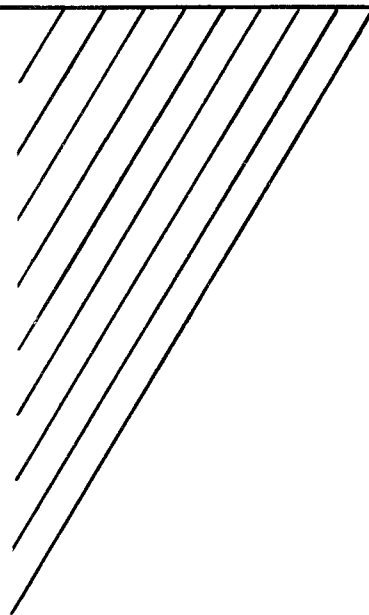


/////////

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД



МОСКВА
„ХИМИЯ”
1992

Спонсор издания
Саянское производственное объединение „Химпром“

Глава 11	
Переработка поливинилхлорида методом спекания	255
11.1. Технология спекания поливинилхлорида	255
11.2. Требования к дисперсности поливинилхлорида для получения пористых материалов	259
Глава 12	
Пластизоли	261
12.1. Технологический процесс получения низковязких пластизолов	264
12.2. Технологический процесс получения высоковязких пластизолов	265
Глава 13	
Направления разработок поливинилхлоридных материалов и утилизация их отходов за рубежом	267
13.1. Жесткие поливинилхлоридные материалы	267
13.2. Эластичные поливинилхлоридные материалы	270
13.3. Утилизация отходов поливинилхлорида	271
Библиографический список	275

УДК 678.743.22

Поливинилхлорид/Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д.,
Пишин Г.А. — М.: Химия, 1992, 288 с., ил.
ISBN 5-7245-0727-7

Описана технология получения поливинилхлорида эмульсионной, суспензионной и блочной полимеризацией винилхлорида. Изложены принципы аппаратурно-технического оформления основных и вспомогательных стадий производства. Рассмотрены конструкции применяемых в производстве машин и аппаратов и методы их расчета.

Рассчитана на широкий круг научных и инженерно-технических работников, занимающихся разработкой, проектированием и эксплуатацией оборудования и технологических установок производства поливинилхлорида. Может быть полезна преподавателям и студентам химико-технологических и химико-механических факультетов вузов.

2804070100-004
П 050(01)-92 Без объявл.

ISBN 5-7245-0727-7

© В.И.Ульянов, Э.П.Рыбкин,
А.Д.Гуткович, Г.А.Пишин, 1992

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид (ПВХ) представляет собой термопластичный полимер, получаемый полимеризацией винилхлорида (ВХ). Это универсальный полимер, который в зависимости от способа получения, рецептуры и технологии переработки дает большой ассортимент материалов и изделий: жестких и мягких, прозрачных и непрозрачных, окрашенных в любой цвет, эксплуатирующихся в интервале температур от -50 до 80°C . Из него могут быть получены и миниатюрные детали систем переливания крови, и толстостенные трубы большого диаметра. ПВХ нашел широкое применение при изготовлении труб и фитингов, формованных деталей и профилей, мягких и жестких пленок и пластин, кабелей и проводов, тары и упаковки, покрытий для пола, стен и крыш, гибких шлангов и профилей, пластизольных изделий, одежды и обуви, товаров для спорта и отдыха, бытового оборудования, грампластинок, мебели и канцелярского оборудования, изделий для электро-, радио- и электронной промышленности и многого другого. Основные потребители ПВХ — строительство (50–60%), производство тары и упаковки (18%), кабельная промышленность (10%).

По объему выпуска в мире ПВХ занимает второе место после полиэтилена низкой плотности, значительно опережая выпуск полипропилена, а также полиэтилена высокой плотности. Мировые мощности ПВХ в 1987 г. составили 18 млн. т, а в 1992 г. ожидается их увеличение до 21,5 млн. т. Сведения о производственных мощностях ПВХ по экономическим регионам и отдельным странам разноречивы [220, 231, 235, 248], но могут быть приближенно обобщены по состоянию на 1987 г. следующим образом (в тыс. т):

Северная Америка, в том числе:	4200	Азия и Океания, в том числе:	4620
США	3750	Япония	1510
Западная Европа, в том числе:	5100	Китай	1000
ФРГ	1470	Тайвань	542
Франция	1065	Корея	465
Италия	945	Южная и Центральная Америка	1100
Англия	500	Ближний Восток	620
Восточная Европа, в том числе:	2110	Африка	300
СССР	760	Общее количество	18000

Мировое производство ПВХ составило в 1987 г. 15,9 млн. т. По прогнозам [248] среднегодовые темпы прироста производства составят 3,2%, что приведет к увеличению потребления ПВХ до 20,5 млн. т в

1995 г. Значительное увеличение производства ПВХ вызвано опережающим ростом спроса на него. Спрос на ПВХ в мире возрастет до 25,4 млн. т в 1998 г., что соответствует $\approx 4\%$ среднегодового прироста. Таким образом, сохраняющийся в перспективе дефицит на этот ценный продукт дает основание рассматривать ПВХ как полимер будущего. Это обусловлено [216] преимуществами ПВХ перед другими крупнотоннажными пластмассами, касающимися возможностей расширения ассортимента материалов и изделий с улучшенными свойствами, обнаружения новых областей их применения, доступности сырья, сбережения природных ресурсов, экологических проблем.

Сырье для производства ПВХ — это хлор (57%), который в неограниченном количестве имеется в мире в виде поваренной соли, и только 43% сырья получают из продуктов нефтепереработки, т.е. в производстве ПВХ в значительно меньшей степени по сравнению с другими пластмассами используют нефтяные запасы. Кроме того, в производстве ПВХ расходуется почти 25% всего производимого в качестве побочного продукта хлора, что вносит положительный вклад в устойчивый ресурсный баланс химической промышленности и в защиту окружающей среды. Так, в Западной Европе при производстве 4,8 млн. т ПВХ утилизируется 2,7 млн. т хлора, выделяющегося в результате электролиза хлорида натрия при получении едкого натра, который широко используется во многих отраслях промышленности, например в производстве мыла и моющих средств, целлюлозы, искусственного шелка, алюминия и др. [216]. Учитывая также, что не менее 60% ПВХ находит применение в производстве долговечных изделий, т.е. менее опасных для окружающей среды, поливинилхлорид называют экологически чистым продуктом. Следует заметить, что по мнению некоторых специалистов, оптимальная доля долговечных изделий из ПВХ должна составить 90%.

Для достижения лучших результатов в отношении экологического баланса ПВХ большое значение имеет его способность к рециклизации. Так, при переработке ПВХ практически все отходы производства (обрезки кромок, облой и т.п.) в качестве регенерата могут быть снова возвращены непосредственно в производственный процесс. Опыт по рециклизации ПВХ (пленок, бутылок, флаконов и другой упаковки) в Швейцарии и Франции показывает возможности экологически чистой утилизации отходов не сжиганием, а повторной переработкой в смеси с исходным ПВХ или использования в конструкциях в виде внутреннего слоя трехслойных труб и листов. Другой возможностью повторного использования отходов ПВХ является переработка смеси пластмасс, полученной при сборе из бытового мусора, на специальном экструдере с получением формованных деталей, которые находят применение в качестве конструктивных элементов в строительстве садов, виноградников или дорог. При невозможности переработки отходов ПВХ их можно сжигать с получением энергии, однако при этом необходимо обязательно выделяющийся хлорид водорода связывать в соляную кислоту и после нейтрализации раствором

едкого натра снова возвращать химической промышленности в виде поваренной соли. Это направление успешно развивается в Японии.

Поливинилхлорид получают тремя методами полимеризации винилхлорида: суспензионным – 80% от всего объема производства, эмульсионным и блочным (или массовым) – приблизительно по 10%. Кроме того, сравнительно недавно получил распространение ПВХ, разработанный для переработки по пластизольной технологии. Его получают микросуспензионным методом, являющимся в зависимости от рецептуры и технологии разновидностью суспензионного либо эмульсионного способов полимеризации ВХ.

Марочный ассортимент ПВХ определяется степенью полимеризации, пористостью, формой и размерами частиц, наличием сополимеризующихся и иных добавок, содержанием остаточного мономера и др. Эти отличия обуславливают большой выбор способов переработки ПВХ, рецептур композиций и широкие возможности в получении разнообразных по свойствам и применению материалов и изделий. ПВХ выпускается с константой Фикентчера (K_{ϕ}), характеризующей степень полимеризации ВХ, в пределах от 50 до 98; для большинства марок суспензионного ПВХ $K_{\phi} = 60, 64-66$, и $70-72$, для эмульсионного $K_{\phi} = 64-72$.

Если 20–25 лет тому назад полимеризацию проводили в реакторах объемом 12–30 м³, то в настоящее время, например, объемы реакторов суспензионной полимеризации ВХ, снабженных обратным конденсатором для отвода избыточного реакционного тепла, возросли до 80–200 м³, что обеспечивает съем ПВХ с единицы объема реакционной зоны от 180 до 225 т/(м³·год). Дальнейшее увеличение объема реактора ограничивается прогрессивно возрастающими издержками на сооружение и содержание систем обеспечения безопасности ведения процесса.

Резкий рост интенсивности производства суспензионного ПВХ возможен за счет ликвидации непроизводительных простоев при переводе реакторов-полимеризаторов в непрерывный режим работы. Разработки в этом направлении ведутся в нашей стране и за рубежом уже длительное время. Известны некоторые технологические решения по аппаратному оформлению непрерывного процесса в реакторах трубчатого типа, в емкостных реакторах с перегородками, в каскаде реакторов. Однако до сих пор эти разработки не доведены до промышленной реализации, что обусловлено большими трудностями, связанными с получением продукта удовлетворительного качества и длительным ведением непрерывного процесса вследствие коркообразования и забивки трубопроводов. В последние годы найдены удачные рецептуры, обеспечивающие высокую устойчивость процесса полимеризации ВХ, открыты эффективные "антикоркообразователи" (нигрозин, соль Фреми, нитрит натрия и др.) [111] и разработаны теоретические основы процесса полимеризации, что дает основание надеяться на решение этой проблемы в ближайшие годы. В частности, в СССР предполагается пустить промышленную установку непрерывной суспензионной полимеризации ВХ с удельной мощностью по 375–425 т/(м³·год).

Успешно решаются в производствах ПВХ вопросы ресурсосбережения и экологии. Найдены эффективные методы глубокой дегазации ПВХ путем отгонки ВХ острым водяным паром, что позволило снизить содержание остаточного мономера в ПВХ до 1 млн⁻¹. Разработаны также и реализованы в промышленности способы улавливания абгазного ВХ с возвращением его в производственный цикл. Это позволило поддерживать концентрацию ВХ в воздухе производственных помещений в пределах ПДХ (до 1 мг/м³). При реконструкции действующих и строительстве новых производств ПВХ предусматриваются установки для переработки твердых отходов ПВХ в материалы и изделия, находящие применение в народном хозяйстве. Большой практический интерес представляет разработанный в СССР способ очистки сточных вод производства ПВХ, основанный на новых современных процессах – ультрафильтрации и озонировании, который позволяет очищать воду не только от взвешенных твердых веществ, но и от ПАВ, и возвращать ее в технологический цикл, т.е. организовать замкнутый технологический водооборот. Разрабатывается и перспективный энергосберегающий способ сушки ПВХ в среде перегретого водяного пара. Комплексное решение задач по энерго- и ресурсосбережению и по экологической чистоте производств ПВХ позволяет довести расходную норму по сырью до 1,01 т/г ПВХ и ниже.

Зарубежные фирмы в условиях избытка производственных мощностей ПВХ и сложной экологической обстановки разрабатывают экономичные и экологически безвредные технологии получения специальных марок ПВХ для эффективных областей применения. К важным достижениям в этой области относятся: способ полимеризации ВХ, который объединяет полимеризацию ВХ в массе и в газовой фазе для получения ударопрочных жестких изделий; способ получения ПВХ полимеризацией ВХ в водных средах при давлении ниже давления насыщения паров ВХ для жесткого пенополивинилхлорида; разработка оптимального ассортимента пастообразующих марок ПВХ для получения изделий для медицинского назначения, жесткого пенополивинилхлорида, антистатического ПВХ по одной унифицированной технологии; разработка новых марок хлорированного ПВХ путем хлорирования в псевдоожигенном слое. Хлорированный ПВХ характеризуется повышенными теплостойкостью и химической стойкостью по сравнению с обычным ПВХ и находит применение для замены традиционных материалов типа меди в производстве различных трубопроводов горячей воды для санитарных нужд и трубопроводов центрального отопления, а также в производстве каландрованных пленок для горячей упаковки, экструдированных и литьевых материалов для электронной промышленности, спецпрофилей, способных выдерживать температуры до 100 °С, текстильных волокон, теплоизоляционных труб, предназначенных для транспортирования горячих жидкостей.

В области создания новых материалов на основе ПВХ особый интерес представляют композиции, армированные стекловолокном, из

которых получают высокопрочные изделия с высокой теплостойкостью (до 110 °С), и модифицированные тройным сополимером на основе этилена, разработанным фирмой "Дюпон", который может быть как эффективным немигрирующим пластификатором, так и модификатором ударопрочности и атмосферостойкости. Разработаны экономичные способы получения изделий из ПВХ, в которых экономия полимера и модифицирующих добавок при сохранении свойств готовых изделий достигается за счет вспенивания изделий, гофрирования, армирования волокнами различной природы (включая целлюлозные) с одновременной их ориентацией, использования отходов ПВХ.

— Приведенные выше данные о мировом производстве ПВХ свидетельствуют о серьезном отставании СССР в выпуске этого чрезвычайно нужного для народного хозяйства и во многих случаях незаменимого полимера. Несмотря на наличие научных достижений в области получения и переработки ПВХ, имеет место и общее отставание технического уровня технологии и оборудования, которое сложилось в подотрасли химической промышленности, производящей и перерабатывающей ПВХ. Рост выпуска ПВХ, изделий и материалов из него происходил в 70–80-е годы главным образом за счет строительства закупленных у инофирм производств и перерабатывающего оборудования. Однако массовые закупки готовых технологий и оборудования в отличие от закупки лицензий мало способствуют преодолению отставания, так как в условиях научно-технического прогресса важнейшую роль играют потенциальные возможности реализации новых разработок и фактор времени.

Отрицательно сказывается также отсутствие в течение последних 20 лет новых книг по технологии получения и переработки ПВХ. Последняя книга "Получение и свойства поливинилхлорида" под редакцией Е.Н.Зильбермана вышла в 1968 г., и информация, содержащаяся в ней, во многом уже устарела. Последующие монографии (см., например, Б.П.Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, М.: Химия, 1975 и К.С.Минскер, Г.Т.Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979) освещали лишь отдельные аспекты химии и технологии переработки ПВХ. Поэтому научные и инженерно-технические работники, занимающиеся разработкой, проектированием и эксплуатацией производств ПВХ и его переработкой, вынуждены пользоваться разрозненными периодическими публикациями (обзорами, статьями, патентами) или малодоступной для массового читателя иностранной литературой.

В ближайшие годы в СССР ожидается рост производства ПВХ и материалов на его основе, который потребует подготовки для научно-исследовательских, проектных организаций и промышленных предприятий большого числа научных и инженерных кадров — специалистов в области производства и переработки ПВХ. Учитывая сложившийся дефицит на обобщенную информацию по ПВХ, авторы решили, что актуальной задачей сегодняшнего дня является написание книги, посвященной различным аспектам получения и переработки ПВХ:

физико-химическим основам основных и вспомогательных стадий производства, технологии получения продукта и доведения его до товарного вида, утилизации или очистке отходов, аппаратурно-технологическому оформлению, особенностям расчета процессов и аппаратов. Введение и первая часть книги написаны проф. докт. техн. наук В.М.Ульяновым, кандидатами техн. наук Э.П.Рыбкиным и А.Д.Гутковичем, а вторая часть — канд. техн. наук Г.А.Пишиным. Авторы выражают благодарность коллегам по работе НИИ полимеров им. В.А.Каргина, НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Башкирского Госуниверситета и Горьковского политехнического института за помощь, советы и замечания при подготовке книги. Все замечания и пожелания читателей будут приняты авторами с благодарностью.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Глава 1

АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

1.1. Технологические особенности полимеризации винилхлорида в суспензии и массе

Процесс суспензионной полимеризации осуществляется в каплях эмульсии, полученных диспергированием ВХ в воде в присутствии высокомолекулярных стабилизаторов эмульсии (СЭ) и растворимого в мономере инициатора. Реактор-полимеризатор представляет собой аппарат с мешалкой, оснащенный теплопередающей рубашкой, в котором обеспечивается равномерное распределение реагентов по объему и отвод тепла реакции. Технологическая схема полимеризации приведена на рис. 1.1.

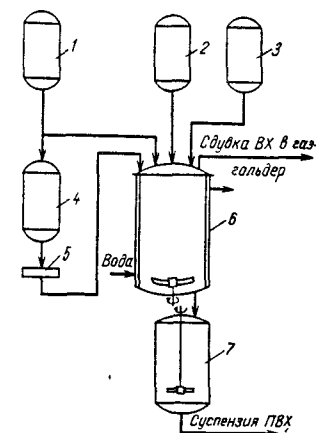
В реактор-полимеризатор 6 загружают обессоленную воду из емкости 1, раствор СЭ из емкости 4 через фильтр 5, а также инициатор в виде раствора в ВХ из емкости 3 или в виде порошка. Затем в реактор загружают жидкий ВХ из мерника 2. Водная фаза и мономер могут быть загружены в реактор с помощью насосов. После загрузки компонентов реактор разогревают до требуемой температуры и проводят полимеризацию. После полимеризации и сдвух незаполимеризовавшегося ВХ суспензию полимера выгружают в усреднитель 7.

В качестве инициаторов применяют динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК), пероксид лауроила (ПЛ), ди-2-этилгексилпероксидкарбонат (ПДЭГ), а в последнее время – дицетилпероксидкарбонат (коммерческое название лиладокс). В качестве стабилизаторов эмульсии в основном используют производные целлюлозы; метилоксипропилцеллюлозу (МП), гидроксипропилметилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, а также поливиниловый спирт. Важнейшим параметром процесса, определяющим молекулярную массу ПВХ и степень разветвленности его макромолекул, является температура полимеризации. Для получения поливинилхлорида с узким молекулярно-массовым распределением отклонение этого параметра не должно превышать 0,5 °С. Средняя молекулярная масса ПВХ, выраженная в значениях константы Фикентчера K_f находится в следующей зависимости от температуры полимеризации:

$T, ^\circ\text{C}$	72	67	60	54	50
K_f	55	60	65	70	75

Рис. 1.1. Технологическая схема полимеризации ВХ в суспензии:

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



Для снижения температуры полимеризации при получении ПВХ с низкой K_f часто используют агенты переноса цепи (регуляторы молекулярной массы) — хлоруглеводороды, в частности трихлорэтилен и тетрагидрид углерода.

Важную роль при полимеризации винилхлорида играют качество используемых компонентов, температура полимеризации, точность дозирования, наличие кислорода в реакционной смеси, способ и порядок загрузки компонентов и ряд других факторов. Наличие изопрена, винилиденхлорида и других примесей в техническом винилхлориде значительно влияет на полимеризацию ВХ. Отрицательное влияние на ход реакции полимеризации и свойства полимера оказывает присутствие в системе кислорода, который обуславливает индукционный период полимеризации, уменьшение скорости реакции, снижение средней молекулярной массы ПВХ. Поэтому перед полимеризацией обычно вакуумируют водную фазу. Регулирование скорости реакции полимеризации на конечной стадии осуществляется введением ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола) или дифенилолпропана (или их смеси). Ионол также связывает остаточный кислород в реакционной смеси.

Способ и порядок загрузки компонентов должен обеспечивать наилучшее распределение их в реакционной смеси, поэтому инициаторы и добавки рекомендуются предварительно растворять в мономере, а затем вводить в водную фазу. Соотношение воды и мономера оказывает непосредственное влияние на отвод тепла в ходе реакции полимеризации и качество поливинилхлорида.

В процессе суспензионной полимеризации винилхлорида на стенках реактора откладывается полимер в виде корки, что приводит к ухудшению качества продукта, затрудняет управление температурным режимом, снижает производительность реактора из-за необходимости его остановки для чистки. Основной причиной образования корки полимера на стенке является способность ВХ смачивать поверхность

Таблица 1.1. Влияние содержания метилцеллюлозы в водной фазе на смачивание ВХ поверхности стали и коркообразование

Содержание МЦ в водной фазе, %	Угол смачивания ВХ, град	Масса корок, % от массы полимера	Содержание МЦ в водной фазе, %	Угол смачивания ВХ, град	Масса корок, % от массы полимера
0	50	—	0,5	131	0,125
0,025	85	0,92	0,08	141	0,08
0,04	127	0,24	0,2	Не смачивается	0,05

Таблица 1.2. Влияние pH полимеризационной среды на коркообразование

pH	Угол смачивания ВХ, град	Масса корок, % от массы ПВХ	pH	Угол смачивания ВХ, град	Масса корок, % от массы ПВХ
2,7	52	0,8	10,3	94	0,1
6	63	0,6	12,4	105	0,001
9	90	0,2			

реактора [111]. На смачиваемость влияют многочисленные факторы, в частности, наличие стабилизатора эмульсии (табл. 1.1), pH среды (табл. 1.2), природа химических соединений, применяемых для защиты стенок. Установлено [111], что в наибольшей степени уменьшают количество полимерных отложений соединения, которые, обладая антисмачивающими и гидрофилизирующими свойствами способны еще и ингибировать процесс полимеризации, что способствует подавлению полимеризации мономера в адсорбционном слое.

В последнее время в производстве суспензионного ПВХ наблюдается тенденция к созданию промышленных установок большой единичной мощности с реакторами-полимеризаторами большого объема (фирма "Хьюлс" ФРГ – 200 м³, фирма "Шинетцу" Япония – 130 м³). Использование полимеризаторов большого объема позволяет уменьшить число единиц основного и вспомогательного оборудования, контрольно-измерительной техники, арматуры и численность обслуживающего персонала. Значительно сокращается общая протяженность коммуникаций, число соединений, требующих уплотнения. Скорость полимеризации в реакторах большого объема благодаря применению активных инициаторов такая же, как в реакторах небольшой емкости. Так как длительность вспомогательных операций (загрузки компонентов, выгрузки суспензии, чистки, промывки и т.д.) не изменяется, значительно увеличивается производительность на 1 м³ реакционного объема, которая может достигать 200 т/(м³·год).

В то же время чрезмерное увеличение объема реактора приводит к ухудшению условий полимеризации и росту капитальных затрат из-за необходимости принятия дополнительных мер по обеспечению безопасности процесса. В связи с увеличением объема реактора соотноше-

ние площади охлаждающей поверхности рубашки и объема уменьшается, усложняется отвод тепла реакции. В этом случае для улучшения теплосъема используют заоложенную воду и обратный конденсатор, устанавливаемый над реактором. При использовании полимеризаторов большого объема необходимы большие емкости для исходных, промежуточных и конечных продуктов, а также электродвигатели, редукторы, насосы большей мощности. На установке должен быть смонтирован узел введения ингибитора, а также теплообменник и емкости для аварийного сброса полимеризационной среды. В связи с этим по мнению специалистов ряда ведущих фирм оптимальный объем полимеризатора должен составлять 80–100 м³.

