации являются: мономер, инициатор, стабилизатор и дисперсионная среда. Необходимым фактором для осуществления процесса является интенсивное перемешивание.

4.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Жидкофазная (суспензионная) технология получения ПЭВП в среде органического растворителя (бензина, гексана и др.) предполагает полимеризацию этилена при давлении 0,15–0,5 МПа и температуре минус 70–80 °С в присутствии катализаторов Циглера — Натта.

Технологический процесс обеспечивается автоматическим регулированием состава катализатора, концентрации раствора и температуры реакции. Основным аппаратом технологической схемы является реактор-полимеризатор, объем которого может быть 10–40 м^3. Перемешивание реакционной массы осуществляется за счет подачи этилена через барботеры.

Технология производства ПЭВП по суспензионной технологии представлена на рисунке 4.3.1.



1, 2 — весовой мерник; 3 — смеситель; 4 — аппарат для разбавления катализаторного комплекса; 5 — расходная емкость; 6 — реактор; 7 — газодувка; 8 — центробежный насос; 9 — скруббер; 10 — холодильник; 11 — газоотделитель; 12 — аппарат для разложения катализатора; 13, 16 — центрифуга; 14 — аппарат для нейтрализации маточника; 15 — промыватель; 17 — сушилка

Рисунок 4.3.1 — Производство ПЭВП в жидкой фазе

В жидкофазной технологии полимер растворен в фазе растворителя/сомономера. Более высокие α-олефины хорошо смешиваются с углеводородным растворителем (обычно C_6–C_9); применение в качестве сополимера бутена-1 может привести к необходимости повышения рабочего давления, чтобы обеспечить однофазные условия. Жидкофазный процесс очень гибок в отношении плотности полимера. Как правило, жидкофазные реакторы работают в адиабатических условиях, но с возможностью включения в систему реактора циркуляционных охладителей. Использование охладителей способно улучшить соотношение между полимером и растворителем в выходящем из ректора потоке и таким образом уменьшить энергозатраты на испарение фракции растворителя. Достигаемое соотношение между полимером и растворителем может ограничиваться максимальной рабочей температурой каталитической системы, возможностью теплоотвода и максимально допустимой вязкостью. Вязкость среды не должна негативно сказываться на смешении в реакторе и/или теплообменной способности.

4.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Данные потребления энергетических и материальных ресурсов при производстве ПЭ по жидкофазной (суспензионной) технологии представлены в таблице 4.3.1.

Таблица 4.3.1 — Уровни эмиссий и потребления ресурсов

Показатель	Значение
Потребление этилена, кг/т	1027
Энергопотребление, кВт/т	700
Потребление воды, $м^3$/т	2,3
Выбросы пыли, кг/т	0,097
Выбросы ЛОС, кг/т	2,30
ХПК, кг O_2/т	0,067
Образование инертных отходов, кг/т	0,0028
Образование опасных отходов, кг/т	0,0039

Раздел 5. Производство полипропилена

Полипропилен (ПП) — один из наиболее экономически важных термопластичных материалов. Области применения ПП многочисленны: изготовление прозрачных или окрашенных пищевых упаковок, текстиля, автомобильных комплектующих, изделий медицинского назначения и товаров народного потребления.

Свойства ПП определяются процессом полимеризации и использованием катализаторов. Как показано на рисунке 5.1, мономерное звено молекулы ПП состоит из трех атомов углерода и шести атомов водорода.

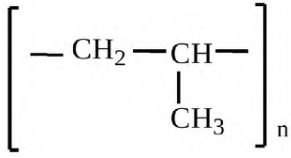


Рисунок 5.1 — Структурная единица ПП

ПП представляет собой линейный полимер и относится к полиолефинам, метильная группа (CH_3) является характерной. В зависимости от расположения метильных групп в основной цепи С-С различают несколько видов ПП (рисунок 5.2):

- атактический ПП (АПП (А)) с неравномерным расположением CH_3;
- изотактический ПП (ИПП (В)) с CH_3, расположенными на одной стороне углеродной цепи;
- синдиотактический ПП (СПП (С)) с чередующимися CH_3.

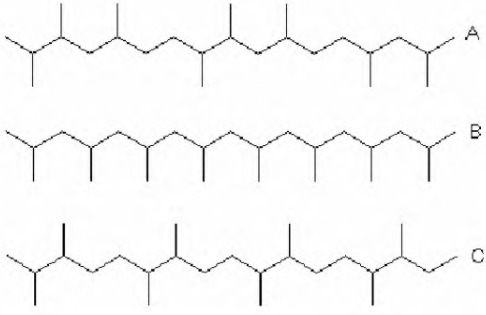


Рисунок 5.2 — Молекулярные структуры АПП (А), ИПП (В), СПП (С)

Увеличение тактичности (регулярности расположения метильной группы) приводит к росту степени кристалличности, температуры плавления, прочности при растяжении, жесткости и твердости.

ИПП в настоящее время представляет большой интерес для промышленности (степень кристаллизации 40 % — 60 %). Некристаллический АПП используется в качестве эластомерных компонентов в ПП сополимерах. Производство СПП только недавно стала возможной благодаря развитию промышленности катализаторов. СПП характеризуется высокой эластичностью, несмотря на то, что СПП кристаллизуется медленнее и в той же степени, что и ИПП.

ПП не подвержен растрескиванию, хрупок как гомополимер (но ударопрочен в полимерных композициях), обладает более высокой размерной стабильностью при нагревании, чем полиэтилен, а также неустойчив к окислению. Такие параметры, как степень кристаллизации, температурный интервал плавления, прочность при растяжении, жесткость и твердость, возрастают с увеличением степени изотактичности. Воздействие кислорода и высокоэнергетического излучения приводит к охрупчиванию и разложению ПП. ПП светопроницаемы (ПП-пленка, например, очень прозрачна), неустойчивы к воздействию ультрафиолетового излучения без стабилизации, гидрофоб-

ны, химически устойчивы к воздействию кислот, щелочей, солевых растворов, растворителей, спиртов, воды, фруктовых соков, молока, а также масел, жиров и моющих средств. ПП неустойчив к ароматическим и хлорированным углеводородам, бензолу, бензину и сильным окислителям.

ПП обладает достаточно высокой температурой плавления, низкой плотностью, хорошей прочностью и ударной вязкостью. Эти свойства зависят от степени кристаллизации и типа, уровня сомономера, входящего в состав продукта. В состав полипропиленовых изделий может включаться каучук, чтобы изменить их низкотемпературные свойства, или минеральные наполнители, стекловолокно, чтобы повысить крепость и размерную стабильность.

Общая схема производства ПП приведена на рисунке 5.3.

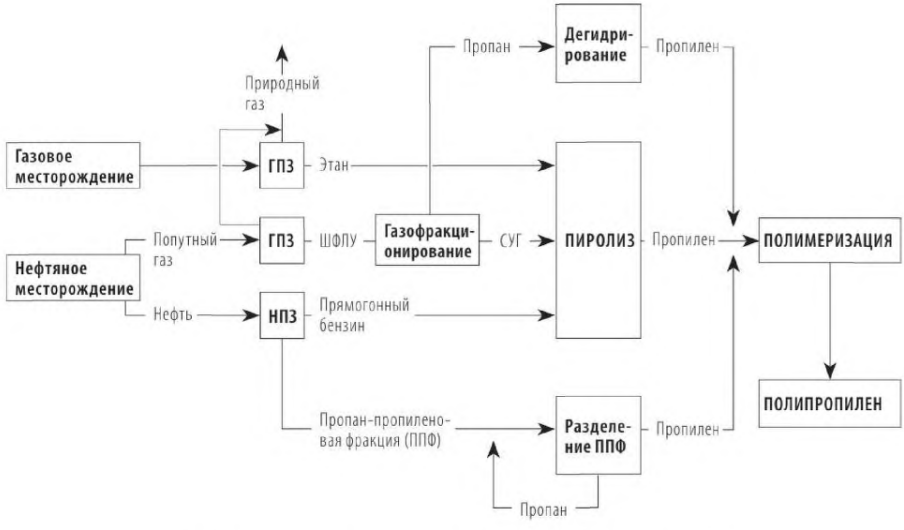


Рисунок 5.3 — Принципиальная схема получения ПП

В мировой практике в качестве сырья для производства ПП обычно используются пропилен пиролиза, пропилен нефтезаводских газов и пропилен, полученный дегидрированием индивидуального пропана.

5.1 Полипропилен, получаемый по газофазной технологии

Основные существующие газофазные технологии получения ПП отличаются способами перемешивания и отвода тепла реакции.

В целом газофазные процессы характеризуются (в силу отсутствия жидких сред и легкости регулирования содержания водорода и сомономеров) возможностью производства полимеров с широким диапазоном регулируемых молекулярных масс и содержанием сомономера, сокращением сроков перехода с марки на марку и пониженной энергоемкостью.

5.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Газофазная технология предполагает контакт газообразного пропилена с твердым катализатором (или катализатором, суспензированным в масле), который тщательно диспергирован в объеме сухого порошка полимера. В настоящее время распространение получили три основные газофазные технологии:

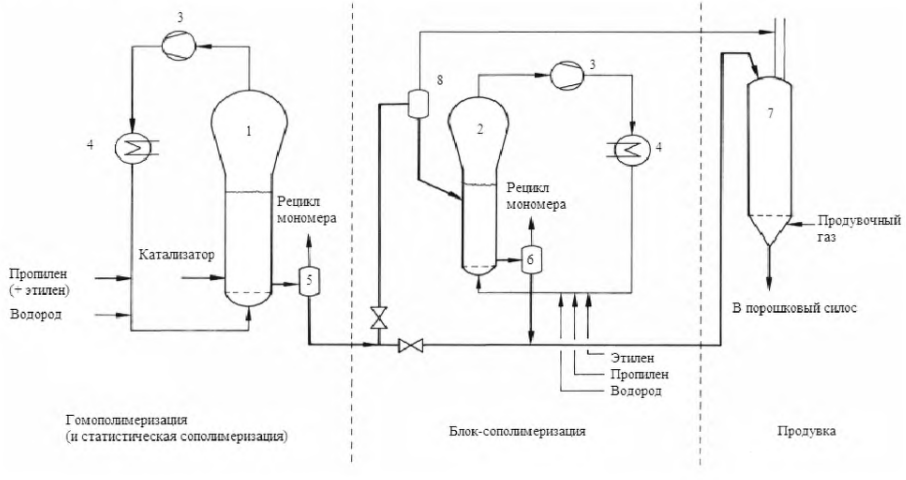
– полимеризация осуществляется в псевдоожиженном слое, перемешивание происходит потоком мономера, проходящим через слой полимерных частиц;

– используются реакторы с вертикальной конструкцией мешалки и удалением тепла реакции испарением жидкого пропилена;

– применяются горизонтальные многозонные цилиндрические реакторы, в которых отвод тепла организован за счет циркуляции и испарения жидкого мономера.

5.1.1.1 Газофазная технология с реактором с псевдоожиженным слоем

В реактор данного типа непрерывно поступают потоки катализатора, мономера и водорода, которые смешиваются в псевдоожиженном слое. Для реализации сополимеризации в технологическую схему включают второй реактор с кипящим слоем. Процесс протекает при температуре менее 88 °С и давлении ниже 4 МПа. На рисунке 5.1.1 представлена схема получения ПП по газофазной технологии в реакторе с псевдоожиженным слоем.



1 — газофазный реактор с псевдоожиженным слоем; 2 — газофазный реактор сополимеризации с псевдоожиженным слоем; 3 — компрессоры; 4 — холодильники; 5, 6 — циклоны; 7 — бункер очистки полимера

Рисунок 5.1.1 — Газофазная технология в реакторах с псевдоожиженным слоем

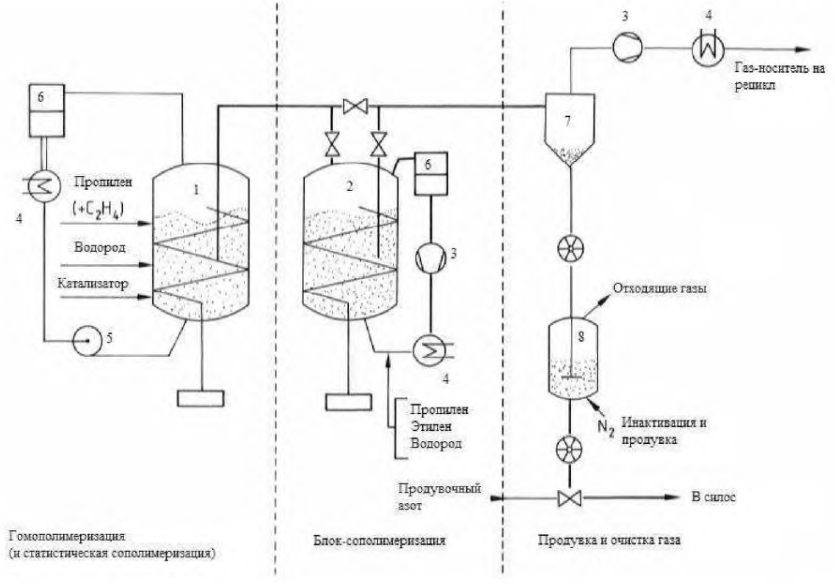
Для удаления остаточного содержания не прореагировавших мономеров полимер из реактора выгружается в бункер очистки полимера, продуваемый азотом.

5.1.1.2 Газофазная технология с вертикальным реактором

Реакторы, используемые для получения гомополимеров, блок-сополимеров и статистических этилен-пропиленовых сополимеров, обычно характеризуются объемами 25, 50 или 75 $м^3$, они оборудованы винтовыми мешалками. Для получения гомополимеров достаточно использования первичного реактора, в который загружается катализатор, который должен быть хорошо диспергирован в порошковом слое во избежание образования уплотнений.

Реакции полимеризации протекают при температуре 70 °С — 80 °С и давлении 3 МПа, данные условия достаточны для поддержания газообразного состояния мономерной фазы в реакторе. Низкие концентрации водорода необходимы для осуществления контроля молекулярной массы полимера в широком диапазоне. Температура контролируется следующим образом: из верхней части реактора удаляется газообразный пропилен путем его конденсации с помощью охлаждающей воды, собранный пропиленовый конденсат возвращается обратно в реактор, где его испарение обеспечивает требуемое охлаждение, а также дополнительную аэрацию перемешиваемого порошкообразного слоя. На каждую тонну производимого ПП требуется порядка 6 т жидкого пропилена, который выпаривается в качестве охлаждающего агента.

На рисунке 5.1.2 представлена технологическая схема производства ПП.



1 — первичный реактор; 2 — сополимеризатор; 3 — компрессоры; 4 — холодильник; 5 — жидкостный насос; 6 — фильтры; 7 — первичный циклон; 8 — дезактивация/продувка

Рисунок 5.1.2 — Газофазная технология получения ПП в вертикальном реакторе

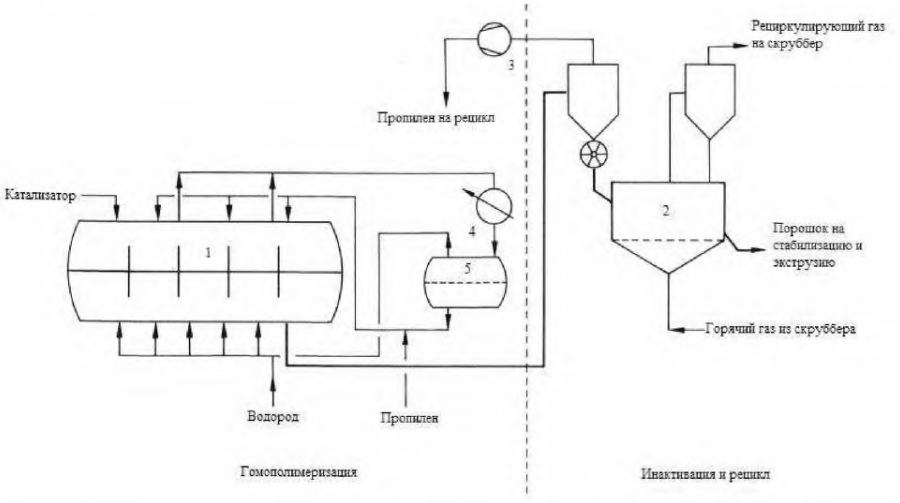
Дисперсная фаза и газ-носитель непрерывно поступают из первичного реактора непосредственно в циклон низкого давления. Пропиленовый газ-носитель из циклона направляется на рецикл в реактор после сжатия, сжижения и иногда дистилляции. Затем дисперсная фаза подается на продувку, где дезактиватор подавляет остаточную активность катализатора, азот удаляет следы пропилена из порошка. Отсюда порошок направляется в силос для стабилизации и гранулирования. Экструзия сопровождается отпариванием для удаления всех олигомеров и окисленных остатков из гранул для обеспечения товарных свойств.

5.1.1.3 Газофазная технология с горизонтальным реактором

Данная технология отличается использованием горизонтально расположенной мешалки, предназначенной для перемешивания слоя порошка в реакторе.

Свежий мономер и сконденсированные рециркулирующие мономеры распыляют в верхней части реактора, обеспечивая охлаждение, в то время как несконденсированные мономеры и водород вводят для поддержания газового состава.

На рисунке 5.1.3 представлена схема получения ПП по газофазной технологии с горизонтальным реактором.



1 — горизонтальный реактор; 2 — бункер дезактивация и очистки полимера; 3 — компрессор; 4 — холодильник; 5 — накопитель/сепараторный бак

Рисунок 5.1.3 — Газофазная технология получения ПП в горизонтальном реакторе

Схема включает стадии дезактивации каталитического комплекса и продувки как в технологии с вертикальным реактором.

5.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергоресурсов и материальных ресурсов производства ПП по газофазной технологии представлены в таблице 5.1.1.

В таблицах 5.1.2–5.1.4 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов при получении ПП по газофазной технологии.

Таблица 5.1.1 — Уровни потребления энергетических и материальных ресурсов при получении полипропилена по газофазной технологии

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Газофазная технология					
		Реактор с псевдоожиженным слоем		Вертикальный реактор		Горизонтальный реактор	
		Мин.	Макс.	Мин.	Макс.	Мин.	Макс.
Электроэнергия	кВт·ч/т			–	–	260	320
Топливо	тыс. $м^3$			1450	2473	–	–
Теплоэнергия	Гкал			9550	19 832	–	–
Пропилен (не менее 99,5 % C_3H_6)	кг/т			–	–	1030	1060

Таблица 5.1.2 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух по газофазной технологии

Наименование	Удельные показатели выбросов ЗВ, кг/т продукции, не более		
	Газофазная технология		
	Реактор с псевдоожиженным слоем	Вертикальный реактор	Горизонтальный реактор
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)		–	0,01
Пропилен		0,01	0,2
Азота диоксид		0,1	–
Азота оксид		0,09	–
Углерода оксид		1,0	–
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}		–	–
Пропилен		0,006	–
Кислота уксусная		0,01	–
Взвешенные вещества (пыль полимера, аддитивы)		0,09	0,01

Таблица 5.1.3 — Сбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух по газофазной технологии

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах до очистки, кг/т продукции, не более		
	Газофазная технология		
	Реактор с псевдоожиженным слоем	Вертикальный реактор	Горизонтальный реактор
Взвешенные вещества (пыль полимера, аддитивы)		0,034	0,024
ХПК		0,08	0,03
pH (ед.)		8–10,5	8–10,5

Таблица 5.1.4 — Отходы производства по газофазной технологии

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Удельная масса ЗВ в сточных водах до очистки, кг/т продукции, не более		
			Газофазная технология		
			Реактор с псевдоожиженным слоем	Вертикальный реактор	Горизонтальный реактор
Отходы масел (минеральных)	40600000000	3	–	0,05	0,04
Уголь активированный отработанный	44250402204	4	–	0,005	0,0003
Цеолит отработанный	44210101495	5	–	0,05	0,004

5.2 Полипропилен, получаемый по суспензионной технологии в растворителе

5.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Процесс получения полипропилена — суспензионный в среде углеводородного растворителя нефраса с применением нанесенного титаномагниевого катализатора, донора и сокатализатора — триэтилалюминия (ТЭА), в качестве регулятора молекулярной массы используется водород (см. рисунок 5.7). Порошок полипропилена отделяется от нефраса на центрифуге, сушится горячим азотом и пневмотранспортом подается на установку гранулирования полипропилена. Отработанный нефрас очищается от примесей на узле регенерации растворителей и возвращается на полимеризацию.

Получение порошка полипропилена осуществляется на технологической линии, где возможно получение как гомополимера, так и сополимера пропилена с этиленом.

Процесс получения порошка полипропилена состоит из следующих основных стадий:

- приготовление каталитического комплекса;
- полимеризация пропилена или сополимеризация пропилена с этиленом;
- отделение суспензии полимера;
- сушка порошка полипропилена;
- отделение атактического полипропилена и очистка нефраса;
- гранулирование порошка полипропилена;
- расфасовка и упаковка.

Приготовление катализаторного комплекса

Для приготовления катализаторного комплекса (ТМК + ТЭА + донор) в емкость загружаются расчетные количества реагентов:

- нефрас с узла регенерации растворителей;
- раствор триэтилалюминия (ТЭА) в нефрасе (является сокатализатором и дополнительно служит для очистки нефраса и пропилена от влаги);
- раствор донора в нефрасе (регулирует степень изотактичности полипропилена);
- титаномагниевый катализатор (ТМК) из контейнера.

По окончании загрузки ТМК в емкость подается на форобработку пропилен, выполняющий роль инициатора катализаторного комплекса. После обработки пропиленом суспензия катализаторного комплекса направляется в расходные емкости, откуда подается дозировочными насосами в реакторы полимеризации.

Полимеризация пропилена

Процесс полимеризации осуществляется последовательно в двух реакторах с предварительной поллимеризацией в форполимеризаторе. Полученная суспензия полимера в нефрасе с низа реактора выгружается во вторичный реактор и далее поступает в дегазаторы для удаления непрореагировавшего пропилена. Отделение пропилена происходит за счет снижения его растворимости в нефрасе при снижении давления до 0,04 МПа (0,4 кгс/см^2). Сконденсировавшийся нефрас из конденсатора сливает-

ся обратно в дегазатор. Дегазатор — цилиндрическая вертикальная емкость с мешалкой. Температура в дегазаторе поддерживается в пределах 50 °С —60 °С. Насосом осуществляется откачка суспензии в буферную емкость.

Центрифугирование суспензии полипропилена

Суспензия полипропилена из буферной емкости подается в центрифугу. Центрифуга отделяет влажный изотактический полимер от нефраса, содержащего растворенную фракцию атактического полимера. Нефрас поступает в сборник, откуда насосом направляется в отделение регенерации растворителей. После регенерации нефрас поступает в сборник, откуда насосом направляется в первичные реакторы полимеризации (рецикл растворителя). Влажный полимер выгружается в бункер и шнеком подается на первую ступень сушки.

Сушка порошка полипропилена

Процесс сушки полимера осуществляется горячим азотом в двухступенчатом сушильном агрегате: 1-я ступень — пневматическая сушилка, 2-я ступень — двухкамерная сушилка «кипящего» слоя. Каждая из ступеней сушки имеет свой независимый замкнутый контур циркуляции теплоносителя (азота). Влажный полимер со шнека подается в пневматическую сушилку. Поток горячего азота, подаваемый снизу, испаряет большую часть нефраса и доставляет порошок полимера в параллельно работающие циклоны, в которых происходит разделение фаз. Твердая фаза (полимер) секторными питателями подается на вторую ступень сушки — сушилку «кипящего слоя». Поток горячего теплоносителя, насыщенный парами нефраса, поступает на очистку в скруббер. В скруббере происходит охлаждение теплоносителя и его очистка от паров нефраса. Очищенный азот из скруббера возвращается, предварительно нагреваясь в теплообменнике в пневматическую сушилку. Пневмотранспортом сухой порошок полимера доставляется к складским емкостям установки гранулирования.

Отделение нефраса от атактического полимера

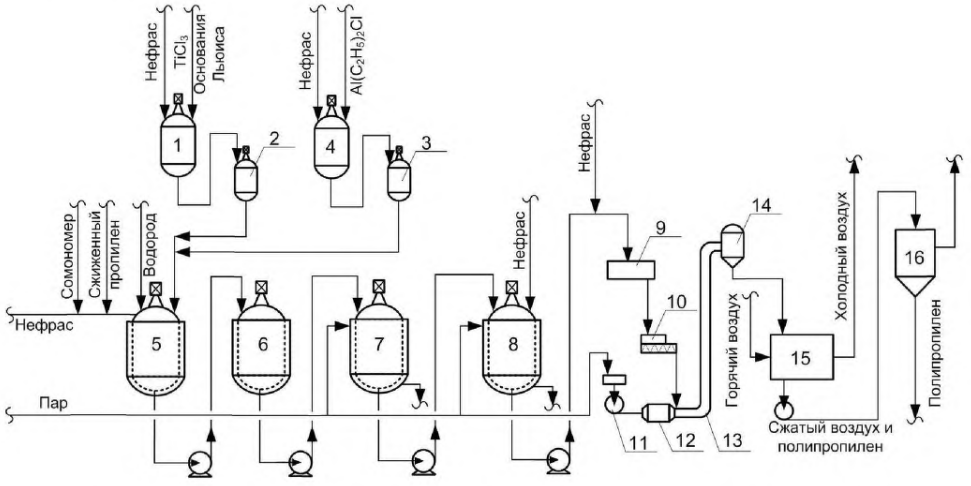
Нефрас, содержащий растворенный атактический полипропилен, пропилен, не вступивший в реакцию, воду, изотактический полипропилен, высококипящие олигомеры подаются в выпарные аппараты для отделения атактического полипропилена. Пары нефраса, не вступивший в реакцию пропилен, высококипящие олигомеры поступают в ректификационную колонну. В колонне происходит отделение нефраса от олигомеров и остатков атактического полимера, унесенного с парами растворителя.

Гранулирование полипропилена

Технологический процесс производства товарного полипропилена состоит из следующих подстадий:

- прием и сортировка порошка полипропилена для создания необходимого запаса порошка;
- транспортировка порошка на линии экструзии;
- получение стабилизированного полипропилена методом экструзии;
- холодная гомогенизация гранулированного полипропилена;
- хранение, расфасовка, отгрузка товарного полипропилена.

Технологическая схема данного процесса представлена на рисунке 5.2.1.



1, 4 — смесители-диспергаторы; 2, 3 — мерники; 5 — форполимеризатор; 6, 7 — полимеризаторы; 8 — дегазатор; 9 — центрифуга; 10 — питатель; 11 — вентилятор; 12 — калорифер; 13 — труба-сушилка; 14 — бункер; 15 — сушилка в кипящем слое; 16 — промежуточная емкость

Рисунок 5.2.1 — Схема получения ПП на высокоактивном катализаторе

5.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергоресурсов при получении ПП по суспензионной технологии в растворителе представлены в таблице 5.2.1.

Таблица 5.2.1 — Уровни потребления энергетических ресурсов

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)
Пар	Гкал/т	0,95	1,0
Электроэнергия	кВт·ч/т	430	475

Уровни потребления материальных ресурсов представлены в таблице 5.2.2.

Таблица 5.2.2 — Уровни потребления материальных ресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)
Пропилен	кг/т	1038	1096

В таблицах 5.2.3–5.2.5 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов в окружающую среду при получении ПП по суспензионной технологии в растворителе.

Таблица 5.2.3 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух

Наименование	Удельные показатели выбросов ЗВ, кг/т продукции, не более
Азота диоксид	0,1
Азота оксид	0,02
Взвешенные вещества (пыль полимера, аддитивы)	0,2
Углерода оксид	0,2
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	3,0
Пропилен	3,0
Кислота уксусная	0,03

Таблица 5.2.4 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах до очистки, кг/т, не более
Алюминий	0,02
Нефтепродукты	0,02
Взвешенные вещества	0,1
ХПК	0,3
pH (ед.)	7–10

Таблица 5.2.5 — Отходы производства

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Удельная масса образования отходов, кг/т, не более
Отходы синтетических и минеральных масел	40600000000 41300000000	3	0,3
Шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов	91120002393	3	0,2
Отходы очистки дымовых газов	74798151394	4	2,5

Окончание таблицы 5.2.5

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Удельная масса образования отходов, кг/т, не более
Отходы грануляции полипропилена	31551121204	4	1,5

5.3 Полипропилен, получаемый по суспензионной технологии в пропилене

В настоящее время при производстве ПП в мире и в России самым распространенным способом является полимеризация пропилена суспензионным методом в петлевом реакторе в жидком пропилене.

Появление и дальнейшее совершенствование нанесенных катализаторов IV поколения повысило энергоэффективность и снизило прямые производственные затраты ранее внедренных суспензионных процессов. Появление высокоэффективных каталитических систем IV поколения с активностью более 20 кг полипропилена на 1 г катализатора позволило разработать упрощенный процесс полимеризации в жидком мономере (пропилене).

5.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Технологический процесс производства полипропилена позволяет получать широкий ассортимент полипропилена, его статсополимеров и блок-сополимеров с этиленом и бутеном (бутиленом). Процесс суспензионной полимеризации пропилена при низком давлении протекает по анионно-координационному механизму.

Полимеризация пропилена проводится в условиях относительно невысокого давления и температуры в присутствии усовершенствованной каталитической системы Циглера — Натта (высокоэффективный титаномагниевый катализатор). Тепло реакции отводится охлаждающей водой, циркулирующей в рубашках петлевых реакторов и теплообменниках.

В качестве сокатализатора (активатора) применяется триэтилалюминий (ТЭА). Кроме того, в состав каталитического комплекса входит донор, который позволяет регулировать изотактичность полимера, т. е. соотношение изотактического и атактического полимера.

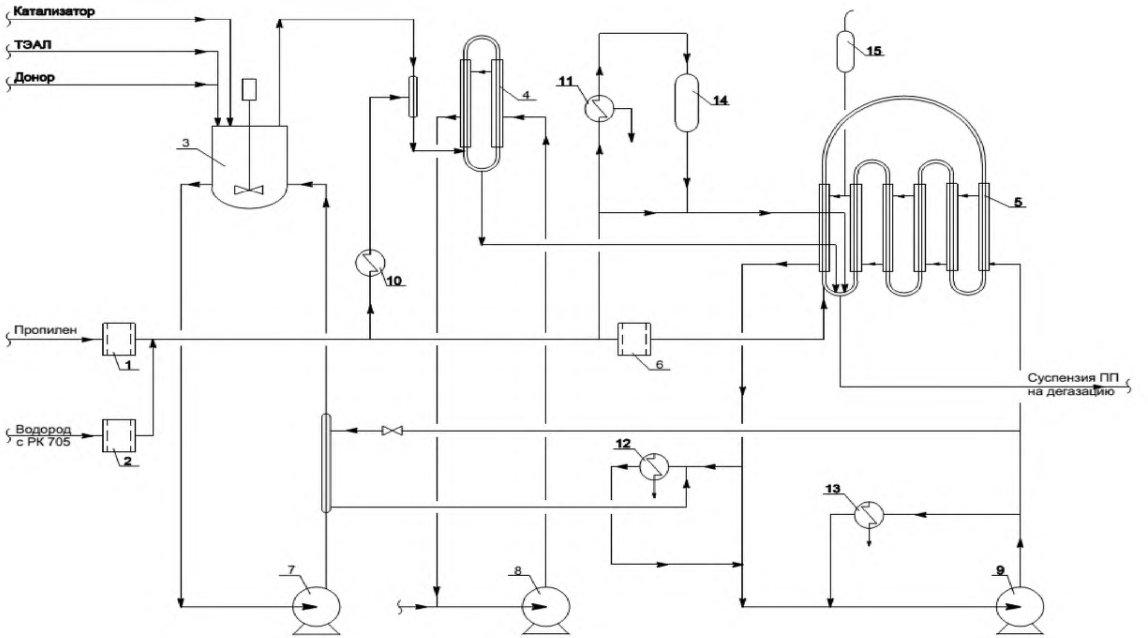
Нижняя граница содержания атактического полимера в изотактическом полимере должна обеспечивать легкость переработки полимера, а верхняя граница содержания атактического полипропилена определятся требованиями к качеству полимера. Повышение содержания атактического полипропилена ухудшает показатели прочности полимера.

Технологический процесс получения полипропилена состоит из следующих основных стадий:

- прием, хранение и подача сырья и материалов;
- приготовление каталитического комплекса;
- полимеризация, состоящая из следующих технологических стадий:
- форполимеризация;
- полимеризация в петлевых реакторах;
- дегазация, отпаривание и сушка, состоящая из следующих технологических стадий:
- дегазация мономеров при высоком давлении;
- регенерация пропилена и водорода при высоком давлении;

- дегазация мономеров при низком давлении;
- добавление бензоата натрия;
- отпаривание полимера;
- гранулирование порошка полипропилена.

Принципиальная технологическая схема полимеризации пропилена в петлевом реакторе с предварительным контактом катализатора и пропилена в реакторе предварительной полимеризации представлена на рисунке 5.3.1.



1,2,6 – фильтры; 3 – предконтактная емкость; 4 – реактор форполимеризации;

5 – петлевой реактор; 7,8,9 – насосы; 10,11,12,13 – теплообменные аппараты; 14,15 – расходные емкости

Рисунок 5.3.1 — Схема получения ПП по суспензионной технологии в пропилене

Активированный катализатор из емкости предварительного контакта (смесь катализатора, донора и ТЭАЛ) поступает в смесители, где он смешивается с охлажденным пропиленом и подается в реактор предполимеризации, предназначенный для предварительной полимеризации пропилена на поверхности катализатора.

Полимеризация небольшого количества пропилена происходит при контролируемых условиях: температуре 20 °С, давлении 3,4 МПа (максимально 5,6 МПа) и времени форполимеризации 10 мин. При форполимеризации формируются активные центры полимера вокруг частиц катализатора, что предотвращает измельчение частиц катализатора во время основной полимеризации. Форполимеризация производится в предполимеризационном реакторе, где на каждый грамм подаваемого катализатора полимеризуется только 200–300 г пропилена. Цель форполимеризации — постепенно капсулировать или создать оболочку вокруг частицы катализатора. Эта оболочка защищает катализатор, когда он поступает в петлевой реактор полимеризации.

Капсулированный катализатор из реактора форполимеризации выводится в контурный петлевой реактор. Поток пропилена подается в петлю реактора.

Процесс полимеризации для производства гомополимера, статсополимера и тройного сополимера протекает в петлевых реакторах. Количество реакторов определяется производительностью установки и временем полимеризации.

Условия полимеризации для гомополимеров и статсополимеров:

- температура: 70 °С;
- давление: 3,4–4,3 МПа;
- время полимеризации: 1–1,5 ч (при максимальной нагрузке);
- концентрация суспензии: 50 % — 60 % от массы.

Для получения тройного сополимера необходимо обеспечить меньшую температуру полимеризации 60 °С с учетом повышенной химической активности. Другие рабочие параметры остаются неизменными.

Для получения статсополимера в петлевые реакторы с постоянным расходом подается этилен. Этилен подается в газообразном виде и смешивается с жидким пропиленом перед введением его в петлевой реактор.

Для получения тройного сополимера бутен-1 подается в петлевые реакторы с основным потоком пропилена, бутен-1 смешивается с пропиленом, поступающим перед подачей пропилена на осушку и в емкость подачи пропилена, из которой смесь пропилена и бутена-1 в требуемом по материальному балансу соотношении подается в петлевые реакторы.

Общее количество мономеров определяется в соответствии с заданным соотношением этилена к бутену-1 в полимере и общей производительностью.

Тепло реакции отводится охлаждающей водой, циркулирующей в рубашках петлевых реакторов и теплообменниках.

Для прекращения реакции в случаях произошедших инцидентов в нижнюю часть реактора в несколько точек подается подавляющий агент — смесь оксида углерода с азотом (2 % CO+98 % N_2).

5.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергоресурсов представлены в таблице 5.3.1.

Таблица 5.3.1 — Уровни потребления энергетических ресурсов

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)
Электроэнергия	кВт·ч/т	300	311
Теплоэнергия	Гкал/т	0,20	0,22

Уровни потребления материальных ресурсов представлены в таблице 5.3.2.

Таблица 5.3.2 — Уровни потребления материальных ресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)
Пропилен	т/т	1,04	1,04
Пропилен и этилен для сомономеров	т/т	1,1	1,1

В таблицах 5.3.3–5.3.5 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов в окружающую среду при получении ПП по суспензионной технологии в пропилене.

Таблица 5.3.3 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух

Наименование	Годовая масса ЗВ в отходящих газах, т	Удельные показатели выбросов ЗВ, кг/т продукции, не более
Азота диоксид	13,75	0,064
Азота оксид	2,12	0,01
Метан	2,6	0,012
Углерода оксид	106,23	0,494
Углеводороды предельные C_6–C_{12}	4,3	0,020
Кислота уксусная	0,87	0,004
Минеральное масло	1,52	0,007
Дижелезо триоксид (железа оксид)	0,97	0,005
Пыль полипропилена	10,54	0,049
Азота диоксид	3,7	0,017
Азота оксид	0,6	0,003
Серы диоксид	0,42	0,002
Углерода оксид	3,23	0,015
Пропилен	60,07	0,279
Этилен	5,22	0,024
Керосин	0,92	0,004
Минеральное масло	8,38	0,039
Этиленгликоль (1,2-этандиол)	0,76	0,004
Углерод (сажа)	0,62	0,003

Таблица 5.3.4 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах до очистки, кг/т, не более
Нефтепродукты	0,67
Взвешенные вещества	7,71
ХПК	–

Окончание таблицы 5.3.4

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах до очистки, кг/т, не более
pH (ед)	–

Таблица 5.3.5 — Отходы производства

Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Удельная масса образования отходов, кг/т, не более
Отходы минеральных масел	40612001313	3	16
Катализаторы, содержащие отработанные драгоценные металлы, отработанные	44100100000	3	0,011
Отходы сорбентов, не загрязненные опасными веществами	44210000000	3	0,5
Отходы грануляции полипропилена	31551121204	4	100

5.4 Полипропилен из пропан-пропиленовой фракции, получаемый по суспензионной технологии

Для производства полипропилена требуется пропилен высокой степени чистоты, который получают из пропан-пропиленовой фракции (ППФ). На этих предприятиях установки выделения пропилена из пропан-пропиленовой фракции входят в состав производства ПП и размещены на одной производственной площадке.

5.4.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Данная технология заключается в очистке пропан-пропиленовой или пропиленовой фракции от балластных компонентов и примесей, входящих в их состав, и состоит из следующих стадий:

Стадия отделения тяжелой (высококипящей) фракции

В колонне отделения тяжелой фракции углеводородов (бутан-бутиленовой фракции) происходит разделение пропан-пропиленовой фракции за счет процесса ректификации. Из куба колонны в виде жидкости выводится бутан-бутиленовая фракция (ББФ), с верха в виде паров — ППФ с примесями (C_2, CO, CO_2, H_2S, COS, меркаптанов и т. п.).

Стадия гидролиза COS

ППФ подогревается до температуры 150 °С и направляется в реактор каталитического гидролиза COS. Катализатор представляет собой оксид платины на носителе Al_2O_3.

После охлаждения до 40 °С ППФ направляется далее на блок щелочной очистки от сернистых соединений, CO_2 и меркаптанов.

Стадия щелочной очистки от сернистых соединений, CO_2 и окисления меркаптанов

На этой стадии можно выделить два основных процесса:

- поглощение сероводорода, диоксида углерода и меркаптанов раствором щелочи;

- каталитическое окисление меркаптанов до дисульфидов.

Поглощение сероводорода и диоксида углерода происходит при пропускании ППФ через слой раствора едкого натра.

Раствор едкого натра поглощает из ППФ меркаптаны, которые затем каталитически окисляют до дисульфидов. Катализатором окисления меркаптанов служитActisorb 300.

После удаления меркаптанов ППФ направляется на стадию отделения легкой фракции углеводородов (сухого газа).

Стадия отделения легкой фракции углеводородов (сухого газа)

В колонне отделения легкой фракции происходит разделение легких углеводородов и ППФ ректификацией. Из куба колонны в виде жидкости отводится ППФ, с верха — сухой газ.

Стадия разделения пропана и пропилена

Разделение пропана и пропилена происходит ректификацией. Из куба колонны в виде жидкости выводится пропан, с верха — пары пропилена.

Стадия осушки пропилена

Процесс осушки представляет собой поглощение влаги из пропилена при пропускании его через слой молекулярных сит (цеолитов), которые обладают высокой влагоемкостью.

После стадии осушки пропилен должен соответствовать по своим качественным показателям товарному пропилену.

Процесс производства товарного пропилена отличается практически безотходной технологией (незначительное количество подтоварной воды сбрасывается в промканализацию), все побочные продукты: ББФ, сухой газ, фракция пропановая — используются как компоненты продукции или как готовая продукция.

5.4.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергоресурсов представлены в таблице 5.4.1.

Таблица 5.4.1 — Уровни потребления энергетических ресурсов

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)
Электроэнергия	кВт·ч/т	290 (580 *)	320 (640 *)
Пар	Гкал/т	1,4 (0,7 *)	1,6 (0,8 *)
Пар + ЭЭ	ГДж/т	6,9 (5,0 *)	7,9 (5,7 *)
• При наличии теплового насоса на блоке разделения пропан-пропиленовой фракции			

Уровни потребления материальных ресурсов представлены в таблице 5.4.2.

Таблица 5.4.2– Уровни потребления материальных ресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единицы измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)
Пропилен из отделения подготовки сырья	кг/т	1035	1060

В таблицах 5.4.3–5.4.5 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов в окружающую среду при получении ПП из ППФ по суспензионной технологии.

Таблица 5.4.3 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух

Наименование	Удельные показатели выбросов ЗВ, кг/т продукции, не более
Взвешенные вещества (пыль полипропилена)	0,05
Углерода оксид	0,05
Пропилен	2,0
Кислота уксусная	0,02

Таблица 5.4.4 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах до очистки, кг/т не более
Нефтепродукты	0,03
Взвешенные вещества	2,1
Сухой остаток	3,3
ХПК	1,3
pH (ед.)	8–9

Таблица 5.4.5 — Отходы производства

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Удельная масса образования отходов, кг/т
Отходы минеральных масел	40600000000	3	0,6
Катализатор отработанный	44100000000	3	0,2
Отходы грануляции полипропилена	31600000000	4	0,2
Отходы порошка полипропилена	43412003515	5	3,0
Цеолит отработанный	44200000000	5	0,1

5.5 Полипропилен, получаемый комбинацией суспензионного и газофазного процессов

5.5.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

5.5.1.1 Полипропилен, получаемый из пропан-пропиленовой фракции

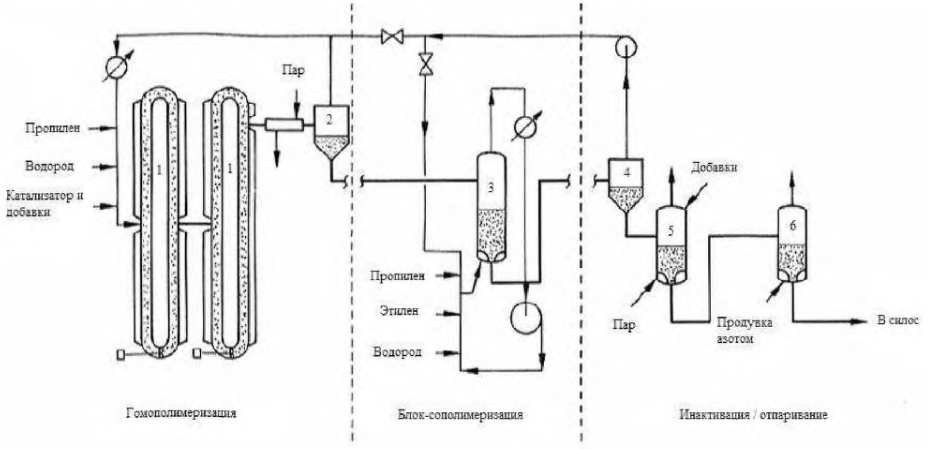
Технология Spheripol позволяет получать гомополимеры и ударопрочные сополимеры в зависимости от выбора катализатора.

Активность каталитической системы должна быть достаточно высокой, чтобы потом не возникала необходимость в их последующем удалении из продукта. Высокая стереоспецифичность катализатора позволяет предупредить образование АПП и, следовательно, необходимость его выделения из продукта.

На рисунке 5.5.1 представлена технологическая схема получения ПП из пропан-пропиленовой фракции (ППФ), получаемого по суспензионной технологии.

Полимеризация происходит при температуре 70 °С и давлении порядка 4 МПа в жидком пропилене, который циркулирует в одном (или более) петлевом реакторе. Каждый реактор снабжен осевой мешалкой, которая обеспечивает высокую объемную скорость перемешивания и, следовательно, хороший теплообмен со стенками реактора, охлаждаемыми водой. Также эффективное перемешивание предотвращает осаждение суспензии. Катализатор, сокатализатор и стереорегулятор (основание Льюиса) непрерывно поступают в реактор.

Первые секунды полимеризации со свежим, высокоактивным катализатором являются решающими для протекания реакции, поэтому некоторые установки имеют стадию предварительной полимеризации, в которой каталитические компоненты реагируют при более низкой температуре и концентрации мономера. Это может происходить в резервуаре с мешалкой или в петлевом реакторе. Затем предварительно полимеризованный материал поступает в реактор с циркуляцией в обычном режиме. Среднее время пребывания в одном реакторе составляет от одного до двух часов. Два петлевых реактора могут работать последовательно, чтобы выровнять время выдержки, модифицировать полимер и увеличить производство.



1 — петлевой реактор; 2 — первичный циклон; 3 — колонна сополимеризации с кипящим слоем; 4 — вторичный циклон и циклон сополимеризации; 5 — аппарат инактивации; 6 — продувка

Рисунок 5.5.1 — Схема получения полипропилена комбинацией суспензионного и газофазного процессов

Непрерывный поток суспензии проходит через нагретую зону в циклон. Этот циклон непосредственно связан с циклоном стадии инактивации/выпаривания при производстве гомополимера; стадия сополимеризации при этом обходится с помощью байпасной линии. Непрореагировавший пропилен выпаривается в первичном циклоне, конденсируется с помощью охлаждающей воды и возвращается обратно в реактор. Затем полимер транспортируют в емкости и катализатор дезактивируют паром. Остаточная влажность и летучие вещества удаляются потоком горячего азота до того, как полимер будет транспортирован в силос для хранения и стабилизирован или экструдирован в гранулят.

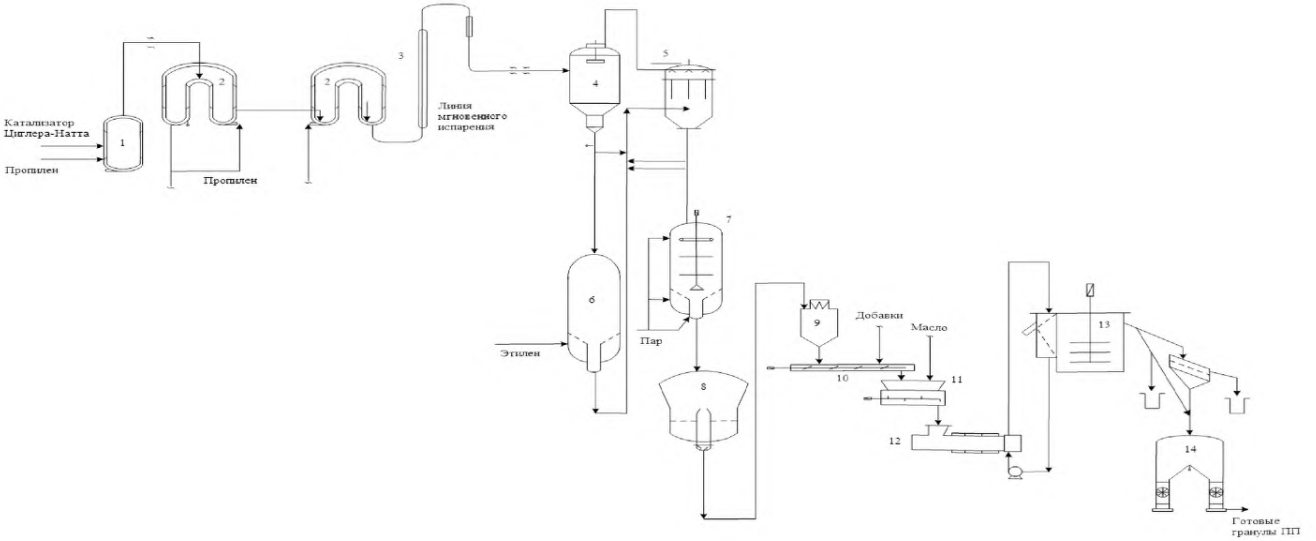
5.5.1.2 Полипропилен, получаемый сополимеризацией пропилена и этилена

Технология Spheripol позволяет получать гомополимеры, статистические сополимеры пропилена и этилена, гетерофазные ударопрочные сополимеры пропилена и этилена (рисунок 5.5.2).

Процесс полимеризации протекает в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Полимеризация пропилена в суспензии осуществляется в последовательно расположенных реакторах петлевого типа. При производстве ударопрочных блок-сополимеров пропилена с этиленом дополнительно используется газофазный реактор.

Для получения гомополимера и статистического сополимера полимеризацию проводят в жидком пропилене в трубчатых контурных реакторах. Гетерофазные ударопрочные сополимеры получают при помощи дополнительного газофазного реактора, установленного последовательно. Удаление остатков катализатора и аморфного полимера не требуется. Непрореагировавший мономер выделяют испарением в двухста-

дийной системе и возвращают обратно в реакторы. Это увеличивает выход и сокращает потребление энергии.



1 — реактор предварительной полимеризации; 2 — петлевые реакторы суспензионной полимеризации; 3 — линия мгновенного испарения; 4 — емкость мгновенного испарения; 5 — фильтр рециклового газа; 6 — газофазный реактор; 7 — отпариватель полимера; 8 — осушитель; 9 — промежуточный силос; 10, 11 — узел дозирования и перемешивания добавок с порошком; 12 — экструдер; 13 — центрифуга отделения воды от гранул; 14 — силос транспортировки гранул на склад

Рисунок 5.5.2 — Схема получения полипропилена комбинацией суспензионного и газофазного процессов по технологии Spheripol

Растворенный мономер удаляют из полимера при помощи продувки. Порошкообразный полимер поступает в отпарную емкость 7, где дезактивируются (инактивируются) остатки катализатора. Затем поступает для удаления влаги горячим и сухим азотом в сушильном аппарате 8. Высушенный полимер из сушильного аппарата 8 отправляется на экструзию. В винтовой питатель согласно рецептурам продукта дозирует твердые добавки из системы добавок. Жидкие добавки подаются в мешалку 9. Количество подаваемых добавок зависит от общего расхода полимера.

В экструдере 12 полимер и добавки пластифицируются и тщательно перемешивается шнеком до образования однородной массы. Расплав продавливается через нагретую фильеру. При выходе расплава из отверстий фильеры стренги ПП попадают в камеру с водой, вращающиеся лезвия подводного гранулятора (резак) рубят образующиеся при охлаждении стренги на отрезки требуемой длины. Гранулы и поток воды, выходящие из подводного гранулятора, направляются в сушилку 13. В сушилке 13 из гранул полипропилена удаляется влага, затем гранулы поступают в вибрационный грохот, в котором производится отделение крупных и мелких частиц полимера от обычных, стандартизированного размера, гранул, выгружаемых в бункер пневмотранспорта 14. Из бункера 14 гранулы ПП пневмотранспортом подаются в усреднительные силосы. Далее следуют усреднение, расфасовка, укладка ПП на поддоны.

5.5.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергоресурсов и материальных ресурсов при получении ПП комбинацией суспензионного и газофазного процессов представлены в таблицах 5.5.1 и 5.5.2.

Таблица 5.5.1 — Уровни потребления энергетических ресурсов

Наименование энергетических ресурсов	Единицы измерения	Полипропилен, получаемый из ППФ		Полипропилен, получаемый сополимеризацией пропилена и этилена	
		Минимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)	Минимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)
Пар	Гкал/т	0,31	0,46	0,199	0,219
Промышленная вода	$м^3$/т	150	200	–	–
Электроэнергия	кВт·ч/т	318	378	299	311

Таблица 5.5.2– Уровни потребления материальных ресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единицы измерения	Полипропилен, получаемый из ППФ		Полипропилен, получаемый сополимеризацией пропилена и этилена	
		Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)
Пропилен	кг/т	1045	1045	1035	1035
Этилен	кг/т	180	131	–	–
Водород	кг/т	0,2	0,6	–	–
Пропилен и этилен для сомономеров		–	–	107	107

В таблицах 5.5.3–5.5.5 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов при получении ПП комбинацией суспензионного и газофазного процессов.

Таблица 5.5.3 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух

Наименование	Полипропилен, получаемый из ППФ		Полипропилен, получаемый сополимеризацией пропилена и этилена		
	Годовая масса ЗВ в отходящих газах, т	Масса ЗВ в отходящих газах в расчете на тонну произведенной продукции, кг/т	Годовая масса ЗВ в отходящих газах, т	Максимальная концентрация, мг/м^3	Масса ЗВ в отходящих газах в расчете на тонну произведенной продукции, кг/т
Спирт изопропиловый	1,664	0,012	–	–	–
Этилацетат	0,385	0,003	–	–	–
Формальдегид	0,092	0,0007	0,072	0,445	0,00034
Ацетон	61,11	0,47	–	–	–
Этилена окись	0,125	0,001	–	–	–
Спирт изооктиловый	–	–	–	–	–
Пропилен	122,09	0,939	60,073	0	0,279
Азота диоксид	–	–	17,456	78,51	0,081
Азота оксид	–	–	2,722	11,9	0,012
Ацетальдегид	1,676	0,013	0,0003	0,008	0,0000014
Пыль полипропилена	1,559	0,012	10,536	181,23	0,049
Пропилена тримеры	–	–	0,0037	0	0,000017
Углерода оксид	1,848	0,014	109,464	588,9	0,509
Этилен	–	–	5,221	0	0,024

Таблица 5.5.4 — Сбросы производства

Наименование	Полипропилен, получаемый из ППФ		Полипропилен, получаемый сополимеризацией пропилена и этилена	
	Годовая масса ЗВ в сточных водах до очистки	Максимальная концентрация ЗВ до очистки	Годовая масса ЗВ в сточных водах до очистки, т	Максимальная концентрация ЗВ до очистки, мг/дм^3
Нефтепродукты			2,178	6
Взвешенные вещества			14,520	40
ХПК	380		–	115
pH (ед.)			–	8,3

Таблица 5.5.5 — Отходы производства

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отхода в референтном году, т	
			Полипропилен, получаемый из ППФ	Полипропилен, получаемый сополимеризацией пропилена и этилена
Сорбент на основе оксидов кремния, бария и алюминия отработанный (цеолиты КА-3М, NaX, NaA, КА-У, молекулярные сита GRACE)	44251111493	III	2,031	2,5
Катализатор на алюмосиликатной основе с содержание никеля не более 35,0 % отработанный	44100202493	III	0,047	0,5
Отходы минеральных масел, не содержащих галогены (минеральное масло, загрязненное алкоголятом алюминия)	40610000000	III	17,55	150
Отходы производства углеводородов и их производных (загрязненная фракция олигомеров)	31310000000	III	–	200

Окончание таблицы 5.5.5

Наименование отходов	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отхода в референтном году, т	
			Полипропилен, получаемый из ППФ	Полипропилен, получаемый сополимеризацией пропилена и этилена
Прочие отходы производств основных органических химических веществ (осадок из бассейна сточных вод)	31390000000	III	–	40
Отходы производства полимеров пропилена и прочих олефинов в первичных формах (отработанный пероксид Trigonox 301)	31551000000	III	–	1
Отходы грануляции полипропилена в его производстве при чистке газовых сдувок унесенных твердых включений	31551121204	IV	–	100

Раздел 6. Производство полистирола

Полистирол (ПС) – это продукт полимеризации стирола, который, в свою очередь, представляет собой мономер, синтезируемый из нефти. Промышленность выпускает полистирол в виде гранул, имеющих размер от 2 до 5 мм. Полистирол – твердый полимер, для которого характерны: термопластичность; низкая теплопроводность; влагоустойчивость; хорошие диэлектрические свойства; прозрачность.