Реактор и обратный конденсатор должны систематически (после каждой операции) подвергаться очистке с целью обеспечения оптимальных условий теплообмена и отсутствия остатков ПВХ от предыдущих операций (который образует стекловидные частицы – "рыбьи глаза"). Для промывки реактора применяют устройства гидроочистки, которые обычно состоят из сопла, шланга высокого давления и насоса подачи воды под высоким давлением (25,0 МПа). Известны различные конструкции головок гидроочистки. Например, головка фирмы "Урака" (Япония) оснащена вращающимся ротором, на котором расположены сопла. Выходящая из сопел водяная струя создает отдачу, которая используется для вращения ротора. С помощью зубчатых колес достигается такой эффект, что одновременно с вращением ротора начинается принудительное вращение головки для гидроочистки вокруг собственной оси, так что водяная струя постепенно покрывает всю внутреннюю поверхность емкости. Регулируемый магнитный тормоз позволяет установить оптимальное для очистки постоянное число оборотов. В зависимости от размера реактора головку для гидроочистки можно вводить с помощью специального устройства в любую часть емкости. В зависимости от вида загрязнения расстояние между соплом и стенкой изменяется.

В настоящее время основной резерв повышения производительности стадии полимеризации заключается в сокращении межоперационных простоев (загрузка, выгрузка, промывка, разогрев), занимающих ≈50% всего цикла полимеризации. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка непрерывного процесса суспензионной полимеризации ВХ, исключающего непроизводительные простои реактора. Попытки создания непрерывного процесса суспензионной полимеризации ВХ предпринимались с начала 50-х годов. Однако до настоящего времени они не привели к разработке промышленного процесса [70, 110, 243]. Одной из основных проблем является получение полимера требуемого качества. Особенность непрерывной суспензионной полимеризации ВХ состоит в том, что, с одной стороны, морфологические характеристики полимерного зерна, определяющие показатели качества порошка ПВХ, сильно зависят от степени превращения мономера в полимер, и, следовательно, качество конечного продукта зависит от распределения времени пребывания частиц ПВХ в реакторе. С другой

стороны, морфологические характеристики полимерного зерна непосредственно определяются условиями полимеризации: интенсивностью перемешивания, типом и концентрацией стабилизатора дисперсии, типом инициатора и т.д.

Основой всех разработок непрерывного процесса суспензионной полимеризации являлось создание аппаратного оформления непрерывного процесса, обеспечивающего узкое распределение по времени пребывания частиц в реакционной зоне. Это достигалось в основном двумя путями: использованием аппарата трубчатого типа, структура потока реагирующих компонентов в котором близка к режиму идеального вытеснения [190]; использованием ряда последовательно соединенных реакционных зон или аппаратов, структура потока реагирующих компонентов в которых близка к режиму идеального смешения [172, 175, 176, 182, 183, 189, 193].

Примером развития идеи трубчатого реактора может служить способ и устройство для непрерывной суспензионной полимеризации по патенту ФРГ [190], протекающей не менее чем в двух реакционных зонах, в которых поддерживают режим идеального вытеснения полимеризующейся суспензии. В первой реакционной зоне полимеризуют до 10% мономера. Удельная мощность, расходуемая на перемешивание, составляет $1-5 \text{ кВт/м}^3$. Для предотвращения отложения полимера на стенках во второй зоне реакционная масса контактирует исключительно с гладкими, неметаллическими поверхностями. Процесс ведут в трех пространственно разделенных реакторах. Конверсия мономера на выходе из второго реактора составляет 25–50%, при выходе из третьего – 75–90%. Все реакторы имеют соотношение длины и диаметра не менее 4, причем ось первого реактора расположена перпендикулярно к горизонтали, а оси двух других реакторов выполнены с наклоном $0-20^\circ$ к горизонтали.

В [182] проводится описание устройства для непрерывной полимеризации (рис. 1.2, а), которое состоит из вертикальной цилиндрической емкости, разделенной с помощью вращающихся горизонтальных дисков на отдельные зоны, причем зоны связаны друг с другом отверстиями, и поток реакционной массы возможен только в одну сторону. Диски укреплены на вращающемся валу с увеличивающимися в направлении потока расстояниями между ними, причем соотношение длины и диаметра разделенных дисками зон составляет $0,1-0,6$. Аналогичное устройство, пригодное для непрерывной суспензионной полимеризации винилхлорида, описано в [193]. Отличие состоит в том, что в качестве перегородок, укрепленных на общем валу, используют перфорированные диски или сетки, а вал совершает не вращательное, а возвратно-поступательное пульсирующее движение. К общим недостаткам описанных систем относится необходимость разработки и изготовления специальной аппаратуры, сложность разборки и чистки аппаратов при забивке полимером реакционного пространства.

В [175] описан способ полимеризации, согласно которому полимеризацию проводят в 5–10 последовательно соединенных аппаратах с

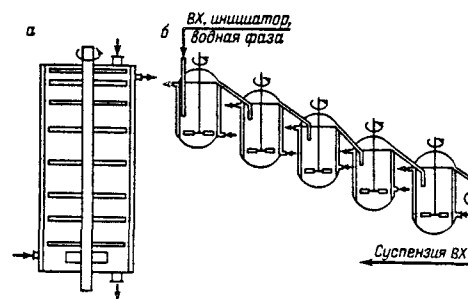


Рис. 1.2. Устройство для непрерывной суспензионной полимеризации винилхлорида:

а — реактор башенного типа; б — каскад реакторов

мешалками, расположенных вниз по вертикали. Каждый последующий реактор находится на $1/3$ высоты ниже предыдущего и реакционная масса перетекает из одного аппарата в расположенный ниже него ближайший аппарат (см. рис. 1.2, б). Для предотвращения забивания переливных труб через систему реакторов пропускают инертный газ под давлением, превышающим давление насыщенных паров винилхлорида при температуре полимеризации. К достоинствам этого способа можно отнести возможность использования обычных аппаратов с мешалками, применяющихся при периодическом способе полимеризации ВХ, к недостаткам — громоздкость схемы и повышенную металлоемкость, высокую стоимость большого числа аппаратов, увеличение эксплуатационных расходов, трудность равномерного распределения тепловой нагрузки на реакторы, усложнение системы автоматизации для поддержания одинаковых условий полимеризации во всех реакторах.

Производство ПВХ полимеризацией в массе имеет ряд преимуществ перед суспензионным и эмульсионным способами: более низкие энергозатраты вследствие исключения стадий приготовления водной фазы, выделения и сушки полимера, отсутствие сточных вод, меньшие затраты на обслуживание оборудования и низкая себестоимость получаемого продукта.

Наибольших успехов в развитии технологии блочной полимеризации добилась французская фирма "Спейшим", которая разработала технологию и оборудование, обеспечивающие получение ПВХ, близкого по свойствам и перерабатываемости к суспензионному. Промышленная технология полимеризации ВХ в массе включает две стадии (рис. 1.3). На первой ВХ полимеризуют в присутствии радикального инициатора при интенсивном перемешивании до конверсии 8–10%. Полимеризацию проводят в реакторе-полимеризаторе, представляющем собой вертикальный цилиндрический аппарат с рубашкой, снабженный мешалкой. Для дополнительного съема тепла возможно применение обратного конденсатора. Компоненты загружают через люк реактора. Перед загрузкой ВХ для удаления кислорода и проверки герметичнос-

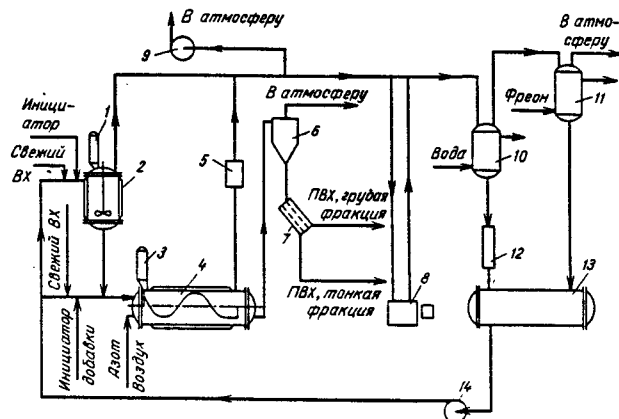


Рис. 1.3. Технологическая схема получения блочного поливинилхлорида:

1, 3 - конденсаторы; 2 - автоклав форполимеризации; 4 - автоклав полимеризации; 5 - фильтр на линии прямой дегазации; 6 - бункер-циклон; 7 - классификатор; 8 - компрессор дегазации; 9 - вакуум-насос; 10 - конденсатор ВХ; 11 - фреоновый холодильник; 12 - колонна нейтрализации; 13 - емкость ВХ; 14 - насос подачи ВХ

ти форполимеризатор вакуумируют, а после загрузки - подогревают. Одновременно с подогревом производят частичную дегазацию ВХ для удаления инертнов.

Продолжительность полимеризации определяется временем, необходимым для достижения требуемой конверсии мономера. По окончании полимеризации взвесь частиц ПВХ в мономере подают в основной полимеризатор, куда дополнительно вводят мономер и инициатор. На этой стадии процесс полимеризации протекает на частицах полимера, образовавшихся на первой стадии, при медленном перемешивании реакционной массы до конверсии 70–80%.

Основной полимеризатор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат с рубашкой, снабженный мешалкой и обратным конденсатором. Перемешивание на второй стадии осуществляется мешалками различных типов (рамными, спиральными, геликоидальными); обязательным условием является близость кромок мешалки к поверхности стенок реактора (зазор не более 10 мм). Подготовку реактора и загрузку компонентов проводят так же, как преполимеризатора. Теплоъем осуществляется подачей захлажденной воды в рубашку реактора, а также с помощью обратного конденсатора.

На второй стадии, осуществляемой при медленном перемешивании, происходит рост частиц полимера до размеров $\approx 100\text{--}150$ мкм. Они представляют собой круглые гранулы с более узким распределением по размеру, чем частиц суспензионного ПВХ. По окончании полимеризации производят дегазацию полимера. Сначала по линии прямой дегазации при режимной температуре ВХ через фильтры поступает на стадию конденсации. При выравнивании давления в реакторе и сис-

теме конденсации прямая дегазация прекращается и производится дегазация компрессором. При достижении давления 80 кПа в реактор подается азот, затем производится вакуумирование вакуум-насосом.

Незаполимеризовавшийся мономер поступает в конденсатор, охлаждаемый захлажденной водой. Сконденсированный ВХ из конденсатора поступает в колонну с едким натром, где происходит нейтрализация и сушка ВХ. Затем ВХ сливают в емкость. Несконденсированный ВХ подвергается компримированию и поступает в дополнительный конденсатор, охлаждаемый фреоном. Сконденсированный таким образом ВХ поступает в емкость ВХ. Готовый полимер из реактора поступает на рассеивание.

При проведении двухстадийной полимеризации возможно использование на обеих стадиях одних и тех же или разных инициаторов. По способу, предложенному в [170], на второй стадии вводят инициатор, имеющий период полураспада в несколько раз больший, чем инициатор первой стадии. Например, для форполимеризации используют пероксид ацетилциклогексилсульфонила, а на второй стадии - ДАК, пероксид лауроила. Это позволяет проводить полимеризацию в 3–5 полимеризаторах второй стадии при одном форполимеризаторе благодаря существенному снижению длительности первой стадии. Улучшение гранулометрического состава ПВХ при двухстадийном способе полимеризации ВХ может быть достигнуто осуществлением форполимеризации не всего, а части мономера [180, 192]. Например, если проводить форполимеризацию половины общего количества ВХ, то получаемый полимер имеет более узкий гранулометрический состав, чем ПВХ, полученный при загрузке на первой стадии всего мономера.

Увеличению плотности полимера способствует проведение процесса полимеризации с обратным конденсатором. Сокращения продолжительности полимеризации и уменьшения образования корок на стенках реактора можно добиться введением в реактор раствора инициатора в мономере, подогретого до температуры, которая ниже температуры полимеризации не более чем на 20°C . Раствор инициатора вводят в мономер непосредственно перед загрузкой ВХ в реактор [181]. При этом продолжительность реакции уменьшается на 1,5 ч. Количество отложений на стенках реактора, в котором проводится первая стадия, значительно уменьшается.

Одним из существенных недостатков способа полимеризации ВХ в массе является сложность отвода тепла реакции на глубоких стадиях превращения мономера вследствие отсутствия жидкой фазы (когда остаточный мономер растворяется в твердом полимере). В условиях неизотермического процесса частицы ПВХ перегреваются, при этом увеличивается содержание низкомолекулярных фракций и происходит частичное дегидрохлорирование полимера. Он характеризуется более широким молекулярно-массовым распределением, большей разветвленностью молекул и более низкой термостабильностью по сравнению с суспензионным ПВХ [68]. Его термостабильность можно значительно повысить, вводя небольшие добавки антиоксидантов или других термостабилизаторов [124].

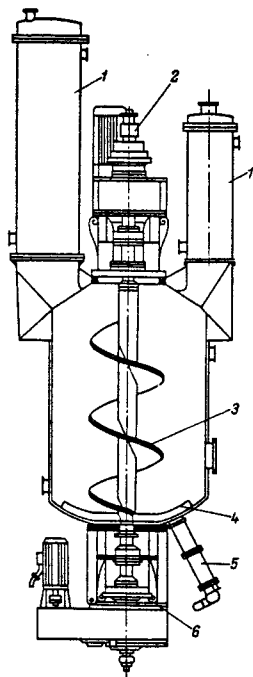


Рис. 1.4. Вертикальный автоклав-полимеризатор для получения блочного ПВХ ($V = 50 \text{ м}^3$):

1 — обратные конденсаторы; 2 — привод мешалки винтового типа; 3 — винтовая мешалка; 4 — скребковая мешалка; 5 — выгрузное устройство; 6 — привод мешалки скребкового типа

При промышленной полимеризации ВХ особое внимание уделяется чистоте реактора, поскольку наличие загрязнений приводит к ухудшению качества полимера. Горизонтальные реакторы с трудом поддаются очистке, кроме того, из-за необходимости увеличения размеров горизонтального вала и связанных с этим сложностей при изготовлении и эксплуатации реакторов нельзя увеличивать их объем.

Более эффективен для блочной полимеризации вертикальный реактор фирмы „Спейшим” с винтовой мешалкой, смонтированной в торце аппарата, и скребком, объединенным с мешалкой и имеющим форму дна автоклава (рис. 1.4). При перемешивании реакционная масса у стенок аппарата движется вверх, а в середине —

вниз под действием силы тяжести. Автоклав снабжен автоматическим гидравлическим устройством для очистки. К преимуществам вертикального реактора по сравнению с горизонтальным относятся уменьшение или подавление прилипания материала к поверхности аппарата и мешалки, а также улучшение теплообмена между реакционной средой и стенками.

1.2. Формирование полимерного зерна при суспензионной полимеризации винилхлорида

Многочисленными исследованиями установлено, что изменяя условия перемешивания, тип и концентрацию высокомолекулярных стабилизаторов (СЭ) эмульсии можно изменять размеры и форму зерна суспензионного ПВХ.

В [135] при изучении влияния концентрации метилцеллюлозы (МЦ) в воде на свойства суспензионного ПВХ установлено, что при больших концентрациях МЦ в воде (0,1–0,15%) полученный полимер состоит из мелких, большей частью прозрачных и полупрозрачных зерен круглой формы. С уменьшением содержания МЦ до 0,03% размеры зерен увеличиваются и происходит их агрегация. Потеря агрегативной устойчивости полимерно-мономерных частиц в процессе полимеризации объясняется в данной работе снижением содержания СЭ на поверхности капель эмульсии и соответствующего уменьшения его защитного

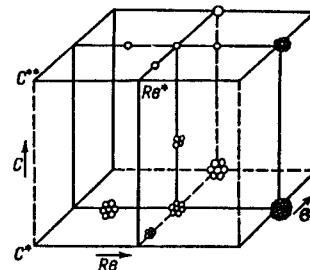


Рис. 1.5. Влияние концентрации стабилизатора эмульсии (C) условий перемешивания (Re) и поверхностного натяжения (σ) на структуру зерна суспензионного ПВХ

действия. Аналогичный результат, достигнутый только за счет изменения условий перемешивания при неизменной концентрации СЭ в воде, получен в [228].

В работе [198] исследовано влияние перемешивания и межфазного натяжения в системе ВХ — водная фаза на размер и форму частиц суспензионного ПВХ. Установлено, что зависимость среднего диаметра зерна от частоты вращения мешалки имеет экстремальный характер. Изменение межфазного натяжения в системе смещает положение минимума.

С учетом результатов исследований [135, 198, 228] в работе [64] изучено влияние условий полимеризации на структуру зерна суспензионного ПВХ (рис. 1.5). Показано, что она зависит от интенсивности перемешивания (критерий Re), концентрации СЭ (C) и межфазного натяжения (σ). Например, при постоянном значении $C=C^*$ (нижняя плоскость на рис. 1.5) размер зерен с увеличением Re сначала уменьшается, а затем, проходя через минимум, возрастает. Увеличение σ приводит к возрастанию размеров зерен. Анализ плоскости Re^* показывает, что с увеличением C , уменьшаются размер зерна и степень агрегации, в результате чего формируются одиночные частицы.

Одна из первых попыток получения количественной зависимости среднего диаметра зерна суспензионного ПВХ от условий перемешивания при неизменной рецептуре сделана в [222]. Опыты проводили в реакторах объемом 40, 130, 290 и 4000 л с применением лопастной и пропеллерной мешалок. Установлено, что средний размер полимерного зерна уменьшается с увеличением частоты вращения мешалки и диаметра аппарата. Зависимость имеет две области: область грубого зерна \bar{D}_r и область тонкого зерна D_T . Для расчета среднего размера полимерного зерна в каждой области для всех исследуемых типов мешалок получены следующие уравнения

$$\bar{D}_r = 6,35 \cdot 10^3 P^{-0,95} (d_m/D_a)^{-4,75} (H_0/D_a)^{1,58} D_a^{-1,75} n^{2,14}, \quad (1.1)$$

$$D_T = 3,76 \cdot 10^3 P^{-0,3} (d_m/D_a)^{-0,51} n^{-0,6}, \quad (1.2)$$

где H_0 — высота заполнения реактора; P — мощность, затрачиваемая на перемешивание единицы объема; d_m — диаметр мешалки; D_a — диаметр аппарата; n — частота вращения мешалки.

Зависимость среднего диаметра полимерного зерна от интенсивнос-

ти перемешивания и концентрации МЦ может быть представлена следующим образом [12]:

$$D_{ПВХ} = 0,875 \cdot 10^{-3} P^{-0,6} C^{-0,67}. \quad (1.3)$$

Опыты проведены в реакторах объемом до 40 м³ при изменении концентрации МЦ от 0,0282 до 0,04% от массы ВХ и P от 0,6 до 1,7 кВт/м³. Как и в [222], показано, что диаметр зерен уменьшается при увеличении интенсивности перемешивания. Аналогичный результат получен в [135].

Авторы [237] для связи среднего размера и распределения зерен по размерам с условиями полимеризации использовали регрессионную модель, применение которой ограничено типом СЭ и объемом реактора.

Процесс формирования зерна ПВХ можно разделить на две стадии. На первой в результате перемешивания в присутствии высокомолекулярного СЭ в системе ВХ – вода + СЭ происходит образование эмульсии, дисперсной фазой которой является ВХ. Это частный случай формирования эмульсии двух несмешивающихся жидкостей в турбулентном потоке. На второй стадии по мере увеличения конверсии возможна коагуляция полимеризующейся эмульсии ВХ с образованием прочных связей между отдельными каплями. В результате возникает конечная структура зерна ПВХ, причем его размер и форма во многом определяются размерами капель полимеризующейся эмульсии ВХ.

1.2.1 Формирование эмульсии при суспензионной полимеризации

Теория дробления капли жидкости в турбулентном потоке основана на теории однородной и изотропной турбулентности [65, 76, 99]. Согласно этой теории эффект дробления связан с тем, что в турбулентном потоке скорость жидкости меняется от точки к точке по закону

$$v_L \approx (\epsilon \lambda)^{1/3}; \lambda > \lambda_0, \quad (1.4)$$

где λ – расстояние между точками в турбулентном потоке; v_L – изменение скорости на этом расстоянии; ϵ – энергия, диссипируемая на единицу массы среды; $\lambda_0 \approx \epsilon^{-1/4} \nu^{3/4}$ – внутренний масштаб турбулентности; ν – кинематическая вязкость.

Благодаря различию скорости сплошной фазы в различных точках поверхности капли возникает разность динамических напоров, которая равна [78, 107]

$$\Delta p \approx (\rho/2)(\epsilon d)^{2/3}, \quad (1.5)$$

где d – диаметр капли; ρ – плотность среды.

Из условия равенства внешнего динамического напора и внутреннего капиллярного давления для максимально устойчивого размера капель d имеем:

$$(\rho/2)(\epsilon d)^{2/3} \sim \sigma/d; \quad (1.6)$$

$$d \sim (\sigma/\rho)^{3/5} \epsilon^{-2/5}, \quad (1.7)$$

где σ – межфазное натяжение на границе раздела фаз.

Данное соотношение, впервые полученное А.Н. Колмогоровым [65], справедливо для разбавленных эмульсий с близкими по плотности фазами. К зависимости (1.7) пришел также Хинце [227]. С учетом работы сил вязкости авторами [11] получено уравнение:

$$d \sim (\sigma/\rho)^{3/5} \epsilon^{-2/5} + \epsilon^{1/4} \nu^{3/4}. \quad (1.8)$$

Для учета коалесценции в концентрированных эмульсиях в формулу (1.7) вводят поправочный коэффициент, зависящий от объемной доли дисперсной фазы Φ .

В большинстве исследований эмульсия характеризуется объемно-поверхностным диаметром капель d_{32} , так как он связан простой зависимостью с площадью межфазной поверхности $S_{эм}$

$$d_{32} = 6\Phi/S_{эм}, \quad (1.9)$$

а для определения $S_{эм}$ разработано большое число методов [61, 208, 241, 252]. Кроме того, в [204] показано, что $d_{32} = 0,7d$. Таким образом, обработка экспериментальных данных в большинстве работ представлена в виде зависимости

$$d_{32} = c(\sigma/\rho)^{3/5} \epsilon^{-2/5} f(\Phi). \quad (1.10)$$

Для аппаратов с мешалками [122]

$$\epsilon = N/V_p \rho, \quad (1.11)$$

где N – активная мощность, затрачиваемая на перемешивание; V_p – объем реакционной массы.

При $Re > 10^4$ уравнение (1.10) преобразуется к виду

$$d_{32} = c We^{-3/5} d_m f(\Phi), \quad (1.12)$$

где $We = (\rho n^2 d_m^3)/\sigma$ – число Вебера.

Справедливость формул (1.10) и (1.12) проверена во многих исследованиях [103, 211, 230, 236, 250, 255, 256].

Для учета вязкости сплошной и дисперсной среды авторами работ [105] уравнение (1.10) преобразовано к виду

$$d_{32} = c(\sigma/\rho)^{3/5} \epsilon^{-2/5} [\eta_c/(\eta_c + \eta_d)]^m, \quad (1.13)$$

где η_c и η_d – динамическая вязкость сплошной и дисперсной фаз; m – постоянный коэффициент.