Полистирол имеет большое значение среди современных видов конструкционных пластмасс. Хотя в настоящее время удельный вес полистирола в объеме производства синтетических смол и пластмасс невелик области применения этого вида полимера, обусловленные широким спектром физико-механических свойств, охватывают все сферы промышленности, начиная от производства товаров народного потребления и заканчивая автомобильной промышленностью и строительством.

Потребление ПС в мире достигает 17 Мт/год, средний прирост объема спроса на ПС составляет порядка 4 %.

На практике различают три различных типа полистирола:

- ПС общего назначения (GPPS, ПС) — прозрачный, хрупкий полимер;
- ударопрочный ПС (IPS или HIPS, УПС) — белый, относительно гибкий, модифицированный каучуком полимер;
- вспенивающийся ПС, пенополистирол (EPS, ПСВ, ППС).

ПС общего назначения представляет собой бесцветный, прозрачный материал. Легко подвергается механической обработке: ПС, формуемый при температуре ниже 100 °С, характеризуется схожестью со стеклом, обладает достаточной механической прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами и химической устойчивостью; при температуре выше точки размягчения ПС может подвергаться обработке путем литьевого формования или экструзии. В ПС часто добавляют антистатические агенты, УФ-стабилизаторы, стекловолокно, красители.

Благодаря своим физическим свойствам и тому, что обычный ПС легко подвергается механической обработке, он используется в различных отраслях народного хозяйства: в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, электротехнической промышленности, строительстве. На рисунке 6.1 приведено строение полимерной цепи ПС.

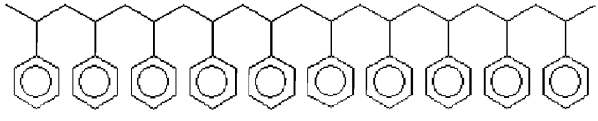


Рисунок 6.1 — Молекулярная структура ПС

Ударопрочный ПС приобретает свои свойства благодаря добавлению в него каучука (полибутадиена). ПС образует непрерывную фазу (матрицу), а полибутадиен — дискретную фазу (каучуковая частица). Каучуковые частицы содержат небольшие включения из полистирола. На рисунке 6.2 показана структура ударопрочного ПС, содержащая полистирольные и полибутадиеновые цепи.

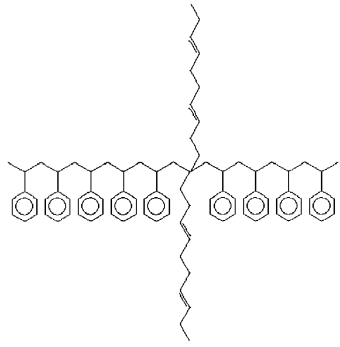


Рисунок 6.2 — Молекулярная структура ударопрочного ПС

Модификация ударопрочного полистирола: трудногорючие марки создаются на основе ударопрочного полистирола. Введение антипиренов (добавок, способствующих затуханию пламени) позволяет увеличить температуру стойкости при испытаниях с 650 °С (стандартные марки) до 960 °С (трудногорючие марки). Это позволяет использовать материал при производстве клавиш выключателей, розеток и других электроизделий в соответствии с мировыми стандартами.

Как и обычный ПС, ударопрочный полистирол не является стойким к УФ-излучению. Светостойкость материала повышается путем введения специальных добавок.

УПС легко перерабатывается литьем под давлением, экструзией и соэкструзией с полистиролом общего назначения. Материал хорошо сохраняет форму и совместим с антиадгезионными добавками, что позволяет избежать дополнительных расходов на смазку пресс-форм. Низкая усадка (0,2 % — 0,4 %) позволяет использовать пресс-формы.

Вспенивающийся полистирол представляет собой материал с замкнутой ячеистой структурой, на 95 % объема состоящий из газов, которые используются в процессе вспенивания. Важной характеристикой материала является гранулометрический состав, который определяет его последующее использование.

Отличительные дополнительные особенности:

- низкая теплопроводность, хорошие термо- и звукоизоляционные качества;
- высокая ударопрочность, прочность при растяжении, сжатии и изгибе, вибростойкость, светостойкость, водо- и пыленепроницаемость;
- стойкость к гидролизу, жирам, кислотам, растворам щелочей и кислот.

Применение марок общего назначения:

- для производства изоляционных изделий и блоков высокой плотности;
- для использования при двойном вспенивании;
- для производства изделий стандартного размера;
- для производства пищевой упаковки и одноразовой посуды;
- для производства изделий высокой плотности.

Самозатухающие марки используются:

- для производства изоляционных плит, декоративных изделий низкой плотности и дренажных плит;

- для изготовления изоляционных плит и блоков в процессе непрерывного производства;
- для производства тонкостенных изделий;
- для производства огнестойкой технической упаковки;
- для производства огнестойкого утеплителя.

6.1 Полистирол, получаемый по эмульсионной технологии, в том числе ударопрочный полистирол

Эмульсионная полимеризация проводится в водных растворах эмульгатора при умеренных температурах и в условиях хорошего теплообмена. В качестве эмульгаторов применяются различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), оптимальная концентрация эмульгатора составляет 0,2 масс. % — 2 масс. При этом инициаторами процесса полимеризации служат водорастворимые пероксиды, такие как персульфаты аммония и калия, водорода, их концентрации лежат в пределах 0,1 % — 1 % от массы мономера. Соотношение дисперсионной среды и дисперсной фазы определяется условиями проведения процесса и назначением получаемой суспензии и составляет обычно (1,5–3) : 1.

УПС получают путем добавления каучука в стирол при полимеризации. Благодаря этому повышается ударная прочность ПС, уменьшаются хрупкость и прозрачность материала.

УПС является двухфазной системой, состоящей из непрерывной жесткой полистирольной матрицы и распределенной в ней дискретной каучуковой фазы с привитым сополимером (гель-фракция) на границе раздела фаз. С повышением содержания каучука ударная прочность возрастает, но снижаются разрывная прочность и прочность на изгиб с резким уменьшением твердости материала, поэтому содержание каучука в УПС не превышает 10 %. Материал имеет низкое содержание свободного стирола, хорошие литьевые и экструзионные свойства.

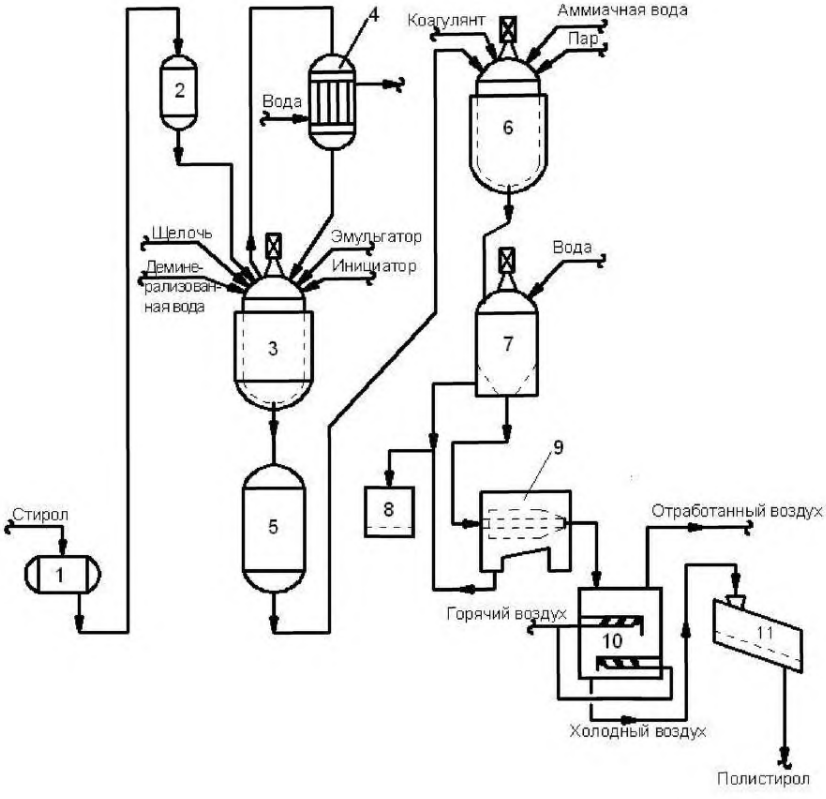
6.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

В общем случае технологический процесс состоит из следующих стадий:

- приготовление растворов инициатора, эмульгатора, регулятора и электролита для коагуляции;
- полимеризация стирола;
- коагуляция ПС;
- промывка, центрифугирование полимера;
- сушка, просев и гранулирование, упаковка ПС.

Эмульсионный ПС получают по периодической и непрерывной схемам.

Технологическая схема производства ПС по периодической схеме приведена на рисунке 6.1.1.



1 — хранилище стирола; 2 — мерник; 3 — полимеризатор; 4 — кожухотрубный холодильник; 5 — промежуточная емкость; 6 — высадитель;
7 — промыватель ПС; 8 — ловушка; 9 — центрифуга; 10 — сушилка с кипящим слоем; 11 — вибросито

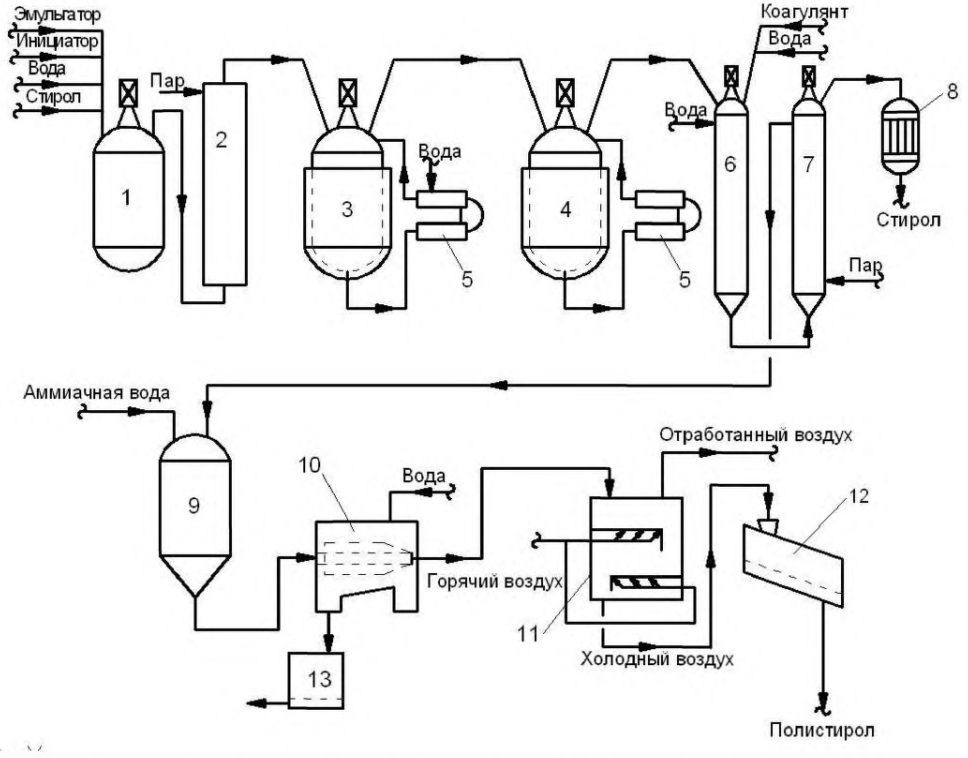
Рисунок 6.1.1 — Периодическая схема получения эмульсионного ПС

Стирол из емкости 1 через мерник 2 поступает в реактор 3, снабженный рубашкой, мешалкой и обратным холодильником 4. В реактор предварительно через дозатор подают деминерализованную воду с температурой около 50 °С и при перемешивании эмульгатор и раствор едкого натра. После перемешивания в реактор подают водный раствор инициатора, смесь нагревают до 65 °С — 70 °С, дальнейший рост температуры обусловлен теплом реакции, выделяющимся при полимеризации.

Полученный продукт представляет собой тонкодисперсную устойчивую суспензию, для выделения полимера проводят коагуляцию суспензии, доводя pH среды до 5,5–6. Для этого реакционную смесь из промежуточной емкости 5 медленно подают в осадитель 6, где находятся квасцы, взмученные в воде. Смесь продувают острым паром, нагревают до 75 °С — 85 °С, перемешивают в течение 1,5–2 ч, добавляют амми-

ачную воду, выделяют маточный раствор и полимер промывают горячей водой. Маточный раствор после высаживания ПС спускают через ловушку 8 в систему очистки сточных вод. Отжатый на центрифуге 9 полимер осушают с применением инертного теплоносителя или увлажненного воздуха.

По непрерывному методу водно-эмульсионная полимеризация ПС осуществляется в каскаде аппаратов идеального смешения (рисунок 6.1.2).



1 — емкость-смеситель; 2 — подогреватель; 3, 4 — полимеризаторы; 5 — теплообменник; 6 — коагулятор; 7 — отпарная колонна; 8 — обратный холодильник; 9 — гидрозатвор; 10 — центрифуга; 11 — сушилка с кипящим слоем; 12 — вибросито; 13 — ловушка

Рисунок 6.1.2 — Непрерывная схема получения эмульсионного ПС

В емкость-смеситель 1 подается деминерализованная вода, эмульгатор, стирол и инициатор. Перемешанную и подогретую до 50 °С смесь направляют в первый реактор каскада полимеризаторов. Полимеризацию проводят с постепенным повышением температуры от первого реактора к последнему, начиная с 50 °С и заканчивая 75 °С. Полученная масса из последнего полимеризатора поступает в осадитель 6, в который также подается раствор алюмокалиевых квасцов для коагуляции и вода для разбавления суспензии.

Отгонка непрореагировавшего стирола и укрупнение частиц суспензии производится в отпарной колонне 7 обработкой острым паром. Пары стирола конденсируются в холодильнике 8. Затем суспензия подается в гидрозатвор 9, где нейтрализуется аммиачной водой. ПС отжимается на центрифуге 10 и многократно промывается деминерализованной водой, после чего влажный ПС осушается на вибросите 12 и поступает на упаковку.

6.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Производство полистирола является источником загрязнения окружающей среды. Основные объекты загрязнения — воздушный бассейн и гидросфера. В атмосферу выбрасываются ЗВ в виде непредельных соединений, а также оксидов, щелочей и солей. Из вредных выбросов две трети приходятся на газообразные продукты, а треть — на твердые пылевидные частицы. В водный бассейн поступают сточные воды производства. Удельный расход воды на производство 1 т продукции может существенно колебаться в широком интервале.

К наиболее распространенным причинам загрязнения воздушной среды относятся:

- неполная конверсия мономеров и потери летучих органических веществ;
- выбросы в атмосферу примесей и загрязнений, присутствующих в используемом сырье;
- недостаточная герметичность оборудования;
- испарение летучих продуктов из различных резервуаров и хранилищ.

6.2 Полистирол суспензионный (вспенивающийся)

Суспензионный метод получения полимеров и сополимеров стирола в присутствии инициаторов обеспечивает более низкое содержание свободного стирола в готовом продукте (0,1 % — 0,5 %) и позволяет получать широкий ассортимент материалов. Недостатки этого метода: периодичность и многостадийность процесса, меньшая производительность по сравнению с блочным методом, наличие сточных вод и необходимость их очистки.

Механизм полимеризации мономера или смеси мономеров в суспензии аналогичен процессу в массе (в блоке), поскольку он протекает в каплях, представляющих собой микрореакторы.

6.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

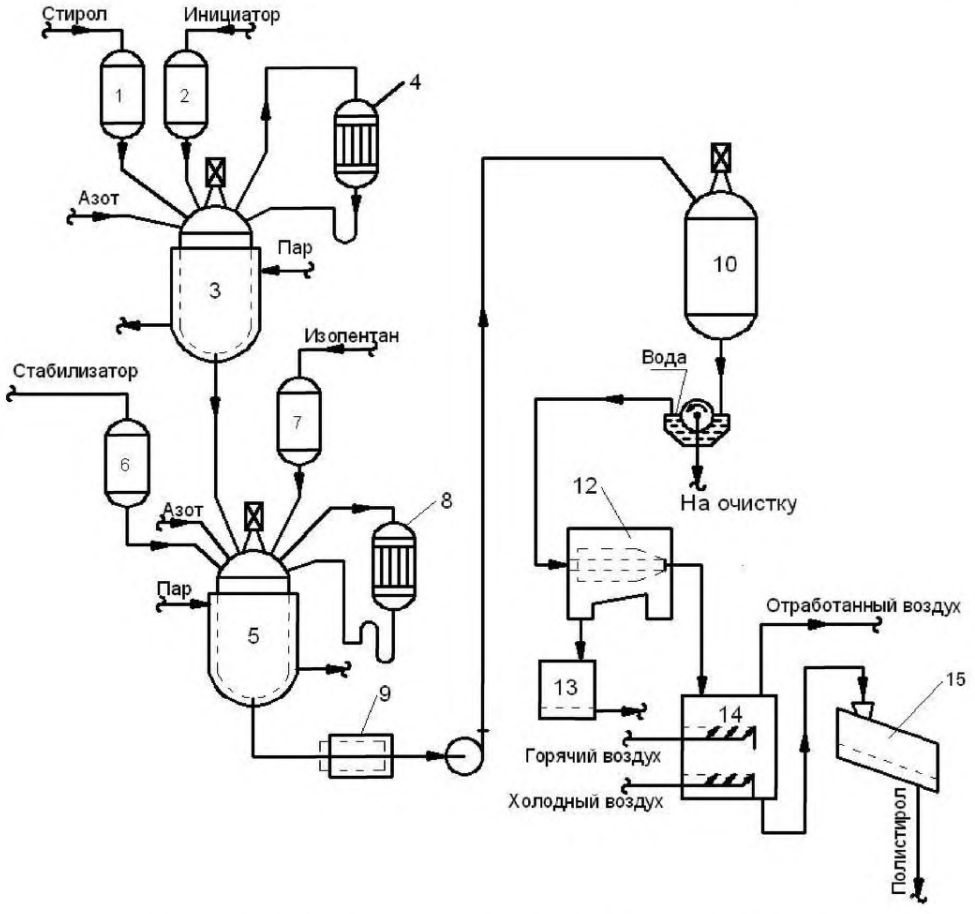
Суспензионная (капельная) гранульная полимеризация (для всех мономеров) стирола протекает в двухфазной системе «мономер — вода», однако по механизму процесс является разновидностью блочной полимеризации (в массе). Мономер энергично диспергируется в водной фазе перемешиванием мешалкой до образования капель диаметром 0,1–1,0 мм. В водной фазе необходимо присутствие стабилизаторов — ПАВ. Капельки мономера обволакиваются слабыми эмульгаторами, такими как поливиниловый спирт, крахмал, желатин, метилцеллюлоза, тальк, бентонит, оксиды металлов и т. д. Если мономер растворим в воде, дисперсионной средой могут также

являться растворы соли, глицерин, гликоли и другие вязкие, обладающие большой плотностью жидкости. Полимеризация от начала и до конца протекает в капле, как в миниатюрном блоке. Отвод тепла осуществляется с помощью дисперсионной среды. Кинетика реакции аналогична кинетике блочного процесса.

Процесс получения ПС суспензионным способом включает следующие основные стадии:

- подготовка исходного сырья;
- приготовление растворов стабилизаторов в воде, инициатора, растворенного в стироле;
- полимеризация;
- выделение из суспензии ПС и его отмывка;
- сушка ПС;
- грануляция и упаковка ПС.

На рисунке 6.2.1 представлена технологическая схема получения вспенивающегося ПС по суспензионной технологии.



1, 2, 6, 7 — мерники; 3 — форполимеризатор; 4, 8 — холодильники; 5 — полимеризатор; 9 — фильтр; 10 — промежуточная емкость; 11 — вакуум-фильтр; 12 — центрифуга; 13 — ловушка; 14 — сушилка с кипящим слоем; 15 — вибросито

Рисунок 6.2.1 — Схема производства суспензионного ПС для вспенивания

Предварительно приготовленные растворы перекиси бензоила в стироле и сольвара в воде поступают в соответствующие мерники, очищенные стирол и изопентан также заливают в мерники, чистый азот поступает по трубопроводу.

Предварительная полимеризация стирола осуществляется в форполимеризаторе 3, в который загружают стирол из мерника 1 и раствор перекиси бензоила из мерника 2. Загрузка компонентов и предварительная полимеризация происходят в среде азота. Реакционную смесь нагревают при перемешивании до 80 °С и выдерживают при этой температуре в течение 5 ч до конверсии 35 % — 40 %.

Затем раствор охлаждают до 40 °С, в него добавляют раствор инициатора для окончательной полимеризации и содержимое форполимеризатора сразу выгружают в полимеризатор 6. При перемешивании содержимое реактора нагревают до 75 °С и сначала в него подают форполимер, затем из мерника 7 изо-пентан. Нагрев реакционной смеси продолжают до 80 °С, выдерживают ее при этой температуре в течение 10 ч, затем при 85 °С — в течение 2 ч. При этом давление в реакторе повышается до 0,6 МПа.

По окончании процесса полимеризации реакционную смесь охлаждают до 40 °С и выгружают. Выгрузку суспензии полистирола в промежуточную емкость 10 производят центробежным насосом через фильтр 9, на котором задерживаются корки и комки полимера.

Промывку, обезвоживание, сушку и рассев осуществляют по непрерывной схеме. Предусмотрено улавливание и очистка азота, паров стирола, изо-пентана, промывных вод и воздуха, выходящего из сушилок.

6.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергоресурсов и материальных ресурсов представлены в таблицах 6.2.1, 6.2.2.

Таблица 6.2.1 — Уровни потребления энергетических ресурсов

Наименование энергетических ресурсов	Единица измерения	Минимальный расход (удельное значение)	Максимальный расход (удельное значение)
Электроэнергия	кВт·ч/т	132	150
Пар	Гкал/т	0,52	0,55
Топливный газ	тут/т	0,0016	0,0018

Таблица 6.2.2 — Уровни потребления материальных ресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единица измерения	Минимальный расход (удельное значение)	Максимальный расход (удельное значение)
Стирол	кг/т	960	1060
Пентаны	кг/т	70	80

В таблицах 6.2.3–6.2.5 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов в окружающую среду при получении ПС по суспензионной технологии.

Таблица 6.2.3 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух при производстве вспенивающего полистирола

Наименование	Удельные показатели выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукции, не более
Азота оксид	0,02
Азота диоксид	0,08
Серы диоксид	0,03
Углерода оксид	0,6
Углеводороды предельные C_1–C_5 (исключая метан)	2,0
Этилбензол (стирол)	0,4
Метан	0,01
Моноэтаноламин	0,3

Таблица 6.2.4 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты при производстве вспенивающего полистирола

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах, кг/т продукции, не более	
	до очистки на ЛОС	после очистки на ЛОС
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,08	0,02
Взвешенные вещества	6,0	1,0
ХПК	10	2,3
pH (ед)	6–9	6–7,5

Таблица 6.2.5 — Отходы производства

Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности	Масса образования отхода в референтном году, т
Отходы минеральных масел	4 06000 00 00 0	3	245
Шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефтепродуктов	9 11200 02 39 3	3	9,6
Отходы упаковки (тара деревянная, полиэтиленовая, картон)	-	4/5	117

6.3 Полистирол, получаемый полимеризацией в массе, в том числе ударопрочный полистирол

Выбор технологической концепции процесса, кроме его химических особенностей, базируется на общих технических принципах:

1) основного термодинамического условия разности потенциалов;

2) максимального использования исходных веществ;

3) наиболее рационального использования энергоресурсов;

4) наилучшего использования оборудования;

5) обеспечения технологической соразмерности, заключающейся в выборе оптимальных решений для отдельных противоречивых стадий процесса;

6) наименьшего экологического воздействия на окружающую среду.

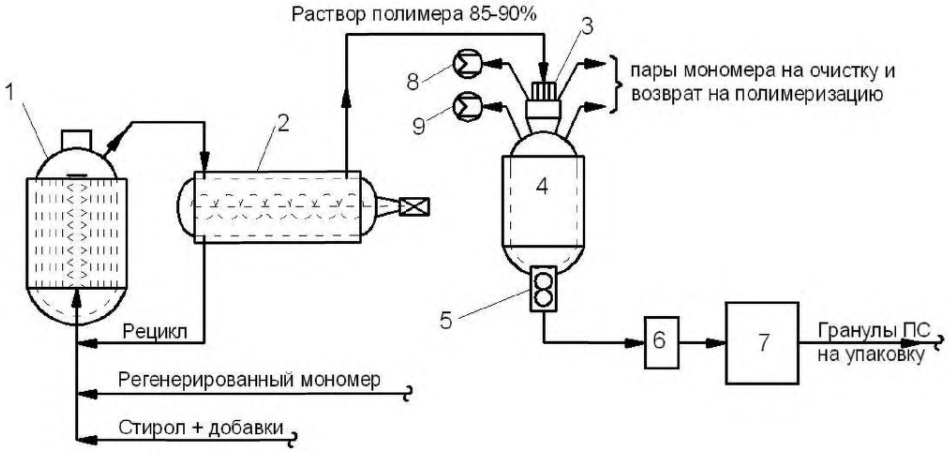
6.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Различают несколько методов получения ПС в массе, к наиболее распространенным и перспективным относится **непрерывный метод полимеризации в массе** с **неполной конверсией** стирольных пластиков. Процесс полимеризации протекает в каскаде изотермических реакторов с перемешиванием до конверсии 85 % — 90 % с последующим перегревом реакционной массы на 20 °С — 30 °С ниже предельной температуры для полистирола, последующего удаления непрореагировавшего мономера и примесей под вакуумом, выделения, очистки и возврата отогнанного мономера. Производительность существующих технологических линий получения ПС методом непрерывной полимеризации в массе с неполной конверсией колеблется от 20 до 60 тыс. т/год. Следует отметить, что работа технологической линии на производительности ниже 75 % от проектной приводит к резкому увеличению эксплуатационных затрат, что становится экономически нерациональным. Стоимость полимера увеличивается на 25 %, параллельно снижаются свойства полимера.

В общем виде рассматриваемый технологический процесс непрерывной полимеризации (сополимеризации) стирола в массе с неполной конверсией состоит из следующих основных стадий:

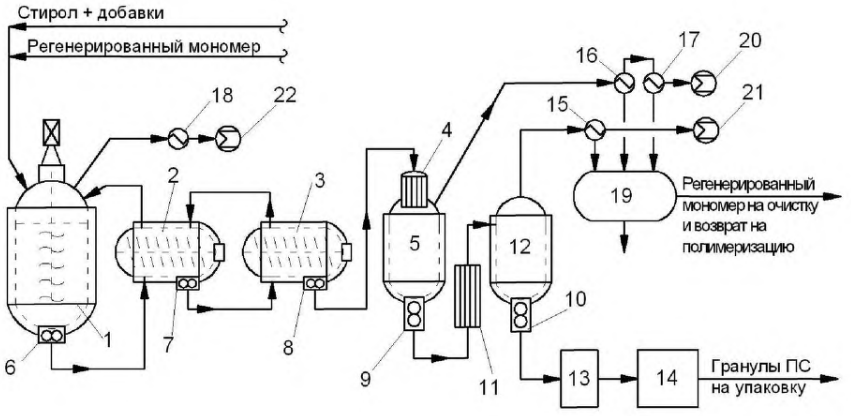
- подготовка исходного сырья;
- полимеризация;
- удаление непрореагировавшего мономера и примесей под вакуумом;
- выгрузка, транспортировка и грануляция расплава полимера;
- упаковка полимера;
- улавливание и очистка отогнанного мономера от примесей и возврат его в процесс.

В оформлении стадии полимеризации существующих высокопроизводительных процессов непрерывной полимеризации стирола в массе условно можно выделить четыре схемы, принципиально различающиеся системой теплосъема (рисунки 6.3.1–6.3.4).



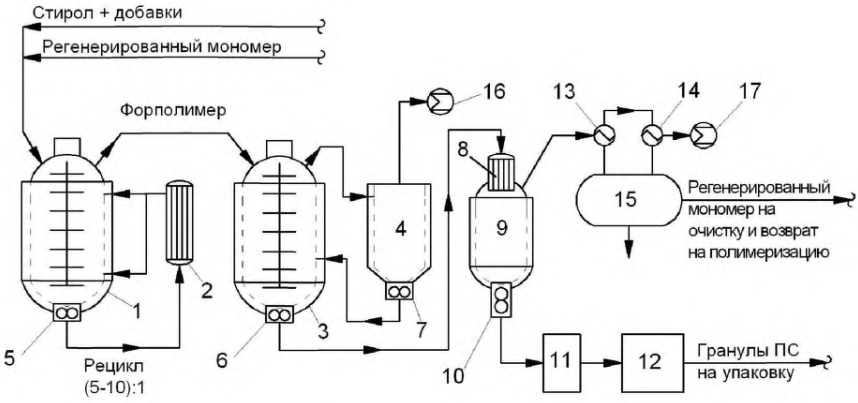
1 — форполимеризатор; 2 — полимеризатор; 3 — перегреватель расплава;
4 — двухступенчатая испарительная камера; 5 — выгрузное устройство;
6 — фильтр расплава; 7 — гранулятор; 8, 9 — вакуум-насосы

Рисунок 6.3.1 — Схема 1. Получение ПС методом полимеризации в массе с неполной конверсией



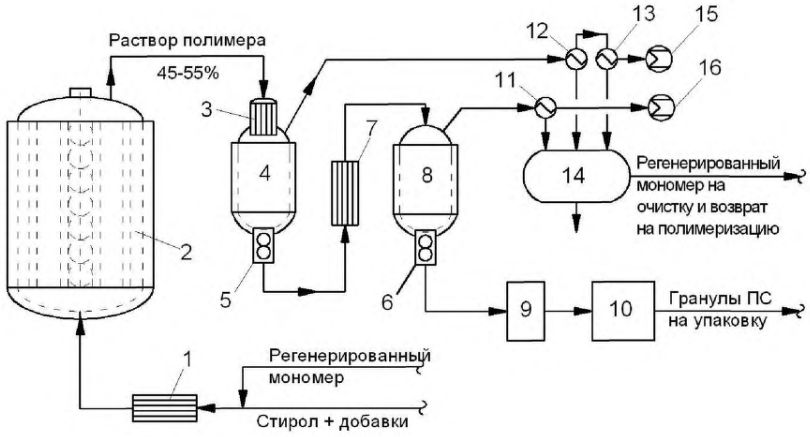
1 – форполимеризатор; 2 – полимеризатор; 3 – перегреватель расплава 1-ой ступни; 5 – испарительная камера 1-ой ступени; 6 - 10 – выгрузные устройства;
11 – перегреватель расплава 2-ой ступени; 12 – испарительная камера 2-ой ступени;
13 – фильтр расплава; 14 –гранулятор; 15 - 18 – конденсаторы отогнанного мономера;
19 – емкость регенированного мономера; 20 - 22 – вакуум-насосы

Рисунок 6.3.2 — Схема 2. Получение ПС методом полимеризации в массе с неполной конверсией при съеме теплоты реакции на стадии форполимеризации методом испарения



1 – форполимеризатор; 2 – теплообменник; 3 – полимеризатор; 4 – испарительный контур; 5 - 7 – транспортирующие насосы; 8 – перегреватель; 9 – испарительная камера; 10 – выгрузное устройство; 11 – фильтр расплава; 12 – гранулятор; 13, 14 – конденсаторы отогнанного мономера; 15 – емкость регенерированного мономера; 16, 17 – вакуум-насосы

Рисунок 6.3.3 – Схема 3. Получение ПС методом полимеризации в массе с неполной конверсией в каскаде реакторов смешения



1 – теплообменник; 2 – полимеризатор; 3 – перегреватель испарительной камеры 1-ой ступени; 4 – испарительная камера; 5,6 – выгрузные устройства; 7 – перегреватель испарительной камеры 2-ой ступени; 8 – испарительная камера 2-ой ступени; 9 – фильтр расплава; 10 – гранулятор; 11 - 13 – конденсаторы отогнанного мономера; 14 – емкость регенерированного мономера; 15, 16 – вакуум-насосы.

Рисунок 6.3.4 – Схема 4. Получение ПС методом полимеризации в массе

Сопоставление рассмотренных вариантов технологических схем процессов получения полистирольных пластиков методом непрерывной полимеризации в массе с неполной конверсией позволяет сделать следующие выводы:

Для производства, предусматривающего выпуск только полистирола общего назначения наиболее подходящей является схема при существенно неполной конверсии (схема 4, рисунок 6.3.4).

При планировании периодического выпуска на линии полистирола общего назначения и ударопрочного полистирола оптимальным можно считать использование схемы с теплосъемом на стадии форполимеризации путем испарения с последующей полимеризацией в горизонтальных реакторах малого объема (схема 2, рисунок 6.3.2).

При получении УПС перед стадией полимеризации добавляется стадия растворения каучука в стироле.

6.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергоресурсов при получении ПС полимеризацией в массе представлены в таблице 6.3.1.

Таблица 6.3.1 — Уровни потребления энергетических ресурсов

Наименование энергетических ресурсов	Единица измерения	Минимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход энергетических ресурсов (удельное значение)
Электроэнергия	кВт·ч/т	93	211
Топливный газ	$м^3$/т	35,20	45,36

Уровни потребления материальных ресурсов приведены в таблице 6.3.2.

Таблица 6.3.2 — Уровни потребления материальных ресурсов

Наименование материальных ресурсов	Единица измерения	Минимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)	Максимальный расход материальных (сырьевых) ресурсов (удельное значение)
Стирол + каучук + минеральное масло (для УППС)	кг/т	1014	1014
Стирол + минеральное масло (для ПСОН)	кг/т	1029	1029

В таблицах 6.3.3–6.3.5 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов при получении ПС полимеризацией в массе.

Таблица 6.3.3 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух

Наименование	Получение ПС методом полимеризации в массе с неполной конверсией при съеме теплоты реакции на стадии форполимеризации методом испарения		Получение ПС методом полимеризации в массе при существенно неполной конверсии	
	Годовая масса загрязняющих веществ в отходящих газах	Удельные показатели выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукции, не более	Годовая масса загрязняющих веществ в отходящих газах	Удельные показатели выбросов загрязняющих веществ, кг/т продукции, не более
	т	кг/т	т	кг/т
Азота диоксид	3,464	0,018	20,345	0,107
Азота оксид	0,543	0,003	3,305	0,017
Метилэтилкетон	0,0009	0,00001	–	–
Метилен хлористый	0,0009	0,00001	–	–
Метан	0,854	0,0045	0,264	0,001
Минеральное масло	27,219	0,143	1,38	0,007
Каучук СКТН (пыль)	0,475	0,003	–	–
Пыль полистирола	43,711	0,23	0,198	0,001
Стирол	23,405	0,123	2,447	0,0128
Углеводороды предельные C_{12}–C_{19}	0,046	0,0002	0,265	0,0014
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,0007	0,000004	0,015	0,00008
Углерода оксид	16,221	0,085	6,229	0,0327
Этилбензол	1,689	0,008	0,409	0,0022
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	–	–	–	–

Таблица 6.3.4 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты

Наименование	Получение ПС методом полимеризации в массе с неполной конверсией при съеме теплоты реакции на стадии форполимеризации методом испарения		Получение ПС методом полимеризации в массе при существенно неполной конверсии	
	Годовая масса ЗВ в сточных водах до очистки	Максимальная концентрация ЗВ до очистки	Годовая масса ЗВ в сточных водах до очистки	Максимальная концентрация ЗВ до очистки
	кг/т	мг/дм^3	кг/т	мг/дм^3
Нефтепродукты	0,382	0,7	0,152	0,3
ХПК	-	380	-	300
pH (ед)	-	7,9	-	7,9

Таблица 6.3.5 — Отходы производства

Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отхода в референтном году, т	
			Получение ПС методом полимеризации в массе с неполной конверсией при съеме теплоты реакции на стадии форполимеризации методом испарения	Получение ПС методом полимеризации в массе при существенно неполной конверсии
Прочие отходы фильтров и фильтровальных материалов отработанные (отходы фильтрующих элементов)	44390000000	III	7	3
Ткань фильтровальная из нержавеющей стали, загрязненная негалогенированными полимерами	44329151614	IV	4	5
Бумага фильтровальная, загрязненная нефтепродуктами (содержание менее 15 %)	44331013614	IV	3	2
Лом и отходы изделий из полистирола технического назначения отработанные незагрязненные	43414104514	IV	10	6

Раздел 7. Производство АБС-пластиков (акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер)

АБС-пластик (луран, люстран, силак, сиколак, терлуран)–термопластичный тройной сополимер акрилонитрила, полибутадиена и стирола. Название свое АБС-пластик получил от начальных букв мономеров и каучука, которые входят в его состав — акрилонитрила, бутадиенового каучука и стирола. Фактически АБС-пластик является одним из основных видов модифицированного полистирола. Это термопластичный, ударопрочный, эластичный материал, который в настоящее время используется для изготовления разнообразной продукции бытового и промышленного назначения. Недостаточная стойкость к воздействию УФ-излучения, достаточно легко преодолеваемая посредством введения в состав определенных добавок, — это, пожалуй, единственный недостаток данного универсального материала.

Полимер выпускается в виде гранул и отдельных листов. Гранулированный пластик служит сырьем для дальнейшего точного литья различных изделий. Листовой АБС может использоваться как готовая продукция или полуфабрикат для оформления интерьеров помещений, склеивания различных моделей и форм. Пластик в листах применяется и как сырьевой материал изготовления сложных деталей методом вакуумной формовки.

По химическому строению АБС-пластики можно разделить на две основные группы:

- собственно АБС-сополимер;
- полимерные композиты (АБС-композиты).

Исходным сырьем для производства АБС-пластика являются: стирол, акрилонитрил, бутадиен. Сведения по производству данных мономеров представлены в ИТС 18—2016 «Производство основных органических химических веществ».

Свойства

Росту популярности и широкому распространению АБС-пластик обязан набору технических характеристик, которыми он обладает. Основными свойствами, влияющими на востребованность материала на рынке, являются: высокие показатели износостойкости и прочности в сочетании с эластичностью, долговечность при условии эксплуатации без воздействия ультрафиолетовых лучей, высокая сопротивляемость воздействию моющих средств и щелочных составов, устойчивость к воздействию влаги, кислот и масел, нетоксичность в нормальных условиях, широкий интервал эксплуатации при температурах от минус 40 °С до + 90 °С с сохранением технических характеристик. В чистом виде материал имеет матовую поверхность желтоватого оттенка, но при помощи пигментных добавок может окрашиваться в любые цвета и становиться прозрачным.

Применение

Из АБС-пластика изготавливают большое количество автомобильных деталей, таких как внутренняя обшивка кабин, панели приборов, рукоятки рычагов переключения скоростей, ручных тормозов. Полимер широко применяется для производства корпусов домашней бытовой техники: пылесосов, кухонных комбайнов, телефонных аппаратов, компьютерной и оргтехники. Корпусы промышленных агрегатов, моек высокого

давления, компрессорного оборудования, санитарно-технических изделий, электротехнических приборов выполняют из пластика АБС.

Из пластика производят практически все виды канцелярских товаров: авторучки, степлеры, маркеры, подставки для карандашей, держатели для документов и пр. Имеется пищевая разновидность пластика, из которой изготавливают всевозможные контейнеры для хранения продуктов, тару, емкости питьевой воды. Огромное количество детских товаров (конструкторские наборы, игрушки, развивающие игры) производят из АБС. Также материал применяется при создании спортивного, торгового и рекламного оборудования, инструментов и оружия. В последнее время все большее распространение в мире получает 3D-печать. В качестве расходного материала для 3D-принтеров применяется в том числе и АБС-пластик. Для этого используются высококачественные брендовые модификации материала, поставляемые на специальных катушках. Детали, отпечатанные из этого полимера, отличаются высокой прочностью и сопротивляемостью механическим нагрузкам.

Композиционные материалы на основе АБС

АБС-пластик обладает большим потенциалом для создания различных модификаций и композиционных материалов на своей основе. Путем комбинации полимера с другими компонентами можно изменить характеристики основных показателей и некоторые свойства:

- для повышения атмосферостойкости в состав пластика необходимо добавить насыщенные эластомеры;

- эффекта прозрачности можно добиться, используя в качестве добавки метилметакрила;

- введением α-метилстирола рабочий диапазон температур материала может быть расширен до 110 °С — 130 °С.

Наиболее востребованными и распространенными композитами на основе АБС-пластика являются:

- сплав АБС с поликарбонатом (АБС-ПК), обладающий повышенной ударопрочностью, температурной и химической стойкостью, одной из областей применения материала является точное литье и формовка;

- в результате комбинации с поливинилхлоридом (АБС-ПВХ) образуется аморфный материал, пригодный для эксплуатации на открытом воздухе. Допустима его кратковременная эксплуатация при температуре 95 °С. Комбинация с полибутилентерефталатом (АБС-ПБТ) дает жесткий материал с повышенными прочностными характеристиками и долговечностью, при этом свойства материала остаются стабильными при кратковременном нагревании до температуры 150 °С;

- смесь АБС с полиамидом (АБС-ПА) выдерживает кратковременное воздействие температуры 180 °С, обладает отличными диэлектрическими показателями; различные элементы хорошо соединяется путем склеивания и спайки;

- при сплавлении с термополиуретаном образуется прочный пластичный материал, обладающий очень высокими показателями стойкости к воздействию влаги и отрицательных температур.

7.1 АБС-пластики, получаемые по эмульсионной технологии

Данный метод получения АБС-полимера сводится к следующему: стирол и акрилонитрил добавляют в эмульсию полибутадиена, перемешивают и нагревают до 5 °С. Затем добавляют растворимый в воде инициатор, например раствор персульфата калия, и смесь полимеризуется. Полученную в результате суспензию дегазируют, фильтруют, полимер высушивают и упаковывают.

Процесс считается достаточно энергоемким. Для изготовления 1 т сырьевого пластика затрачивается около 2 т нефти в эквиваленте энергии и материалов.

В процессе эмульсионной полимеризации существуют широкие возможности для регулирования структуры и морфологии АБС-пластиков. Размер частиц эластомера и их распределение по размеру предопределяются уже в процессе получения латекса. Сшивание эластомера, степень прививки и структура частиц определяются на стадии полимеризации.

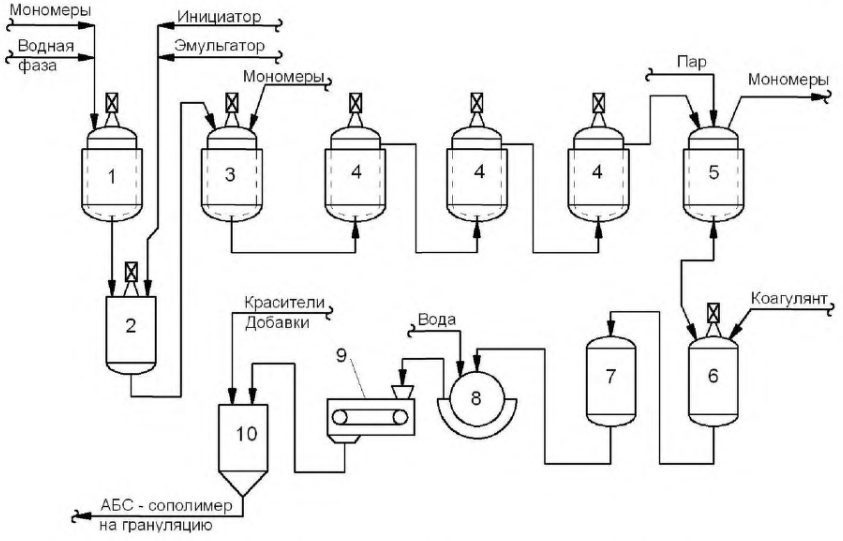
Кинетика и механизм эмульсионной полимеризации существенно отличаются от таковых для гомогенной полимеризации в массе. Кроме обычных для свободнорадикальной полимеризации стадий инициирования, роста и обрыва цепи, необходим процесс нуклеации латексных частиц, в котором главную роль играет поверхностно-активное вещество.

7.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Эмульсионная полимеризация является стандартным методом производства АБС-полимеров и ряда подобных материалов. АБС-сополимеры содержат 5 % — 35 % акрилонитрила (обеспечивающего химическую стойкость, термостойкость), 10 % — 40 % полибутадиена (определяющего высокую ударную вязкость) и 25 % — 80 % стирола (обеспечивающего механическую прочность, перерабатываемость).

Технологический процесс производства АБС методом привитой сополимеризации в эмульсии состоит из следующих основных стадий:

- получение латекса каучука,
- смешение латекса с мономерами,
- привитая сополимеризация каучука с мономерами,
- отгонка непрореагировавших мономеров,
- коагуляция латекса,
- выделение, промывка и сушка порошка,
- гранулирование АБС-сополимеров (рисунок 7.1.1).



1- реактор; 2 – сборник-хранилище; 3 – смеситель; 4 – реакторы; 5 – сборник непрореагировавших мономеров; 6 – аппарат коагуляции; 7 – сборник суспензии; 8 - барабанный вакуум-фильтр; 9 – ленточная сушилка; 10 – бункер

Рисунок 7.1.1 – Принципиальная схема производства АБС эмульсионной полимеризацией

Мономеры загружают в реактор 1, содержащий воду, эмульгатор, инициатор и регулятор молекулярной массы, и заранее синтезированный латекс каучука. После отгонки непрореагировавшего бутадиена латекс охлаждают и сливают в сборник-хранилище 2, из которого дозировочным насосом непрерывно подают в смеситель 3. В сборник 2 вводятся дополнительные количества эмульгатора и инициатора, необходимые для стабилизации добавляемых в смеситель 3 мономеров (стирола и акрилонитрила) и инициирования их сополимеризации. Из смесителя 3 латекс непрерывно поступает в каскад реакторов 4, в которых последовательно протекает реакция привитой сополимеризации.

Каждый реактор снабжен мешалкой и рубашкой для обогрева с индивидуальной системой регулирования температуры. Непрореагировавшие мономеры непрерывно отгоняют с помощью острого водяного пара под вакуумом в аппарате 5, охлаждают в холодильнике и собирают в приемник. После перегонки их возвращают в цикл. Затем латекс коагулируют добавлением коагулянта в аппарате 6 и образовавшуюся суспензию собирают в сборнике 7. Фильтрование суспензии и промывка осадка водой проводятся на барабанном вакуум-фильтре непрерывного действия 8. Промытый и отжатый порошкообразный продукт поступает в ленточную сушилку 9 и сушится горячим воздухом. Сушилка снабжена специальным валковым приспособлением для таблетирования порошка. Таблетки собирают в бункер 10, а затем смешивают с красителями и другими добавками и гранулируют.

Смешение компонентов АБС-пластика

Существует несколько способов смешения. Простейшим и наиболее часто применяемым является смешение расплавов в экструдере, смесителе Бэнбери или на обогреваемых двухвалковых вальцах. Гомогенность продукта зависит от эффективности смесительного оборудования. Преимуществами двухшнекового экструдера являются высокие сдвиговые усилия и непрерывность процесса, однако не менее эффективен одношнековый экструдер, если он используется последовательно со статическим смесителем. Смешение в растворе может дать более однородный материал, однако необходимость отгонки растворителя делает процесс неудобным и дорогим. Возможно также смешение полимерных латексов с последующей их коагуляцией; область применения метода ограничена эмульсионными полимерами.

7.2 АБС-пластики, получаемые полимеризацией в массе

Сопоставительный анализ особенностей промышленных технологических процессов получения АБС-пластика свидетельствует о явном преимуществе метода полимеризации в массе по:

- низкому энерго- и водопотреблению;
- возможности создания автоматической системы управления производством;
- снижению расхода вспомогательных видов сырья и, как следствие, снижению капитальных вложений в основное производство на 30 % — 35 %.

7.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Процесс производства АБС-пластика методом радикальной полимеризации в массе включает следующие основные стадии:

- подготовка сырья и реагентов;
- полимеризация в каскаде реакторов;
- удаление непрореагировавших мономеров и растворителя;
- первичное гранулирование и компаундирование;
- упаковка и складирование готовых продуктов;
- регенерация мономеров и растворителя;
- стадия подготовки ВОТ и подачи его на технологические стадии.

Процесс получения АБС-пластика методом непрерывной полимеризации в массе производится в присутствии 15 масс. % — 25 масс. % растворителя и специального инициатора. Выбранные инициаторы в процессе образования свободных радикалов не должны приводить к появлению бензойной кислоты или бензальдегида, так как эти примеси способствуют протеканию циклизации по –C ≡ N-группам, что приводит к пожелтению и ускоренной деструкции полимера.

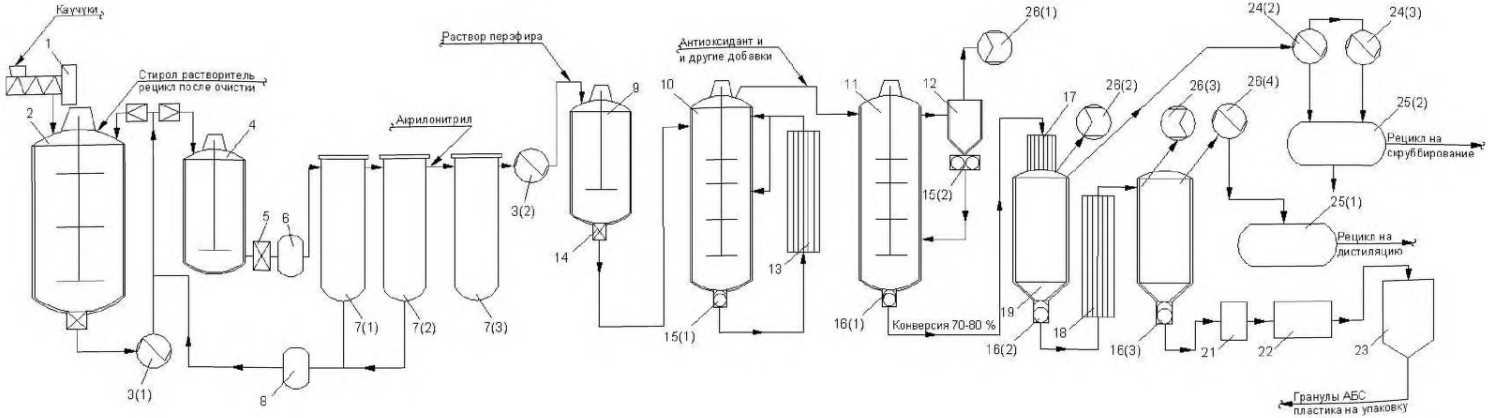
Стадия полимеризации реализуется в три этапа:

- предфорполимеризация до конверсии 5 % — 7 %;
- форполимеризация до конверсии 32 % — 37 %;
- полимеризация до конверсии 75 % — 80 %.

Использование внутренних теплообменных поверхностей в форполимеризаторе и полимеризаторе не допускается из-за большой забивки охлаждающих поверхностей.

Введение регуляторов молекулярной массы, термостабилизаторов и других добавок производится в полимеризатор, что необходимо для поддержания степени прививки на максимальном уровне.

В общем виде блок-схема процесса получения АБС-пластика методом непрерывной полимеризации в массе представлена на рисунке 7.2.1.



1 — дробилка каучука; 2 — растворитель каучука; 3(1), 3(2) — теплообменники; 4 — буферная емкость; 5 — дозирующий насос; 6 — роторно-пульсационный аппарат; 7(1), 7(2), 7(3) — фильтры; 8 — насос очистки фильтров; 9 — предфорполимеризатор; 10 — форполимеризатор; 11 — полимеризатор; 12 — испарительный контур; 13 — теплообменник; 14 — насос; 15(1), 15(2) — циркуляционные насосы; 16(1), 16(2), 16(3) — выгрузные устройства;
17, 18 — перегреватели; 19, 20 — испарительные камеры; 21 — фильтр расплава; 22 — гранулятор; 23 — бункер хранения гранул; 24(1), 24(2), 24(3) — конденсаторы; 25(1), 25(2) — сборники отогнанных мономеров и растворителя;
26(1), 26(2), 26(3) — вакуум-насосы

Рисунок 7.2.1 — Блок-схема процесса получения АБС-пластика методом непрерывной полимеризации в массе

7.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Потребление энергетических и материальных ресурсов при производстве АБС-пластиков представлено в таблице 7.2.1.

Таблица 7.2.1 — Потребление энергетических и материальных ресурсов при производстве АБС-пластиков

Показатель	Единица измерения	Минимальный расход (удельное значение)	Максимальный расход (удельное значение)
Электроэнергия	кВт·ч/т	227	–
Топливный газ	$м^3$/т	42	–
Стирол + нитрил акриловой кислоты + каучук	кг/т	1040	1040

В таблицах 7.2.2–7.2.4 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов при получении АБС-пластиков полимеризацией в массе.