Для изученных систем вода – керосин, вода – трихлорэтилен, вода – силиконовое масло (ПМС-5, ПМС-10), вода – веретенное масло, вода – трихлорэтилен – капролактамы $c = 0,18$, $m = 0,32$.

Однако в работе [59] при изменении вязкости дисперсной фазы в пределах от $5,5 \cdot 10^{-4}$ до 0,19 Па·с изменения размеров капель практически не наблюдалось. Для определения S получена следующая зависимость:

$$S_{эм} d_m = c_m We^{0,5} Re^{0,1} \Phi^{0,84}, \quad (1.14)$$

где $Re = n d_m^2/\nu$ – критерий Рейнольдса; c_m – коэффициент, в зависимости от типа мешалки изменяющийся от 13,85 (пропеллерная) до 25,9 (турбинная).

Необходимо отметить, что большинство цитируемых работ выполнено в системах без поверхностно-активных высокомолекулярных СЭ, обязательно присутствующих в процессах суспензионной полимеризации ВХ. Экспериментальные исследования [50, 51, 62, 90] показали значительное влияние высокомолекулярных СЭ на процесс эмульгирования. В отсутствие СЭ равновесный размер капель эмульсии устанавливается очень быстро (не более 30 с) [50], тогда как при наличии СЭ он не был достигнут и через час [62, 90]. Авторы предложили, что данный факт объясняется значительным снижением частоты коалесценции капель в присутствии СЭ и неоднократным распределением диссипируемой энергии по аппарату. Прямые измерения частоты коалесценции капель в присутствии СЭ [62, 90] показали, что при наличии 0,2% желатина или 0,1% МЦ частота коалесценции не превышает $0,1 \text{ ч}^{-1}$, что на 2–3 порядка меньше частоты коалесценции в нестабилизированных системах [229, 238, 241].

Измерение распределения диссипируемой энергии по аппарату [214] показало, что отношение локальных значений диссипируемой энергии к среднему изменяется от 0,25 у стенок аппарата до 70 в зоне мешалки. Данным выводам соответствуют результаты непосредственных измерений размеров капель эмульсии в различных точках аппарата [90, 256, 262]. В отсутствие СЭ минимальный размер капель наблюдается в зоне мешалки, а увеличение размеров капель – вне ее. Частота попадания капли в зону мешалки определяется кратностью циркуляции жидкости в аппарате.

В [205] получено уравнение, учитывающее влияние периода циркуляции $t_{\text{ц}}$ на размер капель эмульсии:

$$[d_{32}^{5/3}(\rho/\sigma)\varepsilon^{2/3}](\varepsilon^{1/3}t_{\text{ц}}/D_a^{2/3}) = \text{const.} \quad (1.15)$$

Как отмечено выше, в системах без СЭ практически с самого начала процесса эмульгирования отсутствует различие между текущим d_{32} и предельным, равновесным размером d_{∞} капель эмульсии. Для систем с СЭ для d_{32} и d_{∞} получены [62, 90] выражения:

$$d_{\infty} = c(\sigma/\rho)^{3/5}\varepsilon^{-2/5}(1 + 2\Phi); \quad (1.16)$$

$$d_{32} = d_{\infty}[1 + 1/(\varphi\tau)^{1/3}], \quad (1.17)$$

где $c = 0,032$ – постоянная, не зависящая от типа мешалки; τ – время эмульгирования; φ – константа скорости дробления, определяемая кратностью циркуляции жидкости в аппарате $n_{\text{ц}}$:

$$n_{\text{ц}} \sim n(d_{\text{м}}/D_a)^2(b/D_a), \quad (1.18)$$

где b – высота лопасти мешалки.

Однако из экспериментальных данных других авторов [12, 28], известно, что тип мешалки сильно влияет на значение c в уравнении (1.16).

Практика периодической суспензионной полимеризации в реакторах различного объема (0,2–200 м³) при одинаковых значениях ε и рецептурных факторах показывает отсутствие влияния кратности

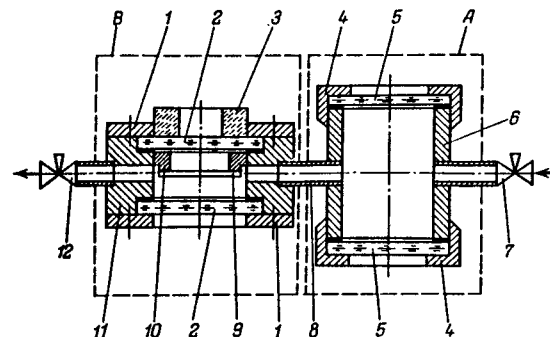


Рис. 1.6. Устройство для контроля за размером и структурой частиц эмульсии:

А – узел стабилизации; В – измерительная ячейка; 1, 4 – крышка; 2, 5 – стекла; 3 – магнит; 6, 11 – обечайка; 7, 12 – вентили; 8 – соединительная трубка; 9 – покровное стекло; 10 – магнитное кольцо

циркуляции реакционной массы на размер частиц ПВХ, а следовательно, и размер капель эмульсии ВХ.

Основная сложность изучения закономерностей формирования эмульсии ВХ в воде связана с высоким давлением насыщенных паров мономера ВХ (до 1 МПа). Авторами [161, 166] разработаны устройства, позволяющие отбирать из реактора пробы реакционной среды и изучать размеры капель эмульсии и межфазное натяжение в системе ВХ – вода – СЭ при повышенном давлении.

Устройство для контроля размеров и структуры частиц состоит из узла разбавления и стабилизации А, содержащего стабилизатор дисперсии (5–10%-й раствор желатины в воде), и измерительной ячейки В, жестко соединенных между собой стальной трубой 8, предназначенной для перелива стабилизированной и разбавленной пробы (рис. 1.6). Узел разбавления и стабилизации А представляет собой стальную обечайку 6, в торцах которой герметично укреплены смотровые стекла 5. Измерительная ячейка В также выполнена в виде стальной обечайки 11, с обеих сторон покрытой стеклами 2. Зазор между стеклами обеспечивает нормальное поступление пробы из узла А и размещение покровного стекла с размерами, необходимыми для работы под микроскопом. Покровное устройство, представляющее собой кольцо 10 из магнитного материала с плотно приклеенным к нему покровным стеклом 9, служит для получения на нижнем стекле тонкого слоя дисперсии, что повышает качество наблюдения за образцом под микроскопом. Магнитное кольцо с помощью магнита 3 обеспечивает притяжение покровного стекла к верхнему стеклу ячейки.

С целью предотвращения разрушения образца дисперсии в устройстве создается давление, равное или на 0,05–0,1 МПа меньшее давления насыщенных паров ВХ при полимеризации. Для этого устройство через вентиль 12 соединяется с газовой средой реактора или другого сосуда, в котором поддерживается заданное давление. Через вентиль 7 устройство соединяется с вентилем реактора. Затем через вентиль 12

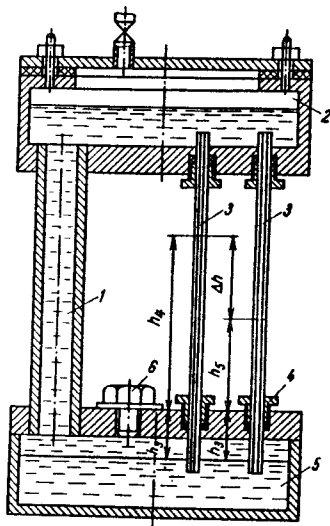


Рис. 1.7. Устройство для измерения межфазного натяжения:

1 — соединительная трубка; 2 — верхняя камера; 3 — капилляры; 4 — сальниковое уплотнение; 5 — нижняя камера; 6 — заглушка

создается необходимое давление и после открытия вентиля реактора и вентиля 7 проба дисперсной среды поступает в узел разбавления и стабилизации. Количество отбираемой пробы контролируется визуально. После этого все вентили закрывают и устройством отсоединяют от реактора. Перемешивание отобранной пробы в узле А с раствором желатины в воде можно производить встряхиванием устройства или с помощью магнитной мешалки. После перемешивания часть отобранной пробы переливают в измерительную ячейку В для проведения анализа.

При поднятии внешнего магнита покрывное устройство опускается, накрывая образец и образуя на нижнем стекле тонкий слой дисперсии. После застудневания желатины устройство помещают под микроскоп и проводят анализ.

Применение узла разбавления и стабилизации, содержащего 5–10% раствор желатины, позволяет исключить коалесценцию и коагуляцию дисперсных частиц в ячейке, делает возможным работу с реальными, высококонцентрированными дисперсными системами. Кроме того, застудневание желатины ограничивает подвижность частиц дисперсной среды, а применение в ячейке давления, равного (или несколько меньшего) давлению насыщенных паров ВХ в реакторе, позволяет исключить разрушение частиц при отборе проб.

Устройство для измерения межфазного натяжения (рис. 1.7) состоит из верхней 2 и нижней 5 камер, соединенных трубкой 1 и капиллярами 3. В нижнюю камеру через отверстие, закрываемое заглушкой 6, заливают водную фазу таким образом, чтобы в нее входили нижние концы капилляров, а сверху подают ВХ. Граница раздела фаз должна быть в нижней камере. Как только верхние концы капилляров окажутся погруженными в более легкую жидкость, в капиллярах появляется граница раздела фаз. Для определения межфазного натяжения необходимо измерить $h_1 = h_3 + h_4$ для одного капилляра или $h_2 = h_3 + h_5$ для другого (см. рис. 1.7).

Межфазное натяжение по методу измерения поднятия жидкости в капилляре для системы жидкость — жидкость можно определить по формуле [142]

$$\sigma = (\Delta \rho g h d_k) / 4 \cos \theta, \quad (1.19)$$

где σ — межфазное натяжение в системе ВХ — водная фаза; d_k — диаметр капилляра; g — ускорение силы тяжести; $\Delta \rho$ — разность плотностей водной фазы и ВХ; θ — угол смачивания на границе водная фаза — ВХ — стекло.

Таблица 1.3. Межфазное натяжение $\sigma \cdot 10^3$ (Н/м) в системах бензол — вода + СЭ (числитель) и ВХ — вода + СЭ (знаменатель) при 20 °С

Тип СЭ	Концентрация СЭ, % масс.				
	0	0,04	0,06	0,1	0,2
МП	32/24	12,8/6,5	10,5/6,1	10,0/6,0	9,0/5,8
ПВС	32/24	11,0/6,3	9,0/6,1	8,0/6,0	7,0/5,8
СМН	32/24	31,0/23,5	31,0/23,5	31,0/23,5	31,0/23,0

Высоту h можно измерить с помощью катетометра. Для контроля точности измерения в устройстве обычно устанавливают несколько капилляров разного диаметра. Угол смачивания определяют по микрофотографии капли воды, находящейся на гладкой стеклянной пластинке, погруженной в ВХ. На границе вода — ВХ — стекло угол смачивания $\theta = 12-14^\circ$ при 25 °С.

По влиянию на межфазное натяжение из применяющихся в практике высокомолекулярных СЭ можно выделить МП, поливиниловый спирт (ПВС), содержащий 24,76% ацетатных групп, которые значительно снижают σ , и натриевую соль сополимера стирола с малеиновым ангидридом (СМН), практически не изменяющую σ (табл. 1.3) [31].

При формировании капель эмульсии наряду с дроблением возможна коалесценция капель эмульсии. В [136] роль коалесценции в процессе эмульгирования определяли по методу Ховарта [229], основанному на измерении скорости укрупнения капель при резком уменьшении скорости вращения мешалки. Определенная таким образом частота коалесценции не превышала $4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что на 2–3 порядка меньше частоты коалесценции, наблюдающейся в нестабилизированных системах [229]. Столь малое значение частоты коалесценции в присутствии СЭ позволяет не учитывать ее влияния на изменение размеров капель при эмульгировании.

Уравнение для изменения числа капель в процессе дробления можно представить в виде

$$dN_k/d\tau = k_d N_k, \quad (1.20)$$

где $N_k = 6\Phi/\pi d^3$ — число капель; k_d — частота дробления, зависящая от свойств эмульсии и условий перемешивания.

Используя соотношение $6\Phi/\pi d^3$, можно получить уравнение для среднего диаметра капель в момент времени τ . На рис. 1.8 представлена типичная зависимость $d(\tau)$, из которой следует, что резкое уменьшение d происходит в течение ≈ 1 мин, далее скорость изменения d плавно снижается и при $\tau > 60-120$ мин значение d практически не изменяется и равно предельному (равновесному) значению d_∞ . Анализ большого числа экспериментальных данных по динамике дробления показал, что изменение размеров капель хорошо описывается уравнением типа [136]

$$\ln[(d - d_\infty)/d] = a - b\tau \quad (1.21)$$

(a, b — константы).

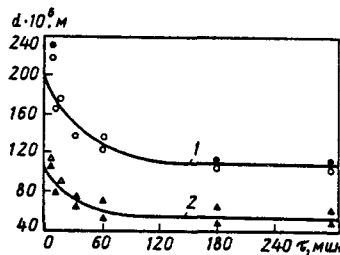


Рис. 1.8. Типичные зависимости диаметра капль эмульсии d от времени t , полученные в аппаратах объемом 200 л без отрагательных перегородок (\circ , \triangle) и с перегородками (\circ , \triangle); 1 — 150 об/мин; 2 — 250 об/мин

В результате обработки экспериментальных данных получена зависимость, которая позволяет рассчитать предельный объемно-поверхностный диаметр капль d_{∞} с погрешностью не более 20% [136]:

$$d_{\infty} = 0,064 We^{-0,6} (1 + 2\Phi) d_m. \quad (1.22)$$

В отсутствие коалесценции предельный диаметр капль должен определяться максимальным значением ϵ_{\max} в реакторе с мешалкой. Можно предположить, что в исследуемом интервале n , D/d_m (табл. 1.4) отношение $\epsilon_{\max}/(n^3 d_m^2)$ постоянно и не зависит от типа мешалки и значения ϵ .

Экстраполируя уравнение (1.21) к $\tau = 0$, получаем $a = \ln[(d_0 - d_{\infty})/d_0]$. Из уравнений (1.20) и (1.21) следует, что зависимость частоты дробления k_d от размеров капль можно представить в виде

$$k_d = [(d - d_{\infty})/d_{\infty}]^f \quad (1.23)$$

(f — постоянная).

Анализ экспериментальных данных показал, что коэффициент f в уравнении (1.23) зависит от соотношения объемов зоны мешалки и реакционной массы, интенсивности перемешивания и d_{∞} . В результате обработки экспериментальных данных получена зависимость [136, 137]:

$$d_{\infty}/d = 1 - f \exp[-A \Gamma_V (n^3 d_m^2)^{1/3} d_{\infty}^{-2/3} \tau], \quad (1.24)$$

где $A = 1,33 \cdot 10^{-5}$, $f = 0,5$, $\Gamma_V = d^2 b / (D^2 H_0)$.

С использованием зависимости (1.24) проведен анализ экспериментальных данных по эмульгированию в системе ВХ — вода + СЭ в аппарате объемом 2 л (табл. 1.5). Как видно из сравнения опытных и рассчитанных по уравнению (1.24) значений d , полученные зависимости могут быть использованы для расчета кинетики дробления капль ВХ в аппаратах с перемешивающими устройствами.

В процессе полимеризации происходит изменение физических свойств капль, что влияет на процесс дробления эмульсии. Например, в условиях полимеризации, соответствующих опытам 2 и 3 (см. табл. 1.5), при концентрациях МЦ, обеспечивающих полную стабилизацию дисперсии, значение d_{32} для зерен ПВХ составило соответственно 65 и 50 мкм, что значительно превышает d_{∞} . Установлено [198], что в процессе суспензионной полимеризации ВХ уже при конверсии 0,02–0,03 капли покрыты полимерной пленкой, обладающей достаточной меха-

Таблица 1.4. Характеристики реакторов с мешалками

$V, \text{м}^3$	$D, \text{м}$	Тип мешалки	d_m/D_a	b/D_a	Тип отрагательных перегородок	$n^3 d_m^2, \text{м}^2/\text{с}^3$
$2 \cdot 10^{-3}$	0,09	Импеллерная "Брумаджим"	0,67	0,11	2 волнореза "Пфаудлер"	8,5
		Двухлопастная, $\alpha = 45^\circ$				16,7
		Двухлопастная, $\alpha = 90^\circ$				29
		То же				12,4
$5 \cdot 10^{-3}$	0,17	Восьмилопастная, $\alpha = 90^\circ$	0,75	0,06	4 пластины	0,074
		Двухлопастная, $\alpha = 90^\circ$	0,51	0,06	То же	5,83
		То же	0,51	0,06	— " —	5,83
		Четырехлопастная, $\alpha = 90^\circ$	0,51	0,06	— " —	0,074
$200 \cdot 10^{-3}$	0,5	Восьмилопастная, $\alpha = 90^\circ$	0,51	0,06	— " —	0,074
		Импеллерная	0,51	0,12	— " —	5,83
		"	0,56	0,09	1 волнорез "Пфаудлер"	1,22
		"	0,56	0,09	— " —	5,67

Таблица 1.5. Сравнение опытных и рассчитанных по уравнению (1–24) значений d эмульсии ВХ — вода + СЭ в аппарате с $V = 2$ л

№ опыта	$n^3 d_m^2, \text{м}^2/\text{с}^3$	Тип СЭ	$C, \text{кг}/\text{м}^3$	$\tau, \text{мин}$	$d \cdot 10^6, \text{м}$ расч/опыт
1	8,5	ПВС	1	3	61/63
2	8,5	МЦ	0,4	300	35/45
3	29	МЦ	1	13	57/56
				140	40/45
				60	26/20

нической прочностью, т.е. процесс дробления капль завершается при очень малых конверсиях. В этом случае размер полимер-мономерных частиц (ПМЧ) $D_{\text{ПВХ}}$, образующихся из каждой капли мономера, можно определить из уравнения (1.24), подставив $\tau = \tau_{\text{эф}}$ (где $\tau_{\text{эф}}$ — время окончания дробления полимеризующейся эмульсии при достижении определенной конверсии мономера $p = p_k$). Значение $\tau_{\text{эф}}$ можно определить из совместного решения уравнений кинетики полимеризации и изменения температуры реакционной массы при разогреве реактора, приняв характер ее изменения линейным.

Так как p невелико ($p \leq 1\%$), для расчета скорости полимеризации в данном случае можно использовать уравнение гомофазной полимеризации ВХ [73]:

$$dp/d\tau = (1 - p/\alpha_1) k_p \sqrt{k_1/k_{01}} \sqrt{2f_1 C_{i0}} \quad (1.25)$$

где k_p — константа скорости роста радикалов; k_1 — константа скорости распада инициаторов; f_1 — эффективность иницирования; C_{i0} — концентрация инициатора в мономерной фазе; k_{01} — константа скорости обрыва радикалов в мономерной фазе; α_1 — удельная доля полимера в мономерной фазе.

Таблица 1.6. Опытные и рассчитанные параметры, входящие в уравнения (1.22), (1.24) и (1.27)

$V_p, \text{м}^3$	$D_a, \text{м}$	Γ_V	$n^3/d^2, \text{м}^2/\text{с}^3$	Тип мешалки	Наличие отража-тельных перегородок	Концентрация МЦ, кг/м ³	Концентрация инициатора, кг/м ³	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\tau_p, \text{ч}$	$\tau_{\text{эф}}, \text{ч}$
0,2	0,5	1,8·10 ⁻²	1,22	Импеллерная	+	1	ПЛ 1	20	53	1	0,5
		1,9·10 ⁻²	1,11	"	+	0,4	ПЛ 1	20	53	1	0,5
		1,9·10 ⁻²	1,11	"	+	1	ПЛ 1	20	53	1	0,5
		1,9·10 ⁻²	1,11	"	+	2	ПЛ 1	20	53	1	0,5
1,25	1	1,9·10 ⁻²	3,75	"	+	2	ПЛ 1	20	53	1	0,5
		1,9·10 ⁻²	8,88	"	+	1	ПЛ 1	20	53	1	0,5
		1,9·10 ⁻²	8,88	"	+	2	ПЛ 1	20	53	1	0,5
		1,9·10 ⁻²	17,3	"	+	2	ПЛ 1	20	53	1	0,5
		7·10 ⁻³	9,7	Двухручная лопастная, $\alpha = 45^\circ$	-	1	ДАК, 1, 2	20	53	2,5	1
17	1,8	2,3·10 ⁻³	8,2	Трехлопастная, $\alpha = 90^\circ$	-	1	ДАК, 1, 2	20	53	2,5	1
		1,13·10 ⁻³	3,3	То же	-	1	То же	20	53	2,5	1
		1,48·10 ⁻³	4,32	" "	-	1	" "	20	53	2,5	1

Принимая линейный характер разогрева реакционной массы, можно записать:

$$T = T_0 + \Delta T_p \tau / \tau_p = T_0 + (T_p - T_0) \tau / \tau_p, \quad (1.26)$$

где T_0 — начальная температура в реакторе; T_p — температура полимеризации; τ — текущее время разогрева; τ_p — общее время разогрева реактора.

Решая совместно (1.25) и (1.26), получим:

$$\tau_{\text{эф}} = \tau_p (1/B) \ln \left[1 - \frac{\alpha_1 B}{A \tau_p \sqrt{2f_1 C_{n0}}} \left(\exp \frac{E^*}{RT_0} \right) \ln(1 - P_k / \alpha_1) \right], \quad (1.27)$$

где $B = (E^*/RT_0)(\Delta T_p/T_0)$; значения A и E^* определяются предэкспонентами и энергиями активации в аррениусовых выражениях k_p, k_1 :

$$k_p \sqrt{k_1/k_{01}} = A \exp(-E^*/RT_0).$$

Если конечная частица ПВХ образуется из каждой ПМЧ без их агрегации, то для диаметра частиц ПВХ $D_{\text{ПВХ}}$ можно записать:

$$D_{\text{ПВХ}} = \varphi_D D_{\text{ПВХ}}^0, \quad (1.28)$$

где $\varphi_D = [\rho_{\text{ВХ}}/\rho_{\text{ПВХ}}(1 - \varepsilon_n)]^{1/3}$ — коэффициент, учитывающий изменение диаметра частиц ПВХ при контракции; $\rho_{\text{ВХ}}$ — плотность ВХ при температуре полимеризации; $\rho_{\text{ПВХ}} = 1,4 \text{ г/см}^3$ — истинная плотность ПВХ; ε_n — пористость зерна.

С учетом выражений (1.22), (1.24), (1.27) и (1.28) и экспериментальных данных найдено, что $\tau_{\text{эф}}$ соответствует времени достижения $P_k \approx 0,3\%$ [137]. Характеристики реакторов, а также опытные и рассчитанные параметры, входящие в расчетные уравнения, представлены в табл. 1.6. При этом расхождение опытных и рассчитанных значений не превышает 20%.

1.2.2. Стабилизирующее действие высокомолекулярных стабилизаторов эмульсии

Стабилизирующее действие СЭ определяется их способностью адсорбироваться на межфазной поверхности. Механизм стабилизации дисперсии высокомолекулярных СЭ еще достаточно не изучен. Факторы стабилизации могут быть электростатическое отталкивание частиц вследствие образования на их поверхности двойного электрического слоя, препятствующего их сближению; образование на поверхности частиц структурно-механического барьера; взаимное отталкивание частиц в результате теплового движения гибких макромолекул (энтропийный фактор) [23].

Электростатическое отталкивание высокомолекулярных стабилизаторов не играет значительной роли как фактор стабилизации [23]. Ряд авторов [2, 47, 49, 135] объясняет агрегативную устойчивость тем, что на поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой образуется слой из молекул стабилизатора, обладающий повышенной структурной вязкостью или механической прочностью и являющийся как бы структурно-механическим барьером, препятствующим сближению частиц и тем самым уменьшающим силу их взаимодействия.

Автором [119] проведена экспериментальная проверка этого механизма стабилизации каплей эмульсии путем измерения поверхностной вязкости η_p на границе жидкий ВХ — вода в присутствии применяемых при суспензионной полимеризации высокомолекулярных СЭ: МЦ, ПВС с содержанием ацетатных групп 24,76% и стиромалеината натрия (СМН). Опыты проводили в стеклянном цилиндрическом сосуде, способном выдерживать высокое давление (до 1,0 МПа). В сосуд заливали водную фазу и после вакуумирования осторожно подавали жидкий ВХ. На границе раздела ВХ — водная фаза устанавливали металлическое кольцо, подвешенное на стальной упругой нити, верхний конец которой приводился в медленное вращение от электропривода. В каждом опыте с помощью транспортера измеряли максимальное значение угла закручивания верхнего конца нити относительно нижнего до начала вращения металлического кольца. Для одинаковых в каждом опыте условий измерения поверхностная вязкость

$$\eta_p \sim \varphi_1 - \varphi_2, \quad (1.29)$$

где φ_1 и φ_2 — максимальные углы поворота верхнего конца нити относительно нижнего соответственно в присутствии и отсутствии высокомолекулярных СЭ.

Результаты экспериментов (при 25 °С) представлены ниже:

	Концентрация СЭ в воде, % (мас.)	Угол закручивания нити, град		Концентрация СЭ в воде, % (мас.)	Угол закручивания нити, град
МЦ	0,02	90	ПВС	0,06	0
	0,05	170		0,075	0
	0,1	260		0,1	0
СМН	0,02	200			
	0,06	360			
	0,1	450			

Из этих данных следует, что ПВС не увеличивает поверхностную вязкость по сравнению с чистой границей раздела фаз. Аналогичный результат получен в [1] в системе толуол – вода для поливинилового спирта с числом ацетатных групп более восьми. При этом концентрация СЭ в воде изменялась в пределах 0,2–1% (мас.), что значительно превышало концентрацию ПВС в условиях, описанных в [119].

Таким образом, при суспензионной полимеризации ВХ большая поверхностная вязкость высокомолекулярного ПАВ не является необходимым условием для обеспечения агрегативной устойчивости полимер-мономерных капель. Аналогичный факт наблюдается также при суспензионной полимеризации стирола.

Многие исследователи считают ответственным за устойчивость дисперсных систем, стабилизированных полимерными макромолекулами, так называемый энтропийный фактор устойчивости, связанный с взаимодействием полимерных цепей друг с другом и с молекулами растворителя, при котором возникает стерическое отталкивание. В основном выделяют два фактора, вызывающие возникновение сил отталкивания [36, 226]: потеря конфигурационной энтропии адсорбированных макромолекул при их сжатии в результате приближения второй поверхности (эффект ограничения объема); изменение взаимодействия полимер – растворители при взаимном проникновении или сжатии полимерных цепей (осмотический эффект). Установлено, что в хорошем растворителе преобладающим является осмотический эффект [10].

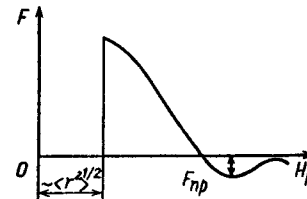
В [10, 36, 225, 226] представлены различные методы расчета энергии отталкивания. Теории, лежащие в основе указанных методов расчета, впервые были предложены для описания поведения разбавленных растворов полимеров. Ввиду того что стерическое отталкивание связано с взаимодействием полимерных цепей, прикрепленных к разным поверхностям, эти условия отличаются от тех, которые возникают в разбавленных растворах. Тем не менее предсказываемые на основе таких теорий значения потенциала отталкивания хорошо соответствуют экспериментальным результатам [36].

В [31] расчетным путем показана возможность использования представлений об осмотических силах отталкивания для объяснения стабилизирующего действия высокомолекулярных СЭ в процессе суспензионной полимеризации ВХ. Силы осмотического отталкивания F_0 рассчитывали по теории Хесселинка, Врея, Овербека в предположении равных размеров клубка макромолекул СЭ в растворе и на поверхности эмульсии $H_p / \langle r^2 \rangle^{1/2} \geq 1$:

$$F_0 = \frac{(2\pi)^{5/2}}{27} v_m^2 k_B T \left(\frac{d}{2} \right) \langle r^2 \rangle^{1/2} (\alpha^2 - 1) \left(\frac{3\pi}{\langle r^2 \rangle} \right) \left(\frac{6H_p^2}{\langle r^2 \rangle} - 1 \right) \exp \left(- \frac{3H_p^2}{\langle r^2 \rangle} \right), \quad (1.30)$$

где $v_m = C_p N_A / M$ – число адсорбированных единиц поверхности макромолекул; C_p – поверхностная концентрация СЭ; N_A – число Авогадро; M – молекулярная масса; $k_B T$ – произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру; $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи в растворе; H_p – расстояние между поверхностями частиц на линии, соединяющей их центры; α – коэффициент линейного набухания полимера в растворителе; d – диаметр взаимодействующих частиц.

Рис. 1.9. Зависимость силы взаимодействия F от расстояния между поверхностями сферических частиц H_p по линии, соединяющей их центры



Силы ван-дер-ваальсового притяжения рассчитывали по уравнению Гамакера:

$$F_A = A^* d / 24 H_p^2, \quad (1.31)$$

где A^* – эффективная константа Гамакера, равная

$$A^* = (A_{ПВХ}^{1/2} - A_B^{1/2})^2. \quad (1.32)$$

Здесь $A_{ПВХ} = 10^{-19}$ Дж [261] и $A_B = 0,438 \cdot 10^{-19}$ Дж [36] – соответственно константы Гамакера для ПВХ и воды.

Силы F_0 рассчитывали для сферических частиц ПВХ диаметром $d = 30$ мкм, покрытых МЦ с $C_p = 3$ мг/м². Определенные по данным вискозиметрических измерений и уравнениям Марка-Куна, Флори-Фокса параметры макромолекулярной цепи МЦ в растворе составили: $M = 66\ 600$, $\langle r^2 \rangle = 415 \text{ \AA}$, $\alpha = 1,19$.

Как показали расчеты F_0 , F_A и $F = F_0 - F_A$ для различных H_p , уже на расстояниях между частицами $H_p \approx \langle r^2 \rangle^{1/2}$ возникает силовой барьер отталкивания, равный $\approx 10^{-7}$ Н. На больших расстояниях суммарная сила взаимодействия характеризуется как сила притяжения $-F_{пр} \approx 10^{-12}$ Н. Зависимость F от H_p схематически представлена на рис. 1.9.

При турбулентном перемешивании в аппарате с мешалкой относительное движение взвешенных частиц происходит под действием сил со стороны турбулентных пульсаций $F_t \approx 1/2 \rho (\epsilon d)^{2/3} d^2$, которые в условиях хаотического движения частиц равновероятно могут выступать как в роли сил, прижимающих частицы друг к другу, так и в роли отрывающих сил (здесь ϵ – удельная диссипация энергии $\epsilon \approx n^3 d_m^2$). Для среднего по аппарату с мешалкой значения $\epsilon = 1$ Вт/кг $\rho = 1000$ кг/м³ при $d = 30$ мкм и сила $F_t \approx 4 \cdot 10^{-10}$ Н. Из сравнения значений сил, действующих между частицами, видно, что $F_{пр} < F_t < 10^{-7}$ Н, т.е. осмотические силы отталкивания могут обеспечить агрегативную устойчивость сферических частиц ПВХ, а также капель эмульсии ВХ – вода в условиях турбулентного перемешивания. Однако в области конверсий ($p \approx 0,2-0,3$), соответствующих переходу от капель к твердым частицам ПВХ, при столкновении капель полимеризующейся эмульсии возникают значительные площади контакта, увеличивающие $F_{пр}$ на 2–3 порядка, что может привести к их агрегации. Это совпадает с экспериментальными данными, согласно которым формирование зерен агрегатов ПВХ заканчивается до конверсии $p = 0,2-0,3$ [207] или 0,07 [31].

В результате экспериментальных исследований влияния параметров высокомолекулярных СЭ на $F_{пр}$ капель эмульсии, стабилизирован-

ных МЦ, ПВС и СМН, установлено [31], что

$$F_{\text{пр}} \sim d(<r^2>^{1/2} \nu_M^{1/2})^{-1}. \quad (1.33)$$

Силу $F_{\text{пр}}$ оценивали через прочность $P_{\text{пр}}$ слоя плотно упакованных каплей эмульсии по уравнению [3, 146] $P_{\text{пр}} = F_{\text{пр}}/d^2 n_c^2$, где n_c — параметр, характеризующий плотность упаковки каплей эмульсии.

1.2.3. Агрегативная устойчивость каплей полимеризующейся эмульсии

В процессе суспензионной полимеризации агрегация каплей полимеризующейся эмульсии происходит при $F_{\text{пр}} > F_T$. Мерой агрегативной устойчивости каплей может служить отношение $D_{\text{ПВХ}}/D_{\text{ПВХ}}^0$, которое должно возрастать с увеличением отношения $F_{\text{пр}}/F_T$. Для сил, действующих со стороны турбулентного потока, с учетом максимального значения $\varepsilon \sim n^3 d_M^2$ можно записать:

$$F_T \sim \rho(n^3 d_M^2 d)^{2/3} d^2. \quad (1.34)$$

Таким образом, с учетом выражений (1.33) и (1.34) можно записать комплекс переменных, определяющих величину $D_{\text{ПВХ}}/D_{\text{ПВХ}}^0$

$$K_A = D_{\text{ПВХ}}/D_{\text{ПВХ}}^0 = \psi[(<r^2>^{1/2} \nu_M^{1/2} (n^3 d_M^2)^{2/3} D_{\text{ПВХ}}^{5/3})^{-1}], \quad (1.35)$$

где $D_{\text{ПВХ}}^0 \approx d$.

С целью проверки указанного предположения проведены эксперименты по изучению влияния условий перемешивания, типа и концентрации СЭ на средний массовый диаметр зерен ПВХ $D_{\text{ПВХ}}^M$. Опыты, проведенные в различных условиях перемешивания с различными высокомолекулярными СЭ (см. табл. 1.6), подтвердили предполагаемую зависимость, графически представленную на рис. 1.10. Визуальный анализ формы зерен суспензионного ПВХ под микроскопом показал, что при значениях параметра

$$\beta = (<r^2>^{1/2} \nu_M^{1/2} (n^3 d_M^2)^{2/3} D_{\text{ПВХ}}^{5/3})^{-1} < 0,4 \cdot 10^6 \text{ с}^2/\text{м}^3$$

образуются зерна из отдельных каплей (рис. 1.11, а) и $D_{\text{ПВХ}}$ можно определить по уравнению (1.28). При значениях параметра $\beta > 0,5$,

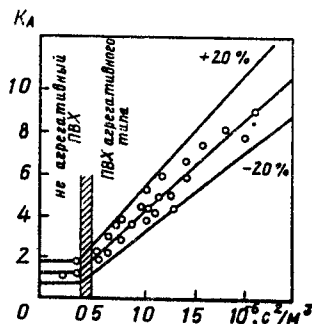


Рис. 1.10. Зависимость отношений диаметров $K_A = D_{\text{ПВХ}}^M / D_{\text{ПВХ}}^0$ от параметра $\beta = [(<r^2>^{1/2} \nu_M^{1/2} (n^3 d_M^2)^{2/3} D_{\text{ПВХ}}^{5/3})^{-1}]$

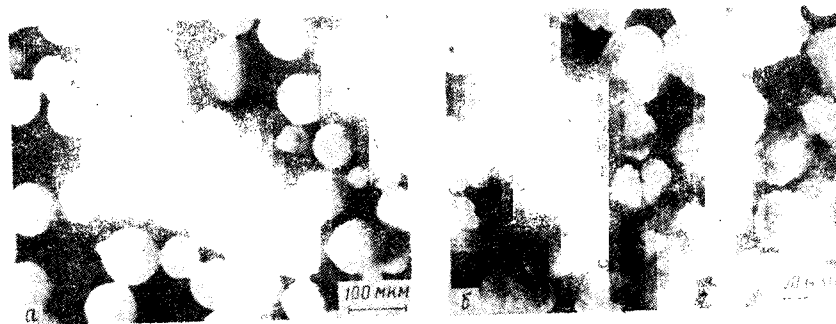


Рис. 1.11. Микрофотографии зерен суспензионного ПВХ:

а — зерна образованы из отдельных каплей ВХ; б — зерна образованы в результате агрегации нескольких каплей ВХ

$\cdot 10^6 \text{ с}^2/\text{м}^3$ зерна ПВХ представляют собой агрегаты из нескольких ПМЧ (рис. 1.11, б). При $\beta = 0,4 - 0,5 \cdot 10^6 \text{ с}^2/\text{м}^3$ возможно появление зерен обоих типов.

Как показала обработка экспериментальных данных [140], для реакторов при значении $\beta > 0,5 \cdot 10^6 \text{ с}^2/\text{м}^3$ размер зерен ПВХ можно рассчитать по уравнению

$$D_{\text{ПВХ}}^M c_a D_{\text{ПВХ}}^0 \varphi_D \beta, \quad (1.36)$$

где $c_a = 4,17 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}^2$ — константа, зависящая от константы Гамакера и β , при $p = 85 - 90\%$; $\varphi_D \approx 0,95$ для агрегированных частиц и $\varphi_D \approx 0,85$ для неагрегированных частиц.

Расхождение опытных и расчетных значений $D_{\text{ПВХ}}$ не превышает $\pm 20\%$ для всех исследованных реакторов, характеристики которых приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7. Характеристики реакторов для исследования

$V_p, \text{ м}^3$	$n^3 d_M^2, \text{ м}^2/\text{с}$	Тип и концентрация СЭ, кг/м ³	Тип мешалки	$V_p, \text{ м}^3$	$n^3 d_M^2, \text{ м}^2/\text{с}$	Тип и концентрация СЭ, кг/м ³	Тип мешалки
0,002	8,5—50,8	МЦ, 0,6—1	Импеллерная	1,25	0,94—60	МЦ, 0,2—1	Импеллерная
0,002	0,94—8,5	СМН, 0,6—1	"	17	3,3—11,4	МЦ, 1	Трехлопастная
0,002	8,5—68,3	ПВС, 0,6—1	"	30	22	МЦ, 0,16	Импеллерная
			Лопастная "Брумаджим"	80	27,2	МЦ, 0,17	"

1.3. Пористая структура поливинилхлорида

В процессе суспензионной и блочной полимеризации ВХ формируется пористая структура ПВХ, которая является следствием гетерофазности процесса полимеризации и обусловлена многостадийностью агломерации частиц при определенных значениях степени превращения. Мельчайшие частицы ПВХ – зародыши (размером 100–200 Å) выделяются из мономерной фазы почти сразу после начала полимеризации при конверсии $p = 0,01\%$ [198]. До $p = 0,1\%$ они могут агрегировать, образуя микроглобулы размером $\approx 0,1$ мкм. Затем (до $p = 1\%$) происходит агрегация микроглобул в более крупные структурные образования – макроглобулы. При $p = 1\%$ в полимеризате устанавливается определенная концентрация и морфология частиц ПВХ (макроглобул), которые впоследствии не изменяются в ходе полимеризации [16, 17, 73, 84]. Концентрация и морфология таких частиц зависит от начальной скорости полимеризации. При увеличении скорости полимеризации концентрация частиц сначала возрастает, а затем остается неизменной. Морфология этих частиц при этом изменяется от агрегатов, состоящих из мелких глобул, до единичных сферических глобулярных частиц. В дальнейшем с увеличением конверсии указанные частицы начинают агрегировать. Агрегация завершается образованием трехмерной коагуляционной пористой структуры – кластера.

В ряде работ [244, 264, 269] изменение агрегативной устойчивости глобул ПВХ в процессе полимеризации связывают с изменением соотношения между энергиями притяжения, электростатического отталкивания и броуновского движения, концентрацией и размером глобул ПВХ. При этом характер изменения агрегативной устойчивости может быть различным в зависимости от условий процесса полимеризации.

Если в процессе полимеризации ВХ в массе при $p = 0,02 - 0,1$ частицы агрегативно устойчивы, а потеря агрегативной устойчивости наступает в области $p = 0,1 - 0,23$ [73], то при суспензионной полимеризации в каплях ВХ, диспергированных в воде в присутствии высокомолекулярных СЭ, глобулярные частицы ПВХ агрегируют при $p = 0,02 - 0,04$ [215]. При этом силы электростатического отталкивания связывают с отрицательно заряженными ионами хлора на поверхности частиц ПВХ, диспергированных в мономере. После окончания процесса агрегации полимеризат существует в виде цельного пористого блока [17]. С увеличением конверсии возрастает прочность блока, уменьшается объем пустот.

В настоящее время имеется большое число публикаций, в которых исследовано влияние типа и концентрации СЭ, условий перемешивания и конверсии мономера на порометрические характеристики ПВХ.

Авторами [228] изучено влияние скорости перемешивания на объем пор суспензионного ПВХ. При этом скачкообразное увеличение объема пор с повышением интенсивности перемешивания обусловлено агрегацией капель ВХ. При изучении влияния различных высокомолеку-

лярных СЭ на пористую структуру ПВХ [265–267] установлено, что пористость, которую оценивали по способности поглощать пластификатор, зависит от межфазного натяжения в системе ВХ – водная фаза и с уменьшением межфазного натяжения возрастает. Пористость суспензионного ПВХ при использовании различных высокомолекулярных СЭ возрастает в следующем ряду: стиромаль (СМН) < ПВС (2% ацетатных групп) < тилоза < ПВС (15% ацетатных групп) < МЦ [266]. Образование непористых стеклообразных частиц при высоком межфазном натяжении в системе ВХ – вода + СЭ отмечено в работе [198].

То, что порометрические характеристики изменяются с потерей агрегативной устойчивости полимеризующейся эмульсии, показано в [119]. Агрегативную устойчивость характеризовали параметром

$$k_0 = D_{\text{ПВХ}}^3 / d^3. \quad (1.37)$$

Получена зависимость количества необратимо поглощенного пластификатора, удельной поверхности и пористости от параметра k_0 .

В [47] показана возможность регулирования пористости за счет добавок к МЦ низкомолекулярных поверхностно-активных веществ.

Одна из первых попыток теоретического предсказания порометрических характеристик в зависимости от скорости полимеризации и конверсии предпринята в [95]. Авторами теоретически рассчитана конверсия p^{**} , соответствующая полной потере текучести полимеризата, фиксации его объема в условиях блочной полимеризации. Конверсия p^{**} рассчитана на базе модели хаотически расположенных сфер из условия появления бесконечного комплекса. Значение p^{**} составило 0,26. С учетом фиксации объема полимеризата в момент p^{**} получено уравнение, связывающее конверсию и пористость ε_n :

$$\varepsilon_n = 1 - 0,85 / (1 - 0,45p^{**}). \quad (1.38)$$

В рамках указанной модели можно рассчитать удельную поверхность и характерные радиусы пор. Однако в настоящее время установлено влияние на пористость ПВХ гидродинамических и рецептурных факторов, чего не учитывает модель хаотически расположенных сфер [95].

Пористая структура ПВХ характеризуется определенной плотностью упаковки сросшихся глобул, их размерами, размерами пятен контактов. Эти параметры, характеризующие пористую структуру, определяют ее прочностные свойства, важные при переработке ПВХ в готовые изделия, диффузию остаточного ВХ при дегазации, а также ряд других свойств.

Проблема определения параметров, характеризующих пористую структуру ПВХ, впервые обсуждается в работе [263], однако задача по разработке метода определения числа контактов, размеров сросшихся глобул и пятен контактов в ней до конца не решена.

Пористую структуру ПВХ обычно характеризуют пористостью и удельной поверхностью. Пористость ПВХ ε_n рассчитывают по следую-

щей зависимости:

$$\varepsilon_n = V_{\text{пор}} / (V_{\text{пор}} + V_{\text{пол}}), \quad (1.3)$$

где $V_{\text{пор}}$ — объем пор; $V_{\text{пол}}$ — объем полимерной фазы.

Величина ε_n может быть определена различными методами. Наиболее простым и удобным является пикнометрический [110, 145], основанный на измерении количества пикнометрической жидкости, заполняющей внутреннюю структуру частицы полимера. В качестве пикнометрической жидкости применяют бутанол, метанол, которые хорошо смачивают ПВХ и не вызывают его набухания [7–9]. Однако с помощью пикнометрического метода определяют лишь общую пористость, но не получают информации о внутренней структуре.

В ряде работ для анализа пористой структуры ПВХ использован метод ртутной порометрии [197, 228, 263]. Этот метод нахождения распределения пор по размерам предусматривает вдавливание в пористое тело ртути. Если все поры исследуемого образца равнодоступны, заполняются только те, для которых

$$r_p > 2\sigma \cos \theta / p_g, \quad (1.40)$$

где p_g — давление, необходимое для проникновения ртути; r_p — радиус пор; θ — угол смачивания; σ — поверхностное натяжение ртути.

Однако к данным, полученным методом ртутной порометрии, следует относиться критически, поскольку незначительные давления способны вызывать заметные изменения надмолекулярной структуры полимера и существенно искажать результаты измерения [96].

В [85] впервые предпринята попытка использовать метод контактной эталонной порометрии для изучения характеристик пористой структуры ПВХ. Возможность использования этого метода основана на равновесном распределении рабочей жидкости между порами приведенных в контакт образцов и эталонов. Сравнивая количества рабочей жидкости, распределенные между порами образцов и эталонов, и, зная программы эталонов, рассчитывали порометрические характеристики образцов. Количество рабочей жидкости изменяли, удаляя ее из системы путем вакуумирования. Пористость образца рассчитывали по формулам:

$$v = G_m / (\rho_m m); \quad (1.41) \quad \varepsilon_n = v / (v + 1/\rho), \quad (1.42)$$

где v — пористость образца, $\text{см}^3/\text{г}$; G_m — влагосодержание образца, г; ρ , ρ_m — плотность рабочей жидкости и образца соответственно, $\text{г}/\text{см}^3$; m — масса образца, г.

В качестве рабочей жидкости был выбран декан — низкомолекулярная высококипящая жидкость, хорошо смачивающая ПВХ, но не вызывающая его набухания. Использовали эталоны, изготовленные из скелетного карбонильного никеля.