Таблица 7.2.2 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух

Наименование	Годовая масса загрязняющих веществ в отходящих газах	Максимальная концентрация	Масса загрязняющих веществ в отходящих газах в расчете на тонну произведенной продукции
	т	мг/м^3	кг/т
Азота диоксид	3,988–5,709	530,23	0,062–0,089
Азота оксид	0,648- — 0,927	85,926	0,01–0,015
Взвешенные вещества	0,00005	10	$8{,}44 \cdot 10^{-7}$
Никель, оксид никеля (в пересчете на никель)	0,000008	0,0241	$1{,}25 \cdot 10^{-7}$
Марганец и его соединения	0,0023	2,458	$3{,}64 \cdot 10^{-5}$
Метан	1,998	62,27	0,031
Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20 %, 20 % — 70 %, а также более 70 %	0,00056	0,844	$8{,}75 \cdot 10^{-6}$
Серная кислота	0,0002	0,045	$3{,}13 \cdot 10^{-6}$
Серы диоксид	0,004–0,421	28,2	$0{,}006–7{,}19 \cdot 10^{-5}$
Углерода оксид	3,299–7,179	4562,87	0,052–0,112
Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)	0,0014	3,078	$2{,}25 \cdot 10^{-5}$
Фтористый водород, растворимые фториды	0,0013	1,983	$2{,}09 \cdot 10^{-5}$
Хром (Cr^{6+})	0,00018	0,672	$2{,}81 \cdot 10^{-6}$
Этилбензол	0,029–11,16	0,417	0,0005–0,174
Винилбензол	15,494–44,41	223,66	0,242–0,694
Бензин (нефтяной, малосернистый в пересчете на углерод)	0,058	1009,63	0,0009
Керосин	0,01–0,9424	57,48	0,0002–0,015
Минеральное масло	0,759–48,26	9,633	0,011 — 0,754
Цинк и его соединения (цинка стеарат)	0,000007	4	$1{,}09 \cdot 10^{-7}$

Окончание таблицы 7.2.2

Наименование	Годовая масса загрязняющих веществ в отходящих газах	Максимальная концентрация	Масса загрязняющих веществ в отходящих газах в расчете на тонну произведенной продукции
	т	мг/м^3	кг/т
Этиленгликоль (1,2-этандиол)	0,002	3,725	$3{,}64 \cdot 10^{-5}$
Дижелезо триоксид (железа оксид)	0,268	115,85	0,004
Пыль абразивная (корунд белый, монокорунд)	0,0062	2,363	0,0001
Углерод (сажа)	0,005–0,573	27,33	0,00008–0,008
Трет-додецилмеркаптан (трет-додекантиол)	0,232	5,861	0,003
Пыль акрилонитрилбутадиенстирольных пластиков (АБС-2020)	2,468	50,497	0,038
Эмульсол	0,00007	0,007	$1{,}09 \cdot 10^{-6}$
Пыль полистирола	0,198	40,5	0,003
Сероводород	0,0001	–	$1{,}72 \cdot 10^{-6}$
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,0007	–	$1{,}09 \cdot 10^{-5}$
Углеводороды предельные C_{12}–C_{19}	0,009–0,228	80,33	0,0001–0,003
Акрилонитрил	17,87	–	0,279
Трет-додецилмеркаптан (трет-додекантиол)	0,06	–	0,0009
2,2'-Оксидиэтанол (диэтиленгликоль)	2,39	–	0,037

Таблица 7.2.3 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты

Наименование	Метод очистки, повторного использования	Минимальная концентрация после очистки	Максимальная концентрация после очистки	Средняя концентрация ЗВ после очистки	Удельная масса ЗВ в сточных водах после очистки
		мг/л	мг/л	мг/л	кг/т
ХПК	Раздельная механическая очистка	16–230	230–380	198–230	–

Окончание таблицы 7.2.3

Наименование	Метод очистки, повторного использования	Минимальная концентрация после очистки	Максимальная концентрация после очистки	Средняя концентрация ЗВ после очистки	Удельная масса ЗВ в сточных водах после очистки
		мг/л	мг/л	мг/л	кг/т
Нефтепродукты	химзагрязненных и хозфекальных (городских) стоков, совместная биологическая очистка	0,71	4	2,355	1,1718
pH		7,6	8	7,8	–
Нефтепродукты	Естественное отстаивание	0,09	0,3	0,195	0,1024
ХПК		6–24	22–43	14–33,5	–
pH (ед.)		7,7	7,7–7,9	7,7–7,8	–

Таблица 7.2.4 — Отходы производства

Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отхода в референтном году, т
Отходы производства пластмасс и синтетических смол в первичных формах (полимер от зачистки оборудования)	31500000000	III	2,5
Ткань фильтровальная из нержавеющей стали, загрязненная негалогенированными полимерам	44329151614	IV	5
Бумага фильтровальная, загрязненная нефтепродуктами (содержание менее 15 %)	44331013614	IV	1
Отходы тары, упаковки и упаковочных материалов из полиэтилена, загрязненные прочими химическими продуктами (загрязненные полиэтиленовые мешки)	43811900000	IV	20
Отходы минеральных масел индустриальных	40613001313	III	20
Отходы производства основных органических химических веществ прочих	31300000000	III	1500

Окончание таблицы 7.2.4

Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Масса образования отхода в референтном году, т
Прочие отходы фильтров и фильтровальных материалов отработанные	44390000000	III	4
Отходы минеральных масел, не содержащих галогены (отработанное минеральное масло)	40610000000	III	3
Отходы минеральных масел гидравлических, не содержащих галогены	40612001313	III	3

Раздел 8. Производство поливинилхлорида

Поливинилхлорид (ПВХ), один из наиболее крупнотоннажно производимых видов пластика, представляет собой термопластичный полимер, получаемый радикальной полимеризацией винилхлорида (ВХ) в присутствии инициаторов.

На рисунке 8.1 представлена молекулярная структура ПВХ.

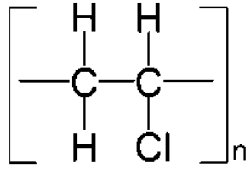


Рисунок 8.1 — Молекулярная структура ПВХ

Изделия из ПВХ отличаются долговечностью, погодостойкостью, низкой воспламеняемостью. Около 60 % ПВХ продукции находит применение в строительной индустрии, другим направлением использования является изготовление упаковочных материалов, автомобильных деталей и медицинского оборудования.

Основными способами производства ПВХ являются следующие технологические решения:

- технология эмульсионной (латексной) полимеризации;
- технология суспензионной полимеризации;
- технология блочной полимеризации (в массе).

8.1 Поливинилхлорид эмульсионный

Эмульсионный ПВХ получают полимеризацией ВХ по периодической и непрерывной схемам. При эмульсионной полимеризации скорость реакции и свойства полимера зависят от природы и концентрации эмульгатора, инициатора, pH среды, соотношения ВХ и водной среды (водный модуль), температуры и др.

8.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

При получении эмульсионного ПВХ в качестве эмульгаторов широко используются анионоактивные вещества: в зависимости от pH применяют соли щелочных металлов, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, мыла жирных кислот.

Выбор водорастворимого инициатора зависит от условий полимеризации и заданных свойств полимера. Часто применяют персульфаты калия и аммония.

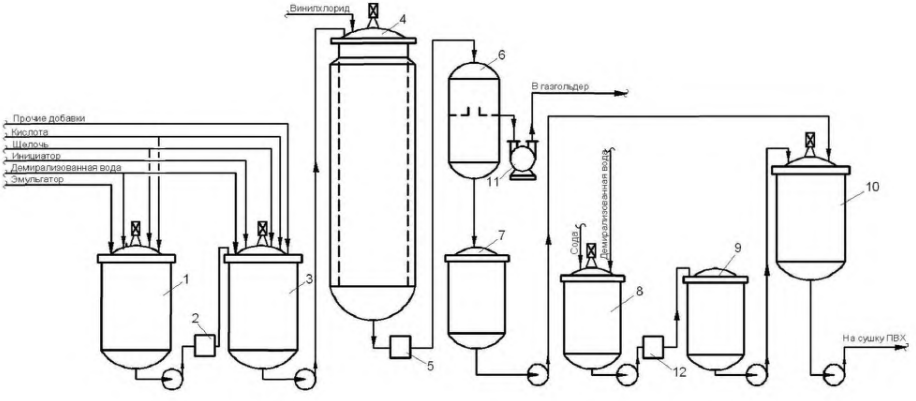
Снижение температуры и повышение скорости протекания полимеризации достигается путем использования окислительно-восстановительных систем (персульфат калия + бисульфит или тиосульфат натрия; перекись водорода + соль железа (II) и др.). Решающее влияние на степень полимеризации оказывает температура полимеризации.

В качестве регуляторов pH используют буферные вещества — фосфаты, карбонаты.

Основные стадии получения эмульсионного ПВХ:

- подготовка исходного сырья;
- полимеризация ВХ;
- дегазация латекса;
- дестабилизация латекса (в ряде технологий стадия не используется);
- выделение ПВХ из латекса (сушка);
- расфасовка и упаковка полимера.

Технологическая схема получения эмульсионного ПВХ представлена на рисунке 8.1.1.



1 — аппарат для растворения эмульгатора; 2, 5, 12 — фильтры;
3 — сборник водной фазы; 4 — полимеризатор; 6 — дегазатор латекса;
7 — сборник латекса; 8 — растворитель соды; 9 — сборник раствора соды;
10 — емкость для стабилизации латекса; 11 — вакуум-насос

Рисунок 8.1.1 — Схема производства эмульсионного ПВХ

Полимеризацию проводят при температуре 45 °С — 60 °С и давлении до 1 МПа в автоклавах-реакторах — цилиндрических вертикальных аппаратах, оснащенных низкоскоростными перемешивающими устройствами и «рубашками» для подвода и отвода тепла. Наиболее часто используются автоклавы-реакторы 12–60 м^3, изготовленные из углеродистой стали, покрытой стеклоэмалью или высоколегированной.

При полимеризации непрерывным методом все рецептурные компоненты, кроме ВХ, предварительно растворяются в обессоленной и обескислороженной воде в отдельном миксере, откуда полученный раствор подается в верхнюю часть автоклава-реактора колонного типа, одновременно туда же подается жидкий ВХ. Конверсия ВХ обычно составляет 90 % — 95 %. Полученный в результате полимеризации латекс непрерывно выводится снизу автоклава-реактора в отпарной аппарат, в котором за счет понижения давления до 0,05 МПа выделяется не вступивший в реакцию ВХ. По-

сле осушки этот ВХ компримируется, сжижается и очищается ректификацией, а затем он рециркулирует в начало процесса.

В отличие от непрерывного метода при периодической полимеризации все компоненты (в определенном порядке) загружаются в один автоклав-реактор, в котором аналогично осуществляются и полимеризация, и процесс выделения непрореагировавшего ВХ. Затем с целью очистки от ВХ латекс подвергается вакуумной дегазации. Готовый латекс, содержащий 30 % — 50 % полимера, с целью предотвращения коагуляции и термодеструкции стабилизируется (добавлением соответствующих добавок) и через сборник-усреднитель направляется на стадию выделения полимера. Некоторые технологии предусматривают стадию ультрафильтрации латекса, которая позволяет повысить содержание в нем полимерной составляющей, что сокращает энергозатраты на производство ПВХ.

Получение товарной формы ПВХ из латекса, как правило, осуществляется методом распылительной сушки, который «совмещает» три процесса: обезвоживание, осушку и спекание микрочастиц в агломераты требуемой морфологии и гранулометрии. Для осуществления этого процесса используется горячий воздух с температурой до 200 °С. Аппараты, применяемые для распылительной сушки латекса, представляют собой цилиндрические аппараты большого диаметра с коническим днищем, оборудованные устройствами для распыления латекса (форсунками или вращающимися перфорированными дисками), а также устройствами подачи и обеспечения требуемой скорости и траектории движения горячего воздуха. Образующиеся частицы полимера уносятся из сушильного аппарата потоком воздуха и последовательно улавливаются в циклонах и на рукавных фильтрах. Отработанный воздух после очистки от ПВХ сбрасывается в атмосферу.

8.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергетических и материальных ресурсов при производстве эмульсионного ПВХ представлены в таблице 8.1.1.

Таблица 8.1.1 — Потребление энергоресурсов и материальных ресурсов при производстве эмульсионного ПВХ

Показатель	Единицы измерения	Минимальный расход (удельное значение)	Максимальный расход (удельное значение)
Электроэнергия	(кВт·ч)/т	360	440
Пар среднего давления	Гкал/т	0,06	0,09
Вода захоложенная	$м^3$/т	4,3	5,2
Вода оборотная	т/т	68,4	83,6
Деминерализованная вода	т/т	2,3	2,8
Винилхлорид мономер	кг/т	1015	1060
Добавки	кг/т	16,0	18,3

В таблицах 8.1.2–8.1.4 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов при получении эмульсионного ПВХ.

Таблица 8.1.2 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух при производстве эмульсионного ПВХ

Наименование	Удельное значение, кг/т, не более
Натрий гидроксид (натрия гидроокись, натр едкий, сода каустическая)	0,009
Натрий гидросульфит	0,24
Винилхлорид (хлористый винил)	0,009
Пыль поливинилхлорида	0,238

Таблица 8.1.3 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты при производстве эмульсионного ПВХ

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах после очистки, кг/т, не более
Аммоний-ион	0,3
Нитрат-анион	0,3
Сульфат-анион (сульфаты)	0,3
Взвешенные вещества	1,0
ХПК	1,0
pH (ед)	5,8–9,6

Таблица 8.1.4 — Отходы производства эмульсионного ПВХ

Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Удельная масса образования отходов, кг/т
Отходы поливинилхлорида при фильтрации латекса	3 15 312 11 20 3	3	0,025
Брак поливинилхлорида, отходы поливинилхлорида фильтра-уплотнителя	3 15 313 11 20 3 3 15 318 11 32 4	3 4	0,014
Ткань фильтровальная, картриджи фильтров отработанные	3 15 315 14 61 3 3 15 311 11 61 4 3 15 311 15 61 4 4 43 221 01 62 4 3 15 318 11 32 4	3 4	0,038

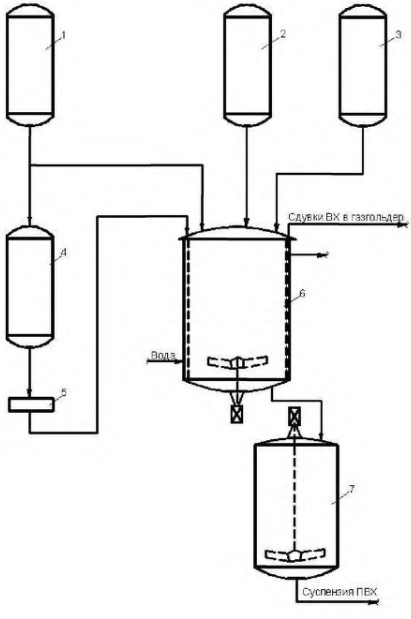
8.2 Поливинилхлорид суспензионный

Процесс суспензионной полимеризации осуществляется в каплях эмульсии, полученных диспергированием ВХ в воде в присутствии высокомолекулярных стабилизаторов эмульсии и растворимого в мономере инициатора.

8.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Суспензионный ПВХ получают по полунепрерывной схеме, где в качестве инициаторов применяют органические пероксиды или азосоединения (динитрил азобис-изомасляной кислоты (порофор), пероксид лауроила, пероксидикарбонаты и др.), стабилизаторами служат поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, желатин и др., для поддержания постоянного pH при полимеризации ВХ в систему вводят буферные добавки — водорастворимые карбонаты, фосфаты.

Технологическая схема полимеризации суспензионного ПВХ приведена на рисунке 8.2.1.



1 — емкость обессоленной воды; 2 — мерник ВХ; 3 — емкость приготовления раствора инициатора; 4 — емкость приготовления раствора стабилизатора эмульсии; 5 — фильтр; 6 — реактор-полимеризатор; 7 — усреднитель

Рисунок 8.2.1 — Технология получения суспензионного ПВХ

В реактор-полимеризатор 6 загружают деминерализованную воду из емкости 1, раствор стабилизатора эмульсии из емкости 4 через фильтр 5, а также инициатор в виде раствора в ВХ из емкости 3 или в виде порошка. Затем в реактор загружают жидкий ВХ из мерника 2. Реактор разогревают до 50 °С — 75 °С и проводят полимеризацию, затем после сдувки непрореагировавшего ВХ суспензию полимера выгружают в усреднитель 7.

Важнейшим параметром, определяющим молекулярную массу ПВХ и степень разветвленности его макромолекул, является температура полимеризации. Для получения ПВХ с узким ММР отклонение этого параметра не должно превышать 0,5 °С. Для снижения температуры полимеризации при получении ПВХ используют агенты переноса цепи — хлоруглеводороды (трихлорэтилен, тетрахлорид углерода).

8.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Уровни потребления энергетических и материальных ресурсов представлены в таблице 8.2.1.

Таблица 8.2.1 — Потребление энергоресурсов и материальных ресурсов при производстве суспензионного ПВХ

Показатель	Единицы измерения	Минимальный расход (удельное значение)	Максимальный расход (удельное значение)
Электроэнергия	кВт·ч/т	124	152
Пар среднего давления	Гкал/т	0,19	0,27
Вода захоложенная	$м^3$/т	2,04	2,50
Вода оборотная	т/т	63	77
Деминерализованная вода	т/т	2,4	3,0
Винилхлорид мономер	кг/т	1005	1070
Добавки	кг/т	2,6	5,0

В таблицах 8.2.2–8.2.4 представлены данные о выбросах, сбросах загрязняющих веществ, объемах образования отходов при получении суспензионного ПВХ.

Таблица 8.2.2 — Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух при производстве суспензионного ПВХ

Наименование	Удельное значение, кг/т, не более
Винилхлорид (хлористый винил)	1,34
Натрий гидроксид (натрия гидроокись, натр едкий, сода каустическая)	0,00016
Пыль поливинилхлорида	0,45

Таблица 8.2.3 — Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты при производстве суспензионного ПВХ

Наименование	Удельная масса ЗВ в сточных водах после очистки, кг/т, не более
Аммоний-ион	0,24
Нитрат-анион	0,2
Сульфат-анион (сульфаты)	1,14
Взвешенные вещества	1,0
ХПК	2,16
pH (ед)	5,8–9,6

Таблица 8.2.4 — Отходы производства суспензионного ПВХ

Наименование отхода	Код по ФККО	Класс опасности для ОС	Удельная масса образования отходов, кг/т
Отходы деструкции масла синтетического отработанного	3 15311 21 31 4	4	4,2
Ткань фильтровальная, картриджи фильтров, отработанные; ткань фильтровальная из полиэфирного волокна, отработанная; насадка скруббера полипропиленовая, отработанная	3 15 311 00 00 0 3 15 314 00 00 0 3 15 315 00 00 0 4 43 502 00 00 0 4 42 221 00 00 0	3 4	0,13
Брак поливинилхлорида, пыль поливинилхлорида, отходы фильтра; отходы поливинилхлорида фильтра-уплотнителя	3 15 313 11 20 3 3 15 315 21 42 3 3 15 318 11 32 4	3 4	14,7

Раздел 9. Производство полиэтилентерефталата (ПЭТФ)

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) представляет собой линейный полиэфир, являющийся сополимером терефталевой кислоты и этиленгликоля в качестве основных компонентов и изофталевой кислоты и диэтиленгликоля в качестве сомономеров. Благодаря исключительному балансу возможностей ПЭТФ и тому, что в готовом изделии степень кристалличности и уровень ориентации можно контролировать, ПЭТФ используется для производства разнообразной упаковки для продуктов и напитков, косметики и фармацевтических средств. ПЭТФ-материалы незаменимы при изготовлении аудио-, видео- и рентгеновских пленок, кордовых нитей для автомобильных шин, бутылок для напитков, пленок с высокими барьерными свойствами, волокон для тканей. По физическим свойствам ПЭТФ — это твердое вещество, без запаха, белого цвета при кристаллическом состоянии и прозрачное — при аморфном состоянии. ПЭТФ прочный, жесткий и легкий материал. Пластик не ядовит.

Преимущества:

- высокая прочность и жесткость;
- высокое сопротивление ползучести;
- высокая поверхностная твердость;
- высокая устойчивость к деформации;
- хорошее свойство трения скольжения и износостойкость;
- хорошие электрические изолирующие свойства;
- высокая стойкость к химикатам (кроме щелочи, в которой материал подвержен питтинговой коррозии);
- хорошо лакируется.

Недостатки:

- диэлектрические свойства на среднем уровне.

Физические свойства ПЭТФ делают его идеальным материалом для использования при изготовлении:

- упаковки;
- пленок;
- волокна (торговое название «полиэстер»);
- конструкционных элементов для строительства, композиционных материалов для машиностроительной промышленности и др.

Производство ПЭТФ основано на реакции терефталевой кислоты с гликолями, такими как бутандиол, пропиленгликоль и этиленгликоль, который используется наиболее часто (рисунок 9.1). Использование других кислот в производстве, таких как нафталиндикарбоновая или молочная кислоты приводит к образованию других полиэфиров, таких как волокна полиэтиленнафталата и полилактидной кислоты.

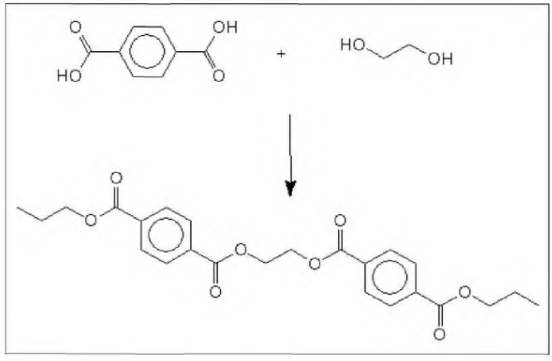


Рисунок 9.1 — Основная реакция этиленгликоля (ЭГ) и терефталевой кислоты

Полиэфирные волокна являются одним из основных видом волокон, использующихся в легкой промышленности в России. Производство волокон — капиталоемкое, доля ручного труда минимальна. Наличие развитого нефтехимического комплекса в перспективе позволит обеспечивать производителей выгодным доступом к сырью.

Мировое производство ПЭТФ-волокон в 2015 г. составило 52,1 млн т (75 % от объема всех видов химических волокон), в том числе 36,2 млн т комплексные нити (82 % от мирового производства химических нитей) и 15,9 млн т штапельное волокно. В 2016 г. в России произведено около 443 тыс. т ПЭТФ.

Перечень предприятий, номенклатура выпускаемой продукции, ее применение и технология получения представлены в таблице 9.1.

Таблица 9.1 — Предприятия, продукция и технология получения ПЭТФ

№	Наименование предприятия	Основные марки	Применение	Технология
1	АО «Полиэф», г. Благовещенск (Республика Башкортостан)	ПЭТФ — высоковязкий гранулированный кристаллический	Используется для производства пищевой упаковки воды, молочных продуктов, соков, медицинских препаратов, бытовой химии	Процесс непрерывный в две стадии. Производство осуществляется в соответствии с технологическим процессом, разработанным по лицензии Du Pont de Nemours (США)

Окончание таблицы 9.1

№	Наименование предприятия	Основные марки	Применение	Технология
2	АО «СИБУР-ПЭТФ», г. Тверь	ПЭТФ — высоковязкий гранулированный кристаллический	Используется при производстве тары для прохладительных напитков, минеральной и питьевой воды, пива, растительных масел и других продуктов питания. ПЭТФ с установки вторичного получения применяется при производстве ПЭТ-пленок, упаковочных лент, упаковки для автокосметики и товаров бытовой химии	Процесс непрерывный в две стадии (на двух отдельных установках с автономным управлением — поликонденсации и твердофазной поликонденсации). Технологическое оборудование и ноу-хау — фирма «Циммер АГ» (Германия). Имеется установка вторичного получения ПЭТФ
3	АО «Экопэт» г. Калининград	Высоковязкий гранулированный ПЭТФ под торговой маркой Eköpet (Eköpet 76, 80, 84)	Изготовление ПЭТ-преформ, а далее выдув бутылок для негазированной воды, растительного масла, молочных продуктов и т. д. ПЭТ-преформы с широким горлом. Производство листового материала для последующего термоформирования. ПЭТ-упаковка, изготовленная по моностадийной технологии	Процесс непрерывный в одну стадию. Технология 2R-MTR® (Melt-to-Resin *) от компании Uhde Inventa-Fischer (Германия)
4	ЗАО «Завод Новых Полимеров "СЕНЕЖ"», г.Солнечногорск (Московская обл.)	ПЭТФ высоковязкий гранулированный под маркой «РОСПЭТ»	Производство ПЭТ-преформ для бутылок. Производство ПЭТ-волокон для текстильной пром. Производство ПЭТ-пленок и др.	Процесс непрерывный в одну стадию. Технология и оборудование — швейцарско-немецкая фирма Inventa-Fischer GmbH и Buhler AG.

В данной главе не рассматриваются полимерные модификации продукции полиэтилентерефталата, т. е. специальные продукты на основе двухкомпонентных систем

(комбинации с различными полимерами) и полимерные добавки (для антистатических, огнестойких, антибактериальных и термостойких свойств).

9.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

9.1.1 Непрерывная поликонденсация, основанная на диметилтерефталате (ДМТ)

Исходными продуктами для синтеза ПЭТФ являются диметилтерефталат (ДМТ) и этиленгликоль (ЭГ). Реакция заключается в обмене метильной группы ДМТ на этиленгликолевую группу с образованием метанола как побочного продукта. Эту реакцию обмена сложного эфира проводят при температуре около 160 °С. Важное значение имеет соотношение ЭГ:ДМТ, которое обычно равно мольному соотношению 3,8:1. Реакция проходит при участии марганцевых катализаторов, которые попадают в состав продукта. По химическому соотношению для каждого моля ДМТ требуется больше двух молей ЭГ. Если обе метильные группы ДМТ не подвергаются обмену, то образование ПЭТФ с высокой молекулярной массой становится невозможным. В этом случае непрореагировавшие метильные группы выступают агентами обрыва полимеризационных цепей и ограничивают их рост.

В результате реакции обмена сложного эфира образуется мономер бисгидроксиэтилентерефталат. При достижении необходимого выхода этого промежуточного продукта избыток ЭГ удаляется перегонкой при атмосферном давлении и температуре от 235 °С до 250 °С. В качестве стабилизатора процесса используют соединения фосфора, такие как полифосфорная кислота.

Перед дальнейшей полимеризацией проводят деактивацию марганцевого катализатора с целью уменьшения образования нежелательных побочных продуктов, которые ухудшают качество и приводят к плохой термической стабильности конечного ПЭТФ.

Конечный полимер получают в результате реакций поликонденсации при непрерывном удалении избытка ЭГ. Температура реакции лежит в пределах 285 °С — 300 °С под вакуумом.

Как правило, для катализации реакции поликонденсации добавляют сурьму (в виде триоксида, тригликолята или триацетата), а также другие соединения, не содержащие сурьму. Избыток ЭГ удаляют под вакуумом, что приводит к увеличению молекулярной массы.

Молекулярную массу полимера рассчитывают по вязкости раствора или характеристической вязкости. Характеристическая вязкость типичного аморфного полимера составляет 0,64 (что эквивалентно 835 вязкости раствора). Расплавленный полимер экструдируют, охлаждают и разрезают на гранулят, который транспортируют на склад и хранят до последующей обработки.

На рисунке 9.1.1 показана упрощенная блок-схема процесса.

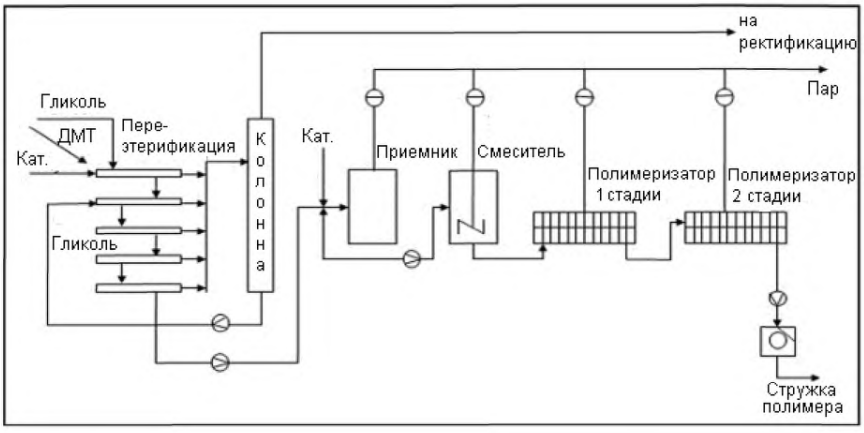


Рисунок 9.1.1 — Блок-схема процесса получения ПЭТФ из ДМТ

9.1.2 Получение высоковязкого гранулированного кристаллического ПЭТФ посредством непрерывного процесса

Процесс получения высоковязкого гранулированного кристаллического ПЭТФ (непрерывный процесс) осуществляется в две стадии:

- непрерывная поликонденсация на основе терефталевой кислоты (ТФК);
- непрерывная твердофазная дополиконденсация.

9.1.2.1 Непрерывная поликонденсация на основе терефталевой кислоты (ТФК)

Процесс является непрерывным и заключается в использовании терефталевой кислоты в качестве сырья и этиленгликоля для получения полиэфирных нитей. На выходе образуется полимер с высокой вязкостью, что достигается за счет:

- смешения ТФК и ЭГ;
- предварительной поликонденсации;
- поликонденсации.

9.1.2.2 Непрерывная твердофазная дополиконденсация

Производство ПЭТФ для пищевой упаковки предусматривает дополнительную стадию — твердофазную дополиконденсацию аморфного гранулята.

Полученный на первой стадии процесса аморфный гранулят ПЭТФ необходимо кристаллизовать до степени кристаллизации около 40 %, что позволяет снизить его склонность к слипанию. Помимо кристаллизации необходимо также снизить содержание воды и ацетальдегида. Для этого используются различные способы:

- кристаллизация в пульсирующем слое;
- кристаллизация в псевдоожиженном слое;
- использование трубчатого противоточного реактора-смесителя.

Для всех конфигураций температура процесса колеблется от 120 °С до 200 °С. Газовая фаза (азот или воздух) используется для нагрева продукта и удаления воды, ацетальдегида и полимерной пыли.

На следующей стадии продукт нагревают до необходимой температуры для твердофазной полимеризации (например, 215 °С — 240 °С), обычно с большим противотоком азота, инициируя полимеризацию.

Затем гранулы полимера медленно проходят через реакционную зону к выпускному отверстию реактора. Противоток азота удаляет продукты реакции, воду и гликоль из гранулята. Реактор работает по принципу реактора с поршневым потоком. Изменение температуры процесса и времени пребывания гранулята в реакторе позволяет контролировать вязкость (степень полимеризации) конечного продукта.

Азот, используемый в реакторе и зоне нагрева, рециркулируется. Перед входом в нижний конец реактора азот пропускают через систему газоочистки. При очистке азота удаляются полимерная пыль, олигомеры, ЛОС, кислород и вода. Удаление этих примесей необходимо, поскольку их наличие влияет на производительность реактора и/или качество продукта.

Процесс очистки азота состоит из нескольких этапов:

- (электростатическая) фильтрация;
- каталитическое окисление;
- осушка.

После выгрузки стружки из реактора твердофазной дополиконденсации (ТФП) гранулят охлаждается и хранится на складе. Продукт необходимо хранить в сухом помещении. Поскольку гранулят ПЭТФ гигроскопичен, присутствие влаги в воздухе влияет на степень полимеризации, особенно при последующей обработке при повышенных температурах.

На рисунке 9.1.2 приведена блок-схема производства ПЭТФ.

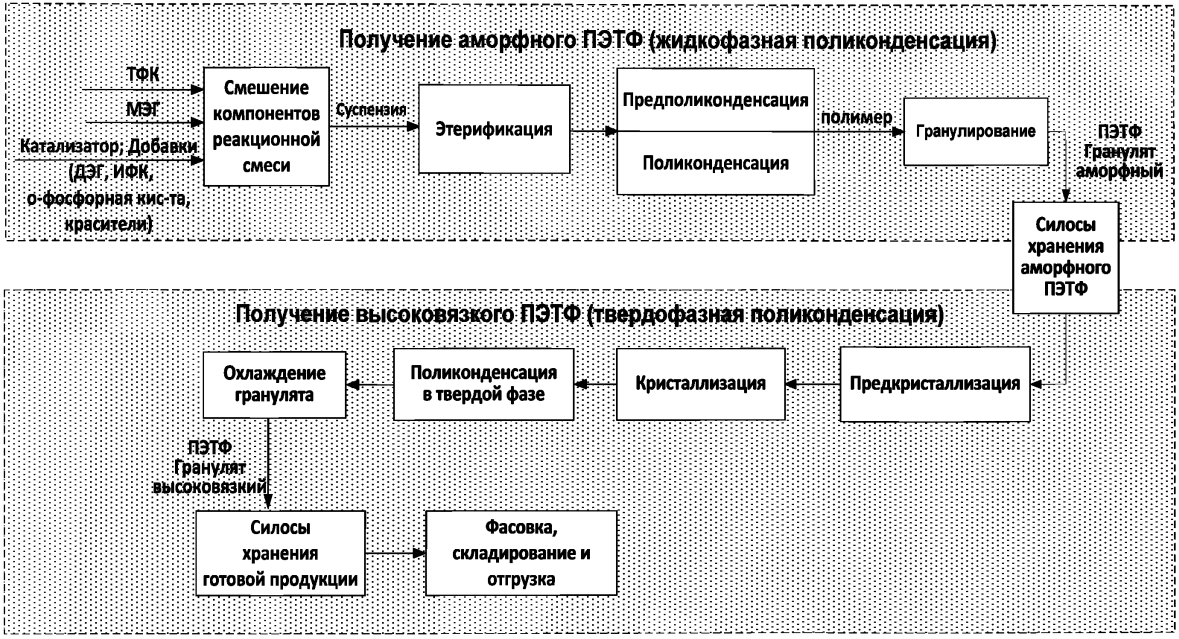


Рисунок 9.1.2 — Блок-схема производства ПЭТФ

Технические характеристики приведены в таблице 9.1.1

Таблица 9.1.1 — Технические характеристики

Наименование	Характеристика
Продукт	Высоковязкий гранулят ПЭТФ
Тип реактора	Вертикальный полый реактор
Объем реактора	Варьируемый
Температура реакции	215 °С — 240 °С
Давление реакции	Атмосферное — небольшое избыточное давление
Мощность реактора	20–400 т/день

9.1.3 Периодическая твердофазная постконденсация

В реактор подаются аморфный гранулят полимера с низкой вязкостью. Реактор вращают, нагревают до 120 °С — 170 °С и выдерживают при этой температуре до превращения гранулята в полукристаллический и сухой материал. Полукристаллический гранулят обладает меньшей склонностью к склеиванию при температурах выше температуры стеклования ПЭТФ.

В качестве альтернативы гранулят можно кристаллизовать перед ее загрузкой во вращающийся реактор.

Когда степень кристаллизации достигает заданного значения, температура постепенно увеличивается и инициируется реакция поликонденсации. Для нагрева реактора используется циркулирующее топливо. Для нагрева топлива используется несколько конфигураций, например, система центрального отопления (работает на газе или мазуте) или реактор (пар и/или электрическая мощность).

Реактор оснащен вакуумной системой, которая снижает давление внутри реактора до <500 Па. Используемые вакуумные системы основаны на паровых эжекторах (в сочетании с водяным насосом) или сухих вакуум-насосах.

В дополнение к вакууму в некоторых случаях в реактор подается азот для дальнейшего уменьшения парциальных давлений продуктов реакции. Ацетальдегиды высвобождаются из гранулята во время процесса кристаллизации и твердофазной поликонденсации.

Когда степень полимеризации достигает заданного значения, реактор охлаждается и создается избыточное давление азотом. Затем продукт выгружают, например, на склад.

Поскольку гранулят ПЭТФ гигроскопичен, присутствие влаги в воздухе влияет на степень полимеризации, особенно при последующей обработке при повышенных температурах (реакция гидролиза).

На рисунке 9.1.3 приведена упрощенная блок-схема процесса.

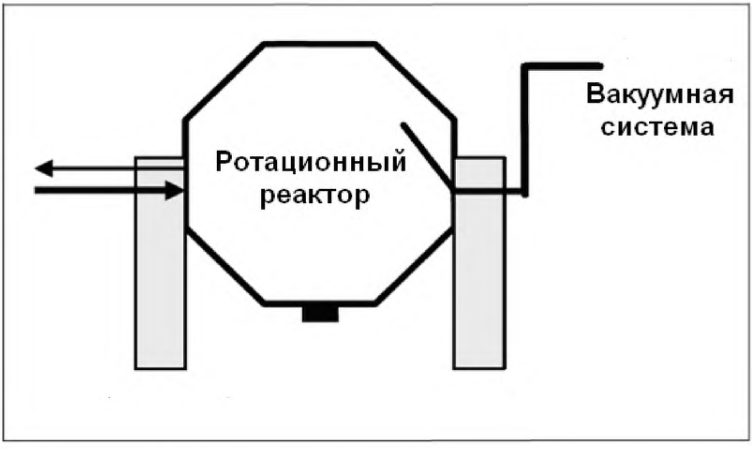


Рисунок 9.1.3 — Схема периодической твердофазной постконденсации

Технические характеристики приведены в таблице 9.1.2

Таблица 9.1.2 — Технические характеристики

Наименование	Характеристика
Продукт	Высоковязкий гранулят ПЭТФ
Тип реактора	Вращающийся аппарат
Объем реактора	5–20 м^3
Температура реакции:	215 °С — 240 °С
Мощность реактора	1–4 тыс. т/год

9.1.4 Периодическая поликонденсация на основе ДМТ

Синтез ПЭТФ в периодической поликонденсации на основе ДМТ представляет собой двухступенчатую реакцию:

- реакция обмена сложного эфира;
- процесс поликонденсации.

Инициирование реакции обмена: ДМТ и ЭГ одновременно подаются в реактор из резервуаров-хранилищ в сосуд для обмена сложного эфира. После введения катализатора и повышения температуры до 150 °С — 200 °С реакция начинается с замены метильных групп на ЭГ. Образовавшийся метанол конденсируют и хранят в резервуарах. Избыток ЭГ выпаривают при температуре 200 °С — 260 °С, конденсируют и регенерируют в дистилляционной колонне и хранят в резервуарах.

Конечная температура процесса обмена сложного эфира зависит от типа ПЭТФ (технический ПЭТФ, текстильный ПЭТФ) и/или типа используемого для поликонденсации катализатора.

Получившийся продукт обмена сложного эфира переносят в автоклав для дальнейшей обработки. В автоклаве происходит поликонденсация путем повышения температуры (типичная температура — 260 °С — 310 °С) и эвакуации (<500 Па, с использованием паровых инжекторов и/или вакуумных насосов). Вытесненный моноэти-

ленгликоль (МЭГ) выпаривают, конденсируют, регенерируют в дистилляционной колонне и хранят в резервуарах для дальнейшей обработки.

Окончание процесса поликонденсации определяется по характеристической вязкости, которая зависит от типа продукта. ПЭТФ прессуют азотом, охлаждают водой, разрезают, сушат и просеивают. Сформированный гранулят ПЭТФ хранится в хранилищах для дальнейшей обработки.

На рисунке 9.1.4 показана упрощенная блок-схема процесса.

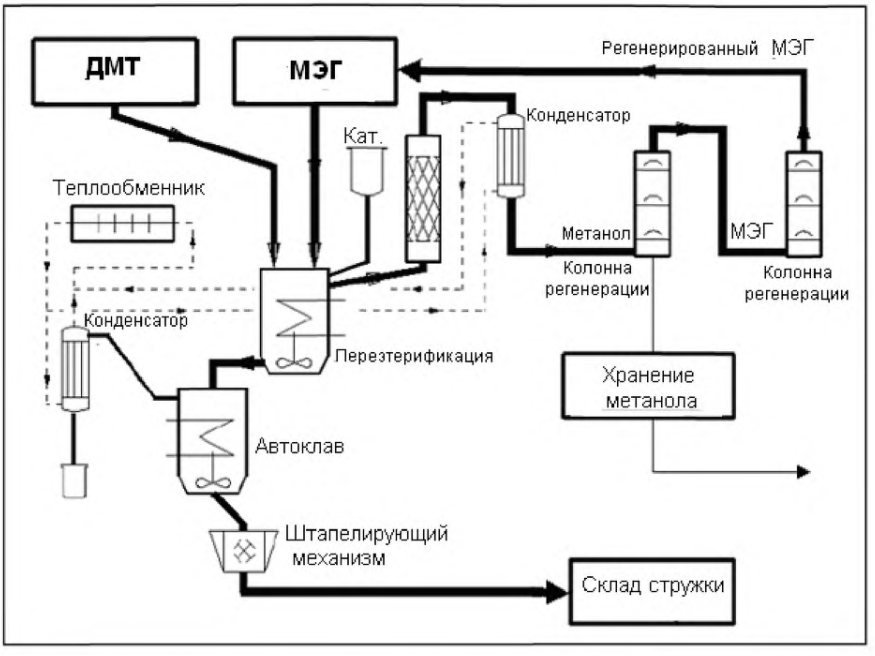


Рисунок 9.1.4 — Блок-схема периодической поликонденсации на основе ДМТ

9.1.5 Производство прядильных чипов

Полиэфирное сырье хранится в резервуарах. Материал взвешивают и пневматически транспортируют в приемный желоб полиэфирных сушилок. Перед сушкой полимер кристаллизуют при температуре от 150 °С до 200 °С в перемешиваемом слое для предотвращения агломерации.

В сушильных камерах продукт нагревают до 150 °С — 200 °С с использованием потоков горячего осушенного воздуха.

На рисунке 9.1.5 приведена блок-схема процесса.

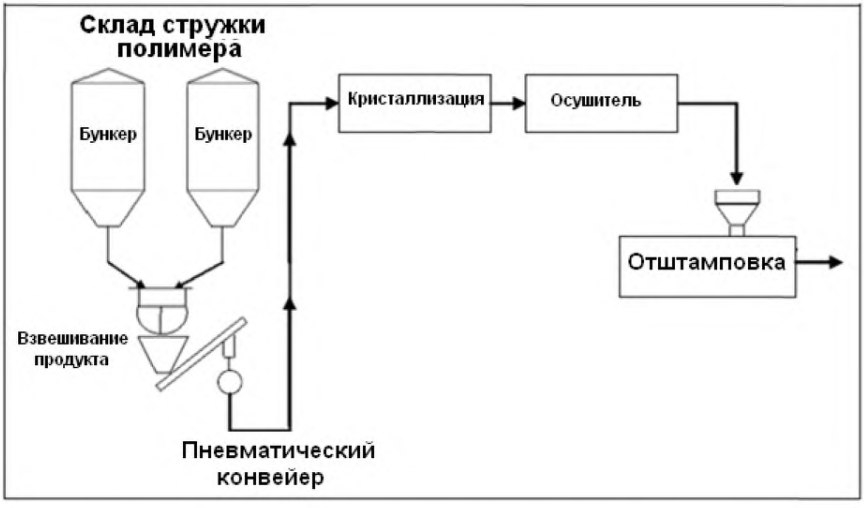


Рисунок 9.1.5 — Блок-схема производства прядильных чипов

9.1.6 Производство штапельного волокна

Высушенный полиэфирный полимер транспортируется в экструдеры, где он расплавляется и закачивается в прядильные головки, которые загружаются в коллектор. Прядильные головки состоят из фильеры с большим количеством мелких отверстий, через которые расплавленный полимер течет с образованием нитей. Любые загрязняющие вещества в полимере удаляются его фильтрованием до поступления в фильеры. Разнообразие конструкций фильер позволяют создавать широкий ассортимент поперечных сечений волокон, включая круглые, полые и трилобальные.

Горячие нити охлаждаются продувкой воздуха через пучок нитей и формируются в жгуты. Толщина волокна определяется скоростью прохождения сетчатого устройства. Прядильно-вытяжная машина применяется для последующей обработки полимера.

Скрученные жгуты наматываются в рулоны и направляются на оптимизацию растягивающих свойств волокон. Затем жгуты извивают с целью придания необходимых объемных характеристик продукта для разных конечных целей. Извитые жгуты высушиваются и подвергаются окончательной обработке в соответствии с требованиями заказчика. Жгуты разрезаются на волокна требуемой длины волокна до 150 мм перед транспортировкой.

9.1.7 Производство комплексных нитей

Комплексные нити получают из гранулята ПЭТФ. Гранулят смешивается до однородного состояния перед предварительной кристаллизацией и высушивается для расплавки в экструдере. После экструдера гранулят подается в специальный коллектор для равномерного распределения расплава.

Затем расплавленный полимер пропускают через фильеры для формирования нитей. Нити вытягивают, обрабатывают технологическими добавками и перемешиваются для придания пряже определенных свойств. Затем они наматываются на головки.

Процессы контролируются с помощью систем компьютерного мониторинга и управления качеством на всех этапах производства, которые связаны с роботизированными системами обработки, упаковки и хранения пряжи.

На последней стадии процесса полимер проходит оценку в испытательных центрах, которые гарантируют качество продукции перед упаковкой.

9.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве ПЭТФ приведены в таблице 9.1.3.

Таблица 9.1.3— Потребление энергоресурсов и материальных ресурсов при производстве высоковязкого гранулированного кристаллического ПЭТФ посредством непрерывного процесса в две стадии

Показатель	Единицы измерения	Минимальный расход	Максимальный расход
Природный газ	$нм^3/т$	72	80
Электроэнергия	кВт·ч/т	187	195
Терефталевая кислота	кг/т	839	850
Этиленгликоль	кг/т	333	340
Изофталевая кислота	кг/т	20,1	20,9
Диэтиленгликоль	кг/т	5,5	5,7

В таблицах 9.1.4–9.1.5 представлена информация по выбросам и сбросам производства ПЭТФ.

Таблица 9.1.4 — Уровни выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух при производстве высоковязкого гранулированного кристаллического ПЭТФ посредством непрерывного процесса в две стадии

Наименование загрязняющего вещества	Удельные показатели загрязняющих веществ, кг/т продукции, не более
Оксиды азота (в сумме)	0,23
Оксиды углерода	1,41
Серы диоксид	0,02
Терефталевая кислота	0,01
Спирт изопропиловый	0,005
Взвешенные вещества (полимерная пыль)	0,14
Динил (смесь 25 % дифенила и 75 % дифенилоксида)	0,03
Ацетальдегид	0,11
Этиленгликоль	0,11

Таблица 9.1.5 — Содержание загрязняющих веществ в сточных водах при производстве высоковязкого гранулированного кристаллического ПЭТФ посредством непрерывного процесса в две стадии

Наименование загрязняющего вещества	Удельные показатели загрязняющих веществ, кг/т продукции, не более
Ацетальдегид	13
Этиленгликоль (гликоль, этандиол-1,2)	5,1
Взвешенные вещества	0,1
ХПК	34
pH (ед.)	2,4–8,0

Раздел 10. Производство высокомолекулярных соединений специального назначения

10.1 Поликарбонаты

Поликарбонаты — это синтетические полимеры, сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов с общей формулой (-O-R-O-CO-)n, где R — это ароматический или алифатический остаток. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе бисфенола А, благодаря его доступности.

Поликарбонаты имеют высокую теплостойкость (до 153 °С). Отдельные термостойкие марки полимера (PC-HT –в латинской транскрипции) выдерживают температуру до 160 °С — 205 °С. Полимеры обладают высокой жесткостью и стойкостью к ударным воздействиям, выдерживают циклические перепады температур от −253 °С до +100 °С, имеют высокую размерную стабильность, незначительное водопоглощение и проявляют хорошие диэлектрические свойства. Поликарбонат обладает высокой химической устойчивостью к большинству неинертных веществ, что дает возможность применять его в агрессивных средах без изменения его химического состава и свойств. К таким веществам относятся минеральные кислоты даже высоких концентраций, соли, насыщенные углеводороды и спирты, включая метанол.

Перечисленные выше свойства поликарбоната обусловили его широкое применение во многих отраслях промышленности (рисунок 10.1.1).

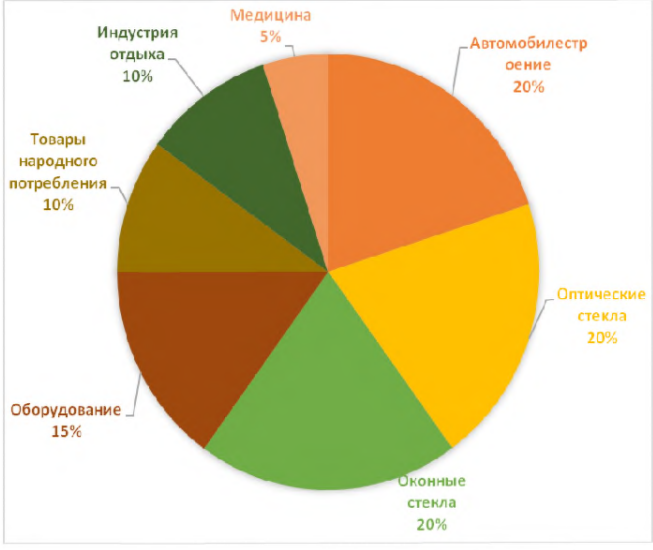


Рисунок 10.1.1 — Сферы применения поликарбоната

Основными областями потребления поликарбонатов являются электротехника и электроника, автомобилестроение, строительство и производство потребительских товаров, прежде всего бытовых приборов. Ключевой областью, определяющей перспективы применения поликарбонатов считается остекление автомобилей, так как широкое внедрение поликарбоната для этой цели приведет к значительному росту объемов его потребления.

В 2009 г. в РФ было произведено 35,7 тыс. т поликарбоната при уровне загрузки мощностей на 55 % (рисунок 10.1.2). По итогам 2016 г. производство поликарбоната (ПК) в России выросло до 70,9 тыс. т, что на 5 % больше аналогичного показателя 2015 г .

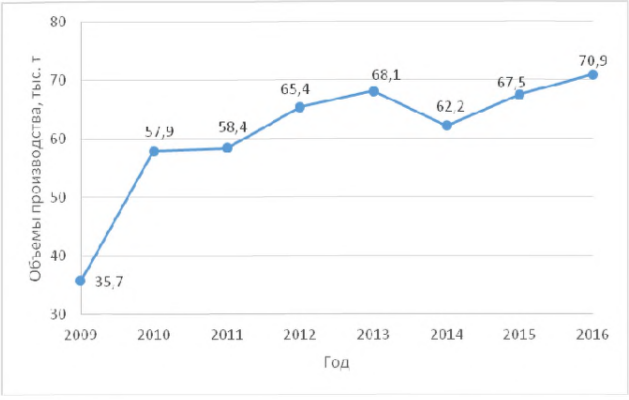


Рисунок 10.1.2 — Производство поликарбоната в России в 2009–2016 гг., тыс. т

В Российской Федерации, в зависимости от рекомендуемых способов переработки и назначения выпускают следующие марки поликарбонатов:

а) PC – 003 – высоковязкая марка для выпуска изделий методом выдувного литья под давлением;

б) PC – 005, PC – 007 – средневязкие экструзионные марки;

в) PC – 010, PC-015, PC-022, PC-030 – низковязкие литьевые марки;

г) PC-075 – литьевая марка для изготовления изделий оптического назначения.

В мире известно три метода получения поликарбонатов:

1) переэтерификация дифенилкарбоната бисфенолом А в вакууме в присутствии оснований при ступенчатом повышении температуры от 220 °С до 270 °С и постоянном удалении из зоны реакции выделяющегося фенола (рисунок 10.1.3);

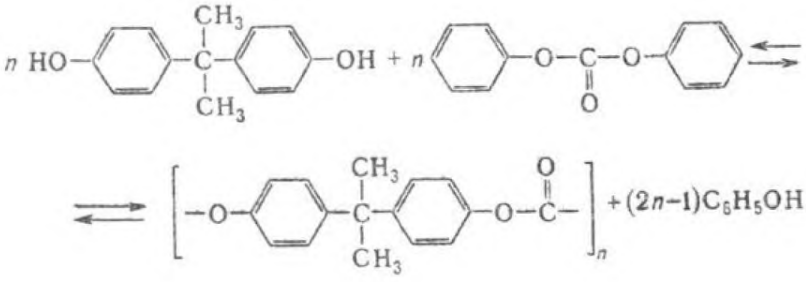


Рисунок 10.1.3 — Реакция получения поликарбонатов переэтерификацией

2) фосгенирование бисфенола А в растворе в присутствии пиридина при температуре 25 °С. Пиридин служит катализатором реакции и акцептором выделяющегося в реакции HCl. Для эффективного протекания реакции пиридин берут в большом избытке (не менее 2 молей на 1 моль фосгена). В качестве растворителей используют безводные хлорорганические соединения (обычно метиленхлорид), в качестве регуляторов молекулярной массы используют одноатомные фенолы;

3) межфазная поликонденсация бисфенола А с фосгеном в среде водной щелочи и органического растворителя, например метиленхлорида или смеси хлорсодержащих растворителей (рисунок 10.1.4).

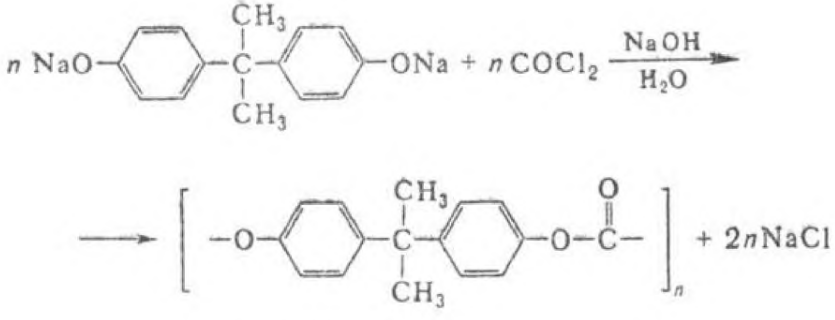


Рисунок 10.1.4 — Реакция получения поликарбонатов межфазной поликонденсацией

Условно процесс можно разделить на две стадии: первая — фосгенирование динатриевой соли бисфенола А с образованием олигомеров, содержащих реакционноспособные хлорформиатные и гидроксильные концевые группы, вторая — поликонденсация олигомеров (катализируемая триэтиламином или четвертичными аммониевыми основаниями) с образованием полимера.

10.1.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Наиболее распространенным промышленным способом производства поликарбонатов остается способ, основанный на межфазной поликонденсации. По этой технологии производится более 80% поликарбоната в мире. Существующая отечественная технология также основана на межфазной поликонденсации бисфенола А с фосгеном, по которой поликарбонат производится до начала двухтысячных годов на НПО «Заря». В настоящее время данное производство остановлено. Этот метод имеет существенные недостатки, связанные с высокой токсичностью реагента, образованием побочных продуктов и необходимостью проведения тщательной очистки образующегося полимера от исходных реагентов и побочных продуктов.

В настоящее время в РФ существует производство поликарбонатов, основанное на методе поликонденсации дифенилкарбоната и бисфенола А. Это практически безотходная технология и в качестве сырья используются окись этилена, углекислый газ и бисфенол А. Особенностью данной технологии является и то, что в процессе получения поликарбонатов не используется газ фосген (фосген является отравляющим веществом, применяемом в химическом оружии массового поражения), применяемый на подобных производствах во многих странах мира. Бесфосгенный процесс производства является более безопасным с точки зрения эксплуатации и экологии. В качестве побочного продукта получается моноэтиленгликоль с очень высокой степенью чистоты – продукт, пользующийся постоянным спросом на рынке.

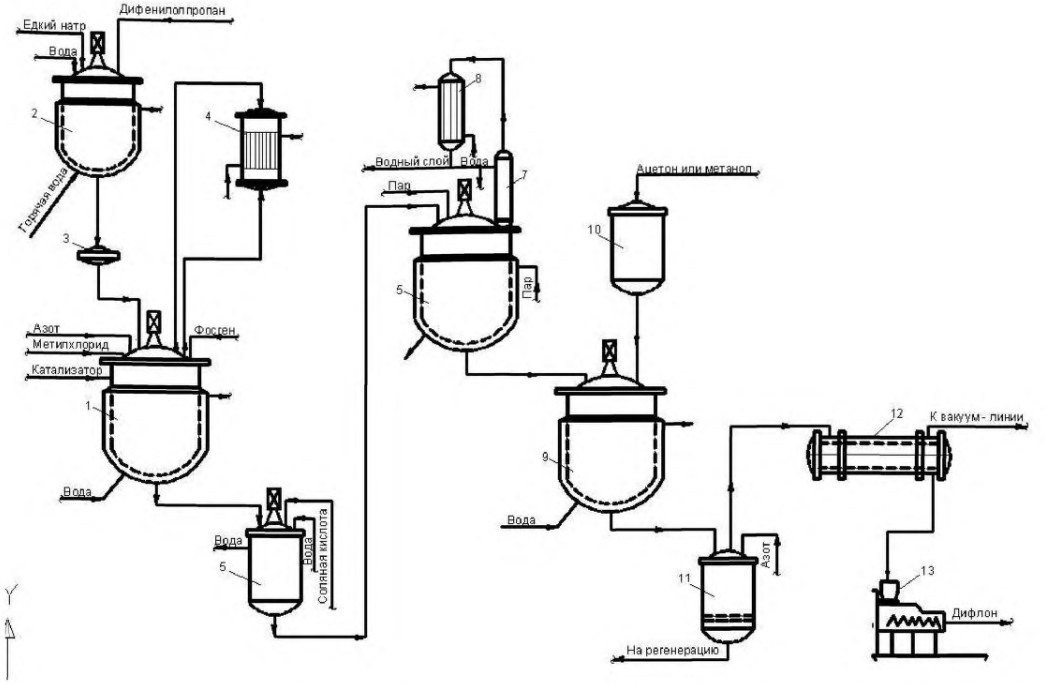
Новейшие технологии ориентируются на бесфосгенный способ выпуска. Метод основан на взаимодействии дифенилолпропана и диметилового эфира угольной кислоты (ДМУК). Использование данного метода дает возможность перевести технологический процесс получения ПК из жидкой фазы в расплав, не применять в производстве токсичный фосген и значительно увеличить объемы производства.

По всем показателям, кроме энергетических затрат, бесфосгенный метод превосходит традиционный. Побочный продукт производства – анизол, применяется в качестве растворителя промежуточного продукта в производстве красителей, фармацевтических препаратов и в качестве одного из компонентов побочного продукта производства поликарбонатов, применяется при производстве фенолформальдегидных смол и технического углерода.

Поликарбонат выпускают в форме гранулята.

В промышленности поликарбонаты (дифлон) получают по периодической и непрерывной схемам.