На рис. 1.12 представлены типичные интегральные и дифференциальные порометрические кривые распределения пор по размерам для порошков ПВХ. Как видно из рисунка, поры порошка образованы как порами внутри самих частиц (сплошные кривые), так и порами между

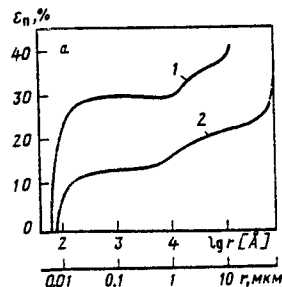
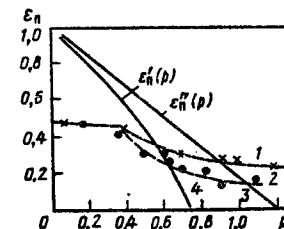
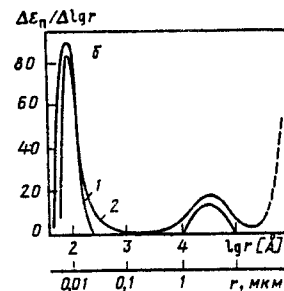


Рис. 1.12. Типичные интегральные (а) и дифференциальные (б) порометрические кривые для блочного (1) и суспензионного (2) поливинилхлорида

Рис. 1.13. Экспериментальные (1, 2) и теоретические (3, 4) зависимости пористости ε_n от конверсии p :

а — ПВХ агрегативного типа (концентрация МЦ 0,3–0,6 $\text{кг}/\text{м}^3$); 2 — ПВХ неагрегативного типа (0,6–1 $\text{кг}/\text{м}^3$)



частицами (пунктир). Внутренняя пористость зерен ПВХ представлена порами двух типов, средний радиус первого из которых составляет $\approx 0,01$ мкм, а второго — находится в интервале 1–10 мкм.

Как показано в [85], пористости между сросшимися глобулами ПВХ (межглобулярной пористости ε_g) соответствует пористость с меньшими характерными радиусами (0,01 мкм). Поры второго типа могут быть образованы в результате агрегации капель полимеризующейся эмульсии [119], так и образования множественной эмульсии внутри полимеризующихся капель [198]. В дальнейшем будем называть эти поры межкластерными (ε_k — межкластерная пористость). Межглобулярная и межкластерная пористость составляют внутреннюю пористость зерна ПВХ. На практике внутреннюю пористость ПВХ оценивают, измеряя количество необратимо поглощенного пластификатора.

Данные об удельной поверхности пор $S_{уд}$ дополняют представления о пористой структуре ПВХ. Величину удельной поверхности использовали для анализа пористой структуры ПВХ в работах [119, 197, 263, 267]. Для определения удельной поверхности в основном применяется метод БЭТ.

Пористость ε_n связана с межглобулярной ε_g и межкластерной пористостью ε_k соотношением $(1 - \varepsilon_n) = (1 - \varepsilon_g)(1 - \varepsilon_k)$.

На рис. 1.13 представлены экспериментальные зависимости пористости ПВХ от степени превращения $\varepsilon_n(p)$, а также теоретические $\varepsilon'_n(p)$ и $\varepsilon''_n(p)$, определяющие предельные значения ε_n [139]. Для получения зависимости $\varepsilon'_n(p)$ принято, что пустоты, появляющиеся в полимермономерной частице в ходе полимеризации вследствие разной плотности ВХ и ПВХ, уменьшаются в результате сжатия частицы. В данном

случае объем пор, образующихся в частице после сдвиги мономера, будет определяться только объемом незаполимеризовавшегося мономера. Таким образом

$$V_{\text{ч}} = V_{\text{м}} + V_{\text{пф}}, \quad (1.43)$$

где $V_{\text{ч}}$ — объем незаполимеризовавшейся мономерной фазы; $V_{\text{пф}}$ — объем полимерной фазы.

Для получения зависимости $\varepsilon''_{\text{п}}(p)$ принято, что объем частицы в процессе полимеризации не уменьшается и равен объему полимер-мономерной частицы, т.е. $V_{\text{ч}} = V_0$, где V_0 — начальный объем мономера.

В [73] получены зависимости изменения объема мономерной и полимерной фаз от степени конверсии:

$$V_{\text{м}} = V_0[(\alpha_2 - p)/\alpha_2]; \quad (1.44)$$

$$V_{\text{пф}} = V_0 p[(1 - \alpha_2)/\alpha_2 + v_2] \approx 0,85pV_0, \quad (1.45)$$

где $\alpha_2 = 0,77$ — удельная доля мономера в полимерной фазе; $v_2 = 0,55$ — отношение удельного парциального объема, приходящегося на молекулу мономера в полимерной фазе, к удельному парциальному объему, приходящемуся на одно молекулярное звено макромолекулы в полимерной фазе.

Подставляя (1.44) и (1.45) в (1.43) и (1.39), получим для $\varepsilon'(p)$:

$$V_{\text{ч}} = V_0[1 + p(v_2 - 1)] = V_0(1 - 0,45p); \quad (1.46)$$

$$\varepsilon'_{\text{п}} = 1 - 0,85p/(1 - 0,45p). \quad (1.47)$$

Для $\varepsilon''(p)$

$$\varepsilon''_{\text{п}} = 1 - 0,85p. \quad (1.48)$$

Как следует из рис. 1.13, в широком интервале p значения $\varepsilon_{\text{п}}$ лежат ниже $\varepsilon'_{\text{п}}$, что возможно только в случае уменьшения объема (сжатия) частицы ПВХ при удалении незаполимеризовавшегося мономера. Таким образом, на формирование пористой структуры оказывают влияние процессы как полимеризации, так и удаления ВХ.

1.3.1. Межглобулярная пористость

Уже при конверсии $p = 0,01$ устанавливаются определенная концентрация и морфология взвешенных в мономере глобулярных частиц ПВХ, которые зависят от начальной скорости полимеризации ВХ [17, 84]. С увеличением скорости полимеризации в области начальных конверсий от 2 до 200 моль/(л·с) концентрация частиц N_0 возрастает от $5 \cdot 10^{10}$ до $5 \cdot 10^{11}$ 1/см³. Морфология частиц при этом изменяется от агрегатов, состоящих из мелких глобулярных частиц, до единичных сплошных сферических глобулярных частиц. В процессе полимеризации по мере исчерпания мономерной фазы происходит агрегация частиц ПВХ, которая завершается построением трехмерной пространственной пористой структуры. Образование пористой структуры заканчивается до $p = 0,3$. При дальнейшем повышении конверсии увеличиваются размеры как сросшихся глобулярных частиц, так и их пятен контактов.

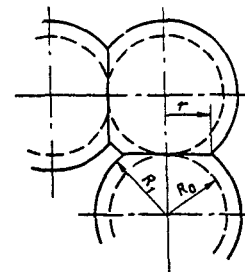


Рис. 1.14. Схема для расчета параметров пористой структуры ПВХ

Таким образом, формирующаяся в процессе полимеризации ВХ пространственная пористая структура представляет собой систему сросшихся частиц сферической формы, которые характеризуются определенными плотностью упаковки (координационным числом), размерами глобул и пятен контактов.

В [31, 95, 263] количественно описана глобулярная структура ПВХ и, в частности, оценено координационное число K . Глобулярную структуру ПВХ предложено [263] рассматривать как регулярную упаковку пересекающихся сфер. Для расчета K было использовано соотношение, связывающее удельную поверхность с параметрами микроstructures (K , η_K и R_1 , где $\eta_K = r/R_1$ — отношение радиуса пятна контакта к радиусу глобулы). Радиус частиц измеряли по микрофотографиям и с помощью ртутной порометрии. Значение η_K полимера при $p = 0,3$ произвольно принято равной 0,15. При этой степени превращения для блочного ПВХ $K = 4,8-6,7$.

В [32] значения параметров η_K , K и R_1 найдены по измеряемым экспериментально интегральным показателям пористой структуры ПВХ (ε_r и $S_{\text{уд}}$). Для этого глобулярная структура ПВХ представлена в виде регулярной упаковки пересекающихся сфер (рис. 1.14). Ранее такую модель использовали для описания структуры некоторых пористых тел, в частности катализаторов [132]. Определяемые параметры R_1 , r и K для данной модели связаны с удельной поверхностью единицы массы материала ($S_{\text{уд}}$, см²/г) и его пористостью (ε_r) уравнениями

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{1 - \varepsilon_0}{(1 - \eta_K^2)^{3/2}} \left[1 - \frac{K}{4} (1 - \sqrt{1 - \sqrt{1 - \eta_K^2}})^2 (2 + \sqrt{1 - \eta_K^2}) \right]; \quad (1.49)$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{3}{\rho_{\text{ПВХ}} R_1} \frac{1 - K/2(1 - \sqrt{1 - \eta_K^2})}{1 - K/4(1 - \sqrt{1 - \eta_K^2})^2 (2 + \sqrt{1 - \eta_K^2})}, \quad (1.50)$$

где $\rho_{\text{ПВХ}}$ — плотность ПВХ; ε_0 — пористость вспомогательной системы из частиц радиусом R_0 и числом точечных контактов с соседними, равным K .

Предложенных в работе [132] уравнений (1.49) и (1.50) недостаточно для расчета R_1 , K и η_K , так как система уравнений содержит четыре неизвестных: R_1 , K , η_K , ε_0 . Для установления связи между ε_0 и K использована интерполяционная кривая Карнаухова [57, 58], полученная для частиц сферической формы с точечными контактами. Интерпо-

ляционная кривая отражает зависимость ε_0 от K и проходит через точки, принадлежащие правильным упаковкам ($K = 12$, $\varepsilon_0 = 0,26$; $K = 8$, $\varepsilon_0 = 0,476$; $K = 4$, $\varepsilon_0 = 0,66$; $K = 3$, $\varepsilon_0 = 0,815$). Из условия неизменности числа частиц ПВХ с конверсией, начиная с $p > 0,01$, уравнение, связывающее объем частицы ПВХ с конверсией, имеет вид:

$$V_{\text{ч}} = (\rho_{\text{ВХ}}/\rho_{\text{ПВХ}})p(1/N_0). \quad (1.51)$$

Объем глобулы с учетом пересечения в рамках используемой модели равен

$$V_{\text{ч}} = 4/3\pi R_1^3 [1 - (K/4)(1 - \sqrt{1 - \eta_K^2})^2(2 + \sqrt{1 - \eta_K^2})]. \quad (1.52)$$

Таким образом, измерив ε_r и $S_{\text{уд}}$, зная N_0 для определенных условий процесса и используя интерполяционную кривую А.П.Карнаухова, по уравнениям (1.49)–(1.52), можно рассчитать параметры R_1 , r и K , характеризующие пористую структуру при различных конверсиях.

Для определения K по ε_r и $S_{\text{уд}}$ с помощью уравнений (1.49), (1.50) и (1.52) можно исключить R_1 из уравнения (1.50) и получить соотношение

$$A(p, S_{\text{уд}}) = \varphi_{\text{и}}(\varepsilon_r). \quad (1.53)$$

В этом соотношении $\varphi_{\text{и}}(\varepsilon)$ определяется по формуле

$$\varphi_{\text{и}}(\varepsilon) = \frac{[1 - (K/2)(1 - \sqrt{1 - \eta_K^2})]^3}{[1 - (K/4)(1 - \sqrt{1 - \eta_K^2})^2(2 + \sqrt{1 - \eta_K^2})]^3}. \quad (1.54)$$

В правой части уравнения (1.54) η_K является функцией ε в соответствии с формулой (1.49). Если известно содержание глобул в единице объема полимеризата n_0 , то A можно рассчитать по соотношению

$$A(p, S_{\text{уд}}) = (1/36\pi)(\rho_{\text{ВХ}}\rho_{\text{ПВХ}}^2/n_0)pS'_{\text{уд}}. \quad (1.55)$$

Если вместо содержания глобул n_0 известна удельная поверхность изолированных глобул $S_{\text{уд}}$ при некотором значении степени превращения p^0 в области, в которой глобулы еще не коагулируют (изолированы), то для расчета A можно использовать соотношение

$$A(p, S_{\text{уд}}) = (p/p^0)(S_{\text{уд}}^0/S_{\text{уд}})^3. \quad (1.56)$$

С использованием полученных зависимостей определены параметры K , η_K и R для образцов ПВХ, полученных полимеризацией в массе и суспензии. Анализировали два типа зерен суспензионного ПВХ: зерна образованные из отдельных капель эмульсии, и зерна, образованные в результате агрегации нескольких капель ВХ. Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции аргона [26], а пористость – методом эталонной контактной порометрии [20, 85].

На рис. 1.15 представлены типичные интегральные и дифференциальные порометрические кривые для образцов ПВХ, полученных при полимеризации в массе, и для различных типов суспензионного ПВХ при температуре полимеризации 51–53 °С. Для образцов ПВХ на представленных порометрических кривых можно выделить две группы пор. Первая группа пор с меньшими характерными радиусами соответ-

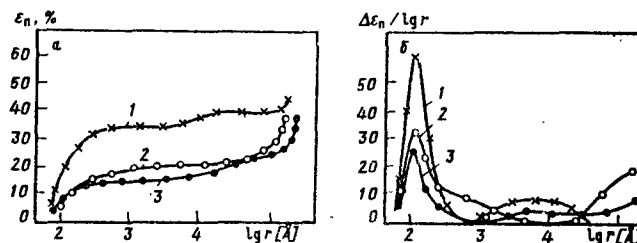


Рис. 1.15. Интегральные (а) и дифференциальные (б) порометрические кривые образцов ПВХ:

1 – блочный ПВХ, $p = 0,4$; 2 – суспензионный ПВХ (агрегированные частицы), $p = 0,9$; 3 – суспензионный ПВХ (одиночные частицы), $p = 0,9$

ствует пористой структуре, образованной контактирующими глобулярными частицами ПВХ. Возникновение второй группы пор связано с пустотами между зернами ПВХ, а также с наличием больших пустот в самих зернах суспензионного ПВХ [85].

Таким образом, для расчета параметров пористой структуры K , R_1 и r необходимо выделить пористость ε_r , соответствующую первой группе пор. Результаты расчетов K , R_1 и η_K по уравнениям (1.49), (1.50), (1.51) и (1.54) с использованием интерполяционной кривой Карнаухова представлены в табл. 1.8, из которой следует, что с увеличением конверсии уменьшаются ε_r и $S_{\text{уд}}$, увеличивается R_1 и η_K .

Это хорошо согласуется с физическими представлениями об изменении пористой структуры ПВХ в процессе полимеризации ВХ [17, 52]. Для подтверждения соответствия значений расчетных параметров R_1 и η_K реальным проведено электронно-микроскопическое исследование именно тех образцов блочного ПВХ, для которых были определены R_1 и η_K и вычислены значения R_1 и $r_{\text{иК}}$ (опыты 1 и 2, табл. 1.8). На рис. 1.16 приведена электронно-микроскопическая фотография углеродной реплики, снятой со скола образца ПВХ.

Таблица 1.8. Расчет параметров пористой структуры ПВХ

Метод полимеризации	№ опыта	p	ε_r	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	K	η_K	R_1 , мкм
Блочная	1	0,30	0,52	3,6	4,0	0,502	0,453
	2	0,42	0,43	3,0	4,2	0,534	0,5
	3	0,6	0,32	2,2	4,0	0,656	0,59
Суспензионная (одиночные частицы)	5	0,45	0,27	1,7	3,0	0,854	0,612
	6	0,75	0,22	0,95	2,7	0,932	0,850
	7	0,9	0,12	0,66	2,7	0,95	0,953
Суспензионная (агрегаты)	8	0,4	0,42	2,4	3,2	0,75	0,53
	9	0,7	0,24	1,4	3,0	0,86	0,714
	10	0,9	0,22	1,1	2,9	0,894	0,82

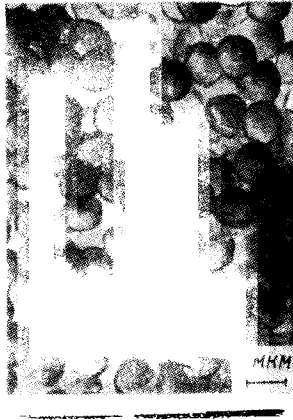


Рис. 1.16. Электронная микрофотография реплики со скола блочного ПВХ при $p = 0,3$

Подобные фотографии были использованы для прямых измерений и статистического обсчета значений R_1 и η_K . В результате измерений установлено, что средние значения R_1 и η_K для конверсии 0,3 составляет 0,61 и 0,503, а для конверсии 0,6 они равны 0,75 и 0,633 соответственно. Сопоставляя расчетные данные и данные прямых измерений и учитывая толщину напыляемого слоя углеродной реплики (0,1–0,16 мкм), можно утверждать, что имеет место хорошее соответствие измеренных и рассчитанных по модели значений K_1 и η_K .

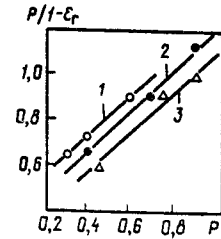
Из анализа табл. 1.8 также следует, что значения параметра K хотя и не одинаковы для различных условий синтеза ПВХ, но практически не изменяются с возрастанием конверсии. Этот факт адекватен реальной картине неизменности упаковки глобулярных полимерных частиц в ходе полимеризационного процесса с момента возникновения пространственной коагуляционной структуры.

В исследуемом интервале конверсий пористая структура обладает достаточной прочностью, вследствие чего она менее способна к изменению при испарении ВХ и сушке полимера, хотя и возможно незначительное увеличение K с уменьшением конверсии (при малых конверсиях возможна переупаковка частиц, что вызывает увеличение числа контактов).

Таким образом, изложенные представления и метод расчета позволяют, используя имеющиеся интегральные характеристики полимера, вычислять параметры пористой структуры ПВХ, которые, в свою очередь, могут быть связаны с реальными свойствами ПВХ материалов.

Как ранее установлено [17], с увеличением конверсии выделяющиеся к $p = 0,001$ глобулярные частицы ПВХ теряют агрегативную устойчивость, что связано с уменьшением расстояния между их поверхностями по мере исчерпания мономеров. Вначале образуются агрегаты из двух или трех частиц, затем происходит полная агрегация частиц ПВХ, т.е. образуется пространственная пористая структура. При этом поли-

Рис. 1.17. Зависимость параметра $p/(1 - \epsilon_r)$ от конверсии p :
1 — блочный ПВХ; 2 — суспензионный ПВХ (агрегированные частицы); 3 — суспензионный ПВХ (одиночные частицы)



меризат полностью теряет текучесть и превращается в цельный блок. В первоначально сформированном блоке значительную долю его объема составляют поры, которые полностью заполнены мономером. При дальнейшем увеличении p , как показано выше, уменьшаются его пористость, удельная поверхность, возрастают размеры глобул и пятен контактов между ними. При этом объем блока V_K , образованного каркасом из сросшихся глобул, равен [57]

$$V_K = V_{\text{пол}} / (1 - \epsilon_r), \quad (1.57)$$

где $V_{\text{пол}} = pM_0/\rho_{\text{ПВХ}}$ — объем полимерной фазы; M_0 — начальная масса мономера.

Изменение объема каркаса с конверсией можно характеризовать параметром $p/(1 - \epsilon_r)$. На рис. 1.17 представлена зависимость параметра $p/(1 - \epsilon_r)$ от p для образцов ПВХ с параметрами пористой структуры, представленными в табл. 1.8. Как видно из графиков, с увеличением конверсии объем каркаса возрастет, т.е. происходит раздвигание центров глобул, что также находит свое выражение в увеличении радиуса R_0 (табл. 1.9), рассчитанного с помощью R_1 и η (см. рис. 1.14).

Зависимость $p/(1 - \epsilon_r)$ от p имеет смысл для конверсий $p > p_3^*$, где p_3^* — эффективная конверсия, соответствующая началу агрегации глобулярных частиц. Оценим величину p_3^* из условия, что объем пористой структуры V_K , образованной каркасами глобул, при $p = p_3^*$ равен

$$V_K^* = V_{\text{пол}}^* / (1 - \epsilon_r^*), \quad (1.58)$$

где $V_{\text{пол}}^* = p_3^* M_0 / \rho_{\text{ПВХ}}$; $\epsilon_r^* = \epsilon_0$ — пористость глобулярной структуры с точечными контактами и с плотностью упаковки равной K , которая с

Таблица 1.9. Расчет значений R_0

Тип полимеризации	p	R_1 , мкм	R_0 , мкм	K
Блочная	0,30	0,45	0,39	4,0
	0,42	0,50	0,40	
	0,6	0,59	0,46	
Суспензионная (агрегаты)	0,4	0,56	0,32	2,9
	0,7	0,74	0,35	
	0,9	0,82	0,37	
Суспензионная (одиночные частицы)	0,45	0,69	0,27	2,7
	0,75	0,86	0,30	
	0,9	0,95	0,31	

Таблица 1.10. Сравнение опытных и расчетных значений ϵ_r

Тип полимеризации	p	ϵ_r^0	ϵ_r^p	p_3^*
Блочная	0,30	0,52	0,52	0,182
	0,42	0,43	0,41	
	0,60	0,32	0,33	
Суспензионная (агрегаты)	0,40	0,42	0,45	0,070
	0,70	0,24	0,27	
	0,90	0,22	0,20	
Суспензионная (одиночные частицы)	0,45	0,27	0,29	0,036
	0,75	0,22	0,15	
	0,90	0,12	0,10	
Суспензионная (одиночные частицы, агрегаты)	0,90	0,11	0,11	0,05

увеличением p не изменяется и может быть рассчитана по представленному выше методу. Пористость ϵ_0 соответствует определенному значению K по интерполяционной кривой Карнаухова [58]. Тогда изменение объема V_k с конверсией можно представить в виде

$$p_3^*/(1 - \epsilon_0) + \alpha(p - p_3^*)^\beta = p/(1 - \epsilon_r) \quad (1.58)$$

(α, β — опытные константы).

В результате обработки по уравнению (1.59) экспериментальных данных, представленных в табл. 1.8, определены значения p_3^* , α и β . Установлено, что $\beta = 1$ и $\alpha = 0,8$ для всех образцов ПВХ. При этом $p_3^* = 0,185$ для ПВХ, полученного полимеризацией в массе, 0,036 для зерен суспензионного ПВХ, образованных из отдельных капель ВХ, и 0,07 для зерен суспензионного ПВХ, образованных в результате агрегации нескольких капель ВХ.

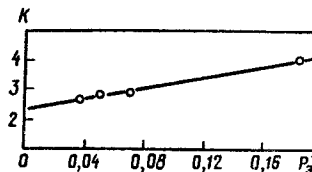
Сравнение значений ϵ_r^0 , измеренных методом эталонной контактной порометрии, и ϵ_r^p , рассчитанных по уравнению (1.59) при $\alpha = 0,8$ и $\beta = 1$ и соответствующих p_3^* , представлено в табл. 1.10, из которой следует, что зависимость (1.59) с достаточной точностью может быть использована для расчета ϵ_r .

Рассчитанные значения p_3^* соответствуют областям конверсий определенным экспериментально, при которых наблюдалась потеря агрегативной устойчивости глобулярных частиц ПВХ при полимеризации в массе ($p = 0,1 - 0,23$) [17] и суспензии (до $p = 0,1$) [215].

Известно, что чем ниже агрегативная устойчивость дисперсных частиц, тем менее плотно они упакованы при агрегации [23, 36]. Представленные выше расчеты подтверждают этот факт: чем выше p_3^* , выше агрегативная устойчивость частицы ПВХ, тем больше K , причем для ПВХ зависимость K от p_3^* близка к линейной (рис. 1.18):

$$K \approx 2,35 + 8,8p_3^* \quad (1.61)$$

Рис. 1.18. Зависимость плотности упаковки глобул ПВХ K от конверсии p_3^*



се суспензионной полимеризации. Известно, что с повышением температуры полимеризации пористость ПВХ уменьшается. Анализ изменения пористости с конверсией показал, что значения коэффициентов α и β в уравнении (1.59) в широком интервале температур не изменяются и равны соответственно 0,8 и 1. С повышением температуры полимеризации уменьшаются p_3^* и K , т.е. при более высоких температурах глобулы менее агрегативно устойчивы. Из изложенного выше следует, что условия полимеризации влияют на формирование пористой структуры через агрегативную устойчивость глобулярных частиц ПВХ. Зная зависимость K или p_3^* от условий полимеризации, можно по уравнениям (1.59), (1.60), (1.49) и (1.50) рассчитать ϵ_r , $S_{уд}$, R_1 и $\eta_k = r/R_1$.