Технологический процесс производства поликарбоната периодическим методом (рисунок 10.1.5) состоит из следующих стадий: фосгенирование дифенилолпропана, промывка раствора полимера, высаждение полимера и выделение его из суспензии, сушка полимера и регенерация растворителей и осадителей.

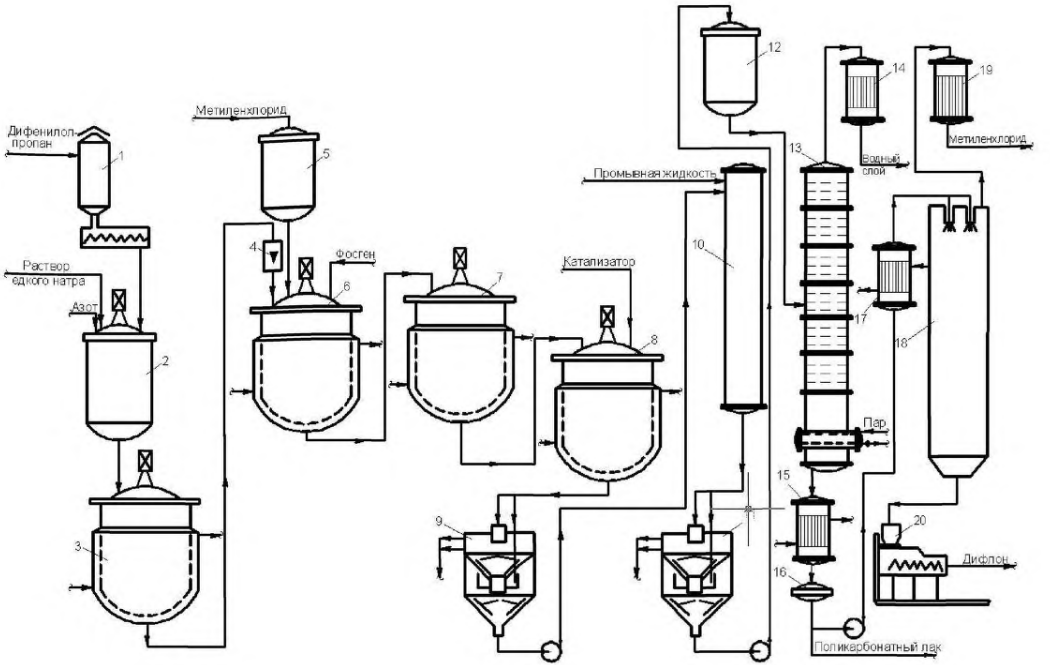


1 — реактор поликонденсации; 2 — аппарат для растворения дифенилолпропана; 3 — фильтр сетчатый; 4 — холодильник кожухотрубный; 5 — декантатор-промыватель; 6 — аппарат для обезвоживания; 7 — насадочная колонна; 8 — дефлегматор; 9 — высадитель; 10 — мерник осадителя; 11 — нутч-фильтр; 12 — вакуум-гребковая сушилка; 13 — гранулятор

Рисунок 10.1.5 — Схема процесса производства поликарбоната (дифлона)

В реактор поликонденсации 1 загружают воднощелочной раствор дифенилолпропана из аппарата для растворения 2, затем добавляют метиленхлорид и катализатор и при 20° С – 25 оС пропускают газообразный фосген. Выделяющееся тепло реакции отводится при помощи холодной воды, подаваемой в рубашку аппарата. Образующийся полимер растворяется в метиленхлориде. Содержимое реактора в виде вязкого раствора поступает в декантатор- промыватель 5, в котором оно промывается водой и раствором соляной кислоты, а затем в аппарат для обезвоживания 6'. Пары воды, проходя через насадочную колонну 7, конденсируются в холодильнике-дефлегматоре 8 и собираются в сборниках водного слоя. Раствор полимера поступает в аппарат 9, где полимер высаждается осадителем (метанол или ацетон). Суспензия поликарбоната фильтруется на фильтре 11 (барабанный или нутч-фильтр). Смесь растворителя и осадителя поступает на регенерацию и ректификацию, а порошок полимера в сушилку 12 и далее в гранулятор 13 для получения гранул.

Схема процесса производства поликарбоната непрерывным методом представлена на рисунке 10.1.6.



1 — бункер-дозатор; 2 — аппарат для приготовления раствора дифенолята натрия; 3— емкость; 4 — ротаметр; 5 — мерник; 6, 7, 8 — реакторы поликонденсации; 9, 11 — флорентийские сосуды; 10 — промывная колонна; 12 — напорная емкость; 13 — ректификационная колонна; 14 — дефлегматор; 15, 17, 19 — теплообменники; 16 — фильтр; 18 — высадительная колонна; 20 — гранулятор

Рисунок 10.1.6 — Схема процесса производства поликарбоната непрерывным методом

Дифенилолпропан из бункера-дозатора 1 подается в аппарат 2, в котором при перемешивании готовится водный раствор дифенолята натрия. Полученный раствор из сборника 3 через дозатор 4 непрерывно поступает в реактор каскада реакторов 6. Сюда же подаются метиленхлорид и фосген. Образующийся низкомолекулярный поликарбонат перетекает в реактор 7. В реактор 8 каскада (для повышения молекулярного веса поликарбоната) подается катализатор (алкиларилхлорид аммония). Во всех реакторах поддерживается постоянная температура, равная 30°С.

Реакционная масса из реактора 8 поступает на отстаивание и отделение от водного раствора щелочи во флорентийский сосуд 9. Раствор поликарбоната в метиленхлориде промывается водой в промывной колонне 10, поступает во флорентийский сосуд 11, где отделяется от воды и далее через напорную емкость 12 поступает в ректификационную колонну 13 для освобождения от остатков воды. В колонне происходит отгонка азеотропной смеси вода — метиленхлорид, пары которой поступают в дефлегматор 14 и конденсируются.

Обезвоженный раствор поликарбоната (лак) охлаждается в холодильнике 15, отфильтровывается на фильтре 16 и поступает либо на высаждение полимера, либо непосредственно на расфасовку. При высаждении лак подогревается в теплообменнике 17° С до 130 °С и под давлением 6,0 Мпа (60 кгс/см2) впрыскивается в высадительную колонну 18. В высадительной колонне за счет снижения температуры паров метиленхлорида до 40 °С и давления до атмосферного происходит испарение метиленхлорида и отделение поликарбоната в виде порошка. Поликарбонат далее поступает на грануляцию в гранулятор 20.

Схема процесса производства поликарбоната непрерывным методом поликонденсации дифенилкарбоната с бисфенола А представлена на рисунке 10.1.7.

Сырьем для производства поликарбоната служат окись этилена, углекислый газ и бисфенол А, в ходе синтеза образуется побочный продукт – моноэтиленгликоль высокой степени чистоты. На первой стадии из окисида этилена и диоксида углерода получают этиленкабонат, который во второй стадии уже синтезируется в диметилкарбонат. На третьей стадии происходит синтез дифенилкарбоната, на четвертой – наиболее важной и определяющей всю технологию – получается поликарбонат, за счет реакции поликонденсации бисфенола А и дифенилкарбоната.

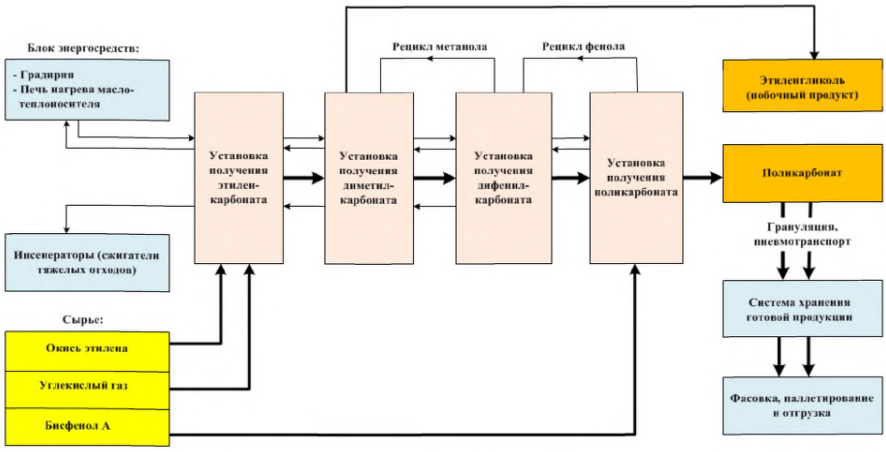


Рисунок 10.1.7 — Схема процесса производства поликарбоната методом поликонденсации дифенилкарбоната с бисфенолом А

10.1.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Процессы производства поликарбонатов не оказывают сильного воздействия на объекты окружающей среды. Основными видами воздействия при производстве поликарбонатов являются выбросы в атмосферу загрязняющих веществ (таблицу 10.1.1).

Таблица 10.1.1 — Выбросы производства поликарбонатов

Показатель	Минимальное значение массы загрязняющего вещества, т	Максимальное значение массы загрязняющего вещества, т	Удельное значение выброса, кг/т продукции
Синтез диметилкарбоната			
Спирт метиловый	1,152	11,5	0,28
Этиленгликоль (1,2-этандиол)	0,006	0,15	0,0021
Диметилкарбонат	0,077	2,0	0,05
Синтез дифенилкарбоната			
Фенол	0,002	0,2	0,0031
Спирт метиловый	0,21	0,21	0,003
Диметилкарбонат	0,0059	0,0266	0,00041
Дифенилолпропан	0,201	0,201	0,0029
Синтез этиленкарбоната			
Углерода оксид	5,7	5,7	0,085
Серы диоксид	0,3	0,3	0,004
Азота оксид	1,1	1,1	0,02
Азота диоксид	6,9	7,0	0,11
Этилена окись	0,2	2,7	0,042

Окончание таблицы 10.1.1

Показатель	Минимальное значение массы загрязняющего вещества, т	Максимальное значение массы загрязняющего вещества, т	Удельное значение выброса, кг/т продукции
Этилацетат	0,2	0,243	0,0043
Ацетальдегид	0,1	0,1	0,0015
Синтез поликарбоната			
Фенол	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,31	0,005
Этиленгликоль (1,2-этандиол)	0,12	0,12	0,002
Азота диоксид	9,6	9,6	0,142
Азота оксид	1,5	1,5	0,023
Метан	0,4	0,425	0,006
Углерода оксид	4,2	4,26	0,065
Поликарбонат	0,058	3,43	0,052
Синтез бисфенола А			
Фенол	$5 \cdot 10^{-7}$	0,017	0,00055
Азота оксид	2,8	2,8	0,045
Азота диоксид	17	17	0,26
2,2-диметилтиазолодин	0,018	0,018	0,0003

Образующиеся сточные воды из реактора, кислый промывочный раствор и промывочная вода обладают кислой реакцией и могут содержать небольшое количество органических соединений (таблицу 10.1.2).

Таблица 10.1.2 — Сбросы производства поликарбонатов

Показатель	Годовая масса загрязняющего вещества, т	Максимальный сброс, мг/л	Объем сточных вод, тыс. $м^3$/г	Удельное значение сброса, кг/т продукции
Алюминий	1,7	0,12	11 944	0,002
Аммоний-ион	7,1	0,5	11 944	0,009
Железо	3,3	0,23	11 944	0,004
Нефтепродукты	2,3	0,16	11 944	0,003
Нитрат-анион	142	10	11 944	0,17
Нитрит-анион	2,0	0,14	11 944	0,002
НСПАВ (неионогенные синтетические поверхностно-активные вещества)	7,1	0,5	11 944	0,009
Сульфат-анион (сульфаты)	3654	257	11 944	4,5
Фосфаты (по фосфору)	8,7	0,61	11 944	0,01
Хлорид-анион (хлориды)	711	50	11 944	0,87

Окончание таблицы 10.1.2

Показатель	Годовая масса загрязняющего вещества, т	Максимальный сброс, мг/л	Объем сточных вод, тыс. $м^3$/г	Удельное значение сброса, кг/т продукции
Этиленгликоль (гликоль, этандиол-1,2)	11	0,75	11 944	0,01
БПК 5	33	2,3	11 944	0,04
Взвешенные вещества	191	13	11 944	0,23
Сухой остаток	7393	520	11 944	9

Объемы отходов, образующиеся в производстве поликарбонатов, представлены в таблице 10.1.3.

Таблица 10.1.3 — Отходы производства поликарбонатов

Отход	Класс опасности для ОС	Наименование способа утилизации	Код по ФКОК	Масса образования отхода, т/г	Удельное значение образования, кг/т продукции
Катализатор на основе оксида титана отработанный	3	Передача другим предприятиям для использования, переработки и обезвреживания	441011 02493	14,7	0,2
Отходы минеральных масел индустриальных	3	Сжигание на территории предприятия	406130 01313	156	2,3
Отходы растворителей на основе ацетона, загрязненные негалогенированными органическими веществами	3	Сжигание на территории предприятия	4 14123 11 10 3	30	0,5

Окончание таблицы 10.1.3

Отход	Класс опасности для ОС	Наименование способа утилизации	Код по ФККО	Масса образования отхода, т/г	Удельное значение образования, кг/т продукции
Ионообменные сорбенты отработанные, загрязненные опасными веществами, не вошедшие в блоки 3 и 7 (ионообменные смолы отработанные, загрязненные фенолом при производстве бисфенола А)	6	Передача другим предприятиям для использования, переработки и обезвреживания	4 42506 00 00 0	280	4,2
Уголь активированный отработанный, загрязненный негалогенированными органическими веществами (содержание менее 15 %)	3	Передача другим предприятиям для использования, переработки и обезвреживания	442504 11204	3	0,05
Отходы минеральных масел турбинных	3	Сжигание на территории предприятия	406170 01313	1,4	0,02

В таблице 10.1.4 представлены данные по потреблению энергоресурсов предприятия по производству поликарбонатов.

Таблица 10.1.4 — Потребление энергоресурсов и реагентов при производстве поликарбонатов

Показатель	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических ресурсов в год
Электроэнергия	кВт·ч/т	344	500
Чистая вода	т/т	0,3	0,4
Водяной пар	т/т	9,9	10
Азот	$нм^3$	0,18	43
Окись этилена	т/т	0,19	0,19
Метанол	т/т	0,022	0,024
Фенол	т/т	0,051	0,052
Диоксид углерода	т/т	0,19	0,2
Бисфенол А	т/т	0,88	0,88

Окончание таблицы 10.1.4

Показатель	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических ресурсов в год
Бисфенил А			
Электроэнергия	тыс. кВт·ч	0,27	0,27
Азот	тыс. $нм^3$	0,18	0,18
Вода деминерализованная	кг/ч	48	48
Вода оборотная	тыс. $м^3$	0,3	0,3
Топливный газ	кг/ч	191	191
Пар	Гкал	2,8	2,8
Воздух КИП и А	тыс. $нм^3$	0,09	0,09
Воздух технологический	тыс. $нм^3$	0,14	0,14
Фенол	кг/т БФА	850	850
Ацетон	кг/т БФА	270	270

10.2 Полиамиды

Полиамиды — пластмассы на основе линейных синтетических высокомолекулярных соединений, содержащих в основной цепи амидные группы (-NH-CO-), повторяющиеся от 2 до 10 раз. Полиамиды получаются в результате реакции карбоксильной группы с аминогруппой, которая придает конкретные химические свойства конечным продуктам.

Современная химическая промышленность выпускает следующие основные модификации продуктов:

— алифатические полиамиды (аморфные полимеры, кристаллизующиеся гомо- и сополимеры);

— ароматические и полуароматические полиамиды (кристаллизующийся полифталамид и некоторые аморфные продукты);

— стеклонаполненные полиамиды (модифицированные композиты, состоящие из вяжущей смолы, стеклянных наполнителей и полиамидных нитей).

Известно два промышленных способа образования амидной группы.

Таким образом, линейный полиамид можно разделить на два типа:

- тип АВ — получают путем полимеризации лактамов (циклических амидов) или аминокислот, где А обозначает аминогруппу и В — карбоксильную группу и оба являются частью одной и той же молекулы мономера. Наиболее важным полиамидом этой группы является полиамид 6 (ПА 6), где «6» указывает количество атомов углерода в исходном мономере (в этом случае капролактаме). Другими продуктами этой группы полиамидов являются полиамид 11 и полиамид 12. Основная реакция, раскрытие кольца и аддитивная полимеризация капролактама показаны на рисунке 10.2.1;

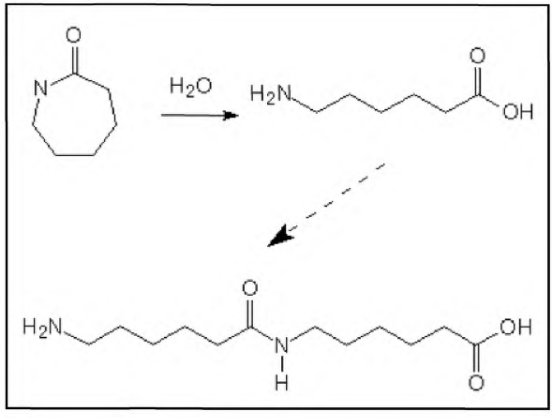


Рисунок 10.2.1 — Основная реакция полиамидов типа АВ

- тип АА-ВВ — получают путем полимеризации диамина (обозначенного АА) и дикарбоновой кислоты (обозначенной ВВ). Главным представителем этого типа является полиамид 66, где «66» обозначает 6 атомов углерода между двумя аминогруппами диамина и 6 атомов углерода дикарбоновой кислоты. Основная реакция 1,6-гександиамина и адипиновой кислоты показана на рисунке 10.2.2.

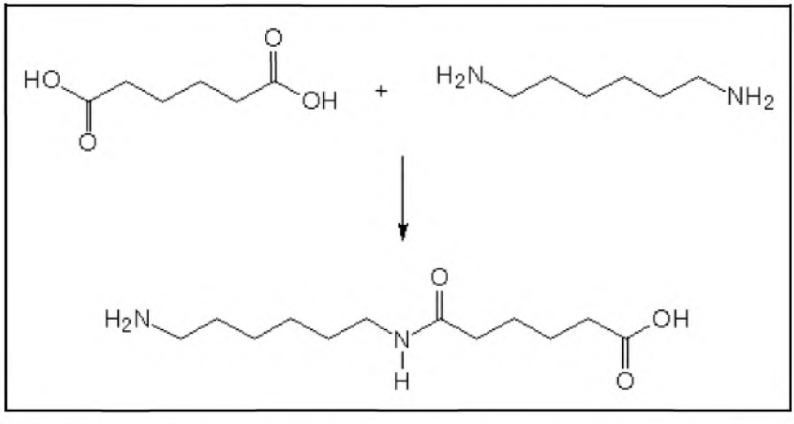


Рисунок 10.2.2 — Основная реакция полиамидов типа АА-ВВ

Найлоны — это первые синтетические полукристаллические пластики, первые синтетические волокна и первые промышленные пластмассы.

Полиамиды легко принимают различные формы, они твердые, устойчивые к истиранию, усадке и тепловым воздействиям. Выделяют также гибкие полиамиды, которые устойчивы к различным видам воздействий. Полиамиды также устойчивы к действию щелочей, нефтепродуктов и органических растворителей. Нагретый фенол, формальдегиды, ультрафиолетовое излучение и минеральные кислоты разрушают по-

лиамиды. Большинство полиамидов обладают свойствами к самозатуханию в случае пожара.

Наиболее известными промышленными марками полиамидов являются:

— полиамид 6 ([-NH(CH2)$_5$ CO-]n) — торговая марка найлон-6;

— полиамид 12 ([-NH(CH2)$_{11}$ CO-]n));

— полиамид 66 ([-NH(CH2)$_6$ NHCO (CH2)4-CO-]n) — торговая марка найлон-66;

— полиамид 610 ([-NH(CH2)$_6$ NHCO (CH2)8-CO-]n).

10.2.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

10.2.1.1 Полиамид 6

Полиамид 6 (ПА 6) — это один из наиболее популярных полиамидов в связи с доступностью сырья (капролактам), широким спектром применений, простотой и экономической эффективностью производства, трансформации и рециркуляции этого полиамида.

Полиамид 6 используется для выпуска широкого ассортимента продукции: нити полиамидной технического назначения, композиционных материалов с различными свойствами (ударопрочные, морозостойкие, водостойкие, трудногорючие), текстильных волокон и материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, а также полимерных пленок. Продукты переработки полиамида-6 используются в различных отраслях промышленности: авто-,машино- и приборостроении, поизводстве бытовой и промышленной электротехники, шинной, текстильной, пищевой и фармацевтической промышленности.

Общие процессы

Полиамид 6 получают в процессе периодической и непрерывной полимеризации. Периодическая полимеризация применяется при необходимости производства широкого спектра конечных продуктов с различными молекулярными массами. Использование реакторов непрерывной полимеризации позволяет получить более высокую производительность, однако ограничивает выбор товарной продукции. Непрерывная полимеризация используется для производства текстильных или промышленных волокон. В непрерывных процессах производства используется конфигурация с одним или двумя последовательными реакторами.

Основными этапами процесса, используемыми для получения полиамида 6, являются:

- полимеризация — раскрытие кольца капролактама в присутствии воды (гидролиз), присоединение линейной молекулы и образование макромолекулярной цепи (аддитивная полимеризация), длина которой определяется наличием агента обрыва цепи (например, уксусной кислоты);

- гранулирование — полимерный расплав проходит фильеру и с помощью ножей срезается, образуются гранулы овальной формы;

- обрезка — полимерный расплав подвергают экструзии через пластину с отверстиями (фильеру), получая цилиндрические гранулы (стружку);

- экстракция — удаление мономеров и циклических олигомеров из конечной смеси. В условиях равновесия реакции аддитивной полимеризации выход ПА 6 составляет 89 % — 90 %, поэтому продукт загрязнен исходным мономером и циклическими олигомерами, которые должны быть удалены. Мешающие соединения удаляются путем экстракции горячей дистиллированной водой в противотоке;

- сушка — удаление влаги из гранул полимера по окончании процесса экстракции (12 % — 13 % воды). Влага удаляется в потоке горячего азота, при этом должна быть достигнута высокая чистота азота, так как ПА 6 чувствителен к кислороду;

- получение вторичного лактама из экстракционных вод — капролактам и олигомеры, извлеченные из конечной смеси промывочной водой, повторно используются в процессе. Для этого экстракты подаются в теплообменники, где происходит концентрация смеси путем испарения воды.

Непрерывное получение ПА 6

Сырье (капролактам, деминерализованная вода, регулятор вязкости и замутняющий агент) смешивается и непрерывно подается в верхнюю часть реактора (полимеризационную колонну). Реакция протекает в течение 15–20 ч при температуре до 300 °С (при постоянном использовании теплоносителя для нагрева реактора). Протекая вниз по реактору через разные температурные зоны, капролактам нагревается и полимеризуется до ПА 6. Полиамид проходит через фильер, расположенный в нижней части колонны, охлаждается и разрезается на гранулы с помощью режущей машины. Выбросы, образующиеся при охлаждении, направляются на установку очистки. Поскольку не весь капролактам полимеризуется до полиамида, гранулы промываются в противотоке дистиллированной воды в экстракторе. После промывки вода содержит высокие концентрации капролактама и, следовательно, направляется на концентрирование для повторного использования в процессе. Гранулят после экстракции поступает на стадию сушки, где высушивается в потоке азота. Затем сухие гранулы отправляются в бункер для хранения путем пневматической транспортировки.

На рисунке 10.2.3 показана упрощенная блок-схема процесса.

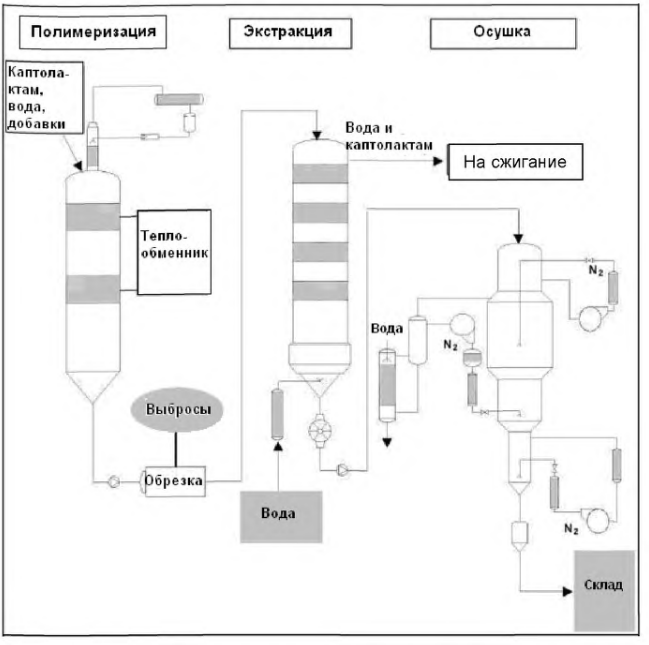


Рисунок 10.2.3 — Блок-схема процесса непрерывной поликонденсации ПА 6

Производство технических нитей

Технические нити получают из гранулята полиамида 6. Гранулят подается для расплавления в экструдер, из которого поступает в специальный коллектор для равномерного распределения расплава.

Затем расплавленный полимер пропускают через фильеры для формирования нитей. Нити вытягивают, обрабатывают технологическими добавками и перемешиваются для придания пряже определенных свойств. Затем они наматываются на бобины.

Процессы контролируются с помощью систем компьютерного мониторинга и управления качеством на всех этапах производства, которые связаны с роботизированными системами обработки, упаковки и хранения пряжи.

После процесса релаксациии вытянутая нить проходит оценку в испытательных центрах, которые гарантируют качество продукции перед упаковкой.

10.2.1.2 Полиамид 66

Общее описание

На мировом рынке существует несколько типов полиамидов, однако полиамид 6 (ПА 6) и полиамид 66 (ПА 66) по-прежнему составляют более 90 % мирового производство полиамидов. Основным сырьем для производства полиамида 66 является водный раствор органической соли, полученной в результате реакции 1,6-гексаметилендиамина и 1,6-гександикарбоновой кислоты (адипиновой кислоты,

соль 66, соль нейлона). Соль нейлона готовится в виде гомогенного раствора с концентрацией 52 % — 53 %. Получаемый продукт чувствителен к кислороду и хранится в резервуарах в атмосфере азота. Полиамид 66 получается путем полимеризации мономера соли нейлона в растворе.

В процессе производства могут быть получены сорта полимеров с разными характеристиками, которые зависят от последующей обработки (спиннинг, компаундирование и т. д.) и конкретного направления применения конечного продукта (текстиль, ковры, промышленные волокна, смолы и т. д.). Полиамид 66 может быть получен периодической и непрерывной полимеризацией.

Для синтеза полимера с высокой молекулярной массой требуется дополнительный этап твердофазной полимеризации.

Непрерывное получение ПА 66

Раствор соли нейлона непрерывно подается в реактор и последовательно преобразуется в полиамид 66. Непрерывный процесс обычно применяется для получения одного и того же типа полимера при большом объеме производства, например полиамида 66 средней вязкости или полиамида 66 для нитей. Полиамидная нить может производиться непрерывно в прядильной установке, соединенной с полимеризационной установкой.

Раствор соли нейлона (концентрация 52 % и температура 65 °С) из резервуара для хранения закачивается на первую стадию процесса, где нагревается до 110 °С, часть воды выпаривается, а концентрация соли увеличивается до 72 %. Пары воды, выходящие из реактора, концентрируются и подаются в резервуар. А солевой раствор последовательно прокачивают через подогреватели, которые увеличивают температуру раствора до 212 °С перед входом в реактор полимеризации. Полимеризационный реактор представляет собой трубу под давлением около 18 бар, разделенную на зоны (обычно три), в которых поддерживается определенная температура (от 212 °С до 250 °С).

При проходе через реакционную трубу в смеси начинается процесс конденсации, и соль нейлона постепенно превращается в полиамид 66 и воду.

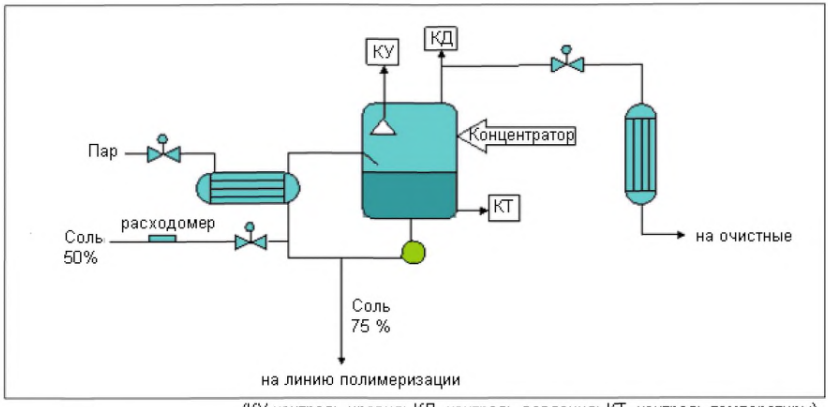
Степень извлечения воды и уровень полимеризации контролируются регулированием температуры и давления. На выходе из реактора поток полимера сбрасывается под давлением в испаритель. Здесь температура поднимается до 280 °С, а давление падает до 1 бара. Полученный пар отделяется от полимера в циклоне или другом соответствующем устройстве и конденсируется охлаждающей водой.

Требуемая вязкость достигается путем прохождения потока расплавленного полимера через блок конечной очистки, где при температуре 285 °С удаляется остаточная вода и достигается необходимая средняя молекулярная масса полиамида. Там, где нет прямой прядильной установки, полимер экструдируют через фильеру в пряди, которые немедленно охлаждаются в воде и гранулируются с помощью режущей машины.

Влажные гранулы полимера собирают в хранилище и затем направляют на сушку, где полиамид 66 окончательно высушивается в потоке азота. Высушенные гранулы транспортируются пневматическими конвейерами в хранилища.

Водный конденсат, образующийся на разных стадиях процесса полимеризации, собирается в баках и передается в резервуар для сбора сточных вод. Образующиеся выбросы проходят через скруббер.

На рисунке 10.2.4 показана упрощенная блок-схема процесса концентрации соли до полимеризации.



(КУ-контроль уровня; КД- контроль давления; КТ- контроль температуры)

Рисунок 10.2.4 — Блок-схема процесса концентрации соли для производства ПА 66

Периодическое получение ПА 66

Периодическая полимеризация проводится в автоклавных реакторах, работающих при высоких температурах и контроле времени и давления. Малые объемы производства продукции за один цикл и большая гибкость процесса делают периодический процесс подходящим для производства специальных полиамидов. Периодическую полимеризацию также применяют для получения сополимеров полиамида 66 и полиамида 6, используя частично капролактам и соль нейлона в качестве сырья. Водный раствор соли нейлона (концентрация 52 % — 53 %) используется в качестве основного сырья при периодической полимеризации полиамида 66. В зависимости от типа процесса и характеристик конечного полимера в смесь вводятся химические вещества и добавки до начала полимеризации (в том числе антивспениватели, регуляторы молекулярной массы, смазочные материалы, матирующие вещества и т. д.). Характеристики и количество этих добавок зависят от области применения конечного полиамида 66. Например, очень важно контролировать количество регулятора молекулярной массы (монокарбоновая кислота), с помощью которого регулируют вязкость полимера.

Периодическая полимеризация проводится в автоклавах. Там раствор соли нейлона обрабатывается при разных температурах и давлениях. Последовательность циклов устанавливается так, что сначала проводится стадия испарения избыточной воды из раствора (например, до концентрации соли 70 %), затем температура и давление медленно поднимаются. В этих условиях начинается поликонденсация. Для протекания реакции вода сбрасывается из реактора регулирующим клапаном в виде пара, что позволяет поддерживать постоянное давление. Когда температура массы достигает 275 °С, давление постепенно уменьшается до атмосферного. Коэффициент разгерметизации является критическим параметром этого процесса, который контролируется с помощью программного обеспечения.

На этом этапе достигается желаемая вязкость полиамида за счет поддержания полимера в стационарном состоянии во время чистовой обработки. Затем в автоклаве нагнетают давление и продукт расплава экструдируется через фильеру, немедленно охлаждается в воде и разрезается на гранулы.

На современном заводе все параметры процесса, а также производственные линии находятся под контролем системы удаленного управления. Осушенные гранулы временно хранятся и затем транспортируются с помощью пневматических конвейеров на последующую обработку в зависимости от характеристик желаемого продукта. Последующая обработка может включать сушку полиамида 66 до заданного значения конечной влажности и твердофазную постполимеризацию. На этом этапе можно добиться увеличения средней молекулярной массы соединения для получения полиамида 66 с высокой вязкостью для специальных областей применения. Эти операции могут выполняться в периодическом или непрерывном режиме, но важным фактором является отсутствие кислорода для предотвращения разложения полимера. В непрерывном режиме поток азота, выступающий в данном случае в качестве носителя для небольшого количества образующейся воды, может заменить использование вакуума.

Гранулы конечного продукта — полиамида 66 разных сортов — отправляются в резервуары хранения с помощью пневматических конвейеров.

Водяной пар, выдуваемый из автоклава во время цикла полимеризации, конденсируется и также собирается в резервуарах перед подачей на очистные сооружения.

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу происходят во время наполнения, промывки азотом и разгерметизации автоклавов. Эти выбросы направляются в скрубберы для очистки перед их выпуском в воздух. Уровень загрязняющих веществ в промывочной воде контролируется добавлением части свежей пресной воды.

На рисунке 10.2.5 показана упрощенная блок-схема процесса.

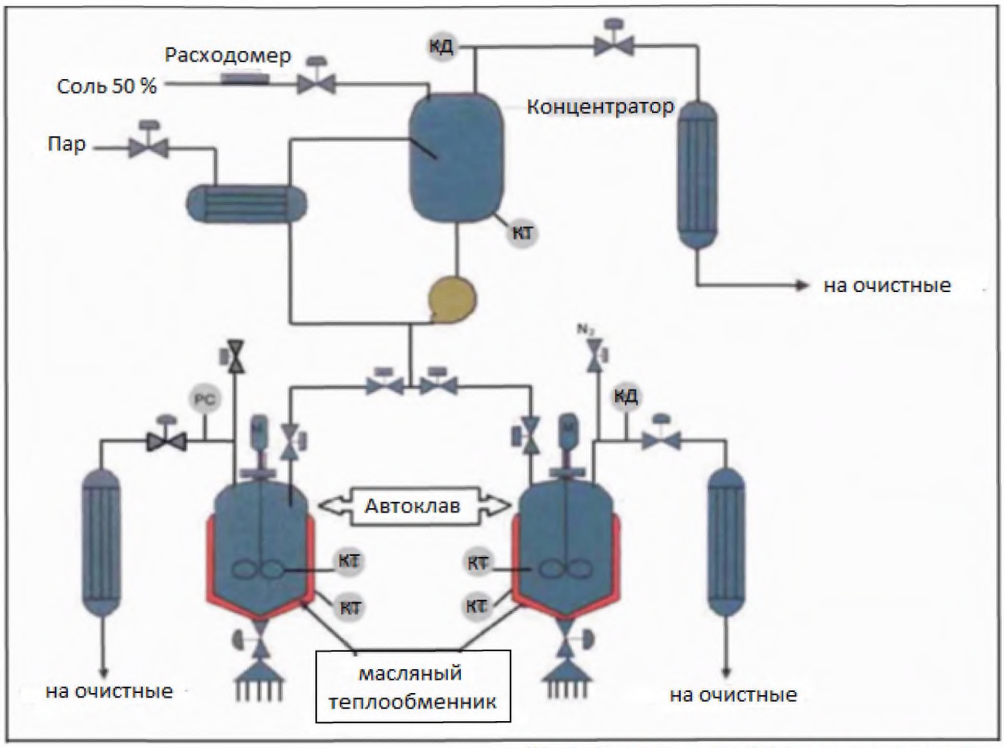


Рисунок 10.2.5 — Блок-схема периодического процесса производства ПА66

10.2.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Выбросы и потребление ресурсов в процессе производства полиамидов приведены в таблицах 10.2.1–10.2.4.

Таблица 10.2.1 — Выбросы производства полиамидов

Показатель	Удельное значение массы загрязняющего вещества, кг/т продукции
Эпсилон-капролактам (гексагидро-2Н-азепин-2-он)	0,03
1,4-Дифенилбензол	0,02
Углерода оксид	0,013
Метан	0,0002
Азота оксид	0,003
Азота диоксид	0,02
Пыль полиамида	0,008
Этановая кислота (уксусная кислота)	0,005
1,1', 4',1''-Терфенил (1,4-Дифенилбензол)	0,006
2-(4-Изобутилфенил) пропионовая кислота [(ибупрофен)]	0,0005
Бензол-1,4-дикарбоновая кислота (кислота терефталевая)	0,0005

Таблица 10.2.2 — Сбросы производства полиамидов

Показатель	Удельное масса ЗВ в сточных водах, кг/т
Капролактам	0,005

Таблица 10.2.3 –Отходы производства полиамидов (производство в целом)

Отход	Класс опасности для ОС	Код по ФККО	Масса образования отхода, т/г	Удельное значение образования, кг/т продукции
Отходы минеральных масел компрессорных	3	4 06166 01 31 3	7,0	0,29
Лом и отходы изделий из полиамида незагрязненные	5	4 34171 01 20 5	0,1–12	0,002–0,005
Отходы минеральных масел индустриальных	3	4 06130 01 31 3	0,17–0,87	0,003–0,008
Ткань фильтровальная из полимерных волокон, загрязненная негалогенированными полимерами	4	4 43222 11 61 4	0,007–0,23	0,0001–0,0003
Катализатор на основе оксида алюминия активного, содержащий палладий отработанный	3	4 41001 04 49 3	0,013–0,018	0,0002–0,001

Таблица 10.2.4 — Потребление энергоресурсов и реагентов при производстве полиамидов (производство в целом)

Показатель	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических ресурсов в год
Электроэнергия	кВт·ч/т	207	263
Паровой конденсат	т/т	0,86	2,3
Пар	Гкал/т	0,35	1,51
Деминерализованная вода (химобессоленная)	$м^3$/т	0,1	0,27
Азот	$м^3$/т	19	120
Водород	$м^3$/т	0,03	0,08
Капролактам	кг/т	1002	1003
Кислота уксусная	кг/т	1,1	1,1
Природный газ	$м^3$/т	23	42
Теплоноситель	кг/т	0,001	0,18
3-диэтиламино-1-пропиламин	кг/т	4,8	5,3
Кислота терефталевая	кг/т	5,0	5,7
Триацетондиамин	кг/т	1,4	1,6

10.2.2.1 Потенциальные источники загрязнения в производстве полиамидов

Как правило, периодические процессы оказывают большее влияние на окружающую среду из-за пуска и остановки производства для конкретного продукта.

Энергия

Процессы требуют затрат как электрической, так и тепловой энергии. В процессе производства потребляется водяной пар и теплоносители, а в случае стадии прядения также расходуется холодная вода для системы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха. Теплофикационная установка оптимизирует использование энергии, но увеличивает объемы выбросов при производстве.

Вода

Для охлаждения требуется большое количество воды. Предпочтительно использовать пресную воду из поверхностных источников или грунтовую воду, которые затем сбрасываются с более высокой температурой. Если свежая вода недоступна, то устанавливается замкнутая система рециркуляции, что приводит к увеличению объемов потребляемой энергии. Системы замкнутого охлаждения внедряются для снижения теплового воздействия на поверхностные водные источники.

Сточные воды

В производстве ПА 6 вода, используемая при полимеризации, в основном направляется на рециркуляцию. Небольшие количества сбрасываются, поэтому потери необходимо заменять свежей дистиллированной водой. Загрязнителем водной среды

являются в основном капролактам (<0,1 % от содержания воды), диамин, дикарбоновая кислота, гидроксид натрия и хлористоводородная кислота. Следы химических добавок возможны в случае производства отдельных полимеров. Сточные воды также поступают из оборудования для очистки выбросов (например, скрубберов). Основным источником образования сточных вод является процесс прядения. Загрязняющие вещества в составе сточных вод не подвергаются биологической очистке и поэтому направляются на сжигание.

В производстве ПА 66 реакционная вода, образующаяся в процессе полимеризации, и вода, содержащая раствор мономера (около 1,2 т/т соли нейлона), высвобождаются в виде пара и могут переносить некоторые органические (в основном гексаметилендиамин и циклопентанон) и неорганические (в основном аммиак) вещества. В случае отдельных полимеров или сополимеров 66/6 загрязняющие вещества включают летучие добавки. Количество загрязняющих веществ зависит от параметров процесса, а также от используемой технологии. Операции очистки оборудования периодически могут создавать дополнительные объемы сточных вод.

Сточные воды также могут быть направлены на рециркуляцию после биологической обработки и мембранной фильтрации.

Выбросы

При производстве ПА 6 основные выбросы происходят на этапе резки: пары содержат капролактам, который удаляется в башенном скруббере. Выбросов в атмосферу можно значительно сократить с помощью гидравлических уплотнений. В процессах прядения (формования) выбросы образуются на выходе расплава из фильеры и во время смешивания/вытягивания/текстури-рования/термофиксирования. Выбросы на выходе из фильер в основном содержат капролактам, легкоудаляемый в башенных скруберах, а выбросы процессов смешивания/вытягивания/текстурирования/ термофиксирования содержат углеводороды, извлекаемые при помощи системы фильтров или скрубберов.

Выбросы фильтруются через активированный уголь. Также необходимо учитывать дымовые газы, выпускаемые паровыми котлами.

В процессе производства ПА 66 основными источниками выбросов являются:

- выбросы от технологических процессов;
- азот, используемый для осушки полиамида и для создания инертной среды;
- горючие газы, образующиеся из нагревателей масла;
- воздух, используемый для предварительной осушки полиамида 66 после резки и для пневматического переноса гранул в хранилища.

Отходы

Стружка полиамида 6 рециклируется для компаундирования (только небольшое количество (грязное) выбрасывается). Опасные отходы производятся во время планового технического обслуживания (т. е. растворители, используемые для очистки реактора перед запуском после длительного простоя). Также в процессе производства образуются такие отходы, как смолы оборудования деминерализации воды.

Упаковочные материалы используются в небольших количествах, так как основное сырье (капролактам) и большая часть полимерной стружки транспортируются с помощью автоцистерн.

Шум

Основными источниками шума в процессе полимеризации являются резка полиамидной стружки, вентиляторы и пневматическая транспортировка полимерной стружки, а также градирни и электростанции. В процессах прядения воздушные системы охлаждения являются основной причиной внешнего шума, так как другие источники (машины для намотки и экструзии) обычно устанавливаются в закрытых зданиях.

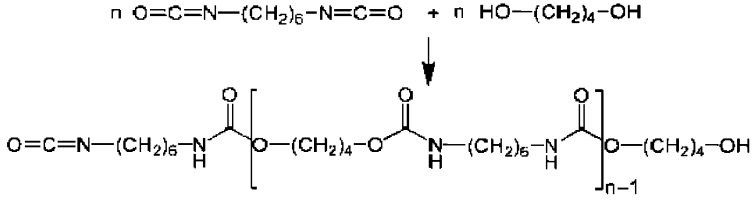
10.3 Полиуретаны

Полиуретаны — это синтетические гетероцепные полимеры, макромолекула которых содержит незамещенную и/или замещенную уретановую группу -N(R)-C(O)O-, где R — алкилы, арил или ацил. В макромолекулах полиуретанов также могут содержаться простые и сложноэфирные функциональные группы, мочевинная, амидная группы и некоторые другие функциональные группы, определяющие комплекс свойств этих полимеров.

Полиуретаны получают реакциями полиприсоединения и поликонденсации. На практике наиболее распространена реакция полиприсоединения — взаимодействие ди- и триизоцианатов с гликолями или полиэфирами (рисунок 10.3.1). Полиолы и изоционаты вступают в реакцию в присутствии катализаторов и добавок, в результате чего образуются различные полиуретаны.

Реакция проходит в несколько этапов. Вначале из диола и диизоцианата формируются бифункциональные молекулы изоцианата, имеющие группу -N=C-O- и гидроксильные группы (-OH).

В результате цепной реакции на обоих концах молекулярных групп образуются короткие цепочки структурно идентичных и однородных полимеров, которые могут быть полимеризованы с другими мономерами.



В зависимости от требуемого конечного продукта в реакционную смесь добавляются другие ингредиенты, такие как катализаторы, вспенивающие вещества, а также антипирены. Различные комбинации этих веществ позволяют производить целый ряд продуктов: жесткие и мягкие полиуретаны; жесткие и мягкие интегральные полиуретаны; эластомеры; клеи; покрытия и герметики. Плотность продукта определяется количеством вспенивающего вещества, а степень мягкости или жесткости — типом используемых полиолов и диизоцианатов. Различные виды полиуретана часто комбинируют с другими веществами для изготовления таких конечных продуктов, как теплоизоляционные стеновые панели, матрацы и мягкая мебель, сиденья автомобилей, домашние холодильники и морозильные камеры, панели из древесно-полимерных композиционных материалов, кузова грузовых автомобилей, обувь и спортивная одежда.

Полиуретаны можно получать в среде разбавителей (диоксан, хлорбензол и др.) и без них, при нагревании реакционной смеси до определенной температуры, зависящей от реакционной способности исходных компонентов. Катализаторами процесса служат щелочи, третичные амины и окислы металлов.

Из полиуретанов линейного строения наибольшее распространение получил полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата-1,6 и бутандиола-1,4. При синтезе других полиуретанов применяют толуилендиизоцианаты, а в качестве гидроксилсодержащих соединений — простые и сложные полиэфиры с молекулярным весом 400–10 000.

При поликонденсации диизоцианатов с соединениями, содержащими более двух гидроксильных групп, образуются полиуретаны сетчатого строения. При нагревании гидроксилсодержащих соединений и диизоцианата с водой также образуются неплавкие и нерастворимые продукты.

Полиуретаны обладают стойкостью к действию различных растворителей, в том числе разбавленных кислот и щелочей. Они растворяются только в таких сильнополярных растворителях, как фенол, крезол, концентрированные минеральные и органические кислоты. Полиуретаны имеют высокую стойкость к атмосферным воздействиям, стойкость к действию кислорода и озона.

С увеличением длины метиленовой цепочки в полиуретанах и повышением нерегулярности строения цепи понижается их температура плавления, улучшается водостойкость и растворимость, увеличивается эластичность, но снижается химическая стойкость.

Широкое применение полиуретанов в различных отраслях народного хозяйства обусловлено комплексом ценных свойств, которыми они обладают. Полиуретаны в основном применяются для получения пенопластов. Из полиуретанов получают также эластичные, устойчивые к старению волокна и пленки. Полиуретановые клеи и лаки, обладающие высокой адгезией к различным материалам, хорошей теплостойкостью, водо- и атмосферостойкостью, применяются для получения защитных покрытий и эмалировки проводов.

Вследствие высоких маслостойкости, бензостойкости, износостойкости и ударной вязкости полиуретаны применяются в качестве конструкционного материала в машиностроении, строительстве, кабельной промышленности и т. д.

Крупнейшими потребителями полиуретанов являются автомобилестроение (до 25 % всего объема производствава), изготовление мебели (до 20 %), строительство (16 %), производство холодильников (9 %), электроника, обувная промышленность, производство товаров культурно-бытового назначения.

10.3.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Пенополиуретаны получаются при взаимодействии полиэфира, диизоцианата и воды в присутствии катализаторов. При образовании пенополиуретанов происходит выделение двуокиси углерода, которая вызывает вспенивание и сильное увеличение объема реакционной массы. В отличие от других пенопластов в случае полиуретанов пенообразование происходит без введения специальных газообразующих веществ. В процессе вспенивания протекают различные реакции, которые приводят к образованию макромолекул, содержащих мочевинные, уретановые, амидные и другие группы

с подвижным атомом водорода. В результате реакций этих групп с диизоцианатом образуются пенополиуретаны сетчатого строения.

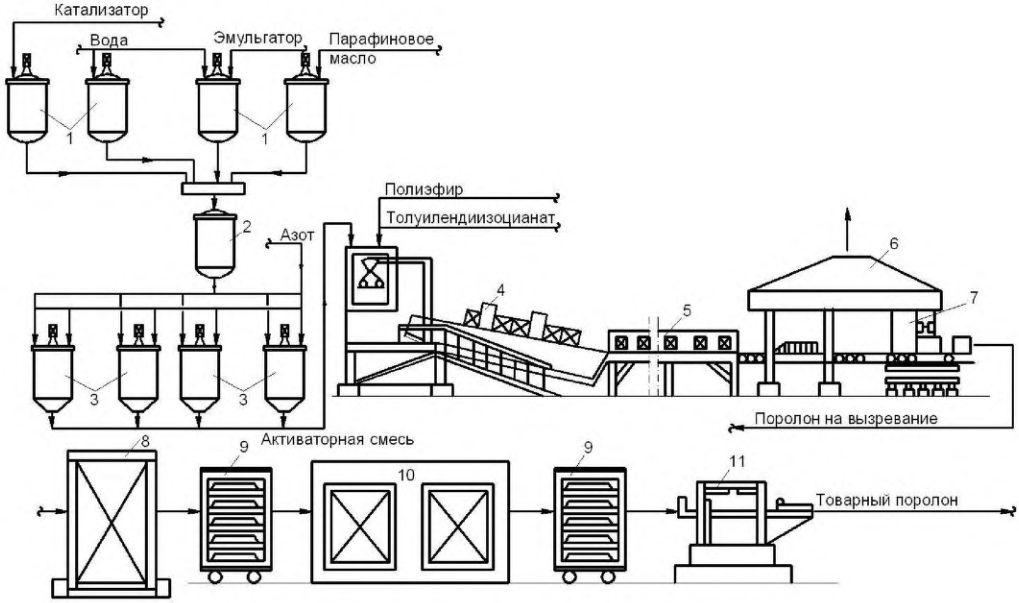
Получают жесткие и эластичные пенополиуретаны. Жесткие пенопласты образуются на основе сильноразветвленных полиэфиров, содержащих избыток гидроксильных групп (синтезируются поликонденсацией глицерина или других многоатомных спиртов с дикарбоновыми кислотами). При относительно небольшом содержании гидроксильных групп в полиэфире (небольшое количество глицерина) получаются эластичные пенопласты.

Пенополиуретаны могут получаться одностадийными и двухстадийными методами. По одностадийному методу все исходные компоненты смешиваются в реакционном аппарате одновременно. Выделяющаяся двуокись углерода равномерно распределяется в композиции, способствуя образованию однородной структуры пенопласта.

По двухстадийному методу сначала в отсутствие воды из полиэфира и диизоцианата, взятого в избытке, получается полиэфиризоцианат, который на второй стадии в присутствии катализаторов реагирует с водой.

Эластичные пенополиуретаны называются поролонами. Сырьем для производства поролона служат полиэфир на основе адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и небольших количеств триметилолпропана (слаборазветвленный с молекулярным весом около 2000); толуилендиизоцианат (смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов), вода, катализаторы (диметилбензиламин, диметиланилин), эмульгаторы (натриевые соли сульфокислот), которые улучшают совместимость основных компонентов, замедляют скорость отверждения поверхности вспененного пенопласта для выхода избыточной двуокиси углерода, а также повышают устойчивость пены; парафиновое масло — для регулирования размера пор.

Технологический процесс производства поролона (рисунок 10.3.1) состоит из следующих стадий: подготовка сырья, получение и вспенивание полиуретана, изготовление, вызревание и переработка блоков поролона.



1 — емкости компонентов активаторной смеси; 2 — мерник; 3 — смесители активаторной смеси; 4 — машина УБТ-65; 5 — рольганговый транспортер; 6 — сушильная камера; 7 — машина для нарезки блоков; 8 — штабелер; 9 — этажерки; 10 — камера вызревания; 11 — резательный ставок

Рисунок 10.3.1 — Схема процесса производства поролона

Подготовка сырья заключается в приготовлении активаторной смеси. Смесь готовится в смесителях 3, в которые из промежуточных емкостей 1 через мерник 2 дозируются катализатор, эмульгатор, парафиновое масло и вода.

Полиэфир, толуилендиизоцианат и активаторная смесь при 20 °С — 25 °С непрерывно подаются в смесительную головку машины 4 (машина УБТ-65), в которой все компоненты смешиваются, и полученная смесь через сливной патрубок непрерывной тонкой струей поступает в движущуюся бесконечную бумажную форму. Смесительная головка, представляющая собой цилиндр с коническим дном, снабженный мешалкой, находится на каретке, которая совершает возвратно-поступательное движение поперек движущейся формы. Таким образом смесь равномерно разливается в форму.

Полиуретаны образуются и вспениваются в течение 1–2 мин (без подвода тепла). Форма с пеной проходит на транспортере через тоннель с сильной вентиляцией, где происходит наиболее интенсивное газовыделение. При выходе из тоннеля форма попадает на рольганг 5, с которого поступает в сушильную камеру 6 и далее в машину 7 для нарезки блоков. Блоки поступают на штабелер 8, укладываются на этажерки 9 и перевозятся в камеру вызревания 10, где происходит отверждение пенопласта. Выдержка в камере вызревания производится в течение 3 сут при непрерывном обдувании блоков воздухом комнатной температуры.

Готовые блоки передаются на резательные станки 11, на которых они режутся на листы разной толщины и упаковываются.

10.3.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Основными экологическими аспектами производства полиуретанов являются шум, образование твердых отходов и образование сточных вод. В таблице 10.3.1 показаны экологические воздействия стадий производства полиуретана.

Таблица 10.3.1 — Воздействия производства полиуретанов

Источник воздействия	Аспекты	Воздействия
Хранение реагентов	Выбросы ЛОС. Нарушение технологии хранения веществ	Выбросы в атмосферу. Запах. Разливы реагентов
Основное производство	Эксплуатация оборудования. Образование отходов и сточных вод	Шум. Загрязнение почвы и водных объектов. Запах

При производстве вспененного полиуретана в качестве вспенивающих агентов в основном используются хлорфторуглероды (ХФУ) (Ф11, Ф12, Ф22). ХФУ являются озоноразрушающими веществами. Время жизни двух самых опасных фреонов — Ф-11 и Ф-12 — от 70 до 100 лет.

Также бутан и пентан используются в качестве вспенивающих агентов. Вспенивающие агенты являются источниками дополнительных выбросов при образовании пены или во время последующего выделения в течение нескольких лет.

При производстве твердых вспененных полиуретанов органические жидкости используются в качестве вспенивающих веществ, которые испаряются под действием

теплового эффекта реакции. Преимущество твердых пен заключается в хороших уплотнительных и изоляционных свойствах. Другой стороной уплотняющих свойств является то, что вспенивающее вещество входит в структурные ячейки и выделяется только со временем. Около 15 % — 25 % использованных вспенивающих веществ выделяются в процессе производства, оставшаяся часть находится в ячейках пены и выделяется с течением времени.

В зависимости от вспенивающего вещества выбросы содержат F11, F12, F22, бутан и пентан.

Производственные отходы, как правило, состоят из обрезков полиуретана. Опасные отходы производятся во время планового технического обслуживания (т. е. растворители, используемые для очистки реактора перед запуском после длительного простоя).

10.4 Фторопласты

Фторопласты — синтетические термопластичные полимеры, принадлежащие к классу фторолефинов. Общая химическая формула для этих полимеров — $(-CF_2-CF_2-)n$.

Ассортимент фторопластов, выпускаемых промышленностью, чрезвычайно широк. Разработаны фторопласты с разнообразным сочетанием физико-механических, электрических, термических, химических, реологических свойств (рисунок 10.4.1).

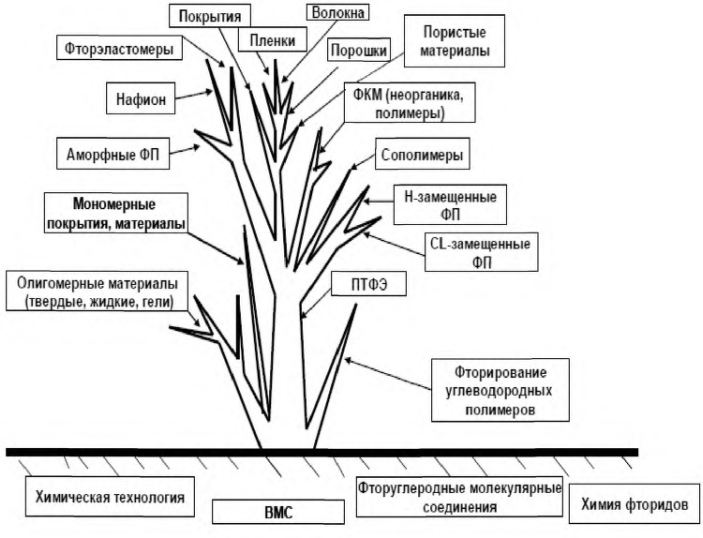


Рисунок 10.4.1 — Полимерные материалы

Производство политетрафторэтилена включает в себя три стадии: на первой стадии происходит синтез хлордифторметана заменой атомов хлора в трихлорметане на фтор в присутствии соединений сурьмы (реакция Свартса), на второй стадии полу-

чают тетрафторэтилен пиролизом хлордифторметана, на третьей стадии проходит полимеризация тетрафторэтилена.

Изделия из фторопласта производятся способом холодного прессования с последующим запеканием при температуре (365 ± 5) °С. Процесс прессования идет из водной эмульсии ПТФЭ в присутствии ПАВ.



Рисунок 10.4.2 — Блок-схема распределения сырья на выпуск фторопластов

Политетрафторэтилен (ПТФЭ)

Самую большую группу реализуемых на рынке фторопластов составляют продукты из ПТФЭ, которые составляют более 60 % от общего объема продаж фторопластов. Эти полимеры обладают исключительной устойчивостью к воздействию химических веществ, низким коэффициентом трения, низкой диэлектрической постоянной и широким диапазоном рабочих температур. Помимо своего обычного применения при производстве антипригарных покрытий для кухонного оборудования, ПТФЭ также применяется при изготовлении герметизирующих материалов, сальников, обрабатываемых деталей, а также компонентов труб, арматуры и насосов. Благодаря биологической совместимости с организмом человека политетрафторэтилен с успехом применяется для изготовления имплантатов для сердечнососудистой и общей хирургии, стоматологии, офтальмологии.

Наполнители, улучшающие свойства фторопластов, вводятся каждый в отдельности или в различных сочетаниях (комбинированные наполнители) в зависимости от назначения композиций.

Введение во фторопласты таких наполнителей, как стекловолокно, графит, бронза, коксовая мука, дисульфид молибдена, силициды металлов, позволяет в 200–1000 раз уменьшить износ уплотнительного элемента, в несколько раз увеличить теплопроводность, в 5–10 раз увеличить прочность при сжатии и твердость, уменьшить трение. Графит используют как наполнитель для повышения механической прочности и стойкости; введение бронзы повышает теплопроводность, твердость, стабильность размеров, в 450 раз увеличивает износостойкость композиции; введение дисульфида молибдена увеличивает твердость и прочность, снижает коэффициент трения; введение стекловолокна повышает износостойкость, стабильность размеров при водопогло-

щении и усадке, теплостойкость, уменьшает коэффициент линейного расширения композиции со стекловолокном; 5 % дисульфида молибдена используют для получения деталей, работающих в условиях глубокого вакуума, сухого и влажного воздуха и газов; внедрение углеродного волокна повышает износостойкость, твердость и удельную теплопроводность, сопротивление ползучести, снижает деформацию при нагрузке, повышает модуль упругости при сжатии и модуль пластичности; введение коллоидного графита повышает жесткость и уменьшает хладотекучесть материала. При использовании в качестве наполнителей стекловолокна, кремнезема, асбестовой ткани, металлической ваты увеличивается жесткость композита, уменьшается относительная деформация при невысоких коэффициентах трения.

Фторопласт-4, марок Ф-4Д, Ф-4А, Ф-4ТГ, Ф-4ТМ и др. на его основе отличаются исключительной химической инертностью этого полимера по отношению к практически всем агрессивным средам. В России фтропласт-4 производится в соответствии с ГОСТ 10007—80.

В связи с тем что фторопласт-4 не может переходить в высокоэластическое и вязкотекучее состояние, его переработка в изделия проводится методом предварительного формования заготовки на холоду с последующим спеканием. Разработаны плавкие фторопласты, которые могут подвергаться многократному высокотемпературному формованию, не претерпевая термодеструкции и не изменяя основных свойств. Это фторопласт-4МБ, -40,42, -3,4Н, -3М, -30, -32Л, -2, -2М, -3 и др. Плавкие фторопласты уступают фторопласту-4 по теплостойкости, диэлектрическим, антифрикционным и антиадгезионным свойствам, однако они надежны в работе при высоких механических нагрузках, повышенной радиации, которых фторопласт-4 не выдерживает. Плавкие фторопласты могут быть получены в виде концентрированных суспензий. Покрытия из таких суспензий отличаются повышенной адгезией к металлам. Покрытия можно получать методом порошкового напыления.

Некоторые фторопласты (Ф-26, -32Л, -42, -4Н, -2, -2М) обладают избирательной растворимостью в органических растворителях. Их применяют для получения пленок, покрытий, лакотканей, волокон.

Гомологический ряд фторированных полимеров включает фторопласт-1 (поливинилфторид), фторопласт-2 (поливинилиденфторид), фторопласт-3 (политрифторхлорэтилен) и фторопласт-4 (политетрафторэтилен). С уменьшением количества фтора в полимере снижается плотность полимера, что позволяет снижать массу изделия, его стоимость.

Разработаны различные разновидности фторопластов, позволяющие расширять области практического использования и создавать материалы и изделия с комплексом необходимых эксплуатационных характеристик.

Например, фторопласт-2М отличается от Ф-2 большей эластичностью и более низкой температурой плавления. Фторопласты-2Б и -2МБ обладают более высокими электрическими свойствами. Фторопласт-2БА превосходит все марки фторопластов на основе ПВДФ по адгезии и обладает повышенными цвето- и светостабильностью. Фторопласт-2МЭ пригоден для изготовления микропористых фильтров с высокой проницаемостью, применяемых для ультрафильтрации агрессивных сред.

Модификацией фторопласта-3 получен фторопласт-3М, отличающийся меньшей скоростью кристаллизации, меньшим размером образующихся при кристаллизации сферолитов и более высокой молекулярной массой. Изделия из фторопласта-3М бо-

лее прозрачны, чем изделия из фторопласта-3. По физико-механическим свойствам он мало отличается от фторопласта-3, но более эластичен.

Фторопласт-4МБ обладает почти всеми свойствами фторопласта-4, но способен перерабатываться в изделия обычными для термопластов методами — экструзией, литьем под давлением, прессованием. Эта способность фторопласта-4 МБ обусловлена пониженной вязкостью его расплава (103–105 Па·с при 300 °С) по сравнению с вязкостью расплава фторопласта-4 (1016 Па·с при 370 °С).

Фторопласт-4МБ-2 — разновидность фторопласта-4 МБ. Он отличается лучшей термостабильностью, более высокими диэлектрическими показателями. Фторопласт-4 МД выпускается в виде концентрированной водной суспензии и применяется для получения антикоррозионных, антиадгезионных, электроизоляционных, антифрикционных покрытий, лакотканей и свободных пленок.

Фторопласт-40 по сравнению со фторопластом-4 имеет более высокую прочность, твердость, износостойкость и способен перерабатываться в изделия обычными для термопластов методами. Изменяя условия полимеризации, можно получить полимер с различной молекулярной массой и вязкостью расплава 103–108 Па·с.

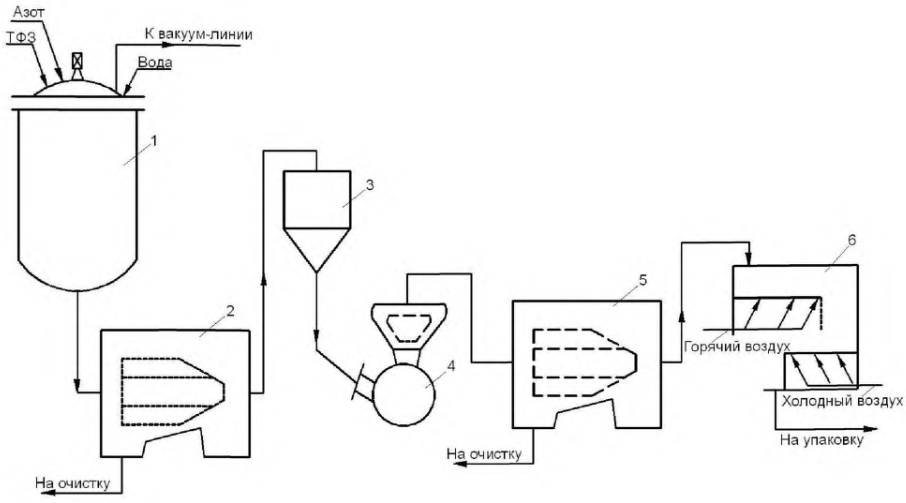
Фторопласт-400 имеет высокие оптические характеристики. Оптическая прозрачность: светопропускание в видимой части спектра составляет 90 % — 95 %, светорассеяние — 5 % — 8 % и не зависит от толщины образца (до 10 мм). Высококачественные оптические изделия можно получать методами прессования и экструзии без закалки. Изделия сохраняют свою прозрачность до 150 °С при выдержке в течение 3 ч. При 100 °С — 120 °С фторопласт-400 сохраняет высокую прочность при растяжении (24,5 МПа) и не утрачивает эластичность при низких температурах.

10.4.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4, фторлон-4), получаемый полимеризацией тетрафторэтилена, является полностью фторированным полиэтиленом.

В промышленных условиях производство высокомолекулярного ПТФЭ осуществляют полимеризацией ТФЭ в водной суспензии или в эмульсии. При проведении реакции в растворе обычно получают теломеры с низкой молекулярной массой, используемые в качестве масел и смазок, или низкомолекулярные жидкие вещества, например фторированные спирты $H(CF_2CF_2)nCH_2OH$, где n = 1–6, пригодные для получения гидроперфторкарбоновых кислот — эмульгаторов эмульсионной полимеризации.

Процесс производства ПТФЭ полимеризацией ТФЭ в воде под давлением до 10 МПа в присутствии инициатора, но без применения эмульгатора носит название суспензионного. Он состоит из следующих стадий: загрузка компонентов в автоклав, полимеризация ТФЭ, выделение, промывка и сушка полимера (см. рисунок 10.4.3).



1 — автоклав; 2, 5 — центрифуги; 3 — бункер порошка;
4 — дробилка; 6 — сушилка

Рисунок 10.4.3 — Схема производства политетрафторэтилена в суспензии

В автоклав 1, предварительно продутый азотом, который не содержит кислорода, загружают деионизированную воду, инициатор (персульфат калия) и регулятор pH среды (буру). Затем после охлаждения и вакуумирования в автоклав вводят ТФЭ и при перемешивании поднимают температуру до 70 °С — 80 °С. Реакцию проводят под давлением 4–10 МПа. Обычно за 1 ч при 80 °С образуется 85 % — 90 % ПТФЭ. После окончания процесса автоклав охлаждают, не вступивший в реакцию ТФЭ вытесняют азотом, суспензию полимера в воде подают на центрифугу 2 и отделяют жидкую фазу. ПТФЭ собирают в бункере 3, измельчают в дробилке 4, многократно промывают горячей водой и после центрифугирования в центрифуге 5 сушат в сушилке 6 при 150 °С. ПТФЭ представляет собой белый, непрозрачный, рыхлый, волокнистый порошок.

Введение в водную суспензию ПТФЭ поверхностно-активных веществ в количестве 9 % — 12 % приводит к получению более концентрированных суспензий, содержащих 50 % — 65 % полимера.

При эмульсионном способе получения ПТФЭ полимеризацию ТФЭ проводят в воде в присутствии эмульгатора (аммониевой или калиевой соли перфторкарбоновой или моногидроперфторкарбоновой кислоты) и инициатора при 55 °С — 70 °С и давлении до 7 МПа в течение 25 ч. В результате реакции образуется латекс полимера в воде, содержащий частицы диаметром 0,1–1,0 мкм. Концентрирование латекса и выделение полимера после разрушения эмульсии позволяют получить тонкодисперсный порошок.

Сополимеры ТФЭ с ВДФ, ГФП, ТФХЭ и этиленом получают по аналогичным схемам.

Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ, фторопласт-3, фторлон-3) получают полимеризацией трифторхлорэтилена (ТФХЭ) ($CF_2 = CFCl$). Газообразный и жидкий ТФХЭ

взаимодействует с кислородом воздуха при комнатной температуре и обычном давлении в отсутствие света, образуя соединения, которые после гидролиза дают щавелевую кислоту, фтористый и хлористый водород и небольшое количество перекиси. Соприкосновение ТФХЭ с водой приводит к образованию продуктов гидролиза, содержащих ионы фтора и хлора.

ТФХЭ полимеризуется в массе, в органическом растворителе и в водной среде. Во всех случаях образующиеся высокомолекулярные продукты выпадают из раствора в осадок, так как они не растворяются ни в жидком мономере, ни в других растворителях. Полимеризацией в растворителе обычно получают низкомолекулярные продукты (масла), а высокомолекулярный полимер синтезируют полимеризацией ТФХЭ в водной среде (суспензионный метод). На скорость процесса большое влияние оказывает pH среды, который должен быть в интервале 2,5–4,0.

После удаления непрореагировавшего ТФХЭ реактор разгружают, ПТФХЭ, представляющий собой белый порошок, отделяют от водной среды, промывают несколько раз горячей водой и сушат. Размолом порошка в органических жидкостях получают как нестабилизированные (например, в спирте, в смеси спирта и ксилола), так и стабилизированные (например, в смеси спирта и воды) суспензии с добавкой поверхностно-активных веществ.

Сополимеры ТФХЭ с ВДФ, ГФП и этиленом получают аналогичным образом.

Низкомолекулярный ПТФХЭ синтезируют полимеризацией ТФХЭ в хлороформе при 100 °С — 150 °С в присутствии пероксидов. Хлороформ является не только растворителем, но и агентом переноса цепи, снижающим молекулярную массу полимера.

10.4.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Экологические воздействия при производстве фторопластов приведены в таблицах 10.4.1–10.4.4.

Таблица 10.4.1 — Выбросы производства фторопластов

Показатель	Минимальное значение массы загрязняющего вещества, т	Максимальное значение массы загрязняющего вещества, т	Удельное значение выброса, кг/т продукции
Тетрафторэтилен	1,9	41	13,7
Трифторхлорэтилен	0,63	0,63	0,21
1,1-Дифторэтилен	1,4	1,4	0,47
Гексафторпропилен	2,7	2,7	0,9

Таблица 10.4.2 — Сбросы производства фторопластов

Показатель	Годовая масса загрязняющего вещества, т	Максимальный сброс, мг/л	Объем сточных вод, тыс. $м^3$/год	Удельное значение сброса, кг/т продукции
Фторид-анион	1,159	10787	976,6	0,39
Взвешенные вещества	9,57	30	976,6	3,19

Отходы производства фторопластов представлены в таблице 10.4.3.

Таблица 10.4.3 — Отходы производства фторопластов

Отход	Класс опасности для ОС	Код по ФККО	Масса образования отхода, т/г	Удельное значение образования отходов, кг/т продукции
Отходы полимерные от зачистки оборудования производства изделий из разнородных пластмасс (отходы фторполимеров)	4	33579271394	291,4	97,1

Таблица 10.4.4 — Потребление энергоресурсов и реагентов при производстве политетрафторэтилена

Показатель	Единицы измерения	Минимальный расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год	Максимальный расход энергетических ресурсов в год
Электроэнергия	кВт·ч/т	917	5000
Холод (−40 ^{0}C)	Гкал/т	0,6	0,64
Холод (−15 ^{0}C)	Гкал/т	0,2	5,7
Сжатый воздух	м^3/т	100	300
Производственная вода	м^3/т	100	700
Пар	Гкал/т	0,1	5,5
Обессоленная вода	м^3/т	3	46
Азот	м^3/т	104	180
Горячая вода	Гкал/т	0,17	0,2
Тетрафторэтилен (мономер 4)	т/т продукции	1	4

10.5 Сэвилен

Сэвилен — продукт сополимеризации этилена и винилацетата, представляющий высокомолекулярное соединение, относящееся к полиолефинам (см. рисунок 10.5.1).

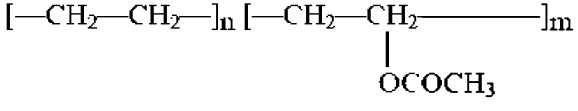


Рисунок 10.5.1 — Формула сэвилена

Сэвилен получают методом, аналогичным методу производства полиэтилена высокого давления. Сэвилен превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах, обладает повышенной адгезией к различным материалам.

Сэвилен имеет высокую прочность, низкую плотность, обладает электроизоляционными свойствами, стоек ко многим агрессивным средам и обладает повышенной адгезией к различным материалам. Сополимер хорошо растворим в кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах. Свойства сэвилена зависят главным образом от содержания винилацетата (5–30 вес. %). С повышением содержания винилацетата уменьшаются твердость, теплостойкость, кристалличность (разрушающее напряжение при растяжении), в то время как плотность, эластичность, прозрачность и адгезия увеличиваются.

Сэвилен предназначен для изготовления изделий технического назначения, изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, восковых покрытий и упаковки пищевых продуктов; изоляционных материалов и прокладок; ремонта и уплотнения узлов и деталей систем хозяйственно-питьевого водоснабжения, клеевых композиций, продукции для бытовой химии, покрытий стальных труб. Сэвилен используется в качестве депрессорнрой присадки для нефтяных топлив.

В таблице 10.5.1 перечислены основные марки и области применения этого полимера, а также рекомендуемые методы его переработки.

Таблица 10.5.1 — Рекомендуемые методы переработки и области применения сэвилена

Базовая марка сэвилена	Основное рекомендуемое применение	Рекомендуемый метод переработки
11104–030 11205–040 11306–075 12206–007 12306–020 12508–150	Изделия технического назначения, изделия, контактирующие с сухими, сыпучими, водо- и жиросодержащими пищевыми продуктами, пленка сельскохозяйственная и технического назначения	Экструзия, литье
11407–027 11607–040	Изделия технического назначения, клеящий слой для покрытия стальных труб	Экструзия
11507–070	Для изготовления изоляционных материалов, прокладок и т. д. для ремонта и уплотнения узлов и деталей систем хозяйственно-питьевого водоснабжения, клеевых композиций. Изделия технического назначения. Основы клея-расплава	Литье, компаундирование
11708–210 11808–340	Депрессорная присадка к нефтяным топливам. Использование в качестве клеев-расплавов	Компаундирование
11708–210 11808–340 12206–007 12306–020 12508–150	В составе композиции ПКС-25 (парафин, канифоль, сэвилен) для покрытия пергамента и картона, предназначенных для упаковки сухих сыпучих продуктов	Компаундирование

Окончание таблицы 10.5.1

Базовая марка сэвилена	Основное рекомендуемое применение	Рекомендуемый метод переработки
11507–070 11708–210 11808–340	В составе покрытий тары и упаковки пищевых продуктов, туалетного мыла	Экструзия
12206–007 12306–020 12508–150	В составе композиций и сплавов для покрытия тары и упаковки пищевых продуктов	Компаундирование, экструзия

Сэвилен низкомолекулярный предназначен для использования в резиновой промышленности при изготовлении резиновых смесей различного назначения.

Характеристики низкомолекулярного сэвилена приведены в таблице 10.5.2.

Таблица 10.5.2 — Физико-химические показатели низкомолекулярного сэвилена

№	Наименование показателя	Норма
1	Внешний вид	Воско- или мазеподобная масса или твердые куски различной величины от светло-серого до темно-серого цвета
2	Массовая доля летучих веществ (в том числе влаги), %, не более	10,0
3	Массовая доля золы, %, не более	0,1
4	Вязкость расплава, мПа·с	Не нормируется

10.5.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Сополимеры этилена с винилацетатом получают радикальной полимеризацией при высоком давлении. Обычно процесс сополимеризации ведется в том же реакторе, что и гомополимеризация этилена. В настоящее время основное количество данного сополимера получают по технологии, разработанной фирмами Basell Poliolefins (установка Lupotech T) и ExxonMobil Chemical Co. Принципиальная схема установки по получению сополимеров этилена с винилацетатом представлена на рисунке 10.5.2.

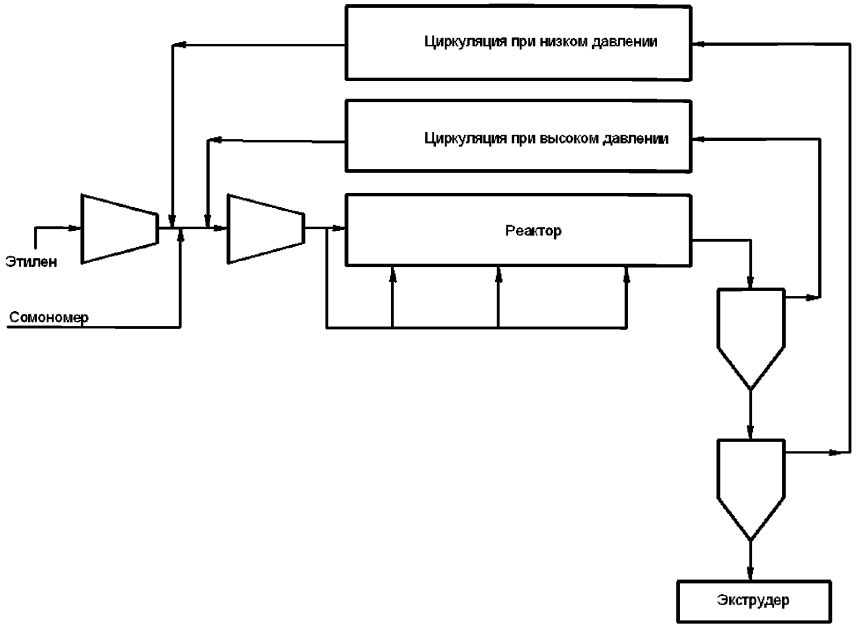


Рисунок 10.5.2 — Схема процесса получения сэвилена

В процессе получения гомополимера или сополимера этилена с винилацетатом при использовании радикальной полимеризации под высоким давлением применяются трубчатые реакторы, а также автоклавы с мешалкой.

Газообразный этилен, инициатор и винилацетат сжимаются первичным компрессором до давления 30 МПа. «Свежий» газ вместе с циркулирующим газом дожимаются до давления реакции вторичным компрессором и вводятся в реактор (трубчатые реакторы работают под давлением до 300 МПа, а в автоклавах давление обычно ниже 200 МПа).

Существуют два способа введения исходных продуктов в реактор. В первом случае все сырье вводится после подогревателя в одну точку на входе в реактор. Во втором — часть газа охлаждают и вводят для охлаждения реакционной массы в разные точки по длине реактора.

Свойства полимера (показатель текучести расплава — ПТР, плотность, молекулярно-массовое распределение) регулируются, меняя инициатор, давление, профиль температур и содержание винилацетата. Полимер, вышедший из реактора, отделяется от газа в сепараторах высокого и низкого давления. Непрореагировавший этилен из обоих сепараторов возвращается в реактор (из сепаратора низкого давления — циркуляционным компрессором). Расплав сополимера смешивают с добавками в экструдере, получая готовый продукт.

По данной технологии можно получать широкий набор продуктов — от стандартного ПЭВД до сополимеров с винилацетатом с содержанием сомономера 5 % — 30 %. Набор продуктов можно регулировать в соответствии с рыночным спросом и экономи-

ческой обстановкой. Главными преимуществами проведения процесса в трубчатом реакторе при высоком давлении являются:

- малое время пребывания в реакторе;
- легкость и быстрота перехода с марки на марку;
- возможность быстрого пуска и остановки реактора.

Сэвилен низкого давления получают совместной полимеризацией этилена с винилацетатом в массе при высоком давлении.

10.5.2 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Экологические воздействия производства сэвилена представлены в таблицах 10.5.3–10.5.6.

Таблица 10.5.3 — Выбросы производства сэвилена

Показатель	Минимальное значение массы загрязняющего вещества, т	Максимальное значение массы загрязняющего вещества, т	Удельное значение выброса, кг/т продукции
Этилен	0,8	2,9	0,971
Винилацетат	0,08	0,28	0,3
Полиэтилен	0,084	0,084	0,005

Таблица 10.5.4 — Сбросы производства сэвилена

Показатель	Годовая масса загрязняющего вещества, т	Максимальный сброс, мг/л	Объем сточных вод, тыс. $м^3$/г	Удельное значение сброса, кг/т продукции
Алюминий	1,7	0,12	11944	0,002
Аммоний-ион	7,1	0,5	11944	0,009
Железо	3,3	0,23	11944	0,004
Нефтепродукты	2,3	0,16	11944	0,003
Нитрат-анион	142	10	11944	0,17
Нитрит-анион	2,0	0,14	11944	0,002
НСПАВ (неионогенные синтетические поверхностно-активные вещества)	7,1	0,5	11944	0,009
Сульфат-анион (сульфаты)	3653	257	11944	4,5
Фосфаты (по фосфору)	8,7	0,61	11944	0,01
Хлорид-анион (хлориды)	711	50	11944	0,87
Этиленгликоль (гликоль, этандиол-1,2)	11	0,75	11944	0,01
БПК 5	32,7	2,3	11944	0,04
Взвешенные вещества	190	13	11944	0,23
Сухой остаток	7393	520	11944	9,0

Таблица 10.5.5 — Отходы производства сэвилена

Отход	Класс опасности для ОС	Код по ФККО	Масса образования отхода, т/г	Удельное значение образования, кг/т продукции
Кубовые остатки производства винилацетата	2	31332122322	94	7,2
Отходы растворителей на основе ксилола (остатки ксилола, потерявшего потребительские свойства)	–	41412230000	4	0,3
Лом и отходы изделий из полиэтилена незагрязненные (кроме тары)	5	43411003515	18	1,4
Отходы производства полимеров этилена в первичных формах (пыль газооочистки полиэтилена незагрязненная)	–	31510000000	0,3	0,02

Таблица 10.5.6 — Потребление энергоресурсов и реагентов при производстве сэвилена

Показатель	Единицы измерения	Расход энергетических (сырьевых) ресурсов в год
Вода оборотная	тм^3/т	1,4
Пар	Гкал/т	4,1
Электроэнергия	кВт·ч/т	1,6
Этилен	т/т	1,0
Винилацетат	т/т	0,3

10.6 Биоразлагаемые полимеры

Основным стимулом для разработки биоразлагаемых полимеров стала проблема утилизации пластиковых отходов, прежде всего, полиэтилена и полипропилена, объемы производства которых растут с каждым годом. Сегодня полимерная продукция составляет до 40% объема промышленных и бытовых отходов.

Биоразлагаемые полимеры отличаются от прочих пластиков тем, что в окружающей среде под действием микроорганизмов (бактерий или грибков) и физических факторов они разлагаются, в большинстве случаев продуцируя воду и диоксид углеро-

да, а также метан, биомассу и неорганические соединения. Обычно полимер считается биоразлагаемым, если он деструктирует в почве или в воде за полгода.

Разложение продуктов, получаемых поликонденсацией (полиамиды, полиэфиры и др.), происходит посредством гидролиза, а полимеров, основная полимерная цепочка которых содержит только углеводородные атомы, - посредством окисления, за которым могут происходить и реакции гидролиза продуктов окисления. О разложении полимеров может свидетельствовать уменьшение длины полимерных цепочек, диагностируемое измерением концентрации функциональных групп.

В то же время такие полимеры перерабатываются с использованием обычных технологий и оборудования производства пластмасс (экструзия, горячее, литьевое и выдувное формование).

10.6.1 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Сейчас разработка процессов синтеза биоразлагаемых полимеров развивается по трем ведущим направлениям: получение биоразлагаемых полиэфиров на базе гидроксикарбоновых кислот, придание свойств биоразлагаемости выпускаемым в настоящие время пластикам за счет смешения и модификации, производство новых пластиков на основе воспроизводимых природных компонентов. Указанные технологии синтеза биоразлагаемых полимеров интенсивно развиваются в США, Европе, Корее и Японии. В России разработка таких технологий, существенно осложнявшаяся ранее ресурсами относительно дешевого сырья, находится в начале становления и развития.

Ранее публиковались сообщения о разработке пакета нормативных актов, устанавливающих требования к биоразлагаемым упаковкам, а также предполагаемом отказе от традиционных синтетических полимеров в пищевой упаковке с заменой их на биоразлагаемые (по-видимому, с внесением изменений в закон от 24.06.1998 №89-ФЗ «Об отходах производства и потребления с изм. от 29.12.2014 №458-ФЗ»).

Однако эти идеи замены заводской полимерной упаковки, в основном, не затрагивали – и соответственно законодательная база для внедрения биоразлагаемых полимеров в РФ пока отсутствует.

Наиболее актуально в нашей стране использование биоразлагаемых полимеров в производстве упаковочных материалов, а также в медицине.

Способы производства биоразлагаемых полимеров могут быть химическими или биологическими (под воздействием микроорганизмов или ферментов).

Наиболее известны:

- получение из природных полимеров их механической и химической обработкой (применительно к биоразлагаемым пластикам из деструктурированного крахмала);

- получение биотехнологическим способом из возобновляемых сырьевых источников (применительно к ферментации сахаров, при которой микроорганизмы синтезируют термопластичные алифатические полиэфиры, в частности, полигидроксибутират);

- химический синтез полимеров из мономеров, получаемых биопревращением возобновляемых источников сырья (в частности, использование молочной кислоты, получаемой при ферментизации сахаров, для выработки химическим способом полимолочной кислоты);

- химический синтез из продуктов переработки нефти и др. невозобновляемых источников сырья.

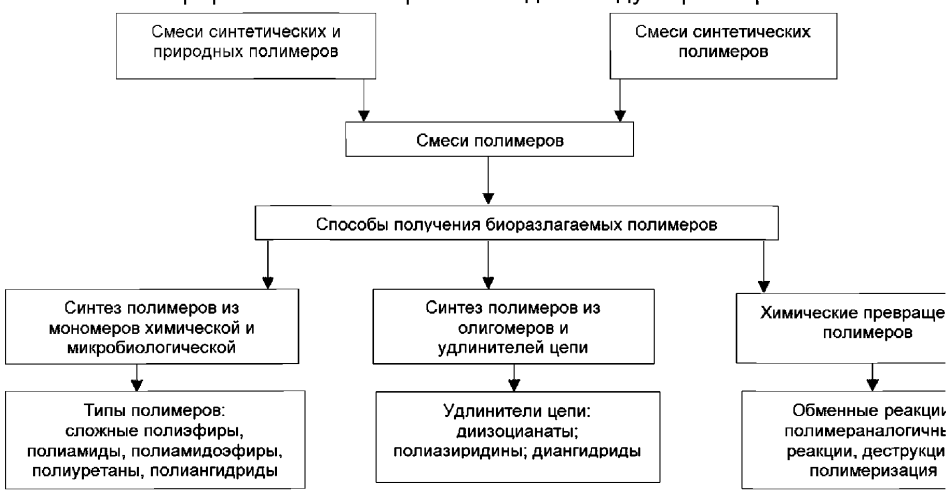
Биоразлагаемые пластики, в основном, производятся из крахмала, полимолочной кислоты, полигидроксиалканоатов, целлюлозы и лигнина (при этом все компоненты материала биоразлагаемы).

Доступны также т.н. биокомпозиты, представляющие собой смесь полимера (пластика) с наполнителем, вводимым с целью снижения себестоимости материалов и/или для улучшения химико - механических свойств продукта.

Добавление к небиоразлагаемому пластику природных биоразлагаемых наполнителей (типа крахмала и древесной муки) не делает результирующий товарный продукт биоразлагаемым.

Биоразлагаемые пластики не требуют раздельного сбора, сортировки, переработки в сопоставлении с традиционными пластиками. Но для достижения максимальной биологической разлагаемости они должны компостироваться вместе с органическими отходами – наиболее распространенным аэробным способом компостирования, реже в анаэробных условиях.

Блок – схема переработки полимеров выглядит следующим образом:



Интенсивно работают в области получения биоразлагаемых полимеров в России специалисты СО РАН (ИК СОРАН), Новосибирск, ВГУИТ, Воронеж и др.

Понимание реальной цены, которую человечество оплачивает за сохранение среды своего обитания, вероятно, не слишком быстро, но неизбежно ведет к серьезным ограничениям на использование неразрушающихся изделий массового спроса и переходу к более экологичным, пусть и более дорогим материалам. Такими материалами и являются биоразлагаемые полимеры.

Раздел 11. Производство синтетических латексов

11.1 Общая информация о производстве и номенклатура латексов

Синтетические латексы представляют собой коллоидные дисперсии полимеров (сополимеров), являющихся дисперсной фазой, в дисперсионной среде. Дисперсионной средой является подготовленная вода с растворенными в ней поверхностно-активными веществами (ПАВ), электролитами, добавками, определяющими pH среды, инициатором, регулятором и другими необходимыми компонентами.

Синтетические латексы по ряду свойств сближаются с натуральным латексом. Это сходство объясняется тем, что как натуральный, так и синтетические латексы стабилизированы поверхностно-активными веществами.

Все синтетические латексы относятся к полидисперсным системам, размер частиц которых колеблется от сотых долей до нескольких микрометров.

Синтетические латексы представляют собой более высокодисперсные системы, чем натуральный латекс. Частицы синтетических латексов меньше (0,05 мкм) и более однородны по размерам, чем частицы натурального латекса (0,15–14 мкм). Благодаря высокой дисперсности синтетические латексы обладают рядом преимуществ по сравнению с натуральным латексом, например: большей устойчивостью, лучшей диффузионной способностью и т. д.

От размера частиц латекса зависят многие их свойства. Характерным свойством синтетических латексов является их меньшая подверженность самопроизвольному расслаиванию, или сливкоотделению, по сравнению с натуральным латексом. Для концентрирования таких латексов применяют особые приемы.

Вязкость синтетических латексов зависит от их концентрации, температуры, наличия электролита и др. С увеличением концентрации латекса вязкость его возрастает, причем для каждого вида латекса имеется своя критическая концентрация пастообразования.

Синтетические латексы обладают достаточно высокой химической устойчивостью, что обеспечивает возможность практического их применения.

На свойства синтетических латексов большое влияние оказывают состав и свойства дисперсионной среды, главным образом природа эмульгатора или стабилизатора, и чистота исходных мономеров. В производстве латекса используется более широкий ассортимент эмульгаторов, чем для каучуков эмульсионной полимеризации. В большинстве случаев применяются анионоактивные эмульгаторы — соли жирных кислот, абиетиновой кислоты, сульфокислот и др.

Производство первого промышленного синтетического латекса — хлоропренового — было начато в 1936 г. Затем были разработаны и внедрены бутадиеновый, бутадиен-стирольный, бутадиен-винилиденхлоридный, бутадиен-нитрильный и другие латексы.

Области применения латексов чрезвычайно разнообразны вследствие высокой технико-экономической эффективности их использования в различных отраслях промышленности.

Из латекса получают материалы и изделия, которые невозможно изготовить непосредственно из высокополимерных веществ в твердом виде. Замена каучука латексом облегчает условия труда, так как смешение каучука с ингредиентами происходит на энергоемком и тяжелом оборудовании, тогда как в латексы ингредиенты вводят в виде водных дисперсий и растворов.

В середине XX века промышленность вырабатывала широкий ассортимент синтетических латексов (см. таблицу 11.1.1).

Таблица 11.1.1- Основные типы и марки синтетических латексов

№	Марка	Мономеры, массовое соотношение	Основной эмульгатор	Температура полимеризации, °С	Конверсия мономеров, %	Массовое содержание сухого вещества, %	Массовое содержание летучих органических веществ, %	Назначение
Бутадиеновые латексы								
1	СКД-1	Бутадиен и метакриловая кислота (100:2)	Некаль, сульфонол НП-3	30	60	≥23	≤0,2	Пропитка шинного корда
2	СКС-65 ГП	Те же (35:65)	Некаль, сульфонол НП-3	50–60	98–100	≥47	≤0,7	Изготовление водостойких красок и обоев
3	БС-85	Те же (15:85)	То же	50–60	Глубокая	≥47	≤0,3	Изготовление ковров
Другие бутадиенсодержащие латексы								
4	ДВХБ-70	Бутадиен и винилиденхлорид (30:70)	Мыло СЖК	60	55–60	25–40	≤0,3	Заменитель кожи и получение цементно-латексных смесей

Основными синтетическими латексами в настоящее время являются бутадиен-стирольные, которые, включая модифицированные, составляют около 80 % общего выпуска синтетических латексов. Кроме того, выпускаются латексы бутадиеновые, нитрильные, хлоропреновые, карбоксилатные, метилвинилпиридиновые.

Основными синтетическими латексами, производимыми в РФ, в настоящее время являются бутадиен-стирольные и бутадиен-стирольные модифицированные (с введением в состав полимерной цепи карбоксильных групп). Крупнейшим производителем латексов в России (после прекращения производства на АО «Воронежсинтезкаучук») является ПАО «Омский каучук». Небольшое количество синтетических латексов производят ОАО НИИ «Ярсинтез», воронежский филиал ФГУП «НИИСК» и ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (см. таблицу 11.1.2).

Таблица 11.1.2 — Марки латексов, выпускаемых в РФ

№	Наименование предприятия	Основные марки
1	ПАО «Омский каучук»	Латексы синтетические БС-65Н, БСК-70/2, СКС-65ГП, БС-50, БС-85
2	ОАО НИИ «Ярсинтез»	Латекс СКД-1С, периодически спецлатексы по отдельным заказам
3	Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»	Периодически спецлатексы по отдельным заказам
4	ОАО «Казанский завод синтетического каучука»	Бутадиен-винилиденхлоридный латекс ДВХБ-70 (эмульсионный)

Производство синтетических латексов — это многостадийный процесс, который включает: приготовление мономеров, водной фазы и растворов регулятора, эмульсионную полимеризацию, отгонку незаполимеризовавшихся мономеров и введение антиоксидантов. Кроме того, часто бывают необходимы такие операции, как агломерация частиц и концентрирование латекса.

При производстве товарных латексов полимеризацию проводят до более глубоких стадий (с доведением конверсии в большинстве случаев до 95 % — 100 %) по сравнению с латексами-полупродуктами при получении эмульсионных каучуков. Как показала практика, на качество товарных латексов это почти не влияет, но позволяет в ряде случаев существенно сократить расходы энергосредств на отгонку незаполимеризовавшихся мономеров.

Продолжительность процесса полимеризации в производстве латексов меняется в широких пределах: при получении латексов глубокой полимеризации продолжительность синтеза достигает 30–40 ч.

Получение крупнотоннажных синтетических латексов прежде осуществлялось непрерывным методом в батарее из 6–9 полимеризаторов объемом 12 м^3. В настоящее время в связи с резким сокращением объемов выпускаемого латекса экономически выгодно осуществлять процесс получения латексов периодическим способом.

В отличие от латексов эмульсионных каучуков температура полимеризации при получении большинства синтетических латексов гораздо выше температуры при синтезе эмульсионных каучуков и составляет 40 °С — 100 °С.

В производстве латексов часто используют добавки, улучшающие те или иные свойства латексов.

Основной трудностью при отгонке, особенно при использовании противоточной схемы, является пенообразование, поэтому обычно вводят специальный пеногаситель.

Концентрирование латекса является дополнительной технологической операцией в производстве товарных латексов некоторых типов. Получение концентрированных латексов необходимо в основном для адаптации к технологии предприятий-потребителей.

В большей части процессов переработки синтетические латексы могут применяться с концентрацией, с которой они обычно получаются на заводе (т. е. около 50 %). Иногда латексы подвергаются разбавлению.

11.2 Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Производство латексов методом эмульсионной полимеризации имеет ряд преимуществ. Это прежде всего низкая пожаро- и взрывоопасность за счет наличия в полимеризационной системе, кроме органических соединений, воды в количестве до половины объема, значительно более низких энергозатрат в сравнении с производством латексов-полупродуктов эмульсионных каучуков, возможности легкого регулирования молекулярной массы и состава сополимера, использования для теплосъема более дешевых хладоагентов, существенно меньших требований к чистоте исходных мономеров.

В то же время недостатком производства является наличие большого количества сточных вод. Однако в настоящее время практически все используемые компоненты биоразложимы и постоянно ведутся работы по сокращению объема сточных вод, применению менее токсичных компонентов и возврату сточных вод в производственный цикл.

Синтез карбоксилированных латексов БС-65Н, БСК-70/2 осуществляется методом эмульсионной полимеризации основных мономеров (бутадиена, стирола с метакриловой кислотой) в водной фазе.

Синтез латексов БС-50, СКС-65 ГП, БС-85 осуществляется методом эмульсионной полимеризации основных мономеров (бутадиена и стирола) в водной фазе. Водная фаза является непрерывной средой в латексах и содержит следующие основные компоненты:

- воду;
- эмульгатор — сульфонол, или неонол АФ 9–10, или алкилсульфонат, или алкилбензолсульфонат щелочного металла, канифольное мыло или «ЭДиСКАН 5600», парафинат калия, или олеат калия, или калиевое мыло «Пальмак 505», или калиевое мыло «Прифрак 2920», вспомогательное вещество ОП-10;
- электролит — сернокислый натрий, хлористый калий;
- компонент, определяющий pH-водной фазы, — калия гидроксид;
- комплексообразователи — трилон Б, ронгалит;
- дополнительный эмульгатор для повышения температурной устойчивости — диспергатор НФ (лейканол).

Перед использованием в полимеризации вода проходит специальную очистку на ионообменных смолах или с использованием мембранных технологий от солей, обуславливающих постоянную и временную жесткость, и удаление кислорода.

Эмульгаторы вводятся в систему в количестве, превышающем критическую концентрацию мицеллообразования для стабилизации образующейся эмульсии мономеров в воде. Они являются поверхностно-активными веществами, способными адсорбироваться на границе раздела фаз.

Электролиты вводятся в систему для повышения мицеллярной растворимости (солюбилизации) эмульгируемых мономеров, снижения поверхностного натяжения и повышения устойчивости латекса. Кроме того, электролиты уменьшают вязкость латекса, способствуя лучшему отводу тепла.

Значение pH водной фазы — важный параметр, определяющий коллоидно-химические свойства латекса, в частности его устойчивость. Буферы предназначаются для поддержания определенного значения pH.

Перед стадией полимеризации в водную фазу подаются мономеры, инициаторы, регулятор, в конце полимеризации — стоппер.

Мономер или смесь мономеров образуют дисперсную фазу, которая, распределяясь в дисперсной среде, образует эмульсию. Инициированные радикалами мономеры в процессе полимеризации образуют полимерные частицы (макромолекулы).

Инициаторы — персульфат калия, персульфат аммония. Инициаторы — вещества, распадающиеся в условиях реакции на свободные радикалы, являющиеся активными центрами полимеризации.

Регулятор — третичный додецилмеркаптан. Регуляторы вводятся в систему для регулирования молекулярной массы и степени разветвленности макромолекул.

Стоппер — диметилдитиокарбамат натрия (ДДК), карбанат МН. Стопперы прекращают реакцию полимеризации, они вводятся в систему по достижении заданной степени конверсии мономеров.

После отгонки в латексы БСК-70/2, БС-50 вводится антиоксидант — ирганокс 1010. Антиоксиданты — это вещества, предотвращающие старение полимера в процессе его транспортирования, хранения, переработки и эксплуатации.

Технологический процесс получения латексов состоит из следующих основных стадий:

- приготовление растворов;
- приготовление водной фазы;
- приготовление углеводородной эмульсии;
- сополимеризация углеводородов в эмульсии;
- отгонка незаполимеризовавшихся мономеров;
- дополнительная стабилизация для отдельных марок латекса;
- концентрирование отдельных марок латексов;
- розлив латекса, хранение латекса и отгрузка его потребителям;
- локальная очистка латексных стоков.

Получение синтетических латексов в больших количествах осуществляется непрерывным методом в батарее из 6–9 полимеризаторов объемом 12 м^3. В настоящее время на ПАО «Омский каучук» получают синтетические латексы периодическим способом.

Полимеризация

Сополимеризация бутадиена со стиролом осуществляется в эмульсии в присутствии эмульгатора, диспергатора, буфера, окислительно-восстановительной системы, регулятора молекулярной массы в среде обессоленной и обескислороженной (деаэрированной) воды.

В отличие от эмульсионных бутадиен-стирольных латексов, вырабатываемых для получения каучуков, процесс полимеризации товарных латексов (т. е. латекс является конечным товаром) проходит при более высоких температурах. Начало процесса полимеризации — при 40 °С, окончание процесса полимеризации — при 90 °С и выше. Полимеризация в эмульсии протекает по радикальному механизму. Она включает три стадии — инициирование, рост цепи и регулирование молекулярной массы, обрыв цепи.

Процесс полимеризации — экзотермический, тепловой эффект реакции полимеризации бутадиена и стирола 71,5 кДж/моль.

Механизм эмульсионной полимеризации, достаточно подробно изложенный в многочисленной технической литературе, в данной работе не рассматривается.

Принципиальная схема непрерывной полимеризации латексов не отличается от схемы полимеризации эмульсионных каучуков, приведенной на рисунке 2.2.1 в разделе 2.

Полимеризация периодическим способом отличается от непрерывной полимеризации тем, что весь процесс происходит в одном аппарате.

Дегазация латексов (отгонка незаполимеризовавшихся мономеров)

После проведения полимеризации в латексах остаются незаполимеризованные мономеры. Их количество зависит от содержания высококипящего мономера в исходной шихте и сополимере и обычно составляет 2 % — 3 % от суммы исходных мономеров.

Незаполимеризованные мономеры должны быть удалены из латексов до величины паспортных значений для товарного латекса. Эта величина составляет 0,2 % — 0,07 %.

Дегазация мономеров осуществляется, как правило, водяным паром и осложняется тем, что мономеры находятся не в виде отдельной фазы, а адсорбированы полимерными частицами. Кроме того, наличие эмульгатора в латексе может вызвать сильное пенообразование и последующую забивку оборудования.

Аппаратурное оформление стадии дегазации существенно влияет на себестоимость товарного латекса, так как дегазация (отгонка) требует значительных расходов водяного пара и связана с потерями полимера в виде коагулюма, образующегося вследствие термических и механических воздействий на латекс.

При выборе схемы дегазации и технологического оборудования необходимо стремиться к достижению следующих условий:

- обеспечить минимальное пребывание латекса в зоне повышенных температур;
- создать минимальное гидравлическое сопротивление всей системы дегазации за счет вакуумирования;
- обеспечить наибольший контакт латекса с паром для улучшения максимального массообмена при одновременном исключении чрезмерно интенсивного гидродинамического воздействия на латекс или паролатексную смесь, уменьшая при этом коагуляцию;

- создать систему эффективного охлаждения в конденсаторах.

Таким образом, стадия дегазации (отгонки) незаполимеризовавшихся мономеров из латексов преследует две основные цели:

- регенерацию отогнанных мономеров для их последующей очистки и возвращения в процесс полимеризации;

- обеспечение взрывопожаробезопасности и отсутствия токсичности товарного латекса при хранении и последующей переработке латекса и улучшение условий труда на предприятиях, использующих товарный латекс в качестве полуфабриката для изготовления продукции.

Отгонка незаполимеризовавшихся мономеров из латекса чаще всего проводится в две стадии с помощью острого пара. На первой стадии отгонки, преддегазации бутадиен-стирольных латексов, из латекса под вакуумом удаляется основное количество бутадиена и стирола, затем под вакуумом на второй стадии происходит отгонка остаточного стирола до содержания его в латексе ~0,07 % — 0,1 %. Возвратные мономеры после очистки возвращаются в процесс.

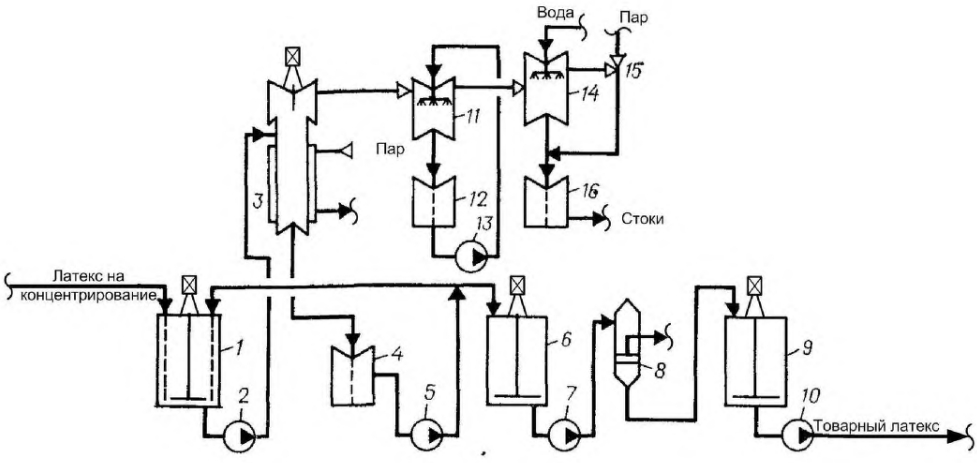
Для дегазации товарного латекса применима прямоточная схема, так как в латексе, поступающем на дегазацию, содержится относительно малое количество свободных мономеров.

Дегазированный латекс поступает в накопительные емкости для хранения и отгрузки потребителю. При необходимости в этих емкостях латекс заправляют антиоксидантом. Принципиальная схема дегазации приведена на рисунке 2.2.5.

Концентрирование

В середине XX в. применялось несколько методов концентрирования латексов: центрифугирование, сливкоотделение и упаривание. В настоящее время упаривание является основным способом концентрирования латексов. Этот метод высокопроизводителен и обеспечивает дополнительную отгонку незаполимеризовавшихся мономеров с водяным паром.

Принципиальная схема концентрирования показана на рисунке 11.2.1.



1 – расходная емкость; 2, 5, 7, 10, 13 – насосы; 3 – концентратор; 4 – гидрозатвор; 6 - промежуточная емкость; 8 – фильтр; 9 – емкость товарного латекса, 11, 14 – конденсаторы смешения; 12, 16 – гидрозатворы; 15 - одноступенчатая пароэжекционная установка

Рисунок 11.2.1 — Принципиальная схема концентрирования латексов

Латекс из емкости 1 насосом 2 подается в концентратор 3, представляющий собой полую колонну с распылителем, работающую под вакуумом. Из концентратора латекс стекает в гидрозатвор 4, откуда насосом 5 подается в емкость 1. Циркуляция латекса через концентратор осуществляется до достижения требуемого сухого остатка. Концентрированный латекс подается в емкость с мешалкой 6, откуда насосом 7 через фильтр 8 откачивается в емкость товарного латекса.9. Товарный латекс насосом 10 подается на розлив в специальную тару для транспортирования потребителю.

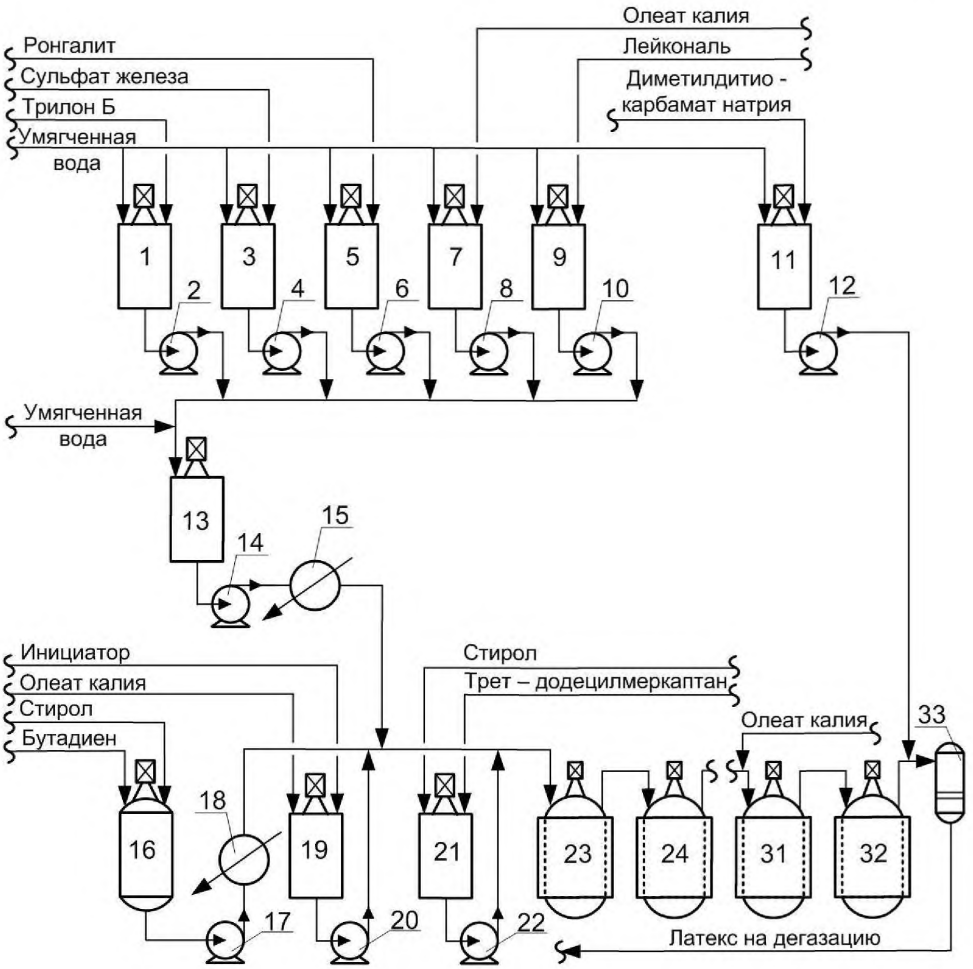
Система конденсации паров, отгоняемых при окончательном концентрировании латекса, включает конденсаторы смешения 11 и 14, гидрозатворы 12 и 16, насос 13 и одноступенчатую пароэжекционную установку 15.

В последнее время эта схема была упрощена и включала в себя концентратор, теплообменник, два конденсатора, пароэжекционную установку (либо вакуум-насос) и насос для подачи латекса.

11.2.1 Получение латекса СКС-30 ОХ

Сополимеризация бутадиена и стирола

Схема установки для получения товарного латекса СКС-30 ОХ приведена на рисунке 11.2.2.



1, 3, 5, 7, 9, 11, 19, 21 — аппараты с мешалками для приготовления компонентов шихты; 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 17, 20, 22 — насосы; 13 — аппарат приготовления водной фазы; 15, 18 — холодильники; 16 — аппарат приготовления углеводородной фазы; 23–32 — полимеризаторы; 33 — фильтр

Рисунок 11.2.2 — Схема приготовления шихты и полимеризации при получении товарных латексов

Приготовление углеводородной шихты проводится непрерывно смешением бутадиена и стирола в аппарате предварительного смешения 16, состав шихты контролируется по плотности. Раствор лейканола готовится в емкости с мешалкой 9, куда подается умягченная вода и порошкообразный лейканол. Готовый раствор лейканола насосом 10 откачивается в аппарат 13 для приготовления водной фазы. Раствор олеата калия готовится в емкости 7, снабженной мешалкой, смешением воды и олеата калия, подаваемых в заданном соотношении. Готовый раствор насосом 8 подается на

приготовление водной фазы в аппарат 12. Эмульсия гидропероксида изопропилциклогексилбензола готовится в аппарате с мешалкой 19, куда в заданном соотношении вводятся умягченная вода, инициатор и олеат калия. Готовая эмульсия дозировочным насосом 20 подается в линию углеводородной фазы. Водный раствор трилона Б готовится в аппарате 1, готовый раствор подается на приготовление водной фазы насосом 2 в аппарат 13. Приготовление раствора сульфата железа (II) осуществляется в аппарате 3, откуда насосом 4 раствор направляется в аппарат 13 на приготовление водной фазы. Раствор ронгалита готовится в аппарате с мешалкой 5 смешением умягченной воды и ронгалита, а затем насосом 6 подается на приготовление водной фазы в аппарат 13. Раствор трет-додецилмеркаптана в стироле готовится в аппарате 21, откуда насосом 22 подается в линию углеводородной фазы. Стоппер — водный раствор диметилдитиокарбамата натрия — готовится в аппарате 11, откуда насосом 12 подается в линию готового латекса на выходе из полимеризатора 32.