Агрегативная устойчивость частиц ПВХ в общем случае должна определяться их концентрацией, размером, а также соотношением энергий притяжения, отталкивания и столкновения. Относительное движение глобул ПВХ в капле эмульсии может быть обусловлено как броуновской диффузией, так и инерционным движением глобул из-за разности плотностей ПВХ и ВХ при действии на каплю турбулентных пульсаций. Перемещение глобул внутри капли может влиять не только на частоту и энергию столкновений, но также на число частиц N_0 .

В результате опытов, проведенных при полимеризации ВХ в массе, установлено, что с повышением интенсивности перемешивания в аппарате с мешалкой возрастает число частиц N_0 , уменьшается средний диаметр глобулярных частиц \bar{d} [29, 30] (рис. 1.19). Этот факт можно объяснить тем, что в условиях перемешивания обтекание частиц потоком жидкости из-за разности плотностей ПВХ и ВХ препятствует осаждению зародышей на частицы и из них образуются новые полимерные частицы. Возможность влияния перемещения глобул внутри капли на формирование пористой структуры изучена в [31].

Интенсивность инерционного движения глобул ПВХ в капле должна определяться мощностью, затрачиваемой на перемешивание единицы массы среды $N/(V_p \rho)$ и размером капель d [107]. Для оценки влияния параметров $N/(V_p \rho)$ и d на формирование пористой структуры рассмотрены зависимости удельной поверхности $S_{уд}$ от d при $N/(V_p \rho) = \text{const}$ и $S_{уд}$ от $N/(V_p \rho)$ при $d = \text{const}$ (рис. 1.20, 1.21). Влияние d на $S_{уд}$ при $N/(V_p \rho) = \text{const}$ оценивали, анализируя фракции различного размера одного порошка ПВХ, а $N/(V_p \rho)$ на $S_{уд}$ при $d \approx \text{const}$ изучали на частицах суспензионного ПВХ узкой фракции, имеющих сферическую форму и выделенных с помощью вибросита ($d = 56 - 63$ мкм) из образцов суспензионного ПВХ, полученных при различных $N/(V_p \rho)$. Из рис. 1.20 и 1.21 видно, что в исследуемом интервале $N/(V_p \rho)$ практически не

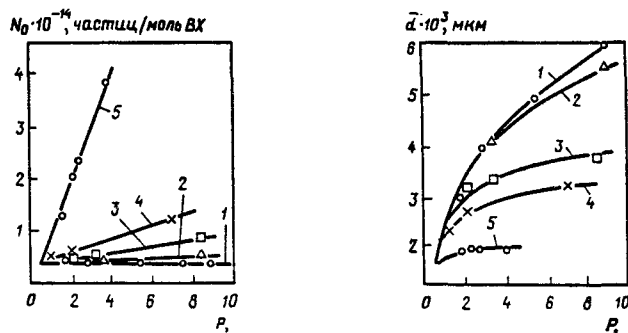


Рис. 1.19. Зависимость концентрации N_0 (а) и среднего диаметра частиц \bar{d} (б) от конверсии и условий перемешивания:

1 — отсутствие перемешивания ($\epsilon = 0$); 2 — турбинная мешалка ($\epsilon = 0,028$ Вт/кг); 3 — турбинная мешалка ($\epsilon = 0,038$ Вт/кг); 4 — импеллерная мешалка ($\epsilon = 0,078$ Вт/кг); 5 — импеллерная мешалка ($\epsilon = 0,6$ Вт/кг)

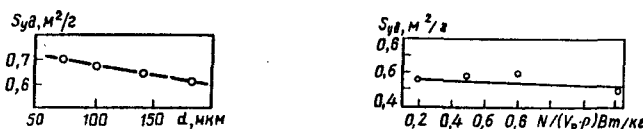


Рис. 1.20. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ от размеров частиц ПВХ d при $N/(V_p \rho) = \text{const}$

Рис. 1.21. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ от удельной мощности, затрачиваемой на перемешивание $N/(V_p \rho)$ при $d = \text{const}$

влияет на $S_{уд}$. Незначительное увеличение $S_{уд}$ при уменьшении d обусловлено вкладом поверхности частиц (капель) в общую удельную поверхность порошка ПВХ. Таким образом, инерционное движение глобул ПВХ в капле, характеризуемой параметрами $N/(V_p \rho)$ и d , не влияет на формирование пористой структуры (на $S_{уд}$), т.е. агрегация глобулярных частиц ПВХ в капле происходит под действием броуновской диффузии.

В работах [215, 244, 264, 269] агрегативную устойчивость частиц ПВХ в ВХ связывают с электрическим отталкиванием из-за наличия на поверхности частиц ПВХ ионов хлора. Более низкую агрегативную устойчивость глобул ПВХ в каплях эмульсии объясняют диффузией стабилизирующих ионов в воду, вследствие чего уменьшается энергия отталкивания между глобулами ПВХ. Так как значения p^* и K в условиях блочной полимеризации выше, чем при суспензионной, в соответствии с расчетом (1.49), (1.50) и (1.59) значения параметров ϵ_r и $S_{уд}$ для частиц суспензионного ПВХ должны быть меньше ϵ_r и $S_{уд}$ для блочного ПВХ при одинаковой конверсии.

При $p = 0,9$ расчетные значения ϵ_r и $S_{уд}$ для блочного ПВХ, полученного в ампуле, соответственно равны 0,2 и 1,4 м²/г. Следовательно, для

Таблица 1.11. Влияние параметров суспензионной полимеризации на характеристики пористой структуры порошка ПВХ при $p = 0,9$

Тип СЭ	Объем реактора, м ³	Концентрация, %	ϵ , Вт/кг	ϵ_r	$S_{уд}$, м ² /г	K	η	R_1 , мкм	Тип зерен в порошке ПВХ
МЦ	0,002	0,06	0,26	0,08	0,63	2,7	0,95	0,93	Одиночные частицы
МЦ	0,002	0,06	0,94	0,08	0,6	2,7	0,95	0,93	То же
МЦ	0,002	0,06	2,5	0,11	0,87	2,8	0,92	0,9	Одиночные частицы и агрегаты
МЦ	0,002	0,06	6,3	0,17	1,1	2,9	0,89	0,82	Агрегаты
МЦ	1,25	0,02	1,3	0,22	1,1	2,9	0,89	0,82	— " —
МЦ	1,25	0,04	0,2	0,12	0,62	2,7	0,95	0,95	Одиночные частицы
МЦ	1,25	0,04	1,9	0,22	1,1	2,9	0,89	0,82	Агрегаты
МЦ	1,25	0,1	0,77	0,11	0,66	2,7	0,95	0,95	Одиночные частицы
МЦ	1,25	0,1	3,4	0,2	1,1	2,9	0,89	0,82	Агрегаты
МЦ	1,25	0,15	1,4	0,1	0,6	2,7	0,95	0,95	Одиночные частицы
ПВС	0,002	0,1	2,5	0,15	1,0	2,9	0,9	0,82	Агрегаты
ПВС	0,2	0,1	0,5	0,12	0,9	2,8	0,92	0,9	Одиночные частицы и агрегаты

данной конверсии наибольшие значения ϵ_r и $S_{уд}$ для зерен суспензионного ПВХ не должны сильно отличаться от 0,2 и 1,4 м²/г независимо от условий перемешивания, типа и концентрации высокомолекулярных СЭ.

В табл. 1.11 показано влияние указанных параметров на характеристики пористой структуры зерен суспензионного ПВХ, полученных в присутствии МЦ и ПВС (межфазное натяжение $\sigma = 6 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) для $p = 0,9$. Как следует из таблицы, во всех опытах при различных $N/(V_p \rho)$ и концентрациях СЭ значение $S_{уд}$ не превышает 1,1 м²/г, а пористость 0,22. При этом для зерен суспензионного ПВХ, образованных из отдельных капель, $S_{уд} = 0,6 - 0,66$ м²/г, $\epsilon_r = 0,08 - 0,11$, $K = 2,7$; для агрегированных частиц $S_{уд} = 1,0 - 1,1$ м²/г, $\epsilon_r = 0,17 - 0,22$, $K = 2,9$. Определенное отклонение от этих значений может быть вызвано неоднородностью морфологической структуры, когда в порошке ПВХ содержатся как одиночные, так и агрегированные частицы; возможно образование стекловидных частиц из-за неравномерного распределения инициатора. При этом $S_{уд}$ находится в пределах 0,66 - 1,1 м²/г.

Повышение агрегативной устойчивости глобул ПВХ в зернах, образованных из нескольких капель, можно объяснить препятствием для диффузии стабилизирующих ионов со стороны контактирующих адсорбционных слоев агрегированных капель. Адсорбированные на поверхности капель макромолекулы СЭ могут препятствовать диффузии стабилизирующих ионов в воду, поэтому чем большее число макромолекул адсорбировано на поверхности раздела фаз, тем меньше диффузионный поток ионов в водную фазу.

Параметром, характеризующим насыщенность поверхности раздела фаз СЭ, может служить межфазное натяжение σ . Чем сильнее высокомолекулярный СЭ снижает межфазное натяжение в системе ВХ – во тем больше его звеньев адсорбировано на поверхности и тем больше должна быть агрегативная устойчивость глобул ПВХ в капле. Опыты, проведенные с СМН ($\sigma > 25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²), подтверждают этот факт. При использовании СМН образуются непористые частицы, при $p = 0,5$ $S_{уд} = 0,44$ м²/г. В [198] также отмечено, что непористые стекловидные частицы образуются при $\sigma > 20 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Аналогичный результат получен при использовании в качестве СЭ ПВС с низким содержанием ацетатных групп, практически не снижающего межфазное натяжение в системе [110].

На практике обычно стремятся получить либо пористые зерна ПЭ, либо зерна ПВХ, порошок из которых имеет повышенную насыпную плотность. В первом случае необходимо применять высокомолекулярные СЭ с $\sigma < 8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² в условиях перемешивания и концентрации СЭ, обеспечивающих получение агрегированных зерен суспензионной ПВХ (условия образования агрегатов представлены выше). В интервале $\sigma = (6 \div 8) \cdot 10^{-3}$ Дж/м² для агрегированных зерен $K = 2,9$, что позволяет рассчитать ϵ_r , $S_{уд}$, η_K , R_1 по уравнениям (1.49), (1.50), (1.52) и (1.54) для различных конверсий.

Применение в процессе суспензионной полимеризации более эффективного поверхностно-активного высокомолекулярного СЭ может не дать значительного эффекта в увеличении ϵ_r и $S_{уд}$, так как уже при $\sigma = (6 \div 8) \cdot 10^{-3}$ Дж/м² эти значения близки к ϵ_r и $S_{уд}$ для блочного ПВХ, полученного в ампуле, а полностью предотвратить диффузию стабилизирующих ионов практически невозможно.

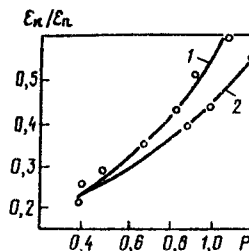
1.3.2. Межкластерная пористость

Как следует из уравнения (1.59), с увеличением p межглобулярная пористость ϵ_r уменьшается. Следовательно, можно предположить, что с увеличением p должна возрастать доля крупных пор в общей пористости, так как в первую очередь должны зарастать поры с меньшим радиусом. Экспериментальная зависимость ϵ_K/ϵ_n , представленная на рис. 1.22, подтверждает данный вывод. Обработка порометрических кривых показала, что при $p > 0,3$ значения ϵ_K практически не изменяются с конверсией и равны $\approx 0,09$ для одиночных частиц и $\approx 0,112$ для агрегированных.

Анализ кривых $\epsilon_n(p)$ и $\epsilon'_n(p)$ на рис. 1.13 позволяет предположить, что в значительном интервале конверсии (до $p \approx 0,6$) объем, занимаемый внутри частицы кластерами из глобул, значительно меньше объема самой частицы. Удаление незаполимеризовавшегося мономера в данном интервале приводит к сжатию частицы до образования контактов между отдельными кластерами. Увеличение конверсии мономера приводит к возрастанию объема кластеров [31], а следовательно, и объема, занимаемого кластерами из глобул $V_{кл}$ внутри

Рис. 1.22. Экспериментальные зависимости изменения доли крупных пор ϵ_K/ϵ_n в общей пористости от конверсии p :

1 — неагрегированные частицы; 2 — агрегированные частицы



частицы полимера. При определенной конверсии p^{**} отдельные кластеры вступают в контакт между собой с образованием структуры, занимающей весь внутренний объем частицы ПВХ, и процесс удаления мономера не будет приводить к сжатию частицы. Величину p^{**} можно найти из условия

$$V_{кл}/V_q = (1 - \epsilon_K). \quad (1.61)$$

С учетом (1.45) и (1.46) получено:

$$V_{кл}/V_q = (V_{пф}/1 - \epsilon_r)(1/V_q) = 0,85p^{**}/[1 - 0,45p^{**}(1 - \epsilon_r)] = 1 - \epsilon_K. \quad (1.62)$$

Обработка экспериментальных данных по уравнению (1.62) с учетом (1.59) показала, что для агрегированных частиц ПВХ $p^{**} \approx 0,55$, для неагрегированных — $p^{**} \approx 0,65$.

1.3.3. Насыпная плотность

Эффективность использования рабочего объема перерабатывающих машин, специализированных цистерн для перевозки ПВХ и складов для хранения полимера во многом определяется его насыпной плотностью ρ_n — массой единицы объема свободно насыпанного слоя полимера. Согласно определению

$$\rho_n = \rho_{ПВХ}(1 - \epsilon_c), \quad (1.63)$$

где $\rho_{ПВХ}$ — истинная плотность полимера; ϵ_c — пористость элементарного объема порошка ПВХ.

Значение ϵ_c определяется межчастичной пористостью ϵ_m , межкластерной пористостью ϵ_K и межглобулярной пористостью ϵ_r . Легко показать, что

$$(1 - \epsilon_c) = (1 - \epsilon_m)(1 - \epsilon_K)(1 - \epsilon_r) = (1 - \epsilon_m)(1 - \epsilon_n). \quad (1.64)$$

Таким образом,

$$\rho_n = \rho_{ПВХ}(1 - \epsilon_m)(1 - \epsilon_n). \quad (1.65)$$

Для изучения влияния структуры зерна ПВХ на ϵ_m использовали партии порошка ПВХ, отличающиеся по среднему диаметру частиц $D_{ПВХ}$, гранулометрическому составу, форме полимерного зерна и внутренней пористости частицы ϵ_r . С целью устранения влияния формы частицы ПВХ изучение зависимости ϵ_m от $D_{ПВХ}$ и гранулометри-

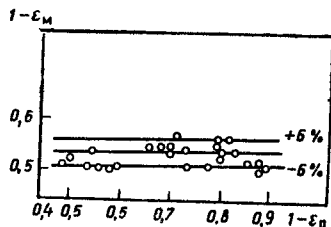


Рис. 1.23. Зависимость $(1 - \epsilon_m)$ от $(1 - \epsilon_p)$ для узких фракций ПВХ неагрегативного типа $(56 + 80) \cdot 10^{-6}$ м; $(80 + 125) \cdot 10^{-6}$; $(125 + 160) \cdot 10^{-6}$; $(160 + 200) \cdot 10^{-6}$ и $(200 + 250) \cdot 10^{-6}$ м

Рис. 1.24. Зависимость $(1 - \epsilon_m)$ от параметра β для реакторов различного объема (от 0,2 до 80 м³) с использованием в качестве стабилизатора эмульсии МЦ при концентрации от 0,1 до 2 кг/м³

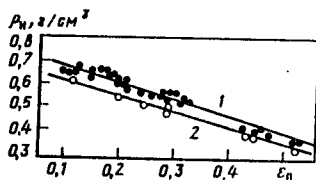


Рис. 1.25. Сравнение опытных и расчетных зависимостей насыпной плотности ρ_n от пористости ПВХ ϵ_p для частиц неагрегативного (1) и агрегативного (2) типов

ческого состава порошка проводили с использованием сферических частиц неагрегативного типа.

На рис. 1.23 представлена зависимость $(1 - \epsilon_m)$ от $(1 - \epsilon_p)$ для частиц неагрегативной формы различного диаметра. Как видно из рисунка, независимо от $D_{ПВХ}$ и гранулометрического состава порошка полимера степень заполнения насыпного пространства $(1 - \epsilon_m)$ частицами неагрегативной формы постоянна и равна $(1 - \epsilon_m) = 0,54$. Таким образом, для неагрегированных частиц в широком интервале $D_{ПВХ}$ значение ρ_n можно определить по формуле

$$\rho_n = 0,54 \rho_{ПВХ} (1 - \epsilon_p), \rho_{ПВХ} = 1,4 \text{ г/см}^3. \quad (1.66)$$

Полученные данные согласуются с литературными [23], согласно которым в грубых порошках, к которым можно отнести и ПВХ, насыпная плотность не зависит от размера частиц, так как определяется отношением силы тяжести частицы к пропорциональной ей силе трения между частицами. Агрегация нескольких полимер-мономерных капель приводит к изменению формы конечной частицы ПВХ и, как следствие, должна оказывать влияние на силы трения между частицами. На рис. 1.24 представлена зависимость $(1 - \epsilon_m)$ от параметра $\beta = \left[\langle r^2 \rangle^{1/2} v^{1/2} (n^3 d_m^2)^{1/3} D_{ПВХ}^{0.5/3} \right]^{-1}$, характеризующего степень агрегации полимерного зерна. С возрастанием степени агрегации полимер-мономерных капель значение $(1 - \epsilon_m)$ стремится к 0,54, что можно объяснить уменьшением размера микронеровностей по сравнению со средним размером частицы полимера и приближением формы агрегированной частицы к сферической. Обработка экспериментальных данных

показала, что при $\beta > 0,5 \cdot 10^6 \text{ с}^2/\text{м}^3$ значение $(1 - \epsilon_m)$ можно определить по зависимости [138]

$$(1 - \epsilon_m) = 0,54 - 0,2 \exp[c_1(\beta - c_2)], \quad (1.66)$$

где $c_1 = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}^2$; $c_2 = 0,5 \cdot 10^6 \text{ с}^2/\text{м}^3$.

Как видно из рис. 1.25, наблюдается хорошее совпадение опытных данных и расчетных зависимостей ρ_n от ϵ_p для частиц различного типа.

1.3.4. Особенности поглощения пластификатора

Пористость ПВХ ϵ_p определяет количество поглощенного пластификатора α_p порошком ПВХ и в значительной мере влияет на скорость поглощения пластификатора $\tau_{пп}$. Значение α_p определяется количеством пластификатора, поглощенным частицей полимера без ее набухания (т.е. при комнатной температуре). Избыточное количество пластификатора с поверхности частицы отделяется центрифугированием. Допуская, что пластификатор заполняет все внутренние поры, и учитывая, что показатель α_p обычно рассчитывается на 100 г ПВХ, можно записать:

$$\alpha_p = [\epsilon_p / (1 - \epsilon_p)] (\rho_{пп} / \rho_{ПВХ}) \cdot 100, \quad (1.68)$$

где $\rho_{пп} = 1 \text{ г/см}^3$ — плотность пластификатора. Учитывая, что $\rho_{ПВХ} = 1,4 \text{ г/см}^3$, из (1.68) получим:

$$\epsilon_p = \alpha_p / (70 + \alpha_p). \quad (1.69)$$

Проведенное параллельно определение ϵ_p методом контактной эталонной порометрии [85] показало высокую сходимость обоих методов определения ϵ_p , что свидетельствует о возможности расчета практически важной характеристики ПВХ α_p из значений ϵ_p .

Скорость поглощения пластификатора обычно определяется как время, необходимое для полного поглощения частицей 50 масс. ч. (50 г на 100 г ПВХ) пластификатора при 60 °С. Контроль $\tau_{пп}$ осуществляют по моменту исчезновения пластификатора с поверхности частицы.

Можно предположить, что процесс поглощения пластификатора протекает в две стадии: на первой происходит проникновение пластификатора внутрь частицы за счет капиллярных сил, а на второй — диффузия пластификатора в матрицу ПВХ [219]. С учетом того, что пластификатор практически полностью смачивает ПВХ и обладает незначительной вязкостью при 60 °С, можно считать, что общая скорость поглощения пластификатора лимитируется второй стадией и определяется коэффициентом диффузии пластификатора и удельной поверхностью зерна полимера. Таким образом, время поглощения будет определяться временем диффундирования $(50 - \alpha_p)$ граммов пластификатора. В работе [136] значение $\tau_{пп}$ найдено в виде

$$\tau_{пп} = (a - \alpha_p) / (K_{дп} S_{уд}), \quad (1.70)$$

где $K_{дп}$ — постоянный коэффициент, пропорциональный коэффициенту диффузии; a — начальное количество пластификатора, равное 50 г/100 г ПВХ.

Следует отметить, что реальный процесс поглощения значительно сложнее, так как коэффициент диффузии зависит от концентрации пластификатора в ПВХ [145]. Исследования проводили на порошках ПВХ различной структуры в интервале изменения α_n от 7 до 62 г/100 г ПВХ и $S_{уд}$ от 0,36 до 3,4 м²/г. Обработка экспериментальных данных показала, что $k_{дп} = 1,9$ г/(м²·мин). Получена удовлетворительная корреляция опытных и расчетных данных.

Морфологическая однородность порошка ПВХ оценивается его гомогенностью — количеством прозрачных точек, так называемых "рыбьих глаз" в пластифицированной пленке ПВХ, полученной вальцеванием порошка полимера в присутствии пластификатора, стабилизаторов и технического углерода.

В [145] показано, что появление прозрачных точек обусловлено различием в скорости поглощения и количестве поглощенного пластификатора между отдельными частицами полимера или отдельными зонами внутри одной частицы. Анализ результатов, приведенных выше, показывает, что данный процесс может быть обусловлен различием в пористости и удельной поверхности частиц полимера. Можно предположить, что появление неоднородностей внутри одной частицы полимера обусловлено наличием зон, недоступных для пластификатора, а неоднородность между отдельными частицами — различной конверсией мономера в частицах вследствие неравномерного распределения инициатора. Исходя из этих предположений, следует ожидать, что полимер, полученный из отдельных капель мономера, будет обладать большей морфологической неоднородностью, чем агрегированный полимер по следующим причинам:

как показано в [31], формирование внутренней пористой структуры неагрегированного ПВХ начинается при более ранних конверсиях ($p^*_3 = 0,036$), что с большой вероятностью вызовет появление неоднородностей в структуре полимера;

для получения неагрегированного ПВХ требуются значительно более высокие концентрации СЭ, при которых коалесценция между отдельными каплями мономера практически отсутствует, что с большей вероятностью вызывает неравномерное распределение инициатора между отдельными частицами;

в [31] также показано, что при равных средних конверсиях мономера глобулы, формирующие внутреннюю структуру неагрегированного ПВХ, обладают большей степенью сросшенности, что с большей вероятностью вызовет появление замкнутых пар, недоступных для пластификатора.