Сополимеризация бутадиена и стирола при получении латекса СКС-30 ОХ проводится непрерывно в батарее из 10 полимеризаторов 23–32 — стандартных аппаратов объемом 12 м^3. Водная и углеводородная фазы охлаждаются в холодильниках 15 и 18 и смешиваются в трубопроводе перед подачей в полимеризатор 23_1.

Полимеризатор — стандартный аппарат объемом 12 м^3. Сополимеризация бутадиена со стиролом осуществляется при температуре 4 °С — 8 °С и давлении не выше 0,8 МПа до конверсии 70 % — 75 %. Латекс смешивается со стоппером и через фильтр 33 подается на дегазацию.

11.3 Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Производство латексов связано с потреблением большого количества органического сырья и реагентов. Это связано со спецификой производства. В начальный период становления производства синтетических латексов, когда основной задачей было как можно быстрее наладить выпуск синтетических латексов в СССР, в рецептуре использовалось значительное количество реагентов, характеризующихся повышенной токсичностью и не подвергавшихся биоразложению. В процессе становления производства почти все они были заменены на нетоксичные и биоразлагаемые. В то же время недостатком производства является наличие большого количества сточных вод. Использование большого спектра веществ в производстве приводит к попаданию их в выбросы, сбросы и отходы производства.

Выбросы

В процессе производства товарных латексов могут иметь место выбросы мономеров через неплотности оборудования. В последнее время, особенно при производстве латексов способом периодической полимеризации, этот показатель сведен до минимума. Это связано с несколькими факторами:

- как полимеризация, так и дегазация латекса происходят в одном аппарате. Дегазацию при периодическом процессе обычно проводят в том же аппарате, что и полимеризацию;

- конверсия мономеров при периодическом процессе приближается к 100 %.

Сточные воды

Сточные воды производства синтетических латексов содержат неорганические и органические примеси. Многокомпонентность состава сточных вод объясняется тем,

что рецептуры получения синтетических латексов содержат большую номенклатуру различных веществ.

При производстве синтетических латексов, промывке оборудования и транспортной тары образуются «латексные» стоки, содержащие разбавленные растворы латексов, способные оказывать негативное воздействие на окружающую среду. Также в сточных водах может содержаться значительное количество эмульгаторов и токсичных веществ (стирол). К сожалению, в настоящее время проблема очистки сточных вод производства латексов окончательно не решена. Полимерная составляющая отходов очищается на локальных установках. Повышение эффективности работы этих установок идет в направлении поиска новых, более эффективных коагулянтов.

Отходы

Воздействие на окружающую среду возможно также и от образующихся твердых отходов, в основном отходов полимера — так называемый коагулюм, образующийся на внутренней поверхности технологического оборудования. Общая токсичность отходов синтетических латексов разных марок невелика. Учитывая то, что в настоящее время отходы и такого рода востребованы для изготовления резинотехнических изделий ответственного назначения, они практически полностью утилизируются, поэтому вредного воздействия на окружающую среду оказывать не могут.

Раздел 12. Определение наилучших доступных технологий производства

Определение технических способов, методов, оборудования в качестве НДТ проведено с учетом Методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии (утверждены приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 31 марта 2015 г. № 665).

Основные технологические процессы и оборудование описаны в разделах 2–11.

При определении оборудования, технических способов, методов в качестве НДТ рассматривали их соответствие следующим критериям:

- снижение уровня негативного воздействия на окружающую среду (определеный по значениям таких факторов, как выбросы, сбросы загрязняющих веществ — в расчете на единицу производимой продукции);
- применение ресурсо- и энергосберегающих методов и достижение высоких показателей ресурсоэффективности (прежде всего энергоэффективности) производства, определенных по потреблению энергии в расчете на единицу произведенной продукции;
- промышленное внедрение оборудования, технических способов, методов на двух и более предприятиях;
- период внедрения (возможность последовательного улучшения показателей ресурсоэффективности и экологической результативности путем внедрения технических усовершенствований и процедур в рамках систем энергетического и экологического менеджмента).

Также рассматривались системы экологического менеджмента, в рамках которых осуществляется планирование, разработка программ повышения экологической результативности (а также ресурсоэффективности) и их реализация. Приведенные в раз-

деле 12 описания НДТ включают методы, технические способы и оборудование, способствующие снижению негативного воздействия на окружающую среду и повышению ресурсо- и энергосбережения.

12.1 Определение НДТ производства растворных каучуков

Ассортимент выпускаемых в нашей стране бутадиеновых каучуков довольно широк. Каучуки различаются по микроструктуре, молекулярно-массовым характеристикам, наличию дополнительного мономера, природе использованного противостарителя и т. д. На стадии синтеза в каучук могут быть введены наполнители (технический углерод), или пластификаторы (масла), или и то, и другое. Естественно, эти различия проявляются в поведении каучуков при переработке и в свойствах резин в условиях эксплуатации.

Все полибутадиены являются ненасыщенными полимерами и проявляют высокую реакционную способность, но по сравнению с полиизопренами они химически менее активны и более устойчивы к термоокислительной деструкции. Вместе с тем они легко вступают в реакции хлорирования, бромирования, гидрирования и др. При этом, чем выше в каучуке содержание 1,4-*цис*-звеньев, тем выше его реакционная способность.

Обладая высокой гибкостью полимерных цепей, бутадиеновый каучук придает получаемым на его основе резинам высокую эластичность и повышенную морозостойкость, для них характерно хорошее сопротивление истиранию. Эти свойства резин обусловили широкое применение бутадиеновых каучуков в шинной промышленности (до 20 % от общего потребления каучуков). Недостатком стереорегулярных полибутадиенов являются относительно плохие технологические свойства, поэтому в индивидуальном виде их применяют редко, чаще всего — в смесях с другими каучуками. Например, в составе протекторных резин на долю бутадиенового каучука приходится около половины.

Основные промышленные виды бутадиеновых каучуков синтезируют с использованием титановых, кобальтовых и никелевых каталитических систем; более поздние разработки относятся к каучукам, получаемым на каталитических системах на основе редкоземельных металлов (чаще всего неодима). В нашей стране преимущественное положение занимает каучук СКД (на титановом катализаторе), тогда как за рубежом более половины всех полибутадиенов изготавливают на кобальтовом катализаторе.

Каучук СКД выпускают трех марок в зависимости от пластичности: с вязкостью по Муни 30–40, 41–50 и 51–60 ед. соответственно. Каучук заправляют нетемнеющим стабилизатором Агидолом-1 или 2. Близким по свойствам к каучуку СКД является каучук марки СКД-РЛ, характеризующийся более высокой однородностью вязкости по Муни. В шинной промышленности используют в основном СКД второй марки, который по свойствам идентичен зарубежным аналогам.

Для «кобальтового» и «никелевого» стереорегулярных бутадиеновых каучуков характерны более высокое содержание 1,4-*цис*-звеньев (до 98 %) и существенно большая разветвленность макромолекул. Такая особенность химического строения этих каучуков приводит к снижению их хладотекучести по сравнению с каучуками «титановой полимеризации».

По таким основным показателям, как эластичность, истираемость, гистерезисные потери, резины на основе полибутадиенов, полученных на различных каталитических системах, располагаются в ряд ПБ(Ti) < ПБСо) = ПБ(Nd).

Недостатком «неодимового» полибутадиена является его пониженная морозостойкость, связанная с высокой регулярностью структуры. Для улучшения свойств каучука в макромолекулы можно вводить статистически распределенные изопреновые звенья. Такие каучуки (СКД-НД«и»), полученные на гомогенных катализаторах Nd (неодеканоат)$_3$-Al(iC_4H_9)$_3$-Al_2 (C_2H_5)$_3Cl_3$, характеризуются улучшенными реометрическими характеристиками, а их вулканизаты — повышенными физико-механическими показателями.

Более высокое содержание 1,2-звеньев характерно для каучуков типа СКД-СР и СКД-СР-С, которые выпускают с различной вязкостью по Муни: 28–37 (марка 1), 38–47 (марка 2) и 48–57 (марка 3). Такие каучуки синтезируют в присутствии бутиллития и электронодонорных активаторов; введение небольших количеств дивинилбензола позволяет получать частично сшитые полимеры. В этих каучуках содержание 1,2-звеньев достигает 60 % — 70 %, что способствует снижению кристализуемости и придает резинам на их основе устойчивость к скольжению на мокрой дороге. С учетом этого для шинной промышленности разработан каучук СКД-СР-Ш с вязкостью по Муни 40–50 ед.

Новый полибутадиен СКД-ЛС с повышенным содержанием 1,2-звеньев, разработанный Воронежским филиалом ФГУП НИИСК, содержит на концах макромолекулы полистирольные блоки, что позволяет существенно улучшить технологические свойства каучука, снизить его хладотекучесть.

Из полибутадиенов, содержащих звенья другого мономера, интересен сополимер с изопреном (СКДИ). При совместной полимеризации на лантаноидных катализаторах изопрен и бутадиен обладают примерно одинаковой активностью, что позволяет получать их статистические сополимеры. За счет введения звеньев изопрена (или стирола) кристализуемость полимеров может быть снижена.

Недостатком каучука СКДИ является высокая вязкость по Муни сырых резиновых смесей (более 100 ед.), поэтому его используют лишь в комбинации с другими каучуками. При этом он предпочтительнее каучука СКД, так как получаемые резины имеют повышенное сопротивление многократному изгибу и растяжению, пониженное теплообразование и т. д.

Введение в полибутадиеновые цепи небольшого количества звеньев пиперилена (9 масс. % — 10 масс. %) позволяет придать полимерам более низкую скорость кристаллизации и поэтому их морозостойкость может быть использована более полно, чем у каучука СКД:

Для улучшения технологических свойств каучука СКД целесообразно наполнять его маслом сразу после полимеризации. Подогретое масло вводят в раствор полибутадиена перед дегазацией, и после эффективного перемешивания дегазацию и сушку каучука осуществляют обычными приемами. В производстве маслонаполненных каучуков применяют минеральные масла трех типов: парафиновые, нафтеновые и ароматические. Выбор типа масла определяется его совместимостью с эластомером, влиянием на технологические и эксплуатационные свойства резин, стоимостью и доступностью. Масла, применяемые для наполнения каучуков, должны иметь температуру вспышки выше 250 °С и возможно более низкую температуру застывания. Лучшей совместимостью с бутадиеновыми каучуками обладают парафиновые и нафтеновые мас-

ла, однако находят применение и высокоароматические масла, содержащие более 80 % ароматических углеводородов. Маслонаполненные бутадиеновые каучуки обозначаются как СКДМ с числовыми индексами, указывающими на количество масла. С увеличением содержания масла в полибутадиене облегчается его переработка, но снижаются прочностные характеристики вулканизатов (см. таблицу 12.1.1).

Таблица 12.1.1 — Свойства каучуков СКД и резин на их основе

Показатели	СКД	СКДМ-30	СКДМ-50
Вязкость по Муни, усл.ед.	60	32	27
Пластичность	0,40	0,56	0,53
Условное напряжение при удлинении 300 % МПа	8,1	5,5	5,5
Условная прочность при растяжении, МПА	21,5	17,7	14,3
Относительное удлинение при разрыве, %	590	660	575
Относительное остаточное удлинение,%	10	12	9
Твердость по ТМ-2, усл. ед.	67	62	56
Эластичность по отскоку, %	52	46	46

Разработаны также маслонаполненные каучуки СКДСР-М-10 и СКДСР-М-15, содержащие до 70 % 1,2-звеньев в цепи.

При смешении каучука СКД с техническим углеродом на обычном смесительном оборудовании трудно достичь равномерного распределения наполнителя. Значительно лучшие результаты достигаются при его введении в раствор каучука. Для введения технического углерода в каучук имеется два способа:

- предварительное диспергирование наполнителя в толуоле в присутствии небольшого количества каучука (до 5 % от общей массы дисперсии), и последующее смешение полученной дисперсии с необходимым количеством полимеризата перед дегазацией;

- смешение водной дисперсии наполнителя с раствором или водной эмульсией раствора каучука в присутствии поверхностно-активных веществ (этот способ считают более рациональным и экономичным).

Наиболее эффективно одновременное введение в каучук масла и технического углерода, при этом в обозначение марки каучука вводят буквы М и С. Например, выпускаются такие марки каучуков, как СКД-СР-С, СКДСМ-СР-15, СКДСМ-СР-20.

Для ненаполненных стереорегулярных бутадиеновых каучуков характерна совместимость со многими другими (преимущественно неполярными) полимерами.

Вулканизаты бутадиеновых каучуков обладают наивысшей из всех каучуков общего назначения износостойкостью, которая, как и прочность, тем выше, чем больше в полимере 1,4-*цис*-звеньев. Резины на основе смесей СКД с другими каучуками обладают высокими динамическими показателями.

В дальнейшем темпы роста производства полибутодиена могут превышать таковые для полиизопрена.

Основные нерешенные проблемы в производстве бутадиеновых каучуков:

- каучуки, получаемые на титановой каталитической системе, содержат олигомеры и имеют недостаточно хорошие технологические свойства, требуют значительных энергозатрат на выделение каучука из раствора;

- каучуки, получаемые на неодимовой каталитической системе, имеют высокую себестоимость;

- каучуки характеризуются высокой степенью кристаллизации.

Доля энергозатрат при получении каучуков на основе неодимовой системы ниже, чем на основе титановой. Кроме того, неодимовые каучуки не содержат олигомеров и обладают высокими технологическими свойствами, а резины на их основе характеризуются повышенной прочностью, усталостной и динамической выносливостью, высокой эластичностью.

Производство бутилкаучука растворным методом. Хотя при этом способе не достигается высокая концентрация полимера в полимеризате (не как при суспензионном методе — 22 масс. % — 35 масс. %, а не более 12 масс. %) из-за его высокой вязкости, этот процесс имеет ряд ценных преимуществ перед суспензионным методом:

- появляется возможность проведения процесса при более высоких температурах — от минус 70 до минус 90 °С, тогда как в суспензионном методе температура процесса должна быть не выше минус 90 °С — минус 100 °С;

- возрастает время непрерывной работы полимеризатора — до 10 сут и более по сравнению с 1 сут в суспензионном методе (необходимость периодической остановки аппарата для чистки обусловлена налипанием каучука на его стенки);

- облегчается регулирование молекулярной массы и ММР каучука, и появляется возможность автоматизированного управления процессом.

Данная технология позволяет регулировать молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение бутилкаучука в широких пределах и получать полимеры, по свойствам не отличающиеся от бутилкаучука, получаемого при использовании метилхлорида.

Промышленное производство галогенированных бутилкаучуков методом прямого галогенирования характеризуется большим расходом галогенов, опасностью коррозии оборудования, сложной очисткой газовых выбросов. С целью устранения этих недостатков предложено проводить галогенирование бутилкаучука с использованием мягкого модифицирующего агента трет-бутилгипохлорита (ТБГХ). Реакция хлорирования трет-бутилгипохлоритом удовлетворительно протекает в присутствии воды, поэтому возможно использование сырой крошки бутилкаучука, что позволяет существенно снизить количество применяемого растворителя.

По сравнению с эмульсионным БСК **растворный ДССК** характеризуется большей чистотой (более высоким содержанием каучукового вещества), меньшим содержанием стирола и звеньев 1,4-*транс*- и 1,2-, более узким ММР. Смеси на основе ДССК-18 из-за узкого ММР перерабатываются хуже, но резины имеют лучшие динамические и низкотемпературные свойства, более высокую износостойкость. По комплексу свойств ДССК-18 занимает промежуточное положение между эмульсионным БСК и СКД.

Для улучшения технологических свойств растворного каучука ДССК-18 разработана новая технология получения, предусматривающая применение модифицированного инициатора полимеризации и разветвляющего агента. В качестве инициатора полимеризации применен амид лития, вследствие чего на концах полимерной цепи содержатся полярные группы $-N(C_2H_5)_2$. Проводимая далее реакция сшивания полимерных цепей по «живым» концам (с помощью тетраэтоксисилана) приводит к разветвлению полимерных цепей и расширению ММР каучука (коэффициент полидисперсности возрастает с 1,3 до 2,4).

Свойства резин с использованием высоковинильных растворных БСК и высокодисперсного диоксида кремния и силанов соответствуют требованиям «магического треугольника»: хорошее сцепление с сухим и влажным дорожным покрытием, высокие показатели сопротивления качению, низкий износ протектора шины. Использование высокодисперсного диоксида кремния с большой удельной поверхностью приводит к почти 40 %-ному снижению сопротивления качению и ~ 30 %-ному снижению теплообразования в процессе эксплуатации шин. Применение одного диоксида кремния или в сочетании с техническим углеродом в технологии производства шин выдвигает на первый план проблему оптимизации технологических и технических свойств резин. Для ее решения наиболее пригодны **растворные бутадиен-стирольные каучуки ДССК**.

Наряду с уже освоенной маркой ДССК-2545М27 (45 % — 50 % 1,2-звеньев) выпущены промышленные партии ДССК-2560М27 (с содержанием 1,2- звеньев до 65 %).

Технологический процесс получения ДССК-2560М27 предусматривает непрерывную полимеризацию мономеров. Используемая каталитическая система обеспечивает сближение констант сополимеризации бутадиена и стирола, регулирование содержания 1,2- звеньев, высокую скорость сополимеризации при получении полимера с высокой молекулярной массой и подавление гелеобразования в полимеризаторах.

12.2 Определение НДТ производства эмульсионных каучуков

Вторыми по объему выработки синтетических каучуков остаются эмульсионные бутадиен-стирольные (бутадиен-α-метилстирольные) каучуки. Объем производства этой группы синтетических каучуков в общем объеме выпускаемых полимеров в РФ занимает около 25 %, в то время как во всех регионах мира этот показатель составляет около 30 %, охватывая практически все регионы мира.

Безусловная освоенность производства эмульсионных каучуков и значительно меньшая опасность проведения полимеризации в водной эмульсии — в сравнении с полимеризацией в среде углеводородов — гарантируют продолжение эксплуатации производств эмульсионной полимеризации на долгие годы, несмотря на конкуренцию растворных каучуков.

Практически технология получения каучуков СКС, СКМС, СКН основана на эмульсионной полимеризации и аналогична для всех марок эмульсионных каучуков. Промышленные установки производства эмульсионных каучуков не имеют существенных отличий.

Основные технологические процессы и оборудование при получении эмульсионных каучуков описаны в подразделах 2.2.1–2.2.3.

При этом имеются некоторые особенности при проведении основных стадий технологического процесса получения эмульсионных каучуков.

Подготовка и регенерация возвратных мономеров

Отогнанные мономеры (стирол или α-метилстирол) необходимо очищать дистилляцией или ректификацией.

За рубежом стирол очищают двухстадийной ректификацией, в нашей промышленности — дистилляцией.

Хотя такие примеси, как винилциклогексен (димер бутадиена) и продукты разложения стоппера остаются в стироле или α-метилстироле, на некоторых предприятиях

мономеры используют без очистки, при этом колебания состава примесей приводят к колебаниям процесса полимеризации.

Использование такой схемы требует жесткого контроля содержания ингибирующих примесей в шихте и корректировки расходов инициатора и компонентов активирующей группы.

Возвратный бутадиен очищается ректификацией от бутиленов и др. примесей и возвращается в процесс в количестве 20 % — 30 % к основному бутадиену.

Приготовление водной фазы

Водные фазы готовятся периодическим, непрерывным или полунепрерывным способами. Концентрированные водные фазы разбавляются в потоке умягченной обескислороженной водой до необходимых рабочих значений.

Полимеризация

1) Каучуки получают как при высокой температуре полимеризации (30 °С — 50 °С) и при низкой (5 °С —10 °С). Основная масса каучуков выпускается при низкой температуре полимеризации.

Лучший комплекс свойств имеют каучуки, полученные при низкой температуре полимеризации, однако каучуки высокотемпературной полимеризации имеют лучшую морозостойкость.

2) Применяемые в рецептах получения каучуков эмульгаторы выполняют многофункциональную роль: стабилизируют эмульсию мономеров в водной фазе и обеспечивают агрегативную устойчивость образующихся полимерно-мономерных частиц, влияют на активность полимеризации, характер коагуляции, свойства каучуков и вулканизатов. Выбор эмульгатора должен учитывать его эффективность и биоразлагаемость.

Дегазация

Аппаратурное оформление стадии дегазации существенно влияет на себестоимость товарного каучука, так как требует значительных расходов водяного пара и является источником материальных потерь в виде коагулюма и остаточных мономеров в латексе (которые частично выделяются в атмосферу при коагуляции и сушке, а частично попадают в товарный каучук).

При выборе схемы дегазации и технологического оборудования необходимо:

- обеспечить минимальное пребывание латекса в зоне повышенных температур;
- создать минимальное гидравлическое сопротивление всей системы дегазации за счет вакуумирования;
- обеспечить наибольший контакт латекса с паром для улучшения максимального массообмена при одновременном исключении чрезмерно интенсивного гидродинамического воздействия на латекс или паро-латексную смесь, уменьшая при этом коагуляцию;
- создать систему эффективного охлаждения в конденсаторах.

Наиболее экономичными считаются противоточные схемы дегазации.

Эффективность работы противоточных колонн определяется степенью полноты дегазации, увеличением срока пробега оборудования вследствие снижения забивки коагулюмом и снижением трудозатрат на чистку.

Отличительной особенностью дегазации латексов БНК является сравнительно высокая растворимость акрилонитрила в воде (7,9 % при 40 °С по сравнению с 0,039 % стирола). Поэтому отделение акрилонитрила от бутадиена можно осуществить экс-

тракцией водой с последующим выделением акрилонитрила из воды отгонкой или по схеме, которая позволяет осушить акрилонитрил, а при необходимости и очистить его от накапливающихся в процессе высококипящих примесей.

При отгонке акрилонитрила из воды, образуются стоки, содержащие его в незначительном количестве. Очистка сточных вод, содержащих до 1500 мг/л акрилонитрила, возможна при 150 °С — 160 °С в щелочной среде (начальная концентрация щелочи 0,25 масс. %, время контакта 15 мин).

Однако технологические сложности при эксплуатации узла дегазации (значительная забивка коагулюмом, высокая энергоемкость) вызвали в последнее время поиск методов химического связывания акрилонитрила в латексе.

Метод химического связывания незаполимеризованного акрилонитрила может иметь место при использовании дешевого и доступного реагента, применение которого окажется выгодней, чем использование в процессе дегазации «острого» водяного пара в количестве 0,9–1,5 т/т каучука.

Одним из наиболее простых способов химического связывания остаточного акрилонитрила после дегазации является реакция взаимодействия акрилонитрила с сульфитом, бисульфитом или пиросульфитом натрия, с высоким, близким к стехиометрическому, выходом, особенно в щелочной среде (основанная на реакции цианэтилирования минеральной соли).

При этом образуется биологически окисляемый продукт IV класса опасности — цианэтилсульфонат натрия — хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество с $T_{плавл}$ = 232 °С — 235 °С, нелетучее, хорошо разлагающееся биологически.

Выделение (коагуляция)

Способы выделения каучуков из латексов условно можно разбить на безреагентные, электролитные, осуществляемые солями одно-, двух- или трехвалентных металлов, и бессолевые или малосолевые с применением аминных полиэлектролитов, четвертичных аммониевых солей с добавками минеральных кислот.

Внедрение современных технологий бессолевого или малосолевого выделения каучуков из латексов позволило сократить сброс сточных вод до 5–10 м^3 на 1 т каучука, и это количество стало соизмеримым с количеством сточных вод, сбрасываемых при производстве каучуков растворной полимеризации.

К группе аминных коагулянтов относятся: продукт на основе природных аминов и амилазы и продукт взаимодействия диметиламина и эпихлоргидрина

Ценным свойством аминных коагулянтов является их способность связывать в водонерастворимый комплекс бионеразлагаемый лейканол, препятствуя его попаданию в сточные воды (в 8–20 раз уменьшается содержание лейканола в сточных водах). При этом ХПК серума, поступающего на очистные сооружения, на ~20 % ниже, т. е. в этом случае очистка более эффективна.

При бессолевой коагуляции могут образовываться крупные агломераты, затрудняющие работу агрегатов и забивающие трубопроводы, поэтому технология бессолевого выделения каучуков требует оптимизации перемешивания.

Частично эти сложности устраняются при малосолевой коагуляции, сочетающей введение синтетических коагулянтов и небольшого количества хлорида натрия или солей двух- или трехвалентных металлов.

При отработанной технологии выделения каучуков удается получить равномерную крошку без налипания и агломератов.

Известно применение в качестве коагулянтов природных высокомолекулярных соединений различной формулы: белков, крахмала, производных целлюлозы, лигнина, полисахаридов, гуаровых смол и др.

Преимуществом природных коагулянтов является их безвредность для окружающей среды.

Предварительное обезвоживание, сушка

В промышленном производстве сушка каучуков осуществляется в два этапа. На первом этапе крошка отжимается в шнековых отжимных машинах (экспеллерах) до содержания влаги 5 масс. % — 10 масс. % (предварительное обезвоживание).

Необходимо учитывать выдерживание pH пульпы каучуков в пределах 5,5–7,5 ед.

При более низком pH возможна термомеханическая деструкция каучуков, а при более высоком pH (>8,0 ед) наблюдаются выщелачивание мыла из крошки и снижение коэффициента трения за счет проскальзывания крошки. Это приводит к перегреву каучука и его деструкции. При этом вязкость по Муни может снизиться на 4–5 ед.

На втором этапе осуществляется сушка каучука в воздушных сушильных агрегатах.

Наиболее распространены типы сушилок, применяемые в промышленности для сушки каучуков в крошке: одноходовые, полутораходовые, трехходовые и ленточные.

С переходом на полутораходовые сушилки появилась возможность минимизации количества потребляемого свежего воздуха, засасываемого в сушилку. Воздух с нижнего конвейера, особенно последних зон, содержит относительно небольшое количество влаги, поэтому этот подогретый воздух не выбрасывается в атмосферу, а направляется к верхнему конвейеру, где подогревается на 10 °С — 15 °С, и уже после прохождения через слой крошки каучука, частично увлажненный, выбрасывается в атмосферу (через печи дожига).

При сушке БНК наиболее эффективна комбинация червячной машины (экспеллера) с одноходовой или двухходовой воздушной сушилкой.

Опыт эксплуатации сушилок улучшенной конструкции показывает возможность обеспечения требуемой их производительности при температуре не более 100 °С после предварительного отжима влаги из крошки каучука в червячных отжимных машинах (экспеллерах). При этом каучук характеризуется удовлетворительным качеством, и не происходит прилипания его к деталям сушилки с образованием включений структурированного полимера. Необходимо ускорить их широкое внедрение в производство на заводах СК после некоторых конструктивных усовершенствований.

12.3 Определение НДТ производства каучуков специального назначения

Применение в качестве исходных мономеров этилена и пропилена, являющихся многотоннажными продуктами нефтепереработки, определяет благоприятные экономические показатели производства СКЭП и СКЭПТ.

Насыщенность двойных сополимеров (СКЭП) и малая ненасыщенность тройных сополимеров (СКПТ) обусловливает их высокую озоно-, атмосферо- и теплостойкость, стойкость к перегретому пару, а углеводородная природа каучука — высокую стойкость

изделий к действию агрессивных сред (кислот, щелочей, полярных растворителей, гидравлических жидкостей и др.).

В качестве третьего мономера при производстве СКЭПТ чаще всего используют 5-этилиден-2-норборнен, поскольку он позволяет сочетать хорошую вулканизуемость и свойства конечных продуктов с приемлемой ценой.

Тройные сополимеры этилена, пропилена и несопряженного диена способны вулканизоваться серой. Ингредиенты вулканизующей группы при серной вулканизации имеют более низкую стоимость, чем при пероксидной, поэтому, несмотря на то, что СКЭПТ на 10 % — 15 % дороже, чем СКЭП, резины на его основе оказываются более дешевыми. Применение СКЭПТ в шинных смесях приводит к снижению массы шин и их существенному удешевлению.

Кроме того, СКЭПТ можно использовать в комбинациях с бутилкаучуком, хлоропреновым и бутадиен-нитрильным каучуками, некоторыми пластиками, вулканизовать алкилфенолоформальдегидными смолами. Комбинирование СКЭПТ с другими полимерами позволяет несколько улучшить технологические свойства смесей на его основе: увеличить их когезионную прочность, клейкость, скорость шприцевания и повысить адгезию резин к армирующим материалам.

Интерес представляют также динамические термоэластопласты (ДТЭП) на основе этилен-пропиленовых каучуков и полимеров олефинов — полиэтилена, полипропилена и др., использование которых постоянно расширяется. Такие материалы хорошо формуются, имеют широкий температурный интервал применения (от −60 до +125 °С), мало подвержены всем видам старения, характеризуются высокими диэлектрическими показателями и поэтому предназначены для использования в машиностроении, электротехнике, производстве товаров народного потребления.

Способ получения каучука в виде дисперсии характеризуется более высокими технико-экономическими показателями, связанными с повышенным содержанием полимера в дисперсии при относительно невысокой ее вязкости, отсутствием стадии регенерации растворителя, более низким расходом катализатора. Недостатком этого способа является трудность регулирования ММР полимера, получаемого в одном реакторе. Кроме того, при получении тройного сополимера в суспензии степень сшивания может быть значительно выше, чем при полимеризации в растворе, что ограничивает выбор диенового мономера.

Из многочисленных каталитических систем типа Циглера — Натта для сополимеризации этилена с пропиленом эффективными оказались только системы на основе Ti и V в сочетании с алюминийгалогеналкилами. Наиболее применимы растворимые в углеводородах соединения ванадия: $VOCl_3$, VCl_4. Трихлорид ванадия, не растворимый в углеводородах, образует гетерогенные катализаторы, на которых формируется неоднородный по составу сополимер.

Уретановые каучуки на основе олигооксипропилендиола характеризуются ухудшенными свойствами по сравнению с другими уретановыми каучуками из-за наличия боковых метильных групп. Однако их преимуществом является низкая стоимость и доступность. Поэтому они перспективны как исходное сырье при синтезе литьевых уретановых каучуков, предназначенных для массового применения.

Недостаток двухстадийного способа получений изделий из СКУ — использование высоковязких преполимеров: из реакционной массы трудно удаляются пузырьки воздуха, причина дефектов в готовых изделиях (раковины, трещины и др.).

При одностадийном способе, сушке подвергается смесь олигомера, катализатора и удлинителя цепи, а диизоцианат добавляют к уже высушенной смеси.

Преимущества кислых катализаторов при получении силиконовых каучуков по сравнению со щелочными состоят в возможности синтеза каучуков с кремнийгидридными и хлорметильными группами, неустойчивыми в щелочной среде. Однако проведение катионной полимеризации циклосилоксанов более энергоемко и требует более сложного оборудования по сравнению с полимеризацией на щелочных катализаторах.

Процесс полимеризации в присутствии оснований при получении силиконовых каучуков позволяет за 2–4 ч (а иногда и быстрее) при очень малом массовом содержании катализатора получать полимеры с молекулярной массой до 10^6 и более без дозревания, получать жидкие каучуки, легко регулировать молекулярную массу полимеров и заменить трудоемкую стадию отмывки нейтрализацией катализатора.

Качество получаемого каучука в значительной степени зависит от чистоты исходных циклосилоксанов и тщательности последующей отмывки продукта от остатков катализатора и дезактиваторов. Поэтому все большее применение находят так называемые термолабильные катализаторы на основе гидроксидов тетраалкиламмония или фосфония и их силанолятов, которые по окончании полимеризации удаляются путем разложения при прогревании реакционной массы в определенном температурном интервале. Другой способ существенного улучшения свойств каучуков, широко используемый в настоящее время, заключается в блокировании концевых гидроксильных групп макромолекулы, замещением их на стадии синтеза в основном триметилсилильными группами.

Существенными недостатками производства 1,4-*транс*-полиизопрена, что привело к его останову в период реформирования бывшего СССР в 1990 г, были высокая себестоимость из-за относительно большого расхода низкоактивных ванадиевых катализаторов, использование ароматических растворителей и заметное содержание металлов в товарном продукте.

Наличие новых отечественных и других разработок, в частности — с использованием титаномагниевых катализаторов, позволит при необходимости и экономической целесообразности организовать новое производство 1,4-*транс*-полиизопрена.

12.4 Определение НДТ производства термоэластопластов

Необходимость интенсификации производства изделий из эластомеров, снижения энергоемкости технологического процесса их получения, уменьшения отходов и вторичного использования сырья диктует приоритетные направления работ в области полимерного материаловедения. В последнее время в резиноперерабатывающей отрасли наметилась устойчивая тенденция замены эластомерных материалов, основу которых составляют традиционные термореактивные каучуки, на композиции из термопластичных эластомеров (ТЭП)

Изготовление изделий из ТЭП приводит к:

- увеличению производительности труда в 2–4 раза;
- повышению съема изделий с производственных площадей в 2,0–2,5 раза;
- уменьшению энерго- и трудозатрат на 30 % (в том числе за счет сокращения производственных операций — изготовления заготовок, устранения процесса вулканизации, снятия облоя и т. д.);

- уменьшению материалоемкости изделий (за счет снижения удельного веса материала) на 25 % — 30 %;

- снижению газовыделений в 10–20 раз;

- практически полной утилизации отходов (за счет способности этих материалов многократно перерабатываться без ухудшения свойств);

- получению высококачественных изделий, отвечающих современным требованиям по внешнему виду, допускам и срокам эксплуатации.

В настоящее время существует несколько способов получения ТЭП, которые можно выделить в две большие группы:

- Первая — создание композиций на основе блок-сополимеров, макромолекулы которых состоят из блоков различной химической природы. Важнейшими промышленными типами, как за рубежом, так и в РФ, являются бутадиен-стирольные, полиуретановые, полиэфирные и полиолефиновые блок-сополимеры.

- Вторая группа объединяет способы создания композиций со свойствами ТЭП на основе смесей полимеров, даже не обладающих термопластичными свойствами. Наиболее перспективными материалами второй группы являются термопластичные резины (ТПР) на основе композиций каучуков и термопластов.

12.5 Определение НДТ производства полиэтилена

Все технологии производства делятся по принципу работы реактора синтеза полиэтилена. Технологии Unipol, Innovene, Exxpol, Spherilene, Hostalen, Sclairtech и CX (Mitsui) основаны на газофазной реакции полимеризации мономеров. Реакция происходит при 70 °С — 110 °С, давлении 15–30 бар в присутствии катализаторов Циглера — Натта. Технологии Hostalen-Basell и CX-MitsuiChemicals предусматривают также второй реактор полимеризации по каскадной схеме. При этом реализуется возможность получения бимодального ПЭ высокой плотности смешением двух крупных фракции с разной молекулярной массой — низкомолекулярной, определяющей текучесть, и высокомолекулярной — физико-механические характеристики. Газофазный синтез полиэтилена отличается низкими капитальными и оперативными затратами и позволяет производить как ПЭВД, так и ПЭНД в широком диапазоне свойств. Именно поэтому газофазные технологии наиболее популярны в мире и России.

Повышение эффективности производства ПЭ должно осуществляться путем внедрения агрегатов большой единичной мощности и интенсификации производства на основе научно-технического прогресса. Увеличение производительности реакторов за счет интенсификации и повышения эффективности их работы не требует больших капитальных затрат и осуществляется путем совершенствования конструкции реакционных устройств и оптимизации технологического прогресса полимеризации.

Эффективное повышение производительности единицы реакционного объема возможно путем увеличения превращения этилена за проход, определяемого оптимизацией технологических факторов и конструкции оборудования.

Перспективен также вопрос утилизации и переработки отработанного полиэтилена, например, тары, используемой во многих отраслях промышленности. Для вторичного использования полиэтилена тару из-под разных продуктов необходимо измельчить, высушить, переплавить под вакуумом и гранулировать. Однако такой поли-

этилен обладает худшими физико-механическими показателями. Эти недостатки устранимы путем добавления в него дополнительных компонентов.

12.6 Определение НДТ производства полипропилена

Технологии Unipol и SPHERIPOL — наиболее широко распространены в мире. Другой, не менее известной и широко применяемой, технологией является Innovene. В обоих технологических процессах мономер полимеризуется в газовой фазе.

Работы по усовершенствованию процессов производства полипропилена направлены на:

- получение высокоэффективных катализаторов, обеспечивающих интенсификацию процессов производства полипропилена и упрощение технологической схемы, в частности — исключение или сокращение трудоемких стадий очистки полимера от остатка катализатора и регенерации промывной жидкости;
- расширение марочного ассортимента за счет использования высокоэффективных модифицированных катализаторов, а также сополимеризации пропилена с другими мономерами.

При производстве полипропилена развивается использование металлоценовых катализаторов следующего поколения: катализаторов с более низкой температурой плавления; добавлением новых сомономеров, таких как гексен-1; более высокой прозрачностью продукции на выходе из реактора; возможностью получения необходимых свойств уже в реакторе.

Укрупнение масштабов производств может обеспечить получение существенных экономических выгод, если будет оборудовано несколько специализированных реакторных линий, а сложившийся рынок обеспечит сбыт различных по свойствам продуктов.

12.7 Определение НДТ производства полистирола

В России в ПАО «Нижнекамскнефтехим» производство полистирола является одним из самых современных в Европе. Технология Fina Technology позволяет осуществлять производство двух видов полимера (полистирола общего назначения и ударопрочного) с исключением ручного труда. Современный технический уровень и высокое качество выпускаемого полистирола заслужили международное признание.

При производстве вспенивающегося полистирола наиболее эффективен способ получения ВПС полимеризацией в массе. Вспенивающийся полистирол, произведенный таким методом, позволяет изготавливать более качественную и сложную продукцию

Производство вспенивающегося полистирола методом полимеризации в массе реализовано в ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Производство вспенивающего полистирола суспензионным методом по технологии фирмы Sunpor Nechnology AS реализовано на АО «Сибур-Химпром».

12.8 Определение НДТ производства АБС-пластиков

Последние 15–20 лет основные усовершенствования эмульсионного метода получения АБС-пластиков осуществлялись ведущими фирмами в следующих направлениях:

- разработка технологических приемов, обеспечивающих получение латексов каучуков с регулируемым размером частиц — от 0,5 до 9 мкм.

- разработка технологии получения АБС-пластиков с высоким содержанием каучука (до 70 %), так называемых графт-концентратов АБС (ГК-АБС).

- использование экструдеров специальной конструкции для сушки эмульсионного АБС-пластика и, в первую очередь, графт-концентратов АБС.

- усовершенствование стадии получения латекса каучука с целью сокращения цикла его получения.

Наиболее актуальные технологические аспекты совершенствования процессов получения АБС-пластиков и сополимеров САН методом полимеризации в массе заключаются в:

- изыскании эффективных и надежных способов тепломассообмена в реакторах;

- сокращении времени перехода с одного вида сополимера на другой в непрерывном процессе;

- совмещении процесса выделения латекса каучука с технологическим процессом получения АБС-пластика методом полимеризации в массе;

- отработке условий очистки возвратных мономеров в газовой фазе без их предварительной конденсации — процесс «in situ».

Современные технологии позволяют получать материалы нового поколения особо высокой прочности и устойчивости к неблагоприятным воздействиям ультрафиолетовых лучей, жира, масел и различных кислот. Благодаря такому набору положительных качеств новые марки АБС-пластика нашли применение во многих сферах жизни человека (например, в производстве ванн с акриловым покрытием, многочисленных запчастей для автомобилей, корпусов бытовых приборов).

Наиболее актуальной в настоящее время задачей является создание композиций хорошо освоенных крупнотоннажных промышленных полимеров со специальными биоразлагаемыми добавками, инициирующими распад основного полимера. Развитию этого направления способствовали результаты исследований корреляции биоразлагаемости полимеров от величины их молекулярной массы (ММ), степени кристалличности, линейной, разветвленной или трехмерной конфигурации макромолекул, типа микроструктуры сополимеров, различных добавок (наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов и т. д.).

Композиция на основе АБС-пластика и полилактида (PLA-пластик — биоразлагаемый биосовместимый алифатический полиэфир на основе молочной кислоты CH_3 CH(OH)COOH)) является экологически чистой. Используемый в композиции модификатор вводится в незначительных количествах и не оказывает вредного воздействия на человека и окружающую среду. По достижении фиксируемого срока службы, изделия разлагаются на экологически безопасные компоненты, не загрязняя окружающую среду.

Наиболее дешевым методом получения композиций «полимер-наполнитель» является прямое смешение компонентов. В этом случае наполнитель присутствует в пластике в виде конгломератов размером 10–100 мкм. Полученный из такой смеси материал является частично биоразлагающимся, так как матрица синтетического полимера в лучшем случае распадается на кусочки.

12.9 Определение НДТ производства поливинилхлорида (ПВХ)

Суспензионный способ получения ПВХ является самым важным процессом для получения ряда марок ПВХ общего назначения и марок для специальных применений.

Данная технология была разработана и запатентована в 1935 г. фирмой Wacker Chemie GmbH. Компания «Vinnolit Technologie GmbH & Co. KG» (Vin Tec), Германия предлагает современную и очень экономичную технологию для получения ПВХ-С. Технология Vinnolit отличается:

- тем, что все стадии установки — агрегаты собственной разработки компании;
- использованием технологии чистого и закрытого реактора-полимеризатора;
- высокой производительностью ≥600 т/м^3 в год;
- низким потреблением сырья;
- низким энергопотреблением;
- низкими капитальными затратами;
- низкими издержками на техобслуживание;
- высоким уровнем безопасности;
- тем, что она занимает ведущую позицию по экологической чистоте (сертификация по ДИН ИСО 14001);
- высоким качеством продукта (сертификация по ДИН ИСО 9001).

Одним из важных преимуществ технологии Vinnolit производства ПВХ-С является технология чистого реактора-полимеризатора: работа без припекания и коркообразования — достигается за счет применения надежного ингибитора коркообразования, создания оптимальных рабочих условий во время полимеризации и использования реактора-полимеризатора, рассчитанного на удовлетворение указанных требований.

Данная технология отличается тем, что:

- реактор-полимеризитор — высокопроизводительный;
- используется технология чистого и закрытого реактора-полимеризатора;
- остановки, например для открытия и очистки реактора, отсутствуют;
- обеспечивается постоянный теплоотвод.

Вся установка управляется цифровой системой управления процессом. Таким образом обеспечиваются:

- точная дозировка реактивов в реактор-полимеризатор;
- высокий уровень постоянства параметров технологического процесса;
- отличная воспроизводимость реакции и тем самым хорошее качество продукта;
- высокий уровень безопасности и надежности работы установки;
- обслуживание установки малочисленным штатом операторов.

За счет использования технологии чистого и закрытого реактора, автоматизации всего технологического процесса и эффективной дегазации продукта, выбросы ВХ-мономера очень низки и при нормальных условиях работы они значительно ниже, чем установленные в законодательных нормативах, составляющих:

- менее 1 мг/м^3 — в отходящем воздухе сушилки;
- менее 1 мг/м^3 — в сточных водах;
- менее 1 ppm —по объему (средняя ПДК в рабочей зоне в течение смены).

Среди инновационных решений в производстве ПВХ следует отметить впервые закупленную и успешно работающую в России установку, обеспечивающую технологию непрерывного дозирования инициатора — ноу-хау фирмы «AKZO Nobel Polimer Chtmicals B.V. (Нидерланды). За счет внедрения новых решений, время процесса полимеризации уменьшено на 40 % — до 6–7 ч. При этом также значительно повышается качество ПВХ. ОАО «Каустик» стало вторым предприятием в мире, где заработала эта установка.

Мировым лидером и лицензиаром технологий по производству суспензионного и эмульсионного ПВХ является компания Solvay. В России ПВХ-Э и ПВХ-С по данной технологии производит предприятие ООО «РусВинил». Технология отличается высокой экологичностью и энергоэффективностью и является одной из самых современных в Европе.

12.10 Определение НДТ производства ПЭТФ

Российский рынок до сих пор импортозависим — доля импорта составляет 25–30 % от общего потребления полиэтилентерефталата. Строительство новых и расширение действующих производств полиэтилентерефталата позволит российским потребителям стать независимыми от импорта, а производителям найти свою нишу на российском рынке ПЭТФ, выйти на экспорт в другие страны.

В мире существуют несколько лицензиаров технологии производства ПЭТФ: Кемтекс, Инвента-Фишер, Циммер, Бюллер, UOP.

В последнее время широкое распространение получил признанный весьма перспективным одностадийный синтез ПЭТФ из этиленгликоля и терефталевой кислоты по непрерывной схеме.

В России одностадийным методом осуществляется производство ПЭТФ на 2-х предприятиях: АО «Алко-Нафта», г. Калининград и ЗАО Завод Новых Полимеров «СЕНЕЖ», г Солнечногорск.

При производстве ПЭТФ-гранулята по двухстадийной схеме (АО «Сибур-ПЭТФ», АО «ПОЛИЭФ») имеются свои преимущества. Основным преимуществом производства является двухстадийная фильтрация и проведение поликонденсации при низких температурах, что позволяет максимально сократить количество вредных веществ в полимере.

Технологический процесс полностью автоматизирован. Система автоматизации используется для поддержания заданных технологических параметров, постоянного контроля за производством, предотвращения возникновения аварийных ситуаций и поддержания заданного качества производимого продукта. Мировая практика эксплуатации подобных производств показывает, что такие установки способны работать 2–3 года без остановки на капитальный ремонт.

При наличии установки получения вторичного полиэтилентерефталата сырьем служат не только отходы первичного производства, но и продукты переработки использованной пищевой тары (ПЭТФ-хлопья).

12.11 Определение НДТ производства высокомолекулярных соединений специального назначения

Уникальность указанных производств, специфический характер использования продуктов и в значительной степени закрытость публикаций и сведений, связанных с областями применения (вплоть до оборонных и космических отраслей) делают нецелесообразным даже обсуждение этого вопроса при всей значимости этих продуктов и технологий их синтеза.

12.12 Определение НДТ производства латексов

Резкое сокращение производства латексов в РФ, замораживание научно-исследовательских работ в этом направлении, замена латексов другими продуктами — исключают возможность рассматривать эти производства как достижения НДТ.

Энергоэффективность

Производство эмульсионных каучуков

Важнейшим показателем технического уровня производства эмульсионных каучуков, наряду с показателем эксплуатационной надежности, является потребление энергии на тонну продукта, поскольку доля стоимости энергоресурсов в себестоимости каучуков достигает 50 % — 80 %.

Характерной особенностью производств, выпускающих эмульсионные каучуки, является то обстоятельство, что все они подвергались модернизациям, а также работают с достаточно высоким коэффициентом использования мощности.

Все производства эмульсионных каучуков, эксплуатирующиеся в РФ в настоящее время, имеют сравнимые показатели по уровню энергопотребления и воздействия на окружающую среду: все они построены по однотипной технологической схеме, различающейся в основном рецептурой полимеризации и аппаратурным оформлением отдельных стадий технологического процесса.

Таким образом, производства эмульсионных каучуков, подвергнутые модернизации, можно отнести к НДТ, так как основные показатели соответствуют требованиям Методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей технологии при составлении настоящего справочника НДТ.

Производство термоэластопластов (ТЭП)

Важнейшим показателем технического уровня производства ТЭП, наряду с показателем эксплуатационной надежности, является потребление энергии, поскольку доля стоимости энергоресурсов в себестоимости каучуков велика.

Стратегической задачей энергетической политики производства является снижение затрат, минимизация нерационального потребления и повышение энергетической эффективности производственных процессов. Реализация проекта «Оптимизация схемы паропотребления производством ТЭП-50» позволила существенно снизить затраты на пар производства ТЭП-50 и максимально эффективно использовать тепловую энер-

гию. Реализованный проект позволил сократить потребление пара производством ТЭП-50 на 10 % — 15 %. Проект позволил снизить воздействие производства на окружающую среду за счет сокращения выбросов пара в атмосферу и переводу системы в замкнутый цикл. Основные показатели производства ТЭП соответствуют требованиям Методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей технологии при составлении настоящего справочника НДТ.

Производство полиэтилена (ПЭ)

Стратегической задачей политики предприятий, выпускающих ПЭ, является снижение энергозатрат, минимизация нерационального их потребления

Производства ПЭ, постоянно модернизируемые, соответствуют требованиям Методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей технологии при составлении настоящего справочника НДТ.

Производство полипропилена (ПП)

Стратегической задачей политики предприятий, выпускающих ПП, является снижение энергозатрат и минимизация их нерационального потребления.

Производства ПП, в той или иной степени, постоянно подвергаемые модернизации и совершенствованию также соответствуют требованиям Методических рекомендаций по определению технологии как наилучшей при составлении настоящего справочника НДТ.

Производство АБС-пластиков

Модернизация производства АБС соответствуют требованиям Методических рекомендаций по определению наилучшей технологии при составлении настоящего справочника НДТ.

Производство поливинилхлорида (ПВХ)

Поливинилхлорид характеризуется достаточно высокой теплотворной способностью. В процессе утилизации в мусоросжигателях выделяется большое количество тепла, необходимого для обогрева жилых и промышленных зданий.

Важнейшей задачей политики предприятий является снижение энергозатрат, с минимизацией нерационального потребления энергоресурсов.

Постоянно совершенствуемые производства ПВХ соответствуют требованиям Методических рекомендаций по определению наилучшей технологии при составлении настоящего справочника НДТ.

Производство полиэтилентерефталата (ПЭТФ)

Стратегической задачей политики предприятий, выпускающих ПЭТФ, является снижение энергозатрат и минимизация их нерационального потребления.

Постоянно совершенствуемые производства ПЭТФ соответствуют требованиям Методических рекомендаций по определению наилучшей технологии при составлении настоящего справочника НДТ.

Производство полиамида 6

Стратегической задачей политики предприятий, выпускающих полиамид 6 является снижение энергозатрат и минимизация их нерационального потребления.

Постоянно совершенствуемые производства полиамида 6 соответствуют требованиям Методических рекомендаций по определению наилучшей технологии при составлении настоящего справочника НДТ.

Раздел 13. Наилучшие доступные технологии

Настоящий раздел — краткий перечень НДТ, применяемых при производстве синтетических полимеров (полиолефинов, синтетических каучуков, термоэластопластов, латексов и других высокомолекулярных соединений) на различных этапах технологического процесса.

НДТ в рамках раздела сгруппированы в подразделы в соответствии с целями их применения, например общие НДТ и НДТ для производств каучуков растворной и эмульсионной полимеризации, каучуков специального назначения, термоэластопластов (ТЭП), полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида (ПВХ), АБС-пластиков, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), высокомолекулярных соединений специального назначения и латексов.

При выборе НДТ в описании НДТ указано конкретное производство (установка), для которого должна применяться соответствующая технология. Для каждой НДТ, где необходимо, также указаны ограничения применимости включенных в описание НДТ методов.

В настоящее время существует возможность дальнейшей модернизации описанных в разделах 2–11 технологий с приростом мощности, расширением ассортимента, снижением себестоимости продукции и уменьшением их воздействия на окружающую среду. Серьезная работа в этом направлении уже ведется на всех заводах производства полимеров и переработки РФ.

13.1 Общие НДТ

13.1.1 Системы экологического менеджмента

НДТ 1. Повышение экологической результативности (эффективности) путем внедрения и поддержания системы экологического менеджмента (СЭМ), соответствующей требованиям ГОСТ Р ИСО 14001—2007 * * «Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению» или ISO 14001, или применения инструментов СЭМ.

---

* * Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 14001:2004 «Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению» (ISO 14001:2004 Environmental management systems — Requirements with guidance for use)..

13.1.2 Выбросы в воздух

НДТ 2. Ограничение выбросов продуктов сгорания в атмосферный воздух путем оптимизации процесса сжигания топлива и сдувок.

НДТ 3. Сбор и использование побочных газообразных продуктов, сдувок, не находящих применение в качестве сырьевых компонентов в качестве топлива.

НДТ 4. Повышение эффективности использования побочных продуктов процессов и производств.

НДТ 5. Применение электрофильтров с эффективностью очистки от пыли не менее 80 % и других способов улавливания.

НДТ 6. Применение скрубберов мокрой (или масляной) очистки в случаях, где это приемлемо по технологическим соображениям.

НДТ 7. Применение циклонов (в случае двухступенчатой очистки газов от пыли).

НДТ 8. Предотвращение или снижение неорганизованных выбросов загрязняющих веществ в воздух путем соблюдения требований технологических регламентов и режимов, а также надлежащего технического обслуживания оборудования.

НДТ 9. Снижение выбросов загрязняющих веществ в воздух за счет замены в производстве каучуков воздушных сушилок устаревших конструкций на новые, улучшенной конструкции.

НДТ 10. Внедрение более современных установок утилизации газовых выбросов в качестве дутьевого или топливного газа.

НДТ 11. Мониторинг выбросов маркерных загрязняющих веществ в воздух в соответствии с установленными требованиями.

13.1.3 Оптимизация водопотребления и водоотведения

НДТ 12. Оптимизация процессов водопотребления и организация закрытых водооборотных систем.

НДТ 13. Соблюдение требований, установленных для сброса сточных вод в централизованные системы водоотведения (для организаций, передающих сточные воды на очистку с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов).

НДТ 14. Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей надлежащей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях.

НДТ 15. Использование способа и химикатов для бессолевой коагуляции латексов при синтезе эмульсионных каучуков на стадии коагуляции с целью сокращения водопротребления и сброса сточных вод.

13.1.4 Отходы

НДТ 16. Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями.

НДТ 17. Использование установок для переработки бракованных брикетов с возвращением в рецикл мелкой крошки в воде.

НДТ18. Организация сбора и использования отходов полимеров для изготовления резинотехнических и других изделий неответственного назначения.

НДТ 19. Передача твердых отходов (отработанные катализатор, адсорбент и др.) на утилизацию организациям — потребителям отходов, имеющим лицензию по обращению с отходами.

13.1.5 Потребление сырья

НДТ 20. Увеличение времени работы катализаторов, обеспечение высокой степени конверсии сырья: применение одного из или комбинации следующих методов:

- обоснование выбора оптимального катализатора;
- предотвращение дезактивации катализатора;
- контроль показателей работы катализатора.

НДТ 21. Модернизация технологических систем с увеличением мощности.

НДТ 22. Стабилизация работы технологической системы путем равномерного распределения производственной программы.

НДТ 23. Внедрение агрегатов большей единичной мощности на всех стадиях синтеза, где это возможно по соображениям генерального плана и экономической целесообразности.

13.1.6 Энергоэффективность

НДТ 24. Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования тепла отходящих газов.

НДТ 25. Внедрение мероприятий по снижению удельного потребления энергии (электроэнергии, топлива и тепла).

НДТ 26. Повышение уровня автоматизации, направленное на энергосбережение.

13.1.7 Организационно-технические аспекты

НДТ 27. Модернизация технологических систем с расширением ассортимента и возможностью быстрого перехода «с марки на марку».

НДТ 28. Модернизация автоматизированных систем управления технологическим процессом.

НДТ 29. Оптимизация рецептуры полимеризации, стопперирования и стабилизации каучуков и пластических масс, а также их смешения.

НДТ 30. Повышение эффективности и экологичности режимов коагуляции в производстве эмульсионных каучуков.

НДТ 31. Внедрение новых химикатов, более эффективных и экологически менее опасных.

НДТ 30. Обучение производственного персонала. Внедрение обучающих тренажеров.

13.2 Технологические показатели НДТ

Технологические показатели НДТ приведены в таблицах 13.2.1–13.2.31.

Таблица 13.2.1 — Технологические показатели НДТ для производства каучука *цис*-изопренового (СКИ)

Технология	Получение каучука *цис*-изопренового (СКИ) методом стереоспецифической полимеризации изопрена (2-метилбутадиена-1,3) в растворе в присутствии ионно-координационных катализаторов
Потребление сырья и энергоресурсов	
Изопентан, кг/т	13–35
Изопрен, кг/т	980–1050
Электроэнергия, кВт·ч/т	350–440
Теплоэнергия, Гкал/т	2,4–5,5
Холод, Гкал/т	0,12–0,32
Вода горячая, Гкал/т	0,89–0,95
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Оксиды азота (в сумме)	0,01
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	1,2
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	2,0
ХПК	44

Таблица 13.2.2 — Технологические показатели НДТ для производства каучука *цис*-бутадиенового на титановом катализаторе

Технология	Получение каучука *цис*-бутадиенового методом стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 в растворе с использованием в качестве катализатора соединений титана
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен, кг/т	1015–1025
Электроэнергия, кВт·ч/т	230–260
Пар водяной, Гкал/т	5,4–6
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,5
Азота оксид	0,09
Углерода оксид	0,5
1,3-бутадиен (дивинил)	0,4
Циклогексан	0,5
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	5,3
pH (ед.)	7,5–10,5

Таблица 13.2.3 — Технологические показатели НДТ для производства каучука *цис*-бутадиенового на неодимовом катализаторе

Технология	Получение каучука *цис*-бутадиенового методом стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 в растворе с использованием в качестве катализатора соединений неодима
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен, кг/т	1000–1052
Электроэнергия, кВт·ч/т	330–425
Тепловая энергия, Гкал/т	5,0–7,0
Газ топливный, кг усл. т./т	4,15
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,5
Азота оксид	0,09
Углерода оксид	0,5
Циклогексан	0,6
1,3-бутадиен (дивинил)	0,6
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	4,5
pH (ед.)	7,5–10,5

Таблица 13.2.4 — Технологические показатели НДТ для производства каучука *цис*-бутадиенового на литиевом катализаторе

Технология	Получение каучука *цис*-бутадиенового методом стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 в растворе в присутствии литийорганического катализатора
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен, кг/т	1100
Электроэнергия, кВт·ч/т	667,2
Тепловая энергия, Гкал /т	6,14
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,3
1,3-бутадиен (дивинил)	0,002
Пыль каучука	0,01
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	$0{,}25 \cdot 10^{-8}$
Взвешенные вещества	$0{,}38 \cdot 10^{-6}$
ХПК	$0{,}19 \cdot 10^{-5}$
pH (ед.)	6,5–9,5

Таблица 13.2.5 — Технологические показатели НДТ для производства каучука бутадиен-стирольного (ДССК) (в том числе маслонаполненного *)

Технология	Получение каучука бутадиен-стирольного (ДССК) методом статистической и блочной сополимеризации бутадиена-1,3 со стиролом в растворе с использованием литийорганических катализаторов (в том числе маслонаполненного *)
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен *	580–600
Масло Норман-346 *	275–300
Стирол *	180–190
Бутадиен + стирол	1130–1150
Электроэнергия, кВт·ч/т	750 (320 *)–790 (350 *)
Теплоэнергия, Гкал/т	6,5–6,9
Пар водяной *, Гкал/т	5,5–6,0
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	1,0
Азота оксид	0,09
Углерода оксид	3,0
1,3-бутадиен (дивинил)	0,69
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	8,0
pH (ед.)	6,5–10,5
* Для маслонаполненных марок.	

Таблица 13.2.6 — Технологические показатели НДТ для производства бутилкаучука (БК) суспензионного (в том числе галогенированного) (ГБК)

Технология	Производство бутилкаучука (БК) суспензионного методом сополимеризации изобутелена с изопреном в суспензии в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса
Потребление сырья и энергоресурсов	
Изобутилен и изопрен на бутилкаучук	1034
Изобутилен и изопрен на хлорбутилкаучук	1142
Изобутилен и изопрен на бромбутилкаучук	1035
Хлор для бромбутилкаучука	23
Хлор для хлорбутилкаучука	27
Бромид натрия	38
Теплоэнергия на бутилкаучук, Гкал/т	2,90
Электроэнергия на бутилкаучук, кВт·ч/т	947
Топливный газ на бутилкаучук, т усл. т./т	0,008
Теплоэнергия на хлорбутилкаучук, Гкал/т	6,17
Электроэнергия на хлорбутилкаучук, кВт·ч/т	1148

Окончание таблицы 13.2.6

Технология	Производство бутилкаучука (БК) суспензионного методом сополимеризации изобутилена с изопреном в суспензии в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса
Топливный газ на хлорбутилкаучук, т усл. т./т	0,007
Теплоэнергия на бромбутилкаучук, Гкал/т	5,97
Электроэнергия на бромбутилкаучук, кВт·ч/т	1135
Топливный газ на бромбутилкаучук, т усл. т./т	0,007
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	–
Азота оксид	–
Углерода оксид	–
Изобутилен	0,92
Изопрен	0,03
Хлор	–
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,76
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	$0{,}56 \cdot 10^{-4}$
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,05
Взвешенные вещества	0,5

Таблица 13.2.7 — Технологические показатели НДТ для производства бутилкаучука растворного

Технология	Производство бутилкаучука растворного методом сополимеризации изобутилена с изопреном в углеводородном растворителе (изопентане) с использованием в качестве катализатора комплексных алюминийорганических соединений
Потребление сырья и энергоресурсов	
Изобутилен, кг/т	980–1020
Изопрен, кг/т	25–30
Электроэнергия, кВт·ч/т	2000–2200
Пар водяной, Гкал/т	4,2–5
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	10,0
Хлорэтан (этил хлористый)	8,0
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	4,0

Окончание таблицы 13.2.7

Технология	Производство бутилкаучука растворного методом сополимеризации изобутилена с изопреном в углеводородном растворителе (изопентане) с использованием в качестве катализатора комплексных алюминийорганических соединений
ХПК	77
pH (ед.)	4–12

Таблица 13.2.8 — Технологические показатели НДТ для производства каучука бутадиен-стирольного (СКС) (в том числе маслонаполненного)

Технология	Производство каучука бутадиен-стирольного (СКС) методом радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии
Потребление сырья и энергоресурсов	
Стирол привозной, кг/т	240–260
Бутадиен на производство каучука и с учетом образования ББФ, кг/т	708–720
Электроэнергия, кВт·ч/т	290–320
Пар водяной, Гкал/т	1,7–2,2
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,17
Азота оксид	0,03
Серы диоксид	0,03
Стирол	4,0
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,09
ХПК	1,3

Таблица 13.2.9 — Технологические показатели НДТ для производства бутадиен-α-метилстирольного каучука (СКМС) (в том числе маслонаполненного *)

Технология	Производство бутадиен-α-метилстирольного (СКМС) каучука методом сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола в эмульсии по свободнорадикальному механизму
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен на производство каучука марки СКМС-30АРКМ-15, кг/т	720 (610 *)–760 (640 *)
α-метилстирол на производство каучука марки СКМС-30АРКМ-15, кг/т	205 (175 *)–220 (180 *)
Электроэнергия, кВт·ч/т	250–275
Пар водяной, Гкал/т	2,50–2,75
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	

Окончание таблицы 13.2.9

Технология	Производство бутадиен-α-метилстирольного (СКМС) каучука методом сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола в эмульсии по свободнорадикальному механизму
1,3-бутадиен (дивинил)	1,5
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	1,9
АСПАВ *	0,1
ХПК	44,2
* Для маслонаполненных марок.	

Таблица 13.2.10 — Технологические показатели НДТ для производства бутадиен-нитрильного каучука (в том числе наполненного поливинилхлоридом (ПВХ))

Технология	Производство бутадиен-нитрильного каучука методом сополимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК, в водных эмульсиях в присутствии инициаторов свободнорадикальных процессов
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен-1,3, кг/т	672–690
Нитрил акриловой кислоты, кг/т	308–325
Электроэнергия, кВт·ч/т	330–360
Теплоэнергия, Гкал/т	1,7–2
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
1,3-бутадиен (дивинил)	3,8
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,03
ХПК	25

Таблица 13.2.11 — Технологические показатели НДТ для производства каучука СКЭПТ (тройной сополимер)

Технология	Производство каучука СКЭПТ методом растворной сополимеризации этилена, пропилена и несопряженного диена с использованием анионно-координационных катализаторов из галогенида переходного металла и металлоорганического восстановителя
Потребление сырья и энергоресурсов	
Антиоксидант, кг/т	0,002
Дициклопентадиен, кг/т	0,07
Пропилен, кг/т	0,55
Этилен, кг/т	0,51
Электроэнергия, кВт·ч/т	1220–1360

Окончание таблицы 13.2.11

Технология	Производство каучука СКЭПТ методом растворной сополимеризации этилена, пропилена и несопряженного диена с использованием анионно-координационных катализаторов из галогенида переходного металла и металлоорганического восстановителя
Пар водяной, Гкал/т	9,4–13,2
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Пропилен	2,41
Углерода оксид	0,7
Азота диоксид	0,06
Азота оксид	0,01
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Алюминий	2,3
Ванадий	0,015

Таблица 13.2.12 — Технологические показатели НДТ для производства термоэластопластов (ТЭП)

Технология	Получение термоэластопластов методом анионной блок-сополимеризации в неполярном растворителе с использованием «живых» цепей полимера и в присутствии в качестве катализатора литийорганических соединений
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен, кг/т	707–715
Стирол, кг/т	305–313
Электроэнергия, кВт·ч/т	750–830
Пар водяной, Гкал/т	8–9
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Оксиды азота (в сумме)	1,7
Оксид углерода	1,7
Циклогексан	5,1
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	0,03
ХПК	5,1
pH (ед.)	7,5–9,5

Таблица 13.2.13 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилена в трубчатом реакторе

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации этилена под воздействием различных температур, давлений и инициаторов полимеризации
Потребление сырья и энергоресурсов	
Этилен, кг/т	1015–1035
Пропионовый альдегид, кг/т	2,3– 2,5
Электроэнергия, кВт·ч/т	790–1200
Пар водяной, Гкал/т	0,2–0,9
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера)	0,05
Этилен	4,3
Загрязняющие вещества в сбросах, т/г, не более	
Взвешенные вещества	0,17
ХПК	0,03
pH (ед.)	5–8

Таблица 13.2.14 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилена в автоклавном реакторе

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации этилена под воздействием различных температур, давлений и инициаторов полимеризации
Потребление сырья и энергоресурсов	
Этилен, т/ч	1,61–6,66
Инициатор Тригонокс С, кг/ч	0,24–1,03
Инициатор Тригонокс 42S, кг/ч	0,15–0,87
Инициатор Тригонокс В, кг/ч	0,15–0,68
Инициаторное масло, т/ч	7,78–32,21
Компрессорное масло, кг/ч	6,86–28,42
Теплоэнергия, Гкал/т	0,17–0,37
Электроэнергия, кВт·ч/т	846–956
Промышленная вода, $м^3$/т	290–430
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Этилен	2,5
Полиэтиленовая пыль	0,23
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	4,4
pH (ед.)	6,5 – 8,5

Таблица 13.2.15 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилена по газофазной технологии

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации этилена в газовой фазе под воздействием различных температур, давлений и инициаторов полимеризации
Потребление сырья и энергоресурсов	
Этилен на производство сополимера, кг/т	1022
Этилен + сумма сомономеров, кг/т	1117
Электроэнергия, кВт·ч/т	160–870
Топливный газ, Гкал/т	0,16–1,68
Воздух, $м^3$/т	7,78–32,21
Азот, $м^3$/т	6,86–284
Вода оборотная, $м^3$/т	0,21–0,37
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,25
Азота оксид	0,08
Углерода оксид	2,04
Ацетальдегид	0,002
Этилен	3,33
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Сульфат-анион (сульфаты)	3,8
Хлорид-анион (хлориды)	0,7
Сухой остаток	7,6
Взвешенные вещества	0,2

Таблица 13.2.16 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилена по жидкофазной (суспензионной) технологии

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации этилена в жидкой фазе (суспензии) в среде инертного растворителя/сомономера в присутствии катализаторов Циглера — Натта
Потребление сырья и энергоресурсов	
Этилен, кг/т	1027
Потребление воды, $м^3$/т	2,3
Энергопотребление, кВт·ч/т	700
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Выбросы пыли	0,08
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	0,05

Таблица 13.2.17 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена по газофазной технологии

Технология	Полимеризация пропилена в газовой фазе		
	Реактор с псевдоожиженным слоем	Вертикальный реактор	Горизонтальный реактор
Электроэнергия, кВт·ч/т			260–320
Топливо, тыс. $м^3$		1450–2473	–
Теплоэнергия, Гкал		9 550–19 832	–
Пропилен, кг/т (не менее 99,5 % C_3H_6)			1030–1060
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более			
Пропилен		0,009	0,17
Взвешенные вещества (пыль полимера, аддитивы)		0,08	0,009
Загрязняющие вещества в сбросах, т/г, не более			
Взвешенные вещества (пыль полимера, аддитивы)		0,03	0,02
ХПК		0,068	0,026
pH (ед.)		8–10,5	8–10,5

Таблица 13.2.18 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена по суспензионной технологии в растворителе

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации пропилена в жидкой фазе (суспензии) в среде инертного растворителя
Потребление сырья и энергоресурсов	
Пропилен, кг/т	1038–1096
Пар, Гкал/т	0,95–1,0
Электроэнергия, кВт·ч/т	430–475
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,09
Азота оксид	0,017
Взвешенные вещества (пыль полимера, аддитивы)	0,17
Углерода оксид	0,17
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	2,6
Пропилен	2,6
Загрязняющие вещества в сбросах до очистки, кг/т, не более	
Взвешенные вещества	0,26

Окончание таблицы 13.2.18

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации пропилена в жидкой фазе (суспензии) в среде инертного растворителя
ХПК	0,3
pH (ед.)	7–10

Таблица 13.2.19 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена по суспензионной технологии в пропилене

Технология	Производство полипропилена в жидкой фазе (суспензии) по анионно-координационному механизму в петлевом реакторе с использованием высокоэффективных каталитических систем Циглера — Натта IV поколения
Потребление сырья и энергоресурсов	
Пропилен, т/т	1,04
Пропилен и этилен для сомономеров, т/т	1,1
Теплоэнергия, Гкал/т	0,2–0,22
Электроэнергия, кВт·ч/т	300–311
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,06
Азота оксид	0,01
Углерода оксид	0,4
Загрязняющие вещества в сбросах до очистки, кг/т, не более	
Нефтепродукты	0,5
Взвешенные вещества	6,5

Таблица 13.2.20 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена из пропан-пропиленовой фракции, получаемого по суспензионной технологии

Технология	Производство полипропилена из пропан-пропиленовой фракции методом полимеризации пропилена в жидкой фазе по суспензионному механизму с использованием пропан-пропиленовой фракции
Потребление сырья и энергоресурсов	
Пропилен из отделения подготовки сырья, кг/т	1035–1060
Электроэнергия, кВт·ч/т	290 (580 *)–320 (640 *)
Пар, Гкал/т	1,4 (0,7 *)–1,6 (0,8 *)
Пар + ЭЭ, ГДж/т	6,9 (5,0 *)–7,9 (5,7 *)
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	

Окончание таблицы 13.2.20

Технология	Производство полипропилена из пропан-пропиленовой фракции методом полимеризации пропилена в жидкой фазе по суспензионному механизму с использованием пропан-пропиленовой фракции
Взвешенные вещества (пыль полипропилена)	0,04
Пропилен	1,7
Загрязняющие вещества в сбросах до очистки, кг/т, не более	
Нефтепродукты	0,026
Взвешенные вещества	1,8
ХПК	1,1
pH (ед.)	8–9
* При наличии теплового насоса на блоке разделения пропан-пропиленовой фракции.	

Таблица 13.2.21 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена, получаемого сополимеризацией пропилена и этилена

Технология	Получение полипропилена комбинацией суспензионного и газофазного процессов
Потребление сырья и энергоресурсов	
Пропилен из отделения подготовки сырья, кг/т	1035–1060
Электроэнергия, кВт·ч/т	150–200
Промышленная вода, $м^3$/т	150–200
Пропилен, кг/т	1045
Этилен, кг/т	180
Водород, кг/т	0,2–0,6
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Формальдегид	0,001
Пыль полипропилена	0,01
Углерода оксид	0,01

Таблица 13.2.22 — Технологические показатели НДТ для производства полистирола в суспензии (вспенивающейся)

Технология	Полимеризация стирола в суспензии
Потребление сырья и энергоресурсов	
Стирол, кг/т	960–1060
Пентаны, кг/т	70–80
Электроэнергия, кВт·ч/т	132–150
Пар, Гкал/т	0,52–0,55
Топливный газ, т усл. т./т	0,0016–0,0018

Окончание таблицы 13.2.22

Технология	Полимеризация стирола в суспензии	
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более		
Азота оксид	0,017	
Азота диоксид	0,068	
Углерода оксид	0,51	
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	1,7	
Этилбензол (стирол)	0,34	
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более		
	До очистки на ЛОС *	После очистки на ЛОС *
АСПАВ	0,08	0,017
Взвешенные вещества	6,0	0,9
ХПК	10	2,0
pH (ед.)	6–9	6 -7,5
* ЛОС являются неотъемлемой частью данного производства.		

Таблица 13.2.23 — Технологические показатели НДТ для производства полистирола в массе (в том числе ударопрочного)

Технология	Непрерывная полимеризация стирола в массе с неполной конверсией
Потребление сырья и энергоресурсов	
Стирол + каучук + минеральное масло, кг/т	1014
Стирол + минеральное масло, кг/т	1029
Электроэнергия, кВт·ч/т	93–211
Топливный газ, $м^3$/т	35,20–45,36
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота оксид	0,27
Азота диоксид	0,04
Углерода оксид	0,08
Серы диоксид	0,001
Этилбензол (стирол)	0,007
Загрязняющие вещества в сбросах после очистки, кг/т, не более	
Нефтепродукты	$1{,}12 \cdot 10^{-6}$

Таблица 13.2.24 — Технологические показатели НДТ для производства АБС-пластиков (акрилонитрил-бутадиен-стирольных сополимеров)

Технология	Производство АБС-пластиков методом сополимеризация акрилонитрила, бутадиена и стирола в эмульсии и массе по радикальному методу сополимеризации
Потребление сырья и энергоресурсов	

Окончание таблицы 13.2.24

Технология	Производство АБС-пластиков методом сополимеризация акрилонитрила, бутадиена и стирола в эмульсии и массе по радикальному методу сополимеризации
Стирол + нитрит акриловой кислоты + каучук, кг/т	1040
Электроэнергия, кВт·ч/т	227
Топливный газ, м^3/т	42
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,09
Азота оксид	0,02
Углерода оксид	0,11
Этилбензол (стирол)	0,17
Акрилонитрил	0,28
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	1,17

Таблица 13.2.25 — Технологические показатели НДТ для производства поливинилхлорида эмульсионного

Технология	Производство поливинилхлорида методом радикальной эмульсионной полимеризации винилхлорида по периодической непрерывной схемам
Потребление сырья и энергоресурсов	
Винилхлорид мономер, кг/т	1015–1060
Добавки, кг/т	16–18,3
Электроэнергия, кВт·ч/т	360–440
Пар среднего давления, Гкал/т	0,06-0,09
Вода захоложенная, м^3/т	4,3–5,2
Вода оборотная, м^3/т	68,4–83,6
Деминерализованная вода, т/т	2,3–2,8
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Винилхлорид (хлористый винил)	0,009
Взвешенные вещества (в том числе пыль поливинилхлорида)	0,24
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Взвешенные вещества	1,0
ХПК	1,0
pH (ед.)	5,8–9,6

Таблица 13.2.26 — Технологические показатели НДТ для производства поливинилхлорида суспензионного

Технология	Полимеризация винилхлорида в суспензии по полунепрерывной схеме
Потребление сырья и энергоресурсов	
Винилхлорид мономер, кг/т	1005–1070
Добавки, кг/т	2,6–5,0
Электроэнергия, кВт·ч/т	124–152
Пар среднего давления, Гкал/т	0,19–0,27
Вода захоложенная, $м^3$/т	2,04–2,50
Вода оборотная, $м^3$/т	63–77
Деминерализованная вода, т/т	2,4–3,0
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Винилхлорид (хлористый винил)	1,13
Взвешенные вещества (в том числе пыль поливинилхлорида)	0,34
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Взвешенные вещества	1,0
ХПК	2,16
pH (ед.)	5,8–9,6

Таблица 13.2.27 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилентерефталата (ПЭТФ)

Технология	Производство полиэтилентерефталата методом поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля (в качестве основных компонентов) и изофталевой кислоты и диэтиленгликоля (в качестве сомономеров)
Потребление сырья и энергоресурсов	
Природный газ $нм^3$/т	72–80
Электроэнергия, кВт·ч/т	187–195
Терефталиевая кислота, кг/т	839–850
Этиленгликоль, кг/т	333–340
Изофталиевая кислота, кг/т	20,1–20,9
Диэтиленгликоль, кг/т	5,5–5,7
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Оксиды азота (в сумме)	0,2
Оксиды углерода	1,2
Взвешенные вещества (полимерная пыль)	0,12
Этиленгликоль	0,094
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Взвешенные вещества	0,09
ХПК	29
pH (ед.)	2,4–8,0

Таблица 13.2.28 — Технологические показатели НДТ для производства поликарбонатов

Технология	Производство поликарбоната непрерывным методом поликонденсации дифенилкарбоната с бисфенолом А
Потребление сырья и энергоресурсов	
Электроэнергия, кВт·ч/т	344–500
Чистая вода, т/т	0,3–0,4
Водяной пар, т/т	9,9–10
Азот нм^3/ч	0,18–43
Окись этилена, т/т	0,19
Метанол, т/т	0,022–0,024
Фенол, т/т	0,051–0,052
Диоксид углерода, т/т	0,19–0,20
Бисфенол А, т/т	0,88
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Фенол	0,0087
Азота оксид	0,088
Азота диоксид	0,512
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	0,003
Сухой остаток	9

Таблица 13.2.29 — Технологические показатели НДТ для производства полиамидов

Технология	Периодическая или непрерывная полимеризация лактамов (циклических амидов) или карбоновых кислот, аминокислот
Потребление сырья и энергоресурсов	
Электроэнергия, кВт·ч/т	263
Паровой конденсат, т/т	2,3
Пар, Гкал/т	1,51
Деминерализованная вода (химобессоленная), м^3/т	0,27
Азот, м^3/т	120
Водород, м^3/т	0,08
Капролактам, кг/т	1003
Кислота уксусная, кг/т	1,1
Природный газ, м^3/т	42
Теплоноситель, кг/т	0,18
3-диэтиламино-1-пропиламин, кг/т	5,3
Кислота терефталевая, кг/т	5,7
Триацетондиамин, кг/т	1,6
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	

Окончание таблицы 13.2.30

Технология	Периодическая или непрерывная полимеризация лактамов (циклических амидов) или карбоновых кислот, аминокислот
Эпсилон-капролактам (гексагидро-2Н-азепин-2-он)	0,03
Углерода оксид	0,013
Азота оксид	0,003
Азота диоксид	0,02
Пыль полиамида	0,008
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Капролактам	0,005

Таблица 13.2.30 — Технологические показатели НДТ для производства фторопластов

Технология	Полимеризация тетрафторэтилена в водной суспензии или в эмульсии
Потребление сырья и энергоресурсов	
Электроэнергия, кВт·ч/т	917–5000
Сжатый воздух, $м^3$/т	100–300
Производственная вода, $м^3$/т	100–700
Пар, Гкал/т	0,1–5,5
Обессоленная вода, $м^3$/т	100–700
Азот, $м^3$/т	104–180
Горячая вода, Ккал/т	0,17–0,2
Тетрафторэтилен (мономер 4), т/т продукции	1–4
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Тетрафторэтилен	13,7
Трифторхлорэтилен	0,21
1,1-Дифторэтилен	0,47
Гексафторпропилен	0,9
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Фторид-анион	0,39
Взвешенные вещества	3,19

Таблица 13.2.31 — Технологические показатели НДТ для производства сэвилена

Технология	Радикальная сополимеризация этилена и винилацетата при высоком давлении в трубчатых и автоклавных реакторах
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Этилен	0,971
Винилацетат	0,3
Полиэтилен	0,005
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	

Окончание таблицы 13.2.31

Технология	Радикальная сополимеризация этилена и винилацетата при высоком давлении в трубчатых и автоклавных реакторах
Алюминий	0,002
Аммоний-ион	0,009
Железо	0,004
НСПАВ	0,009
Сульфат-анион (сульфаты)	4,5
Фосфаты (по фосфору)	0,01
Взвешенные вещества	0,23
БПК5	0,04

Раздел 14. Экономические аспекты применения наилучших доступных технологий

Настоящий раздел касается оценки реализации природоохранных мероприятий, заложенных и в проектную документацию по созданию новых производств, и в локальную проектную документацию по техническому перевооружению действующих. Как правило, это техническое перевооружение в производствах полимерных материалов различного назначения, пластиков и каучуков в соответствии с Федеральным законом от 27 июля 1997 г. № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» направлено на внедрение новой технологии, автоматизацию опасного производственного объекта или его отдельных частей, модернизацию или замену применяемых технических устройств. Неотъемлемой частью технического перевооружения являются экологические мероприятия, которые в подавляющем большинстве случаев невозможно отделить от мероприятий по промышленной безопасности и энергосбережению.

Опубликованная в открытой печати информация, касающаяся экономической оценки чисто экологических мероприятий, не является достоверной и универсальной для определения значимости сокращения эмиссии загрязняющих веществ в окружающую среду. Оценка затрат, имеющих место при реализации отдельных природоохранных мероприятий и проектов, слишком ориентировочна в силу различной специфики экономических расчетов отдельных производителей, стремления к неразглашению отдельных технологических тонкостей, агрегирования данных и невозможности зачастую распределить затраты по маркам одновременно выпускаемых продуктов.

В условиях Российской Федерации высокая волатильность финансовых и валютных рынков добавляет недостоверности к определению затрат на природоохранные мероприятия (тем более, что затраты на модернизацию действующих предприятий содержат значительный валютный компонент, а рублевый компонент подвергается воздействию инфляции и непосредственно влияет на увеличение объема затрат по сравнению с первоначально заявленными и утвержденными).

Поэтому на основании длительного опыта проектных работ по созданию новых производств и модернизации действующих технологических цехов и установок природоохранные мероприятия оценочно составляют от общей стоимости затрат:

- при создании новых объектов — 5 % — 7 %;
- при техническом перевооружении отдельных участков схемы — 1 % — 5 %, в зависимости от назначения.

Информация о реализованных мероприятиях по усовершенствованию действующих производств с целью улучшения энергоэффективности, снижения воздействия на окружающую среду, персонал предприятия и населения приведена выше по тексту в соответствующих разделах справочника.

Раздел 15. Перспективные технологии

Оценка перспективных технологий, которые могут рассматриваться как потенциальные НДТ, проведена специалистами в области химической технологии по производству полимеров, имеющих значительный опыт в области проектирования, разработки новых процессов и эксплуатации действующих предприятий.

15.1 Производство синтетических каучуков

15.1.1 Каучуки растворной полимеризации

Химизм процессов производства каучуков растворной полимеризации, получаемых, в основном, с использованием катализаторов Циглера-Натта и алкилов лития: 1,4 — цис-полиизопрена (заменителя натурального каучука), полибутадиена, бутадиен-стирольного каучука и бутилкаучука достаточно подробно изучен. Технологический процесс, как правило, осуществляют по непрерывной схеме в нескольких полимеризаторах различного объема, водная дегазация обычно проводится в системе не менее двух аппаратов, последовательно соединенных по ходу дегазируемого продукта, сушка проводится в сушилках различной конструкции, чаще всего с предварительным отжимом влаги в экспеллерах.

Возможно встраивание в общую схему производства узла предварительного концентрирования полимеризата с повышением вязкости раствора каучука до величины, не препятствующей его транспортировке специальными насосами. Попытки в производственном масштабе внедрить процесс безводной дегазации пока успехами не увенчались. Основные направления совершенствования технологического процесса:

- повышение уровня автоматизации, включая максимальное внедрение анализаторов в потоке;
- совершенствование технологического процесса в аспекте энергосбережения (например, использование котлов-утилизаторов для термического обезвреживания (окисления) органических веществ (стирол, циклогексан, гептан и др.), содержащихся в отработанном воздухе после сушилок каучука);
- переход на более эффективные или стереоселективные катализаторы, каталитические систем, например: для синтеза СКД и СКИ — это каталитические системы на основе редкоземельных металлов, в частности неодима; для ДССК — специальные

электронодоноры в составе каталитической системы, а для СКИ — металлоценовые катализаторы;

- расширение марочного ассортимента выпускаемых каучуков.

15.1.1.1 Растворный бутадиен-стирольный каучук (ДССК)

К перспективным направлениям развития технологии растворного бутадиен-стирольного каучука (ДССК) относится получение модифицированных полимеров с заданной микро- и макроструктурой (содержание звеньев 1,2- и 1,4-*цис(транс)*-бутадиена, стирола, степень разветвления, полидисперсность). Такие каучуки обладают требуемым комплексом свойств (температура стеклования, пластоэластические и вязкоупругие характеристики, термостойкость и пр.), а благодаря модификации способны к лучшему взаимодействию с другими компонентами резиновых смесей и в первую очередь наполнителями — осажденным коллоидным диоксидом кремния и/или техническим углеродом. Модифицированные ДССК находят применение преимущественно в протекторе шин. Способы модификации каучука разнообразны, но наиболее экономически оправдано проводить модификацию на стадии синтеза, результатом этого процесса является функционализация каучука, т. е. введение функциональных групп в молекулу (например, аминных и/или кремнийорганических), либо его разветвление посредством применения ди-, три-, тетра- или полифункциональных разветвляющих агентов.

15.1.1.2 Растворный бутадиеновый каучук (СКД)

Получение каучуков СКД на неодимовой каталитической системе (СКН-НД) является наиболее перспективным по сравнению с технологиями синтеза, основанными на применении кобальт- или титансодержащих каталитических систем. Современные разработки направлены на модификацию неодимсодержащих катализаторов или применение катализаторов на основе других редкоземельных металлов с целью дальнейшего улучшения процесса получения и свойств конечного продукта.

Развитие технологий производства каучука СКД-НД так же, как и в случае с каучуком ДССК, направлено на получение модифицированных марок за счет функционализации и/или разветвления. Основная область применения таких марок СКД-НД — производство шин.

Перспективным также является получение СКД-НД, обеспечивающего более высокую морозостойкость конечных изделий (например, зимних шин) по сравнению с существующими марками этого каучука.

15.1.1.3 Синтетический изопреновый каучук (СКИ)

Технология получения полиизопрена на литиевых катализаторах открывает широкие возможности для его функционализации по концам и длине цепи, а также разветвления. Такие подходы к синтезу и модификации СКИ позволят приблизить его свойства к натуральному каучуку, расширить области применения.

15.1.1.4 Бутилкаучук и галобутилкаучук (БК, ГБК)

Перспективными направлениями в технологии получения растворного бутилкаучука являются:

- повышение температуры синтеза за счет использования новых каталитических систем, что позволит упростить метод получения данного каучука и существенно снизить затраты на его производство;
- проведение «живой» катионной полимеризации изобутилена и получения блочных сополимеров со стиролом, акриловыми и другими мономерами.
- получение бутилкаучуков со звездчатой структурой star-shaped.

Развитие технологии ГБК может быть направлено:

- на минимизацию количества галогенов (брома или хлора) в отходах производства за счет их эффективной рекуперации;
- разработку и применение новых бромирующих/хлорирующих реагентов с целью повышения экологичности и улучшения экономических показателей;
- разработку технологии бромирования, исключающей стадию выделения БК из полимеризационного раствора и повторное его растворение в заданном растворителе.

Также перспективным видится применение исходного БК с заданной микро- и макроструктурой (третий мономер, молекулярно-массовые характеристики) для последующего галогенирования, что открывает дополнительные возможности для улучшения потребительских свойств конечных продуктов, расширения областей применения каучука.

15.1.2 Каучуки эмульсионной полимеризации

Основные усовершенствования в технологии получения эмульсионных каучуков в последние годы связаны с:

- повышением уровня автоматизации производства;
- реализацией противоточной дегазации латекса, повышающей эффективность процесса отгонки остаточных мономеров;
- улучшением качества очистки возвратных мономеров;
- модернизацией линий выделения каучука из латекса, сушки, брикетирования;
- реализацией автоматизированной системы дробного дозирования мономеров и регуляторов молекулярной массы в процессе синтеза, что наиболее актуально при производстве бутадиен-нитрильных каучуков;
- применением более эффективных стабилизаторов каучука, обеспечивающих более длительную стабильность свойств каучука при хранении и исключающих изменение его окраски;
- для маслонаполненных марок применение масел-наполнителей (SRAE, MES, TDAE), отвечающих требованиям REACH по содержанию полициклических ароматических углеводородов (ПАУ);
- внедрением бессолевой и малосолевой коагуляции. Для выделения каучуков из латекса наиболее эффективным является бессолевой способ коагуляции, применение которого ведет к исключению или значительному сокращению расхода хлористого натрия и практически полному связыванию биологически не разлагаемого диспергатора — лейканола. Нерастворимый комплекс лейканола и коагулянта остается в составе

каучука. В качестве коагулянтов при бессолевом способе коагуляции могут применяться полимерные четвертичные аммониевые основания, такие как ЭПАМ, ВПК-402 или Superfloc C-592, а также АПК-46 — продукт взаимодействия высокомолекулярных полимерных природных органических соединений, связанных полипептидной связью;

- реализацией мероприятий по химическому связыванию диспергатора — лейканола;

- совершенствованием процесса очистки сточных вод.

Синтез новых модифицированных каучуков эмульсионной полимеризации показывает несомненную перспективу развития этого важного сектора нефтехимии.

Увеличение ассортимента выпускаемых каучуков заметно расширяет возможности их применения, в том числе и в производстве так называемых зеленых шин.

15.1.2.1 Эмульсионные бутадиен-(α-метил)стирольные каучуки (СК(М)С)

Для технологии производства СК(М)С ключевыми векторами развития являются повышение стабильности свойств каучука от партии к партии за счет автоматизации процесса и качества исходного сырья; использование более эффективных ингредиентов с точки зрения экономики, экологии и стабильности.

Важным направлением работ в отечественной промышленности СК следует считать доработку и восстановление технологий по модификации производства модифицированных за счет введения третьего мономера эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков, таких как СК(М)С-30 АРКП-МЭГ, СКС-30 АРКМ-27 МЭГ, модифицированного метиметакрилатом Резиласта М-1, модифицированного акрилонитрилом Резиласта 2, модифицированных амидными группами СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15. Эти каучуки могут использоваться и в производстве так называемых зеленых шин для РТИ с улучшенными свойствами.

Перспективным может быть развитие прежних разработок эмульсионных БСК с содержанием звеньев стирола 30 % — 40 %, со светлыми маслами-наполнителями, БСК с наполнением поливинилхлоридом, диэлектрических БСК и БСК для асбестотехнических изделий.

15.1.2.2 Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН)

Для технологии производства СКН важными векторами развития являются: повышение стабильности свойств каучука от партии к партии за счет автоматизации процесса и стабилизации качества исходного сырья, реализации низкотемпературной полимеризации, использование более эффективных ингредиентов (стабилизаторов, эмульгаторов, регуляторов молекулярной массы).

К перспективным относятся технологии получения таких марок СКН, как:

- частично сшитые (cross-linked) с различной степенью структурирования в виде кип или порошков требуемой дисперсности;

- быстровулканизующиеся (fast curing) для производства изделий методом высокоскоростного литья под давлением;

- чистые, или зеленые, обеспечивающие меньшее загрязнение пресс-форм при производстве РТИ;

- каучуки с бимодальным молекулярно-массовым распределением, что обеспечивает лучшую перерабатываемость, стойкость резин к набуханию в маслах и когезионную прочность мягких резин;

- модифицированные за счет введения третьего мономера (акриловой кислоты и ее эфиров, винилиденхлорида и др.). Наибольшее распространение получил карбоксилатный каучук (XNBR);

- порошкообразные СКН, применение которых сокращает энерго-и трудозатраты при производстве РТИ.

Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки важны для производства РТИ с высокой устойчивостью к углеводородам и термоокислительному старению. Развитие данной технологии направлено на совершенствование процессов гомо- и гетерофазного гидрирования за счет применения новых катализаторов и каталитических систем.

Комбинаций СКН с поливинилхлоридом (ПВХ), используемых для изготовления огнестойких изделий и оболочек кабелей прежде всего в электротехнической промышленности, и с другими термопластичными материалами.

15.1.3 Каучук натрий-бутадиеновый (СКБ)

Фактически этот каучук жидкофазной полимеризации является единственным сохранившимся из видов каучука, разработанных и предложенных к внедрению основоположником промышленности СК в СССР академиком С. В. Лебедевым. Эта стабильность производства на протяжении многих лет, хотя и в малых количествах, объясняется потребностью асбестотехнической промышленности в полимере, жесткость которого при эксплуатации и повышении температуры и других условиях возрастает. ВНИИСК имени академика С. В. Лебедева долго пытался разработать полноценную замену этому каучуку, но и до настоящего времени ОАО «Казанский завод СК» продолжает его выпуск.

15.1.4 Каучуки этилен-пропиленовые СКЭП (двойной полимер) и СКЭПТ (тройной полимер)

На основе этилена и пропилена могут вырабатываться насыщенные двойные сополимеры (СКЭП), а с применением дополнительного третьего мономера — ненасыщенные (СКЭПТ). В настоящее время СКЭПТ является основным и самым распространенным эластомером в производстве герметиков для автомобилей, кровельных и изоляционных материалов, при герметизации промышленных резервуаров и водостоков.

Существует два способа синтеза этилен-пропиленовых каучуков: в растворе и в суспензии. Кроме того, разработана технология газофазной полимеризации, требующая значительно меньших энергетических затрат и позволяющая получать каучук в гранулированной форме.

Серьезную перспективу представляют динамические термоэлатопласты (ДТЭП) на базе этилен-пропиленовых каучуков и полиолефинов.

Такие материалы, имея широчайший температурный интервал применения (-60° + 125 °С), хорошо формуются, мало подвержены стиранию, характеризуются высокими диэлектрическими показателями.

15.1.5 Каучуки уретановый, силиконовый, эпихлоргидриновый и пропиленоксидный

Такие полимеры, как каучуки уретановый, силиконовый, эпихлоргидриновый и пропиленоксидный, сами по себе являются узкоспециальными, сравнительно новыми продуктами.

Эти специальные каучуки имеют очень важное, но специфическое и ограниченное применение, с учетом описанных выше по тексту особенностей их синтеза, опасных свойств применяемых химикатов и других особенностей.

Синтез уретановых каучуков осуществляется одно- или двухстадийным способами. Наибольшее применение получил двухстадийный способ. Недостаток двухстадийного способа получений изделий из вулколлана на основе СКУ — использование высоковязких преполимеров, в связи с чем из реакционной массы трудно удаляются пузырьки воздуха, которые могут служить причиной дефектов в готовых изделиях (раковины, трещины и др.). Следует предпочесть одностадийный способ. При таком способе сушке подвергается смесь олигомера, катализатора и удлинителя цепи, а ди-изоцианат добавляется к уже высушенной смеси.

В производстве силиконовых каучуков предпочтительнее проведение стадии гидролиза диорганодихлорсиланов без растворителей с образованием смеси линейных и циклических соединений, которую затем термокаталитической деполимеризацией возможно практически полностью преобразовать в циклосилоксаны. При этом происходит дополнительная очистка продуктов от трифункциональных примесей, остающихся в кубовом остатке. Это позволяет снизить требования к чистоте исходных диорганохлорсиланов, тщательная очистка которых связана с большими затратами.

При получении силиконовых каучуков процесс полимеризации предпочтительнее проводить в присутствии оснований. Это позволяет за 2–4 ч при малом массовом содержании катализатора (10 % — 2 % — 10 % — 4 %) получать полимеры с молекулярной массой до 106 и более без дозревания, получать жидкие каучуки, легко регулировать молекулярную массу полимеров и заменять трудоемкую стадию отмывки нейтрализацией катализатора.

Полимеризация циклосилоксанов при получении силиконовых каучуков в присутствии оснований является наиболее эффективным методом синтеза силоксановых сополимеров заданной структуры.

Для улучшения качества силоксанов рекомендуется использовать при синтезе термолабильные катализаторы на основе гидроксидов тетраалкиламмония или фосфония и их силанолятов, которые по окончании полимеризации удаляются путем разложения при прогревании реакционной массы в определенном температурном интервале. Есть и другой способ существенного улучшения свойств каучуков, широко используемый в настоящее время, который заключается в блокировании концевых гидроксильных групп макромолекулы, замещении их на стадии синтеза в основном триметилсилильными группами.

15.1.6 *Транс*-1,4-полиизопрен

Транс-1,4-полиизопрен, синтетический аналог гуттаперчи и балаты, является продуктом специального назначения, выпускаемым в основном для получения разно-

образных изделий медицинского назначения. Периодический процесс синтеза этого продукта с использованием металлорганических катализаторов практически близок к процессам получения основных полимеров растворной полимеризации. Относительно небольшая потребность в таких полимерах делает более глубокие изыскания в развитии и совершенствовании этого процесса малоцелесообразными.

Процесс производства *транс*-1,4-полиизопрена рекомендуется проводить с использованием титан-магниевых катализаторов, что позволит при необходимости и экономической целесообразности организовать в РФ новое производство *транс*-1,4-полиизопрена.

15.2 Производство термоэластопластов (ТЭП)

Фактически термоэластопласты представляют собой реализованное в промышленном масштабе производство новых типов полимеров. Термоэластопласты (ТЭП) явились связующим, отсутствовавшим ранее в подобных размерах мостом, объединяющим подотрасли синтетического каучука и пластиков, так как они при относительно низких температурах имеют свойства каучуков, а при повышении температуры позволяют осуществлять переработку в изделия методами переработки пластических масс. До разработки ТЭП подобную ситуацию можно было видеть в основном применительно к полиуретанам. Последние разработки в области производства бутадиен-стирольных ТЭП включают в себя очень мягкие составы, имеющие свойства гелей при низкой твердости по Шору А 5–10. Недавно синтезированы оптически прозрачные марки подобных ТЭП и марки ТЭП, реагирующие как термоэластичные вулканизаты (ТПВ), характеризующиеся сокращением формы, повышенной химической и термической стабильностью.

Самими распространенными полимерными смесями ТЭП являются термопластичные полиолефиновые эластомеры (ТПО) — смеси тройного сополимера этилена, пропилена и диена с полипропиленом. Полимеризация олефинов с использованием металлоорганических катализаторов обеспечила возможность получения полимеров с заданными свойствами, например эластичных полиолефиновых эластомеров и полужестких полиолефиновых пластиков.

Особенно перспективны разработки пластичных вулканизатов именно на основе упомянутых ТПО, позволяющие осуществлять химическое связывание и ТПВ с полиамидами, АБС и полиэфирами.

К перспективным также относятся стирол-бутадиен-стирольные (СБС) и стирол-изопрен-стирольные (СИС) ТЭП, а также продукты их гидрирования (СЭБС и СЭПС). Разработка технологий получения блок-сополимеров посредством применения алкиллитиевых инициаторов с функциональными группами позволит получать функционализированные ТЭП (СБС-Ф, СИС-Ф). Такие ТЭП могут применяться для улучшения диспергирования наполнителей в композитах, повышения межфазной адгезии и взаимодействия с другими полимерами, образуя при этом области, улучшающие совместимость смесей, что улучшит потребительские свойства конечных изделий, будь то битум, кровля или подошва.

Продолжающиеся в этом направлении работы обеспечивают развитие производства ТЭП и в перспективе, открывая новые экономические возможности.

15.3 Производство полиэтилена

Полиэтилен является одним из наиболее крупнотоннажных полимеров в мире с четко выраженной тенденцией по увеличению объемов так называемого полиэтилена низкого давления в сравнении с полиэтиленом высокого давления. Как и в любых каталитических процессах, основной вектор развития определяется уровнем разработанных каталитических систем. Сегодня мы наблюдаем увеличение объемов применения металлоценовых каталитических систем и первые промышленные опыты использования постметаллоценовых катализаторов, позволяющих синтезировать полимеры с заданной структурой. Данные возможности позволяют получать марки полиэтилена для узконаправленных областей применения (например, ориентированные пленки) и обуславливают изменение стратегии многих, в основном европейских, производителей в виде перехода к выпуску относительно малотоннажных марок с добавленной стоимостью. Этот тренд, в том числе связан и с изменением общественного мнения в отношении пластиковых продуктов, которые становятся одним из основных источников загрязнения окружающей среды. Кроме того, развитие каталитических систем полимеризации открывает возможности и для технологических преобразований. Одним из самых ожидаемых является объединение процессов олигомеризации и сополимеризации этилена в присутствии двухцентровых катализаторов с целью получения сополимеров этилена и гексена-1 методом in situ.

15.4 Производство полипропилена

Несмотря на более полувековую историю, полипропилен до сих пор относится к динамично развивающимся полимерам. Появление «безрастворных» технологий (в среде жидкого мономера и в газовой фазе) в совокупности с теплофизическими свойствами самого полимера (возможность стерилизации) открыло широкие возможности его применения в медицинских целях (шприцы, емкости для хранения растворов, средства гигиены и т. д.) с сохранением его популярности в таких традиционных областях применения, как пленочная упаковка, трубы горячего и холодного водоснабжения, автомобилестроение и т. д.

Как в случае с полиэтиленом, узкая специализация полипропилена за счет синтеза специальных марок обуславливает снижение популярности относительно крупных мощностей и появление интереса к относительно небольшим установкам, позволяющим достичь уникального качества продукции не только за счет применения современных катализаторов, но и прогрессивных технологических решений. Наиболее ярким примером такого подхода является процесс Catalloy компании LyondellBasell, специализирующейся на выпуске сложных сополимеров пропилена, этилена и бутена-1.

В дальнейшем следует ожидать разработку новых аналогичных процессов, позволяющих получать гетерофазные полимеры непосредственно в реакторах сополимеризации.

Мировые тенденции способствуют значительному увеличению выработки полипропилена за счет вытеснения других пластиков, прежде всего полистирола и ПВХ, из-за экологических характеристик при производстве и утилизации отходов.

В настоящее время при производстве ПП в мире и в России самым распространенным способом является полимеризация пропилена суспензионным методом в пет-

левом реакторе в жидком пропилене. Появление и дальнейшее совершенствование нанесенных катализаторов IV поколения повысило энергоэффективность и снизило прямые производственные затраты ранее внедренных суспензионных процессов. Появление высокоэффективных каталитических систем IV поколения с активностью более 20 кг полипропилена на 1 г катализатора (кг/г) позволило разработать упрощенный процесс полимеризации в жидком мономере (пропилене).

Технологический процесс производства полипропилена позволяет получать широкий ассортимент полипропилена и его стат-сополимеров и блок-сополимеров с этиленом и бутеном. Процесс суспензионной полимеризации пропилена при низком давлении протекает по анионно-координационному механизму.

Работы по усовершенствованию процессов производства полипропилена направлены на решение трех следующих крупных проблем:

- получение высокоэффективных катализаторов, обеспечивающих интенсификацию процессов производства полипропилена и упрощение технологической схемы, в частности исключение или сокращение трудоемких стадий очистки полимера от остатка катализатора и регенерации промывной жидкости;

- расширение марочного ассортимента за счет использования высокоэффективных модифицированных катализаторов, а также сополимеризации пропилена с другими мономерами;

- снижение разброса показателя текучести расплава (ПТР). Полипропилен с узким разбросом ПТР даст возможность переработчикам выпускать продукцию с меньшими затратами и лучшим качеством.

Перспективными являются марки, характеризующиеся узким молекулярно-массовым распределением и предназначенные для изготовления нетканых материалов по технологии спанбонд. Производство минирандомных марок, особенностью которых является то, что они представляют собой полипропилен с небольшим содержанием этилена (минирандом) и предназначено для выпуска БОПП-пленок на высокоскоростных линиях (более 400 м/мин). Производство высокоиндексных марок, которые используются при изготовлении нетканых материалов и литьевых изделий, направлено на применение в строительстве, упаковочной промышленности, в производстве мебели и медицинских изделий. Разработка рецептур и технологий производства марок полипропилена, предназначенных для производства нетканых материалов по технологии Meltblown.

При производстве полипропилена развивается использование металлоценовых катализаторов. Ожидается, что металлоценовые катализаторы станут следующим поколением катализаторов, как и в случае с полиэтиленом.

Новые свойства таких продуктов:

- более низкая температура плавления;

- добавление новых сомономеров, таких как гексен-1;

- более высокая прозрачность продукции на выходе из реактора;

- возможность получения необходимых свойств уже в реакторе (например, более высокого уровня текучести расплава) без использования контроля над реологическими свойствами.

Использование современных каталитических систем позволяет существенно расширить марочный ассортимент продукции.

15.5 Производство полистирола

К крупнотоннажным полимерам стирола относятся:

- полистирол общего назначения (GPPS);
- ударопрочный полистирол (HIPS);
- пенополистирол (EPS, ПСВ, XPS, ЭПС);
- акрилонитрил-бутадиен-стирольные пластики (АБС, ABS);
- стирол-акрилонитрильные (САН, SAN) пластики.

Полистиролы общего назначения и ударопрочные используются в большом объеме для изготовления тары и упаковочного материала и изделий одноразового применения. Из полистирола изготавливается как контактирующая, так и не контактирующая с пищей тара и упаковка. Упаковочный материал, не контактирующий с пищей, имеет широкое применение в медицине, небольших потребительских товарах и промышленной упаковке. Эта группа полимеров находит широкий спрос в строительстве в результате замены традиционных материалов полистиролом. В последнее время активно развивается рынок производства листов и пленки из полистирола.

Полистирол нашел нишу на рынке реализации однослойных и многослойных экструзионно-раздувных пленок (БОПС-пленок), поскольку он жесткий, прозрачный и на него можно наносить печать. У него также хорошая способность держать складку, а его газопроницаемость делает его еще более привлекательным для производства упаковки для свежих пищевых продуктов.

Преимущества БОПС-пленки по сравнению с литой пленкой заключаются в значительно менее дорогом используемом оборудовании, а также возможности производить более тонкую пленку.

В настоящее время пенополистирол применяется как один из наиболее оптимальных теплоизоляционных материалов по соотношению «цена — качество».

В целом к будущим тенденциям развития пенополистирола (EPS и XPS) в сегменте строительной изоляции относятся:

- снижение энергетических и материальных затрат при производстве;
- улучшение изоляционных характеристик благодаря использованию новых экологически безопасных вспенивающих агентов, новых добавок, способствующих уменьшению размера ячеек, получение смесей с аэрогелями;
- переход на более экологически безопасные антипирены.

При производстве вспенивающегося полистирола наиболее современным и эффективным является способ получения ВПС полимеризацией в массе. Помимо того, что полимеризация в массе является более экономичным способом производства, качество конечной продукции очень сильно отличается. Вспенивающийся полистирол, произведенный методом полимеризации в массе, позволяет изготавливать более качественную и сложную продукцию.

Помимо традиционных областей применения ВПС, представляют интерес такие направления использования полимера, как точное литье металлов по газифицируемым моделям из ППС; поддержание судов на плаву, судоподъемные и судоспасательные работы; изготовление тонкостенных емкостей, в частности стаканчиков для горячих и холодных напитков.

15.6 Производство АБС-пластиков

В настоящее время коммерческое производство АБС-пластиков проводится как традиционным методом эмульсионной полимеризации, так и более экономичным и прогрессивным методом полимеризации в массе (блочным) с использованием растворителя.

Основные усовершенствования эмульсионного метода получения АБС-пластиков осуществляются в следующих направлениях:

1) разработка технологических приемов, обеспечивающих получение латексов каучуков с регулируемым размером частиц от 0,5 мкм до 9,0 мкм;

2) разработка технологии получения АБС-пластиков с высоким содержанием каучука до 70 %, так называемых графт-концентратов АБС (ГК — АБС);

3) использование экструдеров специальной конструкции для сушки эмульсионного АБС-пластика, и в первую очередь графт-концентратов АБС;

4) усовершенствование стадии получения латекса каучука с целью сокращения цикла его получения.

Наиболее актуальные технологические аспекты совершенствования процессов получения АБС-пластиков и сополимеров САН методом полимеризации в массе заключаются в:

- изыскании эффективных и надежных способов тепломассообмена в реакторах;
- сокращении времени перехода с одного вида сополимера на другой в непрерывном процессе;
- совмещении процесса выделения латекса каучука с технологическим процессом получения АБС-пластика методом полимеризации в массе;
- отработке условий очистки возвратных мономеров в газовой фазе без их предварительной конденсации — процесс in situ.

Благодаря реализации коммерческих производств АБС в массе стало возможным развитие производства полимерных компаундов, так как в этом случае АБС-пластик не содержит примесей карбоксильных соединений, оказывающих отрицательное воздействие на получение композиции с поликарбонатом, полиамидом и полибутилентерефталатом.

Наиболее перспективными сплавами и композиционными термопластами на основе АБС являются:

- АБС/САН (в основном, графт-концентрат/САН);
- АБС/ПК (поликарбонат);
- АБС/СМА (сополимер стирола с малеиновым ангидридом);
- АБС/ПА (полиамид);
- АБС/ПЭТФ (полиэтилентерефталат).

Имеются сведения о получении на основе композиций АБС/ПЭТФ смарт-полимеров с вживленными в них электронными датчиками с памятью до 100 Мбайт.

Также одним из наиболее перспективных направлений использования АБС-пластика является 3D-печать. АВС-пластик для 3D-принтеров также пригоден для металлизации, нанесения гальванического покрытия и пайки контактов.

15.7 Производство поливинилхлорида (ПВХ)

Суспензионный способ получения ПВХ является самым важным процессом для получения ряда марок ПВХ общего назначения и марок для специальных применений.

Компания Vinnolit Technologie GmbH & Co. KG (Vin Tec), Германия, предлагает современную и очень экономичную технологию для получения ПВХ-С. Технология Vinnolit отличается:

- тем, что все стадии установки — агрегаты собственной разработки компании;
- использованием технологии чистого и закрытого реактора-полимеризатора;
- высокой производительностью ≥600 т/м^3 в год;
- низким потреблением сырья;
- низким энергопотреблением;
- низкими капитальными затратами;
- низкими издержками на техобслуживание;
- высоким уровнем безопасности;
- тем, что она занимает ведущую позицию по экологической чистоте (сертификация по ДИН ИСО 14001);
- высоким качеством продукта (со сертификатом по ДИН ИСО 9001).

Одним из важных преимуществ технологии Vinnolit производства ПВХ-С является технология чистого реактора-полимеризатора: работа без припекания и коркообразования достигается за счет применения надежного ингибитора коркообразования, создания оптимальных рабочих условий во время полимеризации и использования реактора-полимеризатора, рассчитанного на удовлетворение указанных требований.

Данная технология отличается тем, что:

- реактор-полимеризатор — высокопроизводительный;
- используется технология чистого и закрытого реактора-полимеризатора;
- остановки, например для открытия и очистки реактора, отсутствуют;
- обеспечивается постоянный теплоотвод.

Вся установка управляется цифровой системой управления процессом. Таким образом, обеспечиваются:

- точная дозировка реактивов в реактор-полимеризатор;
- высокий уровень постоянства параметров технологического процесса;
- отличная воспроизводимость реакции и тем самым постоянное хорошее качество продукта;
- высокий уровень безопасности и надежности работы установки;
- обслуживание установки малочисленным штатом операторов.