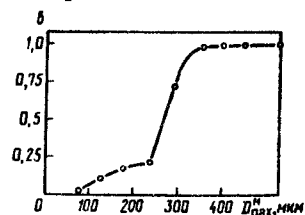


Рис. 1.26. Зависимость вероятности b появления > 10 "рыбьих глаз" в 0,1 см³ пленки от размера частиц ПВХ $D_{пвх}^{мкм}$

Таблица 1.12. Влияние типа полимерного зерна, конверсии мономера p , пористости ϵ_n и удельной поверхности $S_{уд}$ полимера на число "рыбьих глаз"

Тип полимерного зерна	$p, \%$	ϵ_n	$S_{уд}, м^2/г$	Число "рыбьих глаз" в 0,1 см ³ пленки
Агрегативный (I)	7,5	0,46	4,0	3,3
	40	0,43	2,4	4,0
	70	0,32	1,4	1,0
	90	0,28	1,1	3,6
Неагрегативный (II)	38	0,44	2,9	15,0
	50	0,30	1,6	6,8
	90	0,21	0,6	9,2
	110	0,16	0,1	22,0
Смесь				
90% I	—	0,43	3,7	15,0
10% II	—	0,46	3,8	12,0

Кроме того, можно предположить, что с возрастанием среднего размера частиц должна повышаться вероятность появления неоднородностей структуры внутри отдельного зерна полимера.

Для проверки выдвинутых предположений изучали влияние морфологических характеристик частиц ПВХ на число "рыбьих глаз" в пластифицированной пленке. На рис. 1.26 представлена зависимость вероятности b в появлении более 10 "рыбьих глаз" в 0,1 см³ пленки от среднемассового размера частиц ПВХ $D_{пвх}^{мкм}$ агрегативной формы. Как следует из рисунка, увеличение $D_{пвх}^{мкм}$ приводит к повышению b , что подтверждает сделанное выше предположение о влиянии размера частиц полимера на морфологическую однородность порошка ПВХ. В табл. 1.12 представлены данные о влиянии типа полимерного зерна, конверсии мономера p , пористости ϵ_n и удельной поверхности $S_{уд}$ полимера на число "рыбьих глаз" в 0,1 см³ пластифицированной пленки.

Анализируя эти данные, можно сделать вывод об определяющем влиянии на число "рыбьих глаз" типа полимерного зерна частицы ПВХ. Кроме того, из табл. 1.12 следует, что присутствие даже незначительного числа частиц неагрегативного типа резко ухудшает морфологическую однородность частиц ПВХ агрегативного типа.

1.4. Технологические особенности эмульсионной и микросуспензионной полимеризации винилхлорида

Эмульсионную и микросуспензионную полимеризации ВХ осуществляют в реакторах-полимеризаторах с мешалками как непрерывного, так и периодического действия. В процессе полимеризации формируются частицы поливинилхлорида размером 0,02–2 мкм, что достигается применением растворенных в воде ионогенных поверхностно-активных веществ и водорастворимых инициаторов (эмульсионная полимеризация) или предварительным диспергированием эмульсии

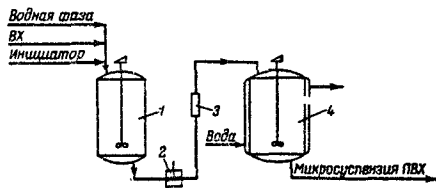


Рис. 1.30. Схема узла стадии полимеризации в микроэмульсии с использованием гомотенизатора высокого давления;

1 — смеситель; 2 — поршневой насос; 3 — гомотенизирующее устройство; 4 — реактор-полимеризатор

2. Сила межфазного натяжения, препятствующая диспергированию:

$$F_2 \approx r_{\text{ч}} \sigma, \quad (1.72)$$

где $r_{\text{ч}}$ — радиус частиц.

3. Сила вязкости, возникающая в частицах и препятствующая и разрыву:

$$F_3 \approx S_{\text{хар}} \eta_{\text{ч}} (\text{grad } v)_{\text{хар}}, \quad (1.73)$$

где $(\text{grad } v)_{\text{хар}}$ — характерный градиент скорости сдвига в частице.

Установлено, что диспергирование капель и полимерно-мономерных частиц может происходить в пограничном слое (вне этого слоя F на два порядка меньше F_2).

В гомотенизаторах диспергирование жидкости достигается пропуском ее через малые отверстия под большим давлением (рис. 1.30). В этом случае также размер капель эмульсии в основном определяется пограничным слоем. Способ получения высокодисперсной эмульсии ВХ с применением гомотенизатора описан в [174]. Предварительно полученную грубую дисперсию подают под давлением 0,5–5,0 МПа установку, снабженную форсункой. Тонкое диспергирование происходит при прохождении смеси через форсунку с последующей турбулизацией потока. Скорость прохождения потока через самую узкую часть форсунки составляет несколько десятков метров в секунду (до 100 м/с). Диаметр и глубина турбулентной части форсунки соответственно в 2 и 4 раза больше диаметра самой узкой части форсунки.

Стадия гомотенизации является основной при получении микроэмульсионного ПВХ требуемого качества. Эффективностью этой стадии определяет производительность полимеризационного оборудования. Описан способ получения поливинилхлорида [177], отличающийся тем, что гомотенизируют часть мономера и воды в присутствии эмульгатора и мономеррастворимого инициатора, затем гомотенизированную дисперсию смешивают в реакторе с остальной частью мономера и полимеризуют. Доля мономера, подвергающегося гомотенизации, определяется лишь растворимостью инициатора в нем, иногда достаточно 3% (мас.) мономера. Однако для практических целей целесообразно гомотенизировать 25–50% (мас.) мономера. Поскольку гомотенизации подвергается не весь мономер, то время гомотенизации резко сокращается. Способ

позволяет применять меньше гомотенизаторов для данного числа реакторов и с меньшей вместимостью.

Согласно [107] размер капели d можно рассчитать по формуле

$$d = D We^{1/3} Re^{2/3}, \quad (1.74)$$

где D — диаметр канала (трубы); $We = \sigma / \omega^2 \rho D$ — критерий Вебера; $Re = \omega D \rho / \mu$ — критерий Рейнольдса; ω — скорость потока.

В [112] методом анализа размерностей для d получено следующее выражение:

$$d = 10,74 (\sigma / \rho \omega^2)^{0,683} (v_{\text{д}} / v_{\text{с}})^{0,49} DL^{-0,174} \quad (1.75)$$

(L — длина канала).

Представленные зависимости позволяют выбрать конструкцию гомотенизатора и режимы течения дисперсии для получения капели требуемого размера.

После гомотенизации полученную микроэмульсию направляют в реактор-полимеризатор. Для иницирования микроэмульсионной полимеризации используют органические пероксиды, растворенные в мономере, чаще всего пероксид лауроила.

В последнее время для осуществления процесса микроэмульсионной полимеризации применяют эмульгирующую систему из анионоактивного ПАВ и длинноцепочечного спирта. Прибавление длинноцепочечных жирных спиртов значительно увеличивает способность анионных эмульгаторов диспергировать масло в воде и стабилизировать эмульсию [251]. Для получения высокодисперсной эмульсии ВХ необходимо смешивать анионный эмульгатор и жирный спирт в воде при повышенных температурах перед прибавлением мономера. Применение данной эмульгирующей системы позволяет получить капли размером 1–2 мкм в реакторе с мешалкой при обычном перемешивании.

При выборе условий перемешивания наряду с требованием равномерного распределения реагентов в объеме аппарата и обеспечения отвода тепла реакции полимеризации необходимо обеспечить агрегативную устойчивость дисперсных частиц с целью получения минимального количества корок и коагулюма. Движение частиц размером 0,02–2 мкм в потоке жидкости в отличие от движения частиц суспензионного ПВХ характеризуется коэффициентами как турбулентной, так и броуновской диффузии. Турбулентная диффузия для частиц диаметром d , намного меньшим внутреннего масштаба турбулентности, преобладает над броуновской при условии [78]

$$\sqrt{\epsilon} / \nu d^2 > k_B T / (3 \pi \nu \rho d). \quad (1.76)$$

Для различных d из уравнения (1.76) можно получить также средние по аппарату значения ϵ^* , начиная с которых перемешивание в аппарате с мешалкой начинает влиять на взаимодействие частиц дисперсной фазы. Для $d = 10^{-6}$ м получено $\epsilon^* = 0,18 \cdot 10^{-6}$ Вт/кг; $d = 0,5 \cdot 10^{-6}$ м — $\epsilon^* \approx 1,15 \cdot 10^{-5}$ Вт/кг; $d = 10^{-7}$ м — $\epsilon^* = 0,18$ Вт/кг; $d = 0,5 \cdot 10^{-7}$ м — $\epsilon^* = 11,5$ Вт/кг.

В аппарате с мешалкой из-за неравномерного распределения энергии в перемешиваемом объеме существуют зоны с локальными значениями ϵ^n , значительно превышающими среднее по аппарату значение ϵ , что приводит к значительному уменьшению ϵ^* . В реакторах-полимеризаторах в зависимости от конструкции перемешивающего устройства, частоты вращения мешалки и объема реактора значение ϵ обычно лежит в пределах 0,01–5 Вт/кг. Таким образом, в зависимости от значений ϵ и d коагуляция частиц может быть вызвана как броуновским движением, так и столкновением за счет турбулентной диффузии.

В аппарате с мешалкой при $\epsilon < \epsilon^*$ броуновская диффузия преобладает над турбулентной. При этом адсорбированные на поверхности частиц ПВХ молекулы ПАВ должны обеспечивать защитный барьер отталкивания при сближении частиц под действием броуновской диффузии. В настоящее время стабилизирующее действие ионогенных ПАВ в основном связывают с электростатическим отталкиванием между двойными электрическими слоями. Для оценки возможности использования данного механизма стабилизирующего действия для частиц ПВХ, покрытых ионогенными ПАВ, сравним между собой энергию электростатического отталкивания, ван-дер-ваальсового притяжения и теплового движения частиц ПВХ (теория ДЛВО). Энергию электростатического отталкивания рассчитывают по уравнению [41]

$$v_0 = (\epsilon_0 \psi_0^2 d / 4) \ln(1 - \epsilon_0^{-1} H_p / r_D), \quad (1.77)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость воды; ψ_0 — поверхностный потенциал; r_D — дебаевский радиус; H_p — расстояние между поверхностями частиц.

При температуре полимеризации 50 °С дебаевский радиус $r_D \approx 3,1 / \sqrt{C} \text{ \AA}$ [5], где C — концентрация ПАВ в воде (моль/л). В работе [71] измерены значения ξ -потенциала частиц эмульсионного ПВХ, покрытых Е-30, в зависимости от степени насыщения поверхности ПАВ и концентрации ПАВ в воде. Полученные значения ξ -потенциала находятся в пределах 40–80 мВ.

Энергию ван-дер-ваальсового притяжения можно рассчитать по уравнению [41]

$$v = A^* d / (24 H_p). \quad (1.78)$$

Для частиц, покрытых Е-30, рассчитаны значения $v_{пр}$, v_0 и $v = v_0 + v_{пр}$ для $d = 10^{-6} \text{ м}$, $C = 1\%$ и $\psi_0 = 70 \text{ мВ}$.

Расчеты показывают, что между частицами существует сильный барьер отталкивания $\approx 2100 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$, значительно превышающий среднюю тепловую энергию коллоидных частиц kT . С уменьшением d до $0,03 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ барьер отталкивания уменьшается до $63,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$. При $\psi_0 = 40 \text{ мВ}$ в широком интервале размеров частиц от 10^{-6} до $0,03 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ энергетический барьер изменяется в пределах $160\text{--}4,8 kT$. Таким образом, электростатические силы отталкивания, возникающие при перекрытии двойных слоев ионогенных ПАВ, могут обеспечить агрегативную устойчивость частиц ПАВ в условиях броуновского движе-

ния, что имеет большое значение для целенаправленного выбора ПАВ.

При условии $\epsilon > \epsilon^*$ в аппарате с мешалкой относительное перемещение частиц ПВХ обусловлено турбулентной диффузией. В этом случае агрегативная устойчивость частиц ПВХ обусловлена силами электростатического отталкивания, ван-дер-ваальсового притяжения, а также силами, действующими на частицы со стороны турбулентного потока жидкости. Силы отталкивания рассчитывают из уравнения [41]

$$F_0 = \frac{\epsilon_0 d \psi^2}{4} \cdot \frac{1/r_D}{1 - \exp(H_p/r_D)}. \quad (1.79)$$

Со стороны потока жидкости на частицы в случае размеров частиц, меньших внутреннего масштаба турбулентности, действуют силы

$$F_T \sim 3\pi \nu r (\epsilon/\nu)^{1/2} d^2, \quad (1.80)$$

которые, при хаотическом движении частиц равновероятно могут выступать в роли как сил, прижимающих частицы друг к другу, так и отрывающих.

При проведении эмульсионной и микросуспензионной полимеризации ВХ в микродисперсии условия перемешивания и стабилизирующую систему необходимо выбирать таким образом, чтобы F_T не превышала величину силового барьера.

Из уравнений (1.79) и (1.80) видно, что с увеличением размера частиц агрегативная устойчивость уменьшается, так как $F_0 \sim d$ и $F_T \sim d^2$. В связи с этим очень часто для стабилизации частиц с размерами 1–3 мкм используют высокомолекулярные стабилизаторы эмульсии. В этом случае возможно существенное увеличение силового барьера отталкивания.

Из-за значительной приближенности уравнений (1.79) и (1.80) расчетным путем очень сложно установить оптимальные условия перемешивания, тип и концентрацию ПАВ. Кроме того, во многих процессах применяют различные рецептурные добавки, влияющие на агрегативную устойчивость дисперсной фазы, стабилизирующее действие которых сложно оценить количественно.

В настоящее время на практике поступают следующим образом. На пилотной установке (реактор объемом 2–4 дм³ с мешалкой) выбирают условия перемешивания и концентрацию ПАВ, при которых достигается требуемый результат. Затем с помощью критериев масштабного перехода осуществляют переход на реактор больших размеров, обеспечивая при этом агрегативную устойчивость частиц ПВХ. В табл. 1.13 показано, как влияет перемешивание на агрегативную устойчивость частиц в процессе микросуспензионной полимеризации в реакторе объемом 0,2 м³ в присутствии эмульгаторов Е-30 и СМН. Из таблицы видно, что с возрастанием интенсивности перемешивания увеличивается количество корок, а при $\epsilon > 1 \text{ Вт/кг}$ частицы ПВХ коагулируют.

Для реакторов большого объема конструкцию перемешивающего устройства и число оборотов мешалки выбирают исходя из

Таблица 1.13. Влияние перемешивания на агрегативную устойчивость частиц в процессе микросуспензионной полимеризации ВХ

Число оборотов в минуту	Удельная мощность ϵ , Вт/кг	Количество корок на 1 кг, % от массы мономера	Число оборотов в минуту	Удельная мощность ϵ , Вт/кг	Количество корок на 1 кг, % от массы мономера
25	0,0027	1,3	100	0,16	32
75	0,074	24	200	1,37	Коагулят

Таблица 1.14. Влияние перемешивания на агрегативную устойчивость и коркообразование в процессе эмульсионной сополимеризации винилхлорида с винилиденхлоридом (размер частиц 1500–1600 Å)

Концентрация ПАВ, %	ϵ , Вт/кг	Количество корок, % от массы смеси мономеров	Концентрация ПАВ, %	ϵ , Вт/кг	Количество корок, % от массы смеси мономеров
2,0	1,33	0,8	1,5	0,36	1,8
1,5	1,33	2,5	1,0	0,36	3,4
1,0	1,33	18,0	1,0	0,019	1,1
0,9	1,33	Крупинки коагулюма			

оптимального значения ϵ , определенного на опытном реакторе. В табл. 1.14 показано, что при снижении интенсивности перемешивания возможно снижение концентрации ПАВ с одновременным снижением количества корок.

1.5. Макрокинетика и математическое моделирование процессов полимеризации винилхлорида

Наибольшее распространение в промышленности получили процессы полимеризации ВХ в дисперсных средах: суспензионная, микросуспензионная и эмульсионная. Благодаря хорошему теплоотводу через воду, которая является дисперсионной средой, такие процессы осуществляются в условиях, близких к изотермическим. Поэтому для полимеризации в дисперсных системах главной задачей является исследование влияния дисперсной системы на закономерности процесса и характеристики образующегося полимера.

К процессам, для которых в изотермических условиях существенное значение имеют явления переноса, относится гетерофазная полимеризация, протекающая в разных реакционных фазах в результате выпадения полимера в отдельную фазу. Типичным примером служит гетерофазная полимеризация ВХ.

Суспензионная полимеризация ВХ осуществляется в каплях мономера, диспергированного в воде в присутствии высокомолекулярных эмульгаторов. При количественном описании процессов суспензионной полимеризации обычно принимают, что полимеризация в суспензионных частицах благодаря их большому размеру протекает независимо ("микроблочное" приближение) и имеет те же кинетические закономерности, что и полимеризация в массе [21]. Предположение о независимом протекании полимеризации в суспензионных частицах является оправданным, если частицы имеют одинаковую концентрацию компонентов (мономера, инициатора и др.), так что отсутствует массообмен между частицами через водную фазу. Такой подход справедлив при математическом моделировании процессов суспензионной полимеризации в реакторах смешения периодического действия.

Для описания скорости гетерофазной полимеризации винилхлорида предложен ряд моделей, различающихся предположениями о влиянии стадий обрыва цепей в мономерной и полимерной фазах и массопереноса радикалов между фазами на количество радикалов в каждой фазе. Гетерофазный характер полимеризации затрудняет определение констант в каждой фазе. Первоначально представления о гетерофазном характере полимеризации ВХ были сформулированы в работах Бенгоу и Норриша [199, 200], в которых подчеркивалась роль межфазной поверхности. При дальнейшем развитии этого подхода в полимерной фазе выделялся δ -слой с повышенной концентрацией радикалов в результате их перехода из мономерной фазы [240].

Различные варианты моделей, учитывающих гетерофазный характер полимеризации, рассмотрены в работах Таламини [212, 258], Олаи [242], Суреша и Чанды [257], Угельстада [259]. Количественное описание кинетики полимеризационного процесса наиболее полно представлено в работе Кучанова и Борта [73]. Авторами сформулированы основные характерные особенности механизма и кинетики гетерофазной полимеризации ВХ в массе (суспензии), главные из которых следующие: при конверсии $\approx 0,5\%$ процесс сопровождается выпадением из раствора глобулярных частиц полимерной фазы; равновесная концентрация ВХ в ПВХ составляет $\approx 23\%$; при конверсии $> 77\%$ мономерная фаза отсутствует, а в образовавшейся полимерной фазе протекает обычная гомогенная полимеризация; характер кинетической кривой свидетельствует о наличии ускорения практически с самого начала процесса; порядок реакции полимеризации по инициатору близок к 0,5; полимеризация ВХ характеризуется относительно высокой константой скорости передачи цепи на мономер, молекулярная масса ПВХ почти не зависит от конверсии, а также от концентрации инициатора, а умень-

шается с ростом температуры; полимерный продукт до конверсии 77% состоит из двух фаз: мономерной (разбавленный раствор полимера в собственном мономере) и полимерной (концентрированный раствор мономера в полимере).

Учитывая, что полимеризация протекает в двух фазах (полимерной и мономерной) с обменом радикалами между фазами и используя основные положения работы [73], для количества радикалов в обеих фазах в квазистационарном приближении можно написать уравнения:

$$dR_1^p/dt = I_1 V_1 - (k_{01} R_1^{p2}/V_1) - J_{12} = 0; \quad (1.81)$$

$$dR_2^p/dt = I_2 V_2 - (k_{02} R_2^{p2}/V_2) + J_{12} = 0, \quad (1.82)$$

где I_1 — скорость иницирования в мономерной фазе; I_2 — скорость иницирования в полимерной фазе; V_i — объем i -й фазы; J_{12} — поток радикалов из фазы 1 в фазу 2.

В общем случае поток радикалов J_{12} определяется диффузией радикалов через мономер с коэффициентом диффузии D_1 и захватом радикалов поверхностью полимерных глобул. Используя модель полупроточной гауссовой цепи [117], для коэффициента диффузии радикалов в мономер получаем:

$$D_1 = k_B I / [5,11 \eta (A_c L_{\text{ц}})^{1/2}], \quad (1.83)$$

где η — динамическая вязкость среды; A_c — длина сегмента Куна; $L_{\text{ц}}$ — длина цепи, выражение (1.83) можно использовать, если $L_{\text{ц}} \gg A_c$.

Средняя длина полимерной цепи, определяемая реакцией передачи на мономер, составляет $L_{\text{ц}}/b_m \approx 10^3$ (где b_m — длина звена молекулы ПВХ), и для коэффициента диффузии получаем $D_1 \approx 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

При захвате радикалов коэффициент диффузии D_1 определяется средним временем пребывания радикалов в мономерной фазе, поскольку для диффузии растущих цепей $L_{\text{ц}}(t)$ коэффициент зависит от времени $D_1 [L_{\text{ц}}(t)]$. В случае быстрого захвата радикалов полимерными глобулами для усредненного коэффициента диффузии получаем $D_1 \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Эта оценка получена в предположении, что концентрация полимерных глобул $[N_0] = 10^{17} \text{ м}^{-3}$ и конверсия $p=0,01$. В общем случае поведение радикалов на межфазной границе описывается граничным условием вида

$$D_1 (dc/dr) = kc \text{ при } r=r_0, \quad (1.84)$$

где $c = [R_1^p]$ — концентрация радикалов в мономере; r_0 — радиус полимерной глобулы; k — эффективная константа, отвечающая условию захвата радикалов на поверхности полимерных глобул.

При описании диффузии радикалов в [73] принято $D_1 = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ и граничное условие $c(r) = 0$ при $r = r_0$. Используя соответствующее этим условиям диффузии среднее время пребывания радикалов в мономерной фазе, которое определяется выражением

$$\tau = \frac{\int_0^{r_0} c(r) r^2 dr}{r_0^2 \bar{D}_1 (dc/dr)/r_0}, \quad l = (3/4\pi)^{1/3} [N_0]^{-1/3}, \quad (1.85)$$

найдем значение параметра k в уравнении (1.84). При $D_1 = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ получим $k = 0,68 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$. Это значение k соответствует условию быстрой диффузии $kr_0/D \ll 1$, поэтому концентрацию радикалов в объеме мономерной фазы можно считать постоянной. Для межфазного потока радикалов получаем:

$$J_{12} = 4\pi r_0^2 k [R_1^p]. \quad (1.86)$$

Решая уравнения (1.81) и (1.82) с учетом уравнения (1.86), находим R_1^p и R_2^p :

$$R_1^p = (I_1/k_{01})^{1/2} [V_1 \psi / (1 + \sqrt{1 + \psi^2})]; \quad (1.87)$$

$$R_2^p = (V_2/k_{02})^{1/2} [I_2 V_2 + 2I_1 V_1 / (1 + \sqrt{1 + \psi^2})]^{1/2},$$

где $\psi = (I_1 k_{01})^{1/2} V_1 / (2\pi r_0^2 k N_0)$; $r_0 = (3V_2/4\pi N_0)^{1/3}$; N_0 — число полимерных глобул.

Уравнение для скорости полимеризации имеет вид

$$d(P_1 + P_2)/dt = k_p ([M_1] R_1^p + [M_2] R_2^p), \quad (1.88)$$

где p_i — число запolyмеризованных молекул ВХ в i -й фазе, равное общему числу звеньев растущих и "мертвых" цепей.

Перенос полимерных молекул из мономерной фазы в полимерную складывается из диффузионного потока растущих и "мертвых" цепей. Поскольку скорость полимеризации зависит от распределения радикалов между фазами, в уравнениях (1.81) и (1.82) учтен поток радикалов J_{12} . С учетом полного баланса мономера $M_1 + M_2 + P_1 + P_2 = M_0$ выражения для концентрации мономера $[M_i]$ и объемов фаз V_i можно представить в виде

$$M_i = (M_0/V_0) [1 - \alpha_i / (1 - \alpha_i + \alpha_i v_i)]; \quad i = 1, 2; \quad (1.89)$$

$$V_1 = v_1 M_1 + v_1 P_1 = V_0 [(1 - \alpha_1 + \alpha_1 v_1)(\alpha_2 - p) / (\alpha_2 - \alpha_1)]; \quad (1.90)$$

$$V_2 = v_2 M_2 + v_2 P_2 = V_0 [(1 - \alpha_2 + \alpha_2 v_2)(p - \alpha_1) / (\alpha_2 - \alpha_1)], \quad (1.91)$$

где V_0 — начальный объем мономера; $\alpha_i = p_i / (p_i + M_i)$; $v_i = v_i^p / v_i^m$ — отношение парциальных объемов, приходящихся на одну молекулу мономера и одно мономерное звено в i -й фазе.

С учетом соотношений (1.89) — (1.91) уравнение для скорости полимеризации примет вид

$$W_p = dp/dt = (k_p/V_0) \left[R_1^p + \frac{1 - \alpha_2}{1 + \alpha_2(v_2 - 1)} R_2^p \right]. \quad (1.92)$$

В уравнении (1.92) для скорости полимеризации межфазный объем учитывается в модели диффузионного захвата радикалов изолированными полимерными глобулами. Учет реальной пористой структуры, образующейся из полимерных глобул ($p \geq 0,2$), при описании межфазного обмена радикалов приводит к значительному усложнению математической модели, практически не изменяя скорости полимеризации.

ции, поскольку вклад мономерной фазы в скорость полимеризации при $p \geq 0,2$ менее 10%, а при $p > 0,5$ — менее 0,1%. Данные для расчета скорости полимеризации, констант и входящих в уравнения параметров представлены в [73].

В [53] рассмотрена макрокинетическая модель гетерофазной полимеризации ВХ, учитывающая неоднородное распределение радикалов в полимерной фазе. Как следует из результатов работы, при описании скорости полимеризации существенно учитывать не только гетерофазный характер процесса, но и неоднородное распределение радикалов в полимерной фазе.

В соответствии с представлениями о механизме эмульсионной полимеризации Харкинса [221] и Юрженко [151] начальная система содержит в водной фазе капли мономера, полученные при перемешивании в присутствии эмульгатора; основная часть эмульгатора находится в мицеллярном состоянии, инициатор растворен в воде. Полимеризация протекает в полимер-мономерных частицах, образующихся и мицелл после попадания в них радикалов из водной фазы. Полимеризацию условно разделяют на три стадии: образование полимер-мономерных частиц, которое заканчивается в момент исчерпания эмульгатора, находящегося в мицеллярном состоянии и расходующегося на покрытие растущей поверхности частиц; полимеризация при постоянном числе полимер-мономерных частиц в присутствии капель мономера, обеспечивающих подпитку частиц мономером через водную фазу; завершающая стадия, которая начинается после исчерпания капель мономера. На основании этих представлений Смитом и Эвартом проведено количественное описание эмульсионной полимеризации [253, 254]. При выводе исходных уравнений делаются дополнительные упрощающие предположения: на первой стадии остается постоянной суммарная площадь поверхности полимер-мономерных частиц и мицелл; диффузия мономера через воду является быстрой и не лимитирует скорость полимеризации; концентрация мономера в полимер-мономерных частицах остается постоянной, пока в системе имеются капли мономера.

Скорость полимеризации W_p связана с концентрацией частиц N_0 и средним числом радикалов в них \bar{n} соотношением

$$W_p = (k_p \Phi_M / v_M) N_0 \bar{n}, \quad (1.93)$$

где k_p — константа скорости роста цепи; Φ_M — объемная доля мономера в полимер-мономерной частице; v_M — мольный объем мономера.

Смитом и Эвартом были проанализированы исходные допущения, рассчитаны распределение полимер-мономерных частиц по объему и числу радикалов в них, а также статистические характеристики МММ полимера [40, 74, 217, 260].

Для полной концентрации полимер-мономерных частиц, образу-

ющихся к концу первой стадии, получено выражение

$$N_0 = k_3 C_3^{0,6} C_i^{0,4}, \quad (1.94)$$

где C_3 и C_i — концентрации эмульгатора и инициатора в системе; значения константы k различаются в зависимости от принятого соотношения скоростей попадания радикалов в частицы и мицеллы.

Несколько иные представления о механизме эмульсионной полимеризации были сформулированы Медведевым и сотр. [14, 86]. В соответствии с этими представлениями, хотя полимер-мономерные частицы и образуются из мицелл эмульгатора, суммарная поверхность частиц в процессе полимеризации остается постоянной, а все элементарные реакции (иницирование, рост и обрыв цепи) протекают в адсорбированном слое эмульгатора. При этом для скорости полимеризации получено выражение, отличающееся от (1.94): $W_p = k_3 M C_3^{0,5} C_i^{0,5}$, где M — концентрация мономера в зоне реакции.

Луковицкий с сотр. [81] с учетом теории Медведева рассмотрели эмульсионную полимеризацию винилхлорида, характеризующуюся большой константой передачи цепи на мономер. Учет влияния выхода радикала в объем с последующей реадсорбцией на латексных частицах, описанного Угельстадом, позволяют авторам сделать ряд важных выводов: латексные частицы возникают при попадании радикала в мицеллу; время жизни радикала в латексной частице определяется константой передачи на агент передачи цепи и вероятностью выхода образующихся низкомолекулярных радикалов из частицы; местом реакции роста макромолекулы является поверхность латексной частицы; для случая эмульсионной полимеризации винилхлорида, когда средний объем частицы, образующейся при попадании свободного радикала в мицеллу, намного больше объема мицеллы и соответственно число частиц намного меньше числа мицелл (для полимеризации винилхлорида число частиц на 3–4 порядка меньше числа мицелл), средние объемы частиц V , образующихся на протяжении стадии частицеобразования, будут близки и равны

$$V = k_p [M] \frac{M \Phi}{\rho N_A} \tau_s = \frac{k_p [M] M \Phi}{(\sum_i \alpha_i k_{si} s_i) \rho N_A}, \quad (1.95)$$

где $[M]$ — концентрация мономера в латексной частице; k_p — константа скорости роста; N_A — число Авогадро; M — молекулярная масса мономера; ρ — плотность полимер-мономерной частицы; Φ — коэффициент набухания; i — индекс передатчика (в том числе и мономера); k_{si} — константа скорости передачи цепи на передатчик; α_i — вероятность выхода радикалов из частицы; s_i — концентрация передатчика цепи.

Для случая полимеризации винилхлорида в отсутствие специальных передатчиков цепи

$$V = M \Phi / (\rho N_A c_M \alpha^p), \quad (1.96)$$

где α^p — вероятность выхода из частицы свободных радикалов, образующихся при передаче цепи на мономер; $c_M = k_M / k_p$ — константа передачи на мономер; k_M — константа скорости передачи на мономер.

Число латексных частиц в 1 мл эмульсии равно

$$N_{\text{л}} = \frac{S_3 \sigma_{\text{л}} N_A^{5/3} (c_{\text{м}} \rho \alpha^p)^{2/3}}{(4\pi)^{1/3} (3M\phi)^{2/3}}, \quad (1.97)$$

где S_3 — содержание мицеллярного эмульгатора в 1 мл эмульсии (моль/мл); $\sigma_{\text{л}}$ — поверхность латексной частицы, приходящаяся на одну молекулу эмульгатора при насыщении.

Уравнение для скорости эмульсионной полимеризации винилхлорида с учетом (1.97) будет иметь вид:

$$W_{\text{п}} = \sqrt{\frac{j\beta^{\text{и}} S_3 \sigma_{\text{л}} k_p}{2} \left(\frac{\rho}{3M\phi}\right)^{2/3} \frac{1}{(4\pi N_A c_{\text{м}} \alpha^p)^{1/3}}}, \quad (1.98)$$

где j — скорость иницирования; $\beta^{\text{и}}$ — эффективность иницирования.

Таким образом, скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из числа частиц или количества эмульгатора и корню квадратному из скорости иницирования.

В заключение следует отметить, что радикальная полимеризация виниловых мономеров — наиболее изученный способ получения полимеров. Анализ ее закономерностей и методам количественного описания процесса посвящено достаточно большое число монографий [6, 13, 25, 48, 75, 109, 118]. Поэтому в настоящем разделе авторы ставили своей целью ознакомить читателей с основными особенностями макрокинетики полимеризации винилхлорида и представить лишь те количественные зависимости, которые могут быть использованы для расчета реакторов полимеризации.

1.6. Основы расчета реакторов полимеризации

Суспензионную, микросуспензионную и эмульсионную полимеризацию ВХ проводят в аппаратах с мешалками, оснащенных теплопередающей рубашкой. Основное требование при разработке полимеризационного оборудования — обеспечение получения продукта требуемого качества при максимальной производительности процесса. Производительность реактора определяется кинетическими закономерностями процесса и условиями отвода тепла реакции полимеризации. Суспензионная полимеризация ВХ протекает в каплях эмульсии, полученных диспергированием мономера в воде в присутствии высокомолекулярных стабилизаторов эмульсии и растворимого в мономере инициатора. Как было показано ранее, перемешивание в реакторе-полимеризаторе оказывает существенное влияние на морфологию зерен ПВХ: размер, форму, пористость.

Особенностью микросуспензионной полимеризации является предварительное диспергирование мономера в воде с целью получения капель эмульсии размером 0,1 — 3 мкм. Эмульсионную полимеризацию ВХ проводят в присутствии ионогенных поверхностно-активных веществ и водорастворимого инициатора. Средний размер частиц

эмульсионного ПВХ в латексе 0,02 — 2 мкм. Гидродинамические условия в реакторах эмульсионной и микросуспензионной полимеризации должны обеспечивать агрегативную устойчивость полимерных частиц с целью получения минимального количества корок и коагулюма.

Конструктивные характеристики реактора-полимеризатора — геометрия мешалок, частота вращения, мощность, затрачиваемая на перемешивание реакционной среды, — зависят от вида получаемого продукта. Интенсивность перемешивания, необходимая для получения ПВХ требуемого качества, определяет мощность электропривода перемешивающего устройства.

Для суспензионной полимеризации ВХ на основании зависимостей (1.28) и (1.36) можно определить основные характеристики реактора (геометрию мешалки, частоту вращения), обеспечивающие получение ПВХ заданной структуры.

При проведении эмульсионной и микросуспензионной полимеризации необходимо знать верхней предел интенсивности перемешивания ϵ , начиная с которого наступает коагуляция частиц и образуется значительное количество корок. Нижний предел определяется из условия обеспечения равномерного распределения дисперсных частиц по объему аппарата. Павлушенко и Янишевский установили [103], что равномерность распределения фаз в аппарате с мешалкой для конкретной системы жидкость — жидкость и конкретного аппарата зависит от частоты вращения мешалки. Авторы ввели (как и для перемешивания суспензии) понятие минимальной частоты вращения мешалки $n_{\text{мин}}$, при которой достигается практически равномерное распределение фаз, и получили для аппаратов без отражательных перегородок следующее уравнение:

$$n_{\text{мин}} = k_{\text{м}} [\Delta \rho^{0,3} \eta_c^{0,01} \eta_g^{0,03} \sigma^{0,47} / (\eta_c^{0,64} d_{\text{м}}^{1,5})], \quad (1.99)$$

Здесь $k_{\text{м}}$ — коэффициент, зависящий от типа перемешивающего устройства ($k_{\text{м}} = 6,43 - 7,05$); интервал изменения $Re = 3,38 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^5$. Наиболее часто в реакторах полимеризации ВХ применяют мешалку "Пфаудлер" (импеллерную). Мощность N , затрачиваемую на перемешивание в аппаратах с мешалкой, рассчитывают по формуле [108]

$$N = k_N \rho n^3 d_{\text{м}}^5, \quad (1.100)$$

где k_N — коэффициент, зависящий от конструкции реактора и числа Re .

Значения k_N для аппаратов с импеллерными мешалками с различными вариантами отражательных перегородок составляют [12]:

$$k_{N1,2} = k_{1,2} \Gamma_D^{0,41} \Gamma_H^{0,35} \Gamma_B^{1,12} \Gamma_R^{0,76} \Gamma_a^{-0,31} n_{\text{лоп}}^{0,1} (1 + \sin \beta)^{-0,29};$$

$$k_{N3,4} = k_{3,4} \Gamma_D^{0,41} \Gamma_H^{0,35} \Gamma_B^{1,12} \Gamma_R^{0,76} \Gamma_a^{-0,31} n_{\text{п}}^{0,26},$$

где $n_{\text{лоп}}$ — число лопастей на одной штанге; $n_{\text{п}}$ — число перегородок; $1,5 \leq \Gamma_D = D/d_{\text{м}} \leq 3,5$; $0,06 \leq \Gamma_B = b/d_{\text{м}} \leq 0,14$; $0,26 \leq \Gamma_R = R/d_{\text{м}} \leq 0,5$; $0,0322 \leq \Gamma_a = a/d_{\text{м}} \leq 0,06$; $1 \leq \Gamma_H = H_0/d_{\text{м}} \leq 2,5$; $0 \leq \beta \leq 90$; $1 \leq n_{\text{лоп}} \leq 10$; $1 \leq n_{\text{п}} \leq 4$.

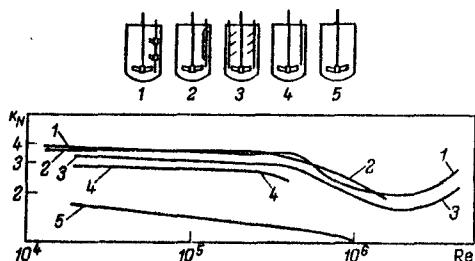


Рис. 1.31. Зависимость коэффициента мощности K_N от Re для различных отражательных перегородок

Для аппаратов без отражателей

$$k_{N5} = k_5 \Gamma_D^{0,86} \Gamma_H^{0,35} \Gamma_B^{1,12} \Gamma_R^{0,76} \Gamma_a^{-0,31}.$$

Зависимость k_N от Re для различных вариантов отражательных перегородок представлена на рис. 1.31.

Процесс полимеризации ВХ изотермический, при котором большую роль играет отвод тепла. Основным параметром, определяющим скорость отвода тепла, является коэффициент теплопередачи, на который влияют коэффициент теплоотдачи от реакционной массы к стенке реактора и от стенки к охлаждающей жидкости в рубашке реактора, термическое сопротивление стенки реактора, суммарное термическое сопротивление загрязнений на стенке корпуса реактора.

Коэффициент теплоотдачи от стенки реактора к охлаждающей воде α_τ зависит от концентрации рубашки реактора и скорости теплоносителя. Для расчета α_τ при развитом турбулентном режиме можно использовать зависимость [134]

$$\alpha_\tau = 0,021 \frac{\lambda}{d_{эв}} Re^{0,8} Pr^{0,43} \left(\frac{Pr}{Pr_{ст}} \right)^{0,25}, \quad (1.101)$$

где $d_{эв}$ — эквивалентный диаметр канала рубашки; λ — теплопроводность охлаждающей жидкости; $Re = w_K d_{эв} \rho / \eta$ — критерий Рейнольдса; w_K — скорость охлаждающей жидкости в канале рубашки; ρ, η — соответственно плотность и вязкость охлаждающей жидкости, Pr и $Pr_{ст}$ — критерий Прандтля соответственно при температуре охлаждающей жидкости и температуре стенки реактора ($Pr = c_p \eta / \lambda$, где c_p — теплоемкость охлаждающей жидкости).

Термическое сопротивление стенки реактора зависит от ее толщины и материала, из которого она изготовлена, и существенно увеличивает ся при обрастании внутренней поверхности реактора коркой полимера и загрязненности стенки реактора со стороны рубашки.

Для расчета теплообмена при полимеризации ВХ необходимо знать зависимость между коэффициентом теплоотдачи к стенке реактора и степенью превращения мономера в процессе суспензионной полимеризации. Эту зависимость определяли, исходя из того, что отношение между коэффициентом теплоотдачи к стенке реактора от однофазной жидкости (например, реакционной массы) приводит к функциональ-

Таблица 1.14. Данные об изменении коэффициента теплоотдачи в зависимости от конверсии в реакторе объемом 30 м^3 [$\alpha_B = 3140 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$]

$p, \%$	$\alpha_{p,m}, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	$\alpha_{p,m}/\alpha_B$	$p, \%$	$\alpha_{p,m}, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	$\alpha_{p,m}/\alpha_B$	$p, \%$	$\alpha_{p,m}, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	$\alpha_{p,m}/\alpha_B$
9,8	3580	1,14	34,32	2720	0,865	67,1	2050	0,652
20,7	2880	0,915	47,42	2520	0,8	72,2	1800	0,572
27,8	2770	0,88	54,4	2380	0,755			

ной зависимости, не содержащей конструктивных признаков реактора [12]:

$$\alpha_{p,m}/\alpha_B = f[(\rho, \eta, c, \lambda)_{p,m}(\rho, \eta, c, \lambda)_B], \quad (1.102)$$

где ρ, η, c, λ — соответственно плотность, вязкость, теплоемкость, теплопроводность реакционной массы и воды.

Аналогичная зависимость приведена в [66].

Белопольским получены данные [12] об изменении коэффициента теплоотдачи в зависимости от конверсии для реактора объемом 30 м^3 (табл. 1.14), а также показано, что отношение $\alpha_{p,m}/\alpha_B$ инвариантно к конструкции реактора и зависит только от степени превращения мономера.

Зависимость коэффициента теплоотдачи в аппарате с мешалкой для чистых жидкостей имеет вид [66]

$$\alpha D_a / \lambda = c Re^{0,67} Pr_M^{0,3} (\eta / \eta_{ст})^{0,15}. \quad (1.103)$$

Значение коэффициента c определяется конструкцией перемешивающего устройства. Зависимость для определения коэффициента теплоотдачи для реакторов с мешалкой импеллерного типа имеет вид [12]

$$\alpha_B = 1,8 (\lambda / D_a) Re^{0,63} Pr^{0,33} (\eta / \eta_{ст}) \Gamma_D^{-0,3} \Gamma_R^{0,15} \Gamma_B^{0,48} \Gamma_M^{0,45} (2/n_n)^{0,16}. \quad (1.104)$$

Область применения уравнения (1.104):

$$8,8 \cdot 10^4 \leq Re_N \leq 10^7; \quad 1,5 \leq \Gamma_D \leq 3; \quad 0,26 \leq \Gamma_R \leq 0,5;$$

$$0,6 \leq \Gamma_B \leq 0,14; \quad 1 \leq \Gamma_M \leq 2; \quad 1 \leq n_n \leq 4.$$

В [223] представлено уравнение для расчета коэффициента теплоотдачи для суспензии ПВХ — вода:

$$\alpha_c = 0,31 (\lambda_c / D_a) Re^{0,67} Pr^{0,33} (\eta_c / \eta_{ст})^{-0,2} (H_0 / D_a)^{-0,2}, \quad (1.105)$$

где $\eta_c, \lambda_c, c_c, \rho_c$ — параметры суспензии.

В процессе полимеризации реакционная среда состоит из трех основных компонентов: воды, ВХ и ПВХ, физические свойства которых представлены в табл. 1.15.

Таблица 1.15. Физические свойства основных компонентов при полимеризации ВХ [223]

Вещество	Свойства	Расчетное уравнение	Температурная область применения
Вода	ρ	$\frac{1001,23}{1+7,95 \cdot 10^{-5}T+3,74 \cdot 10^{-6}T^2}$	0–100 °C
	c_p	$4,19-1,048 \cdot 10^{-3}T+1,31 \cdot 10^{-5}T^2$	0–80 °C
	λ	$1,999(1+0,003 T)$	0–100 °C
	η	$\frac{528}{2,78 \cdot 10^{-5} \exp \frac{126,52}{T}}$	0–100 °C
	ρ	$947,1-1,746 T-3,24 \cdot 10^{-3}T^2$	–20–70 °C
ВХ	c_p	$1,2456+0,0054 T$	–50–110 °C
	λ	$0,4806-12,351 \cdot 10^{-4}T$	–20–70 °C
	η	$\frac{745}{1,352 \cdot 10^{-5} \exp \frac{273,15}{T}}$	–60–100 °C
жидкий	ρ	1,380	20–70 °C
ПВХ	c_p	$0,5995+0,0025 T$	0–67 °C
	λ	0,59	0–100 °C

В [223] представлены также данные об изменении физических свойств системы при суспензионной полимеризации ВХ в зависимости от конверсии ($\lambda_d, c_d, \rho_d, \eta_d$), а также $\alpha(p)$ и $K(p)$ (рис. 1.32). Анализ рис. 1.32, а также зависимостей (1.104) и (1.105) показывает, что параметры λ_d, c_d, ρ оказывают незначительное влияние на α_c . В соответствии с (1.105) $\alpha_c \sim \lambda_c^{2/3}$; $\alpha_c \sim c_c^{1/3}$; $\alpha_c \sim \rho^{2/3}$, а изменение α_c в процессе полимеризации обусловлено в основном увеличением вязкости полимеризационной среды ($\alpha \sim 1/\eta^{1/3}$). В процессе полимеризации происходит изменение свойств реакционной среды от эмульсии ВХ до суспензии ПВХ в воде. Вязкость эмульсии можно оценить [147] по уравнению для $\Phi \leq 0,5$

$$\eta_{\text{эм}} = \eta_c \left[1 + 2,5 \Phi \left(\frac{\eta_d + 0,4 \eta_c}{\eta_d + \eta_c} \right) \right], \quad (1.106)$$

а вязкость суспензии для $\Phi < 0,5$ – по уравнению [19]

$$\eta_{\text{сп}} = \eta_c \exp [2,5 \Phi / (1 - 1,35 \Phi)]. \quad (1.107)$$

При этом зависимость (1.106) соответствует $p = 0$, а (1.107) – для $p > 0,7$ (практическое отсутствие жидкого ВХ). Отношение вязкостей по зависимостям (1.106) и (1.107) равно

$$\eta_{\text{сп}} / \eta_{\text{эм}} = \frac{\exp [2,5 \Phi / (1 - 1,35 \Phi)]}{1 + 2,5 \Phi [(\eta_d + 0,4 \eta_c) / (\eta_d + \eta_c)]} \quad (1.108)$$

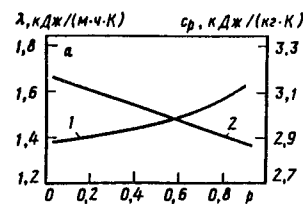
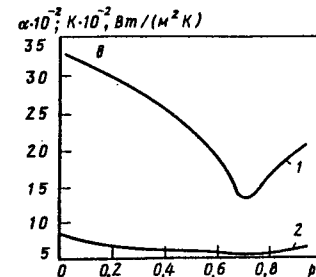