За счет использования технологии чистого и закрытого реактора, автоматизации всего технологического процесса и эффективной дегазации продукта, выбросы ВХ-мономера очень низки и при нормальных условиях работы они значительно ниже, чем нижеприведенные законодательные нормы:

- менее 1 мг/м^3 в отходящем воздухе сушилки;
- менее 1 мг/м^3 в сточных водах;
- менее 1 ppm по объему (средняя ПДК в рабочей зоне в течение смены).

Благодаря эффективным мерам содержание ПВХ в отходящем воздухе сушилки составляет менее 10 мг/м^3.

Среди инновационных решений в производстве ПВХ следует отметить технологию непрерывного дозирования инициатора (ноу-хау) фирмы AKZO Nobel Polimer Chtmicals B.V., Нидерланды. По старой схеме процесс полимеризации длится 11 ч. За счет внедрения этого новшества время процесса полимеризации уменьшается на 40 %, т. е. составит 6–7 ч, плюс значительно повышается качество ПВХ.

Также рекомендуется замена старых на новые двухкамерные сушильные печи ПВХ с системой мокрой очистки отходящего воздуха (фирма «Андриц Флиссбертт Системе», Германия), в состав которой входят две центрифуги, спиральные теплообменники, колонна дегазации с уникальной конструкцией насадок.

15.8 Производство полиэтилентерефталата (ПЭТФ)

Основными потребителями ПЭТФ являются предприятия по производству тары (в основном, бутылок) и синтетического волокна (в РФ — лавсана (аббревиатура образована от слов «Лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук»)). В мировой практике рост производства «пищевых» ПЭТФ не препятствует развитию производства волокон. Именно поэтому сегодня в большинстве регионов России столь серьезное внимание уделяется сбору бывшей в употреблении тары (при раздельном сборе отходов) и возвращению ее на вторичную переработку в высоколиквидные текстильные изделия.

В сфере упаковочного сегмента выделяются следующие направления, интересные для компаний — производителей бутылочного ПЭТФ:

- формованные изделия, тара, фитинги, медицинские инструменты и упаковка: улучшенные свойства ПЭТФ по гибкости, ударопрочности;
- бутылочный ПЭТФ с повышенной прозрачностью;
- повышенная термостойкость;
- повышенные газобарьерные свойства;
- композиции для тары и упаковки (косметика, бытовая химия);
- высокомолекулярный ПЭТФ, ПЭТФ с повышенной вязкостью.

Наибольшую тенденцию роста демонстрирует волоконный сегмент, в частности полиэфиры в структуре кабельной оболочки.

Сфера композиционных материалов на основе полиэфиров представлена разными направлениями. В данную группу были включены композиции, применяемые в автопромышленности, электронике и электрике, полиэфирные эластомеры. Довольно большой сегмент занимают здесь огнестойкие композиционные материалы ПЭТФ. В большинстве случаев это стеклонаполненные волоконные материалы — 35 % в выделенном контуре.

Здесь встречаются не только огнестойкие, но и водоотталкивающие решения, применяемые, например, в покрытиях взлетно-посадочных полос.

Также актуальны следующие направления: разработка новых каталитических систем для ПЭТФ бутылочного применения, биоразлагаемые полиэфиры на основе биосырья, пленочные марки ПЭТФ для печатных плат и ЖК-дисплеев.

15.9 Производство высокомолекулярных соединений специального назначения

В эту группу условно включены производства поликарбонатов, полиамидов, полиуретанов, фторопластов, сэвилена (сополимера винилацетата с этиленом), полисульфидных каучуков и биоразлагаемых полимеров.

Существующие, используемые много лет технологии производства совершенствуются в основном в части автоматизации и энергосбережения.

Данные по остальным производствам относительно небольшой мощности и специфического характера применения (вплоть до изделий оборонного назначения) публикуются в ограниченном объеме.

Производство биоразлагаемых полимеров в России находится в процессе разработки и становления.

15.10 Производство синтетических латексов

За годы после распада СССР производство синтетических латексов резко сократилось за счет замены на некоторые импортные марки, замены латексов другими конкурирующими продуктами. Технология производства латексов, отработанная еще в 30–40-е годы прошлого века, изменений не претерпела по сей день, а совершенствования в основном сводятся к частичному уточнению рецептур с использованием более дешевых продуктов, а также к расширению ассортимента выпускаемой продукции.

В целом химизм процессов получения различных полимеров давно изучен теоретически, катализаторы полностью определены технологией синтеза.

Основные направления оптимизации технологий:

- автоматизация схем производства вплоть до «верхнего» уровня с сокращением трудозатрат операторов;
- увеличение производительности существующего оборудования с уменьшением потерь продуктов;
- организация энергосбережения;
- расширение ассортимента выпускаемой продукции с внедрением новых и заменой ранее применявшихся химикатов;
- освоение выработки новых выпускных форм товарной продукции;
- модернизация технологических систем (замена морально и физически устаревшего оборудования на современное, снижение выбросов загрязняющих веществ за счет использования более эффективного оборудования и материалов);
- стабилизация работы технологической системы путем равномерного распределения производственной программы с целью снижения удельных расходов сырья и энергоресурсов;
- внедрение новых технологий.

Заключительные положения и рекомендации

При разработке справочника НДТ были использованы материалы, полученные от российских производителей полимерных материалов в ходе обмена информацией,

организованного Бюро НДТ в 2017 году. Кроме того, составители справочника НДТ учитывали результаты отечественных научно-исследовательских, опытно-конструкторских и промышленных работ.

Справочник НДТ содержит описание способов производства различных полимеров (в том числе биоразлагаемых), использующихся в производстве и реализованных на территории Российской Федерации технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, в том числе позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, водопотребление, повысить энергоэффективность, обеспечить ресурсосбережение.

При разработке справочника НДТ был использован справочный документ Европейского союза «Лучшие имеющиеся методы в производстве полимеров» (Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers) и ранее выпущенные Бюро НТД справочные материалы по другим производствам.

Приложение А
(обязательное)

Сфера распространения справочника НДТ

Сфера распространения настоящего справочника НДТ представлена в таблице А.1.

Таблица А.1 — Сфера распространения настоящего справочника НДТ

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034—2014 (ОКПД)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
		Производство пластмасс и синтетических смол в первичных формах	20.16
20.16.54.000	Полиамиды в первичных формах		
		Производство синтетического каучука в первичных формах	20.17
20.17.10.120	Каучуки изопреновые и сополимеры изопрена		
20.17.10.110	Каучуки бутадиеновые		
20.17.10.140 20.17.10.149	Каучуки на основе сополимеров бутадиена с другими мономерами, кроме стирола и метилстирола		
20.17.10.143 20.17.10.144	Каучуки бутадиенпиперилено-вые		
20.16.57.130	Эластомеры кремнийорганические (каучуки)		
20.17.10.120	Каучуки изопреновые и сополимеры изопрена		
20.17.10.141	Каучуки бутадиен-нитрильные		
20.17.10.130	Каучуки бутадиен-стирольные и бутадиенметилстирольные (СКС — СКМС)		
20.17.10.142	Каучуки карбоксилатные		
20.17.10.150	Каучуки хлоропреновые		
20.17.10.160	Каучуки элементоорганические		
20.17.10.170	Каучуки на основе олефинов и изоолефинов		
20.17.10.171	Каучуки изобутилен-изопреновые (бутилкаучуки)		

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034—2014 (ОКПД)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
20.17.10.172	Каучуки изобутилен-изопреновые галогенированные		
20.17.10.179	Каучуки на основе олефинов и изоолефинов прочие		

Приложение Б
(обязательное)

Перечни маркерных веществ и технологических показателей

Перечни маркерных веществ представлены в таблице Б.1.

Б.1 Маркерные вещества

Таблица Б.1 — Маркерные вещества НДТ

Продукт/ технология	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
	Наименование вещества	Наименование вещества
Каучук *цис*-изопреновый	NO_x Изопрен	Нефтепродукты ХПК
Каучук бутадиеновый (СКД) на титановом катализаторе	NO_x CO Дивинил Циклогексан	ХПК pH
Каучук *цис*-бутадиеновый на неодимовом катализаторе	NOx CO Дивинил Циклогексан	ХПК pH
Каучук *цис*-бутадиеновый на литиевом катализаторе	Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан) Дивинил Пыль каучука	Нефтепродукты Взвешенные вещества ХПК pH
Каучук бутадиен-стирольный (ДССК) (в том числе маслонаполненный)	NO_x CO 1,3-буталиен (дивинил)	ХПК pH
Бутилкаучук суспензионный (в том числе галогенированный)	NO_x CO Изобутилен Изопрен Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан) Хлор	Нефтепродукты Взвешенные вещества АСПАВ *
Бутилкаучук растворный	Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан) Хлорэтан (этил хлористый)	Нефтепродукты ХПК pH

Продолжение таблицы Б.1

Продукт/ технология	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
	Наименование вещества	Наименование вещества
Каучук бутадиен-стирольный (СКС) (в том числе маслонаполненный)	NO_x SO_2 Стирол	АСПАВ * ХПК
Каучук бутадиен-α-метилстирольный (СКМС) (в том числе маслонаполненный)	Дивинил	Нефтепродукты АСПАВ * ХПК
Каучук бутадиен-нитрильный (СКН) (в том числе наполненный поливинилхлоридом (ПВХ))	Бутадиен	АСПАВ * ХПК
Каучук СКЭПТ (тройной сополимер)	Пропилен NO_x CO	Металлы
Термоэластопласты (ТЭП)	NO_x CO Циклогексан	Нефтепродукты ХПК pH
Полиэтилен (ПЭ), получаемый в трубчатом реакторе при высоком давлении	Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера) Этилен	Взвешенные вещества ХПК pH
Полиэтилен (ПЭ), получаемый в автоклавном реакторе	Этилен Взвешенные вещества	ХПК pH
Полиэтилен, получаемый по газофазной технологии	NO_x CO Ацетальдегид Этилен	Сульфаты Хлориды Взвешенные вещества Сухой остаток
Полиэтилен, получаемый по жидкофазной технологии	Выбросы пыли	ХПК

Продолжение таблицы Б.1

Продукт/ технология	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
	Наименование вещества	Наименование вещества
Полипропилен, получаемый по газофазной технологии с горизонтальным реактором	Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера, аддитивы) Пропилен	Взвешенные вещества ХПК pH
Полипропилен, получаемый по газофазной технологии	Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера, аддитивы) Пропилен	Нефтепродукты Взвешенные вещества ХПК Полимерный порошок pH
Полипропилен, получаемый по суспензионной технологии в растворителе	NO_x CO Углеводороды предельные C_6 — C_{10} Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера, аддитивы) Пропилен	Взвешенные вещества ХПК pH
Полипропилен, получаемый по суспензионной технологии в пропилене	NO_x CO	Нефтепродукты Взвешенные вещества
Полипропилен из пропан-пропиленовой фракции, получаемый по суспензионной технологии	Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера, аддитивы) Пропилен	Нефтепродукты Взвешенные вещества ХПК pH
Полипропилен, получаемый комбинацией суспензионного и газофазного процессов	Пыль полипропилена Формальдегид CO	–

Продолжение таблицы Б.1

Продукт/ технология	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
	Наименование вещества	Наименование вещества
Полистирол суспензионный (вспенивающийся)	NO_x CO Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан) Стирол	АСПАВ * Взвешенные вещества ХПК pH
Полистирол, получаемый полимеризацией в массе, в том числе ударопрочный полистирол	NO_x CO SO_2 Стирол	Нефтепродукты
АБС-пластики	NO_x CO Стирол Акрилонитрил	Нефтепродукты
Поливинилхлорид эмульсионный	Винилхлорид Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера)	Взвешенные вещества ХПК pH
Поливинилхлорид суспензионный	Винилхлорид Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера)	Взвешенные вещества ХПК pH
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	NO_x CO Взвешенные вещества (в том числе полимерная пыль) Этиленгликоль	Взвешенные вещества ХПК pH
Поликарбонаты	NO_x Фенол	Нефтепродукты Сухой остаток
Полиамиды	Эпсилон — капролактам NO_x CO Пыль полиамида	Капролактам
Фторопласты	Тетрафторэтилен Трифторхлорэтилен 1,1-Дифторэтилен Гексафторпропилен	Фториды Взвешенные вещества
Сэвилен	Этилен Винилацетат Полиэтилен	Сумма соединений металлов НСПАВ ** Взвешенные вещества БПК5

Окончание таблицы Б.1

Продукт/ технология	Маркерные вещества	
	в выбросах	в сбросах
	Наименование вещества	Наименование вещества
* АСПАВ — анионные синтетические поверхностно-активные вещества. ** НСПАВ — неионогенные синтетические поверхностно-активные вещества.		

Б.2 Технологические показатели

Технологические показатели НДТ представлены в таблицах Б.2.1–Б.2.31.

Таблица Б.2.1 — Технологические показатели НДТ для производства каучука цис-изопренового (СКИ)

Технология	Получение каучука *цис*-изопренового (СКИ) методом стереоспецифической полимеризации изопрена (2-метилбутадиена-1,3) в растворе в присутствии ионно-координационных катализаторов
Потребление сырья и энергоресурсов	
Изопентан, кг/т	13–35
Изопрен, кг/т	980–1050
Электроэнергия, кВт·ч/т	350–440
Теплоэнергия, Гкал/т	2,4–5,5
Холод, Гкал/т	0,12–0,32
Вода горячая, Гкал/т	0,89–0,95
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Оксиды азота (в сумме)	0,01
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	1,2
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	2,0
ХПК	44

Таблица Б.2.2 — Технологические показатели НДТ для производства каучука *цис*-бутадиенового на титановом катализаторе

Технология	Получение каучука *цис*-бутадиенового методом стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 в растворе с использованием в качестве катализатора соединений титана
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен, кг/т	1015–1025
Электроэнергия, кВт·ч/т	230–260
Пар водяной, Гкал/т	5,4–6
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,5

Окончание таблицы Б.2.2

Технология	Получение каучука *цис*-бутадиенового методом стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 в растворе с использованием в качестве катализатора соединений титана
Азота оксид	0,09
Углерода оксид	0,5
1,3-бутадиен (дивинил)	0,4
Циклогексан	0,5
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	5,3
pH (ед.)	7,5–10,5

Таблица Б.2.3 — Технологические показатели НДТ для производства каучука *цис*-бутадиенового на неодимовом катализаторе

Технология	Получение каучука *цис*-бутадиенового методом стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 в растворе с использованием в качестве катализатора соединений неодима
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен, кг/т	1000–1052
Электроэнергия, кВт·ч/т	330–425
Тепловая энергия, Гкал /т	5,0–7,0
Газ топливный, кг усл. т./т	4,15
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,5
Азота оксид	0,09
Углерода оксид	0,5
Циклогексан	0,6
1,3-бутадиен (дивинил)	0,6
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	4,5
pH (ед.)	7,5–10,5

Таблица Б.2.4 — Технологические показатели НДТ для производства каучука *цис*-бутадиенового на литиевом катализаторе

Технология	Получение каучука *цис*-бутадиенового методом стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 в растворе в присутствии литийорганического катализатора
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен, кг/т	1100
Электроэнергия, кВт·ч/т	667,2
Тепловая энергия, Гкал/т	6,14
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	

Окончание таблицы Б.2.5

Технология	Получение каучука *цис*-бутадиенового методом стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 в растворе в присутствии литийорганического катализатора
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,3
1,3-бутадиен (дивинил)	0,002
Пыль каучука	0,01
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	$0{,}25 \cdot 10^{-8}$
Взвешенные вещества	$0{,}38 \cdot 10^{-6}$
ХПК	$0{,}19 \cdot 10^{-5}$
pH (ед.)	6,5–9,5

Таблица Б.2.5 — Технологические показатели НДТ для производства каучука бутадиен-стирольного (ДССК) (в том числе маслонаполненного *)

Технология	Получение каучука бутадиен — стирольного (ДССК) методом статистической и блочной сополимеризации бутадиена-1,3 со стиролом в растворе с использованием литийорганических катализаторов (в том числе маслонаполненного *)
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен *	580–600
Масло Норман-346 *	275–300
Стирол *	180–190
Бутадиен + стирол	1130–1150
Электроэнергия, кВт·ч/т	750 (320 *)–790 (350 *)
Теплоэнергия, Гкал/т	6,5–6,9
Пар водяной *, Гкал/т	5,5–6,0
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	1,0
Азота оксид	0,09
Углерода оксид	3,0
1,3-бутадиен (дивинил)	0,69
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	8,0
pH (ед.)	6,5–10,5
* Для маслонаполненных марок.	

Таблица Б.2.6 — Технологические показатели НДТ для производства бутилкаучука (БК) суспензионного (в том числе галогенированного) (ГБК)

Технология	Производство бутилкаучука (БК) суспензионного методом сополимеризации изобутилена с изопреном в суспензии в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса
Потребление сырья и энергоресурсов	
Изобутилен и изопрен на бутилкаучук	1034
Изобутилен и изопрен на хлорбутилкаучук	1142
Изобутилен и изопрен на бромбутилкаучук	1035
Хлор для бромбутилкаучука	23
Хлор для хлорбутилкаучука	27
Бромид натрия	38
Теплоэнергия на бутилкаучук, Гкал/т	2,90
Электроэнергия на бутилкаучук, кВт·ч/т	947
Топливный газ на бутилкаучук, т усл. т./т	0,008
Теплоэнергия на хлорбутилкаучук, Гкал/т	6,17
Электроэнергия на хлорбутилкаучук, кВт·ч/т	1148
Топливный газ на хлорбутилкаучук, т усл. т./т	0,007
Теплоэнергия на бромбутилкаучук, Гкал/т	5,97
Электроэнергия на бромбутилкаучук, кВт·ч/т	1135
Топливный газ на бромбутилкаучук, т усл. т./т	0,007
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	–
Азота оксид	–
Углерода оксид	–
Изобутилен	0,92
Изопрен	0,03
Хлор	–
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	0,76
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	$0{,}56 \cdot 10^{-4}$
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,05
Взвешенные вещества	0,5

Таблица Б.2.7 — Технологические показатели НДТ для производства бутилкаучука растворного

Технология	Производство бутилкаучука растворного методом сополимеризации изобутилена с изопреном в углеводородном растворителе (изопентане) с использованием в качестве катализатора комплексных алюминийорганических соединений
Потребление сырья и энергоресурсов	
Изобутилен, кг/т	980–1020
Изопрен, кг/т	25–30
Электроэнергия, кВт·ч/т	2000–2200
Пар водяной, Гкал/т	4,2–5
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	10,0
Хлорэтан (этил хлористый)	8,0
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	4,0
ХПК	77
pH (ед.)	4–12

Таблица Б.2.8 — Технологические показатели НДТ для производства каучука бутадиен-стирольного (СКС) (в том числе маслонаполненного)

Технология	Производство каучука бутадиен-стирольного (СКС) методом радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии
Потребление сырья и энергоресурсов	
Стирол привозной, кг/т	240–260
Бутадиен на производство каучука и с учетом образования ББФ, кг/т	708–720
Электроэнергия, кВт·ч/т	290–320
Пар водяной, Гкал/т	1,7–2,2
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,17
Азота оксид	0,03
Серы диоксид	0,03
Стирол	4,0
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,09
ХПК	1,3

Таблица Б.2.9 — Технологические показатели НДТ для производства бутадиен-α-метилстирольного каучука (СКМС) (в том числе маслонаполненного *)

Технология	Производство бутадиен-α-метилстирольного (СКМС) каучука методом сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола в эмульсии по свободнорадикальному механизму
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен на производство каучука марки СКМС-30АРКМ-15, кг/т	720 (610 *)–760 (640 *)
α-метилстирол на производство каучука марки СКМС-30АРКМ-15, кг/т	205 (175 *)–220 (180 *)
Электроэнергия, кВт·ч/т	250–275
Пар водяной, Гкал/т	2,50–2,75
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
1,3-бутадиен (дивинил)	1,5
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	1,9
АСПАВ *	0,1
ХПК	44,2
* Для маслонаполненных марок.	

Таблица Б.2.10 — Технологические показатели НДТ для производства бутадиен-нитрильного каучука (в том числе наполненного поливинилхлоридом (ПВХ))

Технология	Производство бутадиен-нитрильного каучука методом сополимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК, в водных эмульсиях в присутствии инициаторов свободнорадикальных процессов
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен-1,3, кг/т	672–690
Нитрил акриловой кислоты, кг/т	308–325
Электроэнергия, кВт·ч/т	330–360
Теплоэнергия, Гкал/т	1,7–2
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
1,3-бутадиен (дивинил)	3,8
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
АСПАВ (анионные синтетические поверхностно-активные вещества)	0,03
ХПК	25

Таблица Б.2.11 — Технологические показатели НДТ для производства каучука СКЭПТ (тройной сополимер)

Технология	Производство каучука СКЭПТ методом растворной сополимеризации этилена, пропилена и несопряженного диена с использованием анионно-координационных катализаторов из галогенида переходного металла и металлоорганического восстановителя
Потребление сырья и энергоресурсов	
Антиоксидант, кг/т	0,002
Дициклопентадиен, кг/т	0,07
Пропилен, кг/т	0,55
Этилен, кг/т	0,51
Электроэнергия, кВт·ч/т	1220–1360
Пар водяной, Гкал/т	9,4–13,2
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Пропилен	2,41
Углерода оксид	0,7
Азота диоксид	0,06
Азота оксид	0,01
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Алюминий	2,3
Ванадий	0,015

Таблица Б.2.12 — Технологические показатели НДТ для производства термоэластопластов (ТЭП)

Технология	Получение термоэластопластов методом анионной блок-сополимеризации в неполярном растворителе с использованием «живых» цепей полимера и присутствием в качестве катализатора литийорганических соединений
Потребление сырья и энергоресурсов	
Бутадиен, кг/т	707–715
Стирол, кг/т	305–313
Электроэнергия, кВт·ч/т	750–830
Пар водяной, Гкал/т	8–9
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Оксиды азота (в сумме)	1,7
Оксид углерода	1,7
Циклогексан	5,1
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	0,03
ХПК	5,1

Окончание таблицы Б.2.12

Технология	Получение термоэластопластов методом анионной блок-сополимеризации в неполярном растворителе с использованием «живых» цепей полимера и присутствием в качестве катализатора литийорганических соединений
pH (ед.)	7,5–9,5

Таблица Б.2.13 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилена в трубчатом реакторе

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации этилена под воздействием различных температур, давлений и инициаторов полимеризации
Потребление сырья и энергоресурсов	
Этилен, кг/т	1015–1035
Пропионовый альдегид, кг/т	2,3– 2,5
Электроэнергия, кВт·ч/т	790–1200
Пар водяной, Гкал/т	0,2–0,9
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Взвешенные вещества (в том числе пыль полимера)	0,05
Этилен	4,3
Загрязняющие вещества в сбросах, т/год, не более	
Взвешенные вещества	0,17
ХПК	0,03
pH (ед.)	5–8

Таблица Б.2.14 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилена в автоклавном реакторе

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации этилена под воздействием различных температур, давлений и инициаторов полимеризации
Потребление сырья и энергоресурсов	
Этилен, т/ч	1,61–6,66
Инициатор Тригонокс С, кг/ч	0,24–1,03
Инициатор Тригонокс 42S, кг/ч	0,15–0,87
Инициатор Тригонокс В, кг/ч	0,15–0,68
Инициаторное масло, т/ч	7,78–32,21
Компрессорное масло, кг/ч	6,86–28,42
Теплоэнергия, Гкал/т	0,17–0,37
Электроэнергия, кВт·ч/т	846–956
Промышленная вода, $м^3$/т	290–430

Окончание таблицы Б.2.15

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации этилена под воздействием различных температур, давлений и инициаторов полимеризации
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Этилен	2,5
Полиэтиленовая пыль	0,23
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	4,4
pH (ед.)	6,5 – 8,5

Таблица Б.2.15 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилена по газофазной технологии

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации этилена в газовой фазе под воздействием различных температур, давлений и инициаторов полимеризации
Потребление сырья и энергоресурсов	
Этилен на производство сополимера, кг/т	1022
Этилен + сумма сомономеров, кг/т	1117
Электроэнергия, кВт·ч/т	160–870
Топливный газ, Гкал/т	0,16–1,68
Воздух, $м^3$/т	7,78–32,21
Азот, $м^3$/т	6,86–284
Вода оборотная, $м^3$/т	0,21–0,37
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,25
Азота оксид	0,08
Углерода оксид	2,04
Ацетальдегид	0,002
Этилен	3,33
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Сульфат-анион (сульфаты)	3,8
Хлорид-анион (хлориды)	0,7
Сухой остаток	7,6
Взвешенные вещества	0,2

Таблица Б.2.16 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилена по жидкофазной (суспензионной) технологии

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации этилена в жидкой фазе (суспензии) в среде инертного растворителя/сомономера в присутствии катализаторов Циглера — Натта
Потребление сырья и энергоресурсов	
Этилен, кг/т	1027
Потребление воды, $м^3$/т	2,3
Энергопотребление, кВт·ч/т	700
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Выбросы пыли	0,08
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
ХПК	0,05

Таблица Б.2.17 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена по газофазной технологии

Технология	Полимеризация пропилена в газовой фазе		
	Реактор с псевдоожиженным слоем	Вертикальный реактор	Горизонтальный реактор
Электроэнергия, кВт·ч/т			260–320
Топливо, тыс. $м^3$		1450–2473	–
Теплоэнергия, Гкал		9 550–19 832	–
Пропилен, кг/т (не менее 99,5 % C_3H_6)			1030–1060
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более			
Пропилен		0,009	0,17
Взвешенные вещества (пыль полимера, аддитивы)		0,08	0,009
Загрязняющие вещества в сбросах, т/год, не более			
Взвешенные вещества (пыль полимера, аддитивы)		0,03	0,02
ХПК		0,068	0,026
pH (ед.)		8–10,5	8–10,5

Таблица Б.2.18 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена по суспензионной технологии в растворителе

Технология	Производство полиэтилена методом радикальной полимеризации пропилена в жидкой фазе (суспензии) в среде инертного растворителя
Потребление сырья и энергоресурсов	
Пропилен, кг/т	1038–1096
Пар, Гкал/т	0,95–1,0
Электроэнергия, кВт·ч/т	430–475
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,09
Азота оксид	0,017
Взвешенные вещества (пыль полимера, адитивы)	0,17
Углерода оксид	0,17
Углеводороды предельные C_6 — C_{10}	2,6
Пропилен	2,6
Загрязняющие вещества в сбросахдо очистки, кг/т, не более	
Взвешенные вещества	0,26
ХПК	0,3
pH (ед.)	7–10

Таблица Б.2.19 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена по суспензионной технологии в пропилене

Технология	Производство полипропилена в жидкой фазе (суспензии) по анионно-координационному механизму в петлевом реакторе с использованием высокоэффективных каталитических систем Циглера — Натта IV поколения
Потребление сырья и энергоресурсов	
Пропилен, т/т	1,04
Пропилен и этилен для сомономеров, т/т	1,1
Теплоэнергия, Гкал/т	0,2–0,22
Электроэнергия, кВт·ч/т	300–311
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,06
Азота оксид	0,01
Углерода оксид	0,4
Загрязняющие вещества в сбросах до очистки, кг/т, не более	
Нефтепродукты	0,5
Взвешенные вещества	6,5

Таблица Б.2.20 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена из пропан-пропиленовой фракции, получаемого по суспензионной технологии

Технология	Производство полипропилена из пропан-пропиленовой фракции методом полимеризации пропилена в жидкой фазе по суспензионному механизму с использованием пропан-пропиленовой фракции
Потребление сырья и энергоресурсов	
Пропилен из отделения подготовки сырья, кг/т	1035–1060
Электроэнергия, кВт·ч/т	290 (580 *)–320 (640 *)
Пар, Гкал/т	1,4 (0,7 *)–1,6 (0,8 *)
Пар + ЭЭ, ГДж/т	6,9 (5,0 *)–7,9 (5,7 *)
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Взвешенные вещества (пыль полипропилена)	0,04
Пропилен	1,7
Загрязняющие вещества в сбросахдо очистки, кг/т, не более	
Нефтепродукты	0,026
Взвешенные вещества	1,8
ХПК	1,1
pH (ед.)	8–9
* При наличии теплового насоса на блоке разделения пропан-пропиленовой фракции.	

Таблица Б.2.21 — Технологические показатели НДТ для производства полипропилена, получаемого сополимеризацией пропилена и этилена

Технология	Получение полипропилена комбинацией суспензионного и газофазного процессов
Потребление сырья и энергоресурсов	
Пропилен из отделения подготовки сырья, кг/т	1035–1060
Электроэнергия, кВт·ч/т	150–200
Промышленная вода, $м^3$/т	150–200
Пропилен, кг/т	1045
Этилен, кг/т	180
Водород, кг/т	0,2–0,6
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Формальдегид	0,001
Пыль полипропилена	0,01
Углерода оксид	0,01

Таблица Б.2.22 — Технологические показатели НДТ для производства полистирола в суспензии (вспенивающийся)

Технология	Полимеризация стирола в суспензии	
Потребление сырья и энергоресурсов		
Стирол, кг/т	960–1060	
Пентаны, кг/т	70–80	
Электроэнергия, кВт·ч/т	132–150	
Пар, Гкал/т	0,52–0,55	
Топливный газ, т усл. т./т	0,0016–0,0018	
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более		
Азота оксид	0,017	
Азота диоксид	0,068	
Углерода оксид	0,51	
Углеводороды предельные C_1 — C_5 (исключая метан)	1,7	
Этилбензол (стирол)	0,34	
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более		
	До очистки на ЛОС *	После очистки на ЛОС *
АСПАВ	0,08	0,017
Взвешенные вещества	6,0	0,9
ХПК	10	2,0
pH (ед.)	6–9	6–7,5
*ЛОС являются неотъемлемой частью данного производства.		

Таблица Б.2.23 — Технологические показатели НДТ для производства полистирола в массе (в том числе ударопрочного)

Технология	Непрерывная полимеризация стирола в массе с неполной конверсией
Потребление сырья и энергоресурсов	
Стирол + каучук + минеральное масло, кг/т	1014
Стирол + минеральное масло, кг/т	1029
Электроэнергия, кВт·ч/т	93–211
Топливный газ, $м^3$/т	35,20–45,36
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота оксид	0,27
Азота диоксид	0,04
Углерода оксид	0,08
Серы диоксид	0,001
Этилбензол (стирол)	0,007
Загрязняющие вещества в сбросах после очистки, кг/т, не более	
Нефтепродукты	$1{,}12 \cdot 10^{-6}$

Таблица Б.2.24 — Технологические показатели НДТ для производства АБС-пластиков (акрилонитрил-бутадиен-стирольных сополимеров)

Технология	Производство АБС-пластиков методом сополимеризации акрилонитрила, бутадиена и стирола в эмульсии и массе по радикальному методу сополимеризации
Потребление сырья и энергоресурсов	
Стирол + нитрит акриловой кислоты + каучук, кг/т	1040
Электроэнергия, кВт·ч/т	227
Топливный газ, $м^3$/т	42
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Азота диоксид	0,09
Азота оксид	0,02
Углерода оксид	0,11
Этилбензол (стирол)	0,17
Акрилонитрил	0,28
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	1,17

Таблица Б.2.25 — Технологические показатели НДТ для производства поливинилхлорида эмульсионного

Технология	Производство поливинилхлорида методом радикальной эмульсионной полимеризации винилхлорида по периодической и непрерывной схемам
Потребление сырья и энергоресурсов	
Винилхлорид мономер, кг/т	1015–1060
Добавки, кг/т	16–18,3
Электроэнергия, кВт·ч/т	360–440
Пар среднего давления, Гкал/т	0,06- 0,09
Вода захоложенная, $м^3$/т	4,3–5,2
Вода оборотная, $м^3$/т	68,4–83,6
Деминерализованная вода, т/т	2,3–2,8
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Винилхлорид (хлористый винил)	0,009
Взвешенные вещества (в том числе пыль поливинилхлорида)	0,24
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Взвешенные вещества	1,0
ХПК	1,0
pH (ед.)	5,8–9,6

Таблица Б.2.26 — Технологические показатели НДТ для производства поливинилхлорида суспензионного

Технология	Полимеризация винилхлорида в суспензии по полунепрерывной схеме
Потребление сырья и энергоресурсов	
Винилхлорид мономер, кг/т	1005–1070
Добавки, кг/т	2,6–5,0
Электроэнергия, кВт·ч/т	124–152
Пар среднего давления, Гкал/т	0,19–0,27
Вода захоложенная, $м^3$/т	2,04–2,50
Вода оборотная, $м^3$/т	63–77
Деминерализованная вода, т/т	2,4–3,0
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Винилхлорид (хлористый винил)	1,13
Взвешенные вещества (в том числе пыль поливинилхлорида)	0,34
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Взвешенные вещества	1,0
ХПК	2,16
pH (ед.)	5,8–9,6

Таблица Б.2.27 — Технологические показатели НДТ для производства полиэтилентерифталата (ПЭТФ)

Технология	Производство полиэтилентерефталата методом поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля (в качестве основных компонентов) и изофталевой кислоты и диэтиленгликоля (в качестве сомономеров)
Потребление сырья и энергоресурсов	
Природный газ, $нм^3$/т	72–80
Электроэнергия, кВт·ч/т	187–195
Терефталиевая кислота, кг/т	839–850
Этиленгликоль, кг/т	333–340
Изофталиевая кислота, кг/т	20,1–20,9
Диэтиленгликоль, кг/т	5,5–5,7
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Оксиды азота (в сумме)	0,2
Оксиды углерода	1,2
Взвешенные вещества (полимерная пыль)	0,12
Этиленгликоль	0,094
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Взвешенные вещества	0,09
ХПК	29
pH (ед.)	2,4–8,0

Таблица Б.2.28 — Технологические показатели НДТ для производства поликарбонатов

Технология	Производство поликарбоната непрерывным методом поликонденсации дифенилкарбоната с бисфенолом А
Потребление сырья и энергоресурсов	
Электроэнергия, кВт·ч/т	344–500
Чистая вода, т/т	0,3–0,4
Водяной пар, т/т	9,9–10
Азот, нм^3/ч	0,18–43
Окись этилена, т/т	0,19
Метанол, т/т	0,022–0,024
Фенол, т/т	0,051–0,052
Диоксид углерода, т/т	0,19–0,20
Бисфенол А, т/т	0,88
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Фенол	0,0087
Азота оксид	0,088
Азота диоксид	0,512
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Нефтепродукты	0,003
Сухой остаток	9

Таблица Б.2.29 — Технологические показатели НДТ для производства полиамидов

Технология	Периодическая или непрерывная полимеризация лактамов (циклических амидов) или карбоновых кислот, аминокислот
Потребление сырья и энергоресурсов	
Электроэнергия, кВт·ч/т	263
Паровой конденсат, т/т	2,3
Пар, Гкал/т	1,51
Деминерализованная вода (химобессоленная), м^3/т	0,27
Азот, м^3/т	120
Водород, м^3/т	0,08
Капролактам, кг/т	1003
Кислота уксусная, кг/т	1,1
Природный газ, м^3/т	42
Теплоноситель, кг/т	0,18
3-диэтиламино-1-пропиламин, кг/т	5,3
Кислота терефталевая, кг/т	5,7
Триацетондиамин, кг/т	1,6
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	

Окончание таблицы Б.2.30

Технология	Периодическая или непрерывная полимеризация лактамов (циклических амидов) или карбоновых кислот, аминокислот
Эпсилон-капролактам (гексагидро-2Н-азепин-2-он)	0,03
Углерода оксид	0,013
Азота оксид	0,003
Азота диоксид	0,02
Пыль полиамида	0,008
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Капролактам	0,005

Таблица Б.2.30 — Технологические показатели НДТ для производства фторопластов

Технология	Полимеризация тетрафторэтилена в водной суспензии или в эмульсии
Потребление сырья и энергоресурсов	
Электроэнергия, кВт·ч/т	917–5000
Сжатый воздух, $м^3$/т	100–300
Производственная вода, $м^3$/т	100–700
Пар, Гкал/т	0,1–5,5
Обессоленная вода, $м^3$/т	100–700
Азот, $м^3$/т	104–180
Горячая вода, Ккал/т	0,17–0,2
Тетрафторэтилен (мономер 4), т/т продукции	1–4
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Тетрафторэтилен	13,7
Трифторхлорэтилен	0,21
1,1-Дифторэтилен	0,47
Гексафторпропилен	0,9
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	
Фторид-анион	0,39
Взвешенные вещества	3,19

Таблица Б.2.31 — Технологические показатели НДТ для производства сэвилена

Технология	Радикальная сополимеризация этилена и винилацетата при высоком давлении в трубчатых и автоклавных реакторах
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, не более	
Этилен	0,971
Винилацетат	0,3
Полиэтилен	0,005
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т, не более	

Окончание таблицы Б.2.31

Технология	Радикальная сополимеризация этилена и винилацетата при высоком давлении в трубчатых и автоклавных реакторах
Алюминий	0,002
Аммоний-ион	0,009
Железо	0,004
НСПАВ	0,009
Сульфат-анион (сульфаты)	4,5
Фосфаты (по фосфору)	0,01
Взвешенные вещества	0,23
БПК5	0,04

Приложение В
(обязательное)

Перечень НДТ

В основу составления настоящего перечня положен перечень ИТС НДТ, откорректированный и дополненный с учетом специфики производства полимеров.

Номер НДТ	Наименование НДТ
НДТ 1	Повышение экологической результативности (эффективности) путем внедрения и поддержания системы экологического менеджмента (СЭМ), соответствующей требованиям ГОСТ Р ИСО 14001 [1)] или ISO 140011, или применение инструментов СЭМ.
НДТ 2	Ограничение выбросов продуктов сгорания в атмосферный воздух путем оптимизации процесса сжигания топлива и сдувок.
НДТ 3	Сбор и использование побочных газообразных продуктов, сдувок, не находящих применение в качестве сырьевых компонентов в качестве топлива.
НДТ 4	Повышение эффективности использования побочных продуктов процессов и производств.
НДТ 5	Применение очистки и рециркуляции воздуха вытяжных систем с целью снижения энергопотребления на обогрев приточного воздуха
НДТ 6	Применение электрофильтров с эффективностью очистки от пыли не менее 80 %.
НДТ 7	Применение скрубберов мокрой очистки для улавливания пыли.
НДТ 8	Применение абсорбционных скрубберов масляной очистки для улавливания вредных газов и паров с рециркуляцией сорбента.
НДТ 9	Применение сепараторов различной конструкции (в том числе циклонов) для очистки газов от пыли и жидкости.
НДТ 10	Предотвращение или снижение неорганизованных выбросов загрязняющих веществ в воздух путем соблюдения требований технологических регламентов и режимов, а также надлежащего технического обслуживания оборудования.
НДТ 11	Мониторинг выбросов маркерных загрязняющих веществ в воздух в соответствии с установленными требованиями на производстве и в селитебной зоне.
НДТ 12	Оптимизация процессов водоподготовки, водопотребления и организации водооборотных систем.

[1)] Соответствие систем менеджмента указанным стандартам не означает ее обязательную сертификацию.

Окончание таблицы Б.2.31

Номер НДТ	Наименование НДТ
НДТ 13	Соблюдение требований, установленных для сброса сточных вод в централизованные системы водоотведения (для организаций, передающих сточные воды на очистку с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов).
НДТ 14	Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях.
НДТ 15	Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях.
НДТ 16	Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями, разработка способов максимального возврата отходов в производство.
НДТ 17	Увеличение времени работы сорбентов и катализаторов, обеспечение высокой степени конверсии сырья и снижение энергозатрат на регенерацию отработанных сорбентов и катализаторов.
НДТ 18	Учет методов повышения энергоэффективности.
НДТ 19	Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования тепла отходящих газов и организация собственных источников производства энергоресурсов за счет оптимизации теплоиспользования.
НДТ 20	Ограничение в использовании биоразлагаемых на очистных сооружениях химикатов.
НДТ 21	Внедрение наиболее прогрессивных методов подготовки к ремонту оборудования и самого ремонта с сокращением энергетических и трудовых затрат на их проведение
НДТ 22	Оптимизация штатного расписания действующих объектов производства полимеров с целью сокращения энергозатрат на доставку и обслуживание действующего персонала, уменьшение количества бытовых отходов и внутреннего потребления (за счет повышения уровня автоматизации производства, в том числе и проведения анализов; централизации помещений управления; совмещения профессий операторов и др.).
НДТ 23	Увеличение выхода полимерных материалов за счет внедрения мероприятий, способствующих предотвращению сброса в сточные воды продуктов, не ухудшающих качественные показатели товарной продукции.
НДТ 24	Разработка новых и наиболее эффективных технологий использования полимерных отходов производства.

Приложение Г
(обязательное)

Энергоэффективность

Г.1 Краткая характеристика отрасли с точки зрения ресурсо- и энергопотребления

Промышленность по производству полимеров характеризуется высоким энергопотреблением. При этом значительная часть от общего потребления энергетических ресурсов расходуется на производство.

Г.2 Основные технологические процессы, связанные с использованием энергии

Технологические процессы, связанные с производством полимеров, в том числе биоразлагаемых, описаны в соответствующих разделах справочника НДТ.

Г.3 Уровни потребления

Информация об уровнях потребления энергии для основных технологических процессов приведена в разделах 2–11 (таблицы 2.1.1, 2.1.6, 2.1.9. 2.1.13, 2.1.17, 2.1.21, 2.1.24, 2.2.3, 2.2.6, 2.2.9, 2.3.2, 3.1.2, 4.1, 4.6, 4.10, 4.15, 5.1, 5.6, 5.7, 5.11, 5.12, 5.21, 5.22, 6.1, 6.2, 7.1, 8.1, 9.6, 10.2.1–10.2.3, 10.4.5, 10.6.5), а также в таблицах Б.2.1–Б.2.32.

Г.4 Наилучшие доступные технологии, направленные на повышение энергоэффективности и оптимизацию и сокращение ресурсопотребления

НДТ 17. Повышение эффективности использования адсорбентов и катализаторов, обеспечение высокой степени конверсии сырья: применение одного из или комбинации следующих методов:

- обоснование выбора оптимального катализатора в аспекте повышения его эффективности, сроков службы, устойчивости при загрузке, возможности повторного использования и для других целей и т. д.;
- обоснование выбора наиболее эффективного адсорбента;
- контроль показателей работы катализатора и адсорбента.

НДТ 19. Снижение потребления энергоресурсов (тепла: водяного пара и/или горячей воды, электроэнергии, инертных газов и др.) путем теплоиспользования, организации рециклов, внедрения наиболее эффективных конструкций теплообменных аппаратов, горелок в технологических печах и т. д.

Г.5 Экономические аспекты реализации НДТ, направленные на повышение энергоэффективности и оптимизацию и сокращение ресурсопотребления

В разделе 14 представлена оценочная информация по ориентировочным капитальным затратам на реализацию мероприятий по модернизации существующих производств, направленных на снижение негативного воздействия на окружающую среду и повышение энергоэффективности производства.

Библиография

1 Федеральный закон Российской Федерации от 21 июля 2014 г. № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации».

2 Федеральный закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».

3 Распоряжение Правительства Российской Федерации от 31 октября 2014 г. № 2178-р «Поэтапный график создания в 2015–2017 гг. справочников наилучших доступных технологий» (с изменениями от 29 августа 2015 г. № 1678-р).

4 Федеральный закон Российской Федерации от 20 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации».

5 ГОСТ Р 56828.14—2016 Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника.

6 ГОСТ Р 56828.13—2016 Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий.

7 ГОСТ Р 56828.15—2016 Наилучшие доступные технологии. Термины и определения.

8 Методические рекомендации по определению технологии в качестве наилучшей доступной, утвержденные приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 31 марта 2015 г. № 665.

9 Распоряжение Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2014 г. № 2674-р «Перечень областей применения наилучших доступных технологий».

10 Справочник Европейского союза по наилучшим доступным технологиям «Наилучшие доступные технологии производства полимеров» (Best Available Techniques in the Production of Polymers).

11 Аверко-Антонович, Л. А. и др. Химия и технология синтетического каучука. — М. : Химия, КолосС, 2008. — 357 с.

12 Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. — М. : ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. — 744 с.

13 «Синтетический каучук» / Под ред. Гармонова И.В.. – Л.: Издательство «Химия», Ленинградское отделение, 1976. - 752 с.

14 Башкатов, Т. В., Жигалин, Я. Л. Технология синтетических каучуков : учебник для техникумов. — 2-е изд., перераб. — Л. : Химия, 1987. — 360 с.

15 Седых В.А., Гусев А.В. и др. Технология производства каучуков растворной полимеризации. ВГТА-Воронеж:2010.-308 с.

16 Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства, Воронеж, 2015, -315 с.

17 Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства, Воронеж, 2014, -218 с.

18 International Institute of Synthetic Rubber Producers, I. (2002). Best Available Techniques: Production of Emulsion polymerised Styrene-Butadiene Rubber (ESBR).

19 Modern Advances in Organic and Inorganic Chemistry. Devrim Balköse, Gennadiĭ Efremovich Zaikov. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2005. — 179 p.

20 Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers. EUROPEAN COMMISSION. August, 200.7–288 p.

21 Handbook of elastomers. Second Edition, Revised and Expanded. Edited by Anil K. Bhowmick and Howard L. Stephens. CRC Press, 2000. — 944 p.

22 Handbook of Polymer Research: Monomers, Oligomers, Polymers and Composites. Richard Arthur Pethrick, Antonio Ballada, Gennadiĭ Efremovich Zaikov. Nova Publishers, 2007. — 459 p.

23 «Синтетический каучук» / Под ред. Уитби Г.С.. – Л.: Госхимиздат, Ленинградское отделение, 1957. - 998 с.

24 Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. В 2-х частях/Под ред. Ю.В. Поконова, СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2007, - 1144 с.

25 Популярная нефтехимия [Электронный ресурс] / Под ред. А. Костина // Сибур. Тобольская промышленная площадка [Официальный сайт]. — URL: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru (дата обращения: 29.05.2017).

26 ГОСТ 16337—77 Полиэтилен высокого давления. Технические условия.

27 Климов, И. Г. Модернизация технологического процесса Polimir производства полиэтилена в ООО «Томскнефтехим» / И. Г. Климов // Известия ТПУ. — 2010. — № 3. — С. 169–174.

28 ГОСТ 16338—85 Полиэтилен низкого давления. Технические условия.

29 Агабеков, В. Е. Нефть и газ. Технологии и продукты переработки / В. Е. Агабеков, В. К. Косяков. — Ростов-на-Дону : Феникс, 2014. — 458 с.

30 Никифоров, В. А. Альбом технологических схем : по курсу «Общая химическая технология полимеров»; учеб. пособие / В. А. Никифоров, Е. А. Панкратов, Е. И. Лагусева. — Тверь : ТГТУ, 2003. — 36 с.

31 Усачева, Т. С. Общая химическая технология полимеров / Т. С. Усачева, В. А. Козлов. — Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2012. — 238 с.

32 Белокурова, А. П. Химия и технология получения полиолефинов / А. П. Белокурова, Т. А. Агеева. — Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2011. — 126 с.

33 Vasile C., Pascu M.// Practical Guide to Polyethylene. — Shawbury: Smithers Rapra Press, 2008.

34 Дж. Уайт, Д.Чой. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. — СПб.: Профессия, 2007.

35 Шабалин, Е. Ю. Развитие и современное состояние технологий производства полипропилена / Е. Ю. Шабалин, О. Л. Аркатов, Э. А. Майер // I-ая Международная Российско-Казахстанская конференция по химии и химической технологии, 26–29 апр. 2011 г. : [Секция VI. Химия и химическая технология нефтегазохимической промышленности] : материалы конференции. — Томск, 2011. — С. 657–660.

36 Дж. Уайт, Д.Чой. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. — СПб.: Профессия, 2007.

37 Иванюков Д. В., М. Л. Фридман. Полипропилен. Москва.: Химия, 1974. — 270 с.

38 Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites / ed. H.G. Karian. — NewYork.: MarcelDekker Inc, 2003. — 740 p.

39 Polypropylene. An A to Z reference / ed. J. Karger-Kocsis. Kluwer, 1999.- 987 p.

40 Кузнецов, Е. В. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе / Е. В. Кузнецов, И. П. Прохорова, Д. А. Файзуллина. — М. : Химия, 1976. — 108 с.

41 Капкин, В. Д. Технология органического синтеза : учебник для техникумов / В. Д. Капкин, Г. А. Савинецкая, В. И. Чапурин. — М. : Химия, 1987. — 400 с.

42 Полистирол (ПС) [Электронный ресурс] / Корпоративный портал. Томский политехнический университет [Официальный сайт]. — URL: gost.e-ecolog.ru (дата обращения: 18.07.2017).

43 Павлов, В. А. Пенополистирол / А. В. Павлов. — М. : Химия, 1973. — 240 с.

44 Егорова, Е. И. Основы технологии полистирольных пластиков / Е. И. Егорова, В. Б. Коптенармусов. — СПб : ХИМИЗДАТ, 2005. — 272 с.

45 Krevelen Dirk Willem. Properties of Polymers: Their Correlation With Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. — Elsevier. — P. 849. [Электронный ресурс] gost.e-ecolog.ru

46 Вольфсон С. А. АБС-пластик // Химическая энциклопедия: в 5 т / Гл. ред.: Кнунянц И. Л. (тт. 1—3), Зефиров Н. С. (тт. 4—5). — М.: Советская энциклопедия (тт. 1—2); Большая Российская энциклопедия (тт. 3—5), 1988—1998. — ISBN 5-85270-008-8. [Электронный ресурс] gost.e-ecolog.ru

47 Егорова Е.И., Коптинармусов А.Е.. Технология производства полимеризационных пластмасс. 2005. - 300 с.

48 Журнал «Полимерные материалы», 2000, №6, с.8-9.

49 Поливинилхлорид (ПВХ) [Электронный ресурс] / Корпоративный портал. Томский политехнический университет [Официальный сайт]. — URL: gost.e-ecolog.ru (дата обращения: 19.07.2017).

50 Ульянов, В. М. Поливинилхлорид / В. М. Ульянов, Э. П. Рыбкин, А. Д. Гуткович, Г. А. Пишин. — М. : Химия, 1992. — 228 с.

51 Айзенштейн, Э. М., Клепиков, Д. Н. Полиэфирные волокна: сегодня и завтра [Электронный ресурс] / Вестник химической промышленности [Официальный сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

52 Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers — 27, TWGComments, 2004 [Electronic resource]/ European IPPC Bureau [Official site]. URL: gost.e-ecolog.ru

53 Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers — 46, TWGComments, 2005 [Electronic resource]/ European IPPC Bureau [Official site]. URL: gost.e-ecolog.ru

54 Поликарбонаты (ПК): характеристика, способы получения, технология переработки, области применения [Электронный ресурс] / Пластинфо [Официальный сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

55 Современное состояние производства поликарбоната в России [Электронный ресурс] / Вестник химической промышленности [Официальный сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

56 Кузнецов, Е. В. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе / Е. В. Кузнецов, И. П. Прохорова, Д. А. Файзуллина. — М. : Химия, 1976.

57 Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers — 46, TWGComments, 2005 [Electronic resource]/ European IPPC Bureau [Official site]. URL: gost.e-ecolog.ru

58 Полиуретаны 2016: Оптимизм без компонента [Электронный ресурс] / Пластинфо [Офиц. сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

59 Environmental guideline No. 20 manufacture of polyurethane foam [Electronic resource]/ Ministry of Social Security, National Solidarity, and Environment and Sustainable Development [Official site]. URL: gost.e-ecolog.ru

60 Руководство по инвентаризации выбросов ЕМЕП/ЕАОС 2009 [Электронный ресурс] / Европейское агентство по окружающей среде [Официальный сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

61 Бузник, В. М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе / В. М. Бузник. Серия «Академические чтения». — Вып. 61. — М. : Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2009. — 31 с.

62 Описание и марки полимеров — фторпласты [Электронный ресурс] / Полимерные материалы, изделия, оборудование [Официальный сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

63 Брацыхин, Е. А. Технология пластических масс : учеб. пособие для техникумов / Е. А. Брацыхин, Э. С. Шульгина . —Изд. 3-е, перераб. и доп. — М. : Химия, 1982. — 328 с. : ил.

64 Сэвилен (сополимер этилена с винилацетатом) ТУ 6-05-1636—97 [Электронный ресурс] / Пластинфо [Офиц. сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

65 Обзор рынка сополимера этилена с винилацетатом (сэвилена) в СНГ и прогноз его развития в условиях финансового кризиса [Электронный ресурс] / Инфомайн [Офиц. сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

66 ПАО «Казаньоргсинтез» [Электронный ресурс] / ПАО «Казаньоргсинтез» [Офиц. сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

67 Биоразлагаемые полимеры и пластики [Электронный ресурс] / Plastice [Офиц. сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

68 Биоразлагаемые полимеры: классификация и основные характеристики [Электронный ресурс] / Cleandex [Офиц. сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

69 Левченко, Е. В., Чернышева, Н. Л. Производство биоразлагамого полимера полиактида [Электронный ресурс] / Киберленинка [Официальный сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

70 Жмыхов, И. Н. Процессы и оборудование производства волокнистых и пленочных материалов / Жмыхов И. Н., Гальбрайх И. Н., Акулич А. В., Щербина Л. А., Сорокин Ф. А. — Мн. : Вышэйшая школа, 2013. — 592 с.

71 Шляхтин, А. В. Влияние среды на реакционную способность мономеров в синтезе полиактидов и сополимеров акрилонитрила : дис. … канд. хим. наук : 02.00.03, защищена 02.00.06 / Шляхтин Андрей Владимирович. — М., 2014. — 118 с.

72 ПАО “КуйбышевАзот” [Электронный ресурс]/ ПАО “ КуйбышевАзот ” [Офиц.сайт]. URL: gost.e-ecolog.ru

73 Чернышев А.К.,Герасименко В.И.,Сокол Б.А. [и др.] Капролактам: свойства,производство, применение. – Москва, 2016. – 755 с.

74 Цимноль Р. «The Chemical Journal», 2009, № . 64-65с.

75 Латексы синтетические [Электронный ресурс] / Химик [Офиц. сайт]. URL:
gost.e-ecolog.ru
76 Кирпичников, П. А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука : учеб. пособие для вузов / П. А. Кирпичников, В. В. Береснев, Л. М. Попова. — Л. : Химия, 1986. — 224 с.

77 Абызгильдин, А. Ю. Графические модели основных производств промышленности синтетического каучука : учебное пособие для вуза / А. Ю. Абызгильдин, Н. А. Руднев, Б. П. Тонконогов, М. Ю. Абызгильдина ; под редакцией Ю. М. Абызгильдина. — М. : Химия. 2001. — 140 с.

78 Корчагин, В. И. Защита окружающей среды в производстве эластомерных композиций : дис. докт. техн. наук : 03.00.16 / Корчагин Владимир Иванович. — Воронеж, 2008. — 351 с.

79 Куликов, Е. П. Охрана окружающей среды при производстве и переработке мономеров и эластомеров / Е. П. Куликов, А. В. Гусев, А. Е. Шевченко, А. В. Рачинский ; Центрально-черноземное книжное изд-во. — Воронеж, 2001. — 320 с.

80 Горшков, В. С. Использование полимеров, выделенных при очистке латексных сточных вод, для изготовления материалов строительного назначения [Текст] / В. С. Горшков, Н. А. Глотова, В. И. Кац и др. // Тезисы докладов VI Всесоюзной латексной конф. «Синтетические латексы, их модифицирование и применение в народном хозяйстве. — Воронеж. — 1981. — С. 263–264.

81 Корчагин, В. И. Совершенствование процесса очистки сточных вод от полимерных загрязнений в производстве латексов. В 2 ч. Ч. 1 Материалы XXXIX отчетной научной конф. за 2000 / В. И. Корчагин, П. Т.Полуэктов, И. А. Хакова ; Гос. технол. акад. — Воронеж, 2001. — С. 212–214.

82 Коршак В.В. Химия пластических масс. – М. : Химия. 1985. – 562 с.

gost.e-ecolog.ru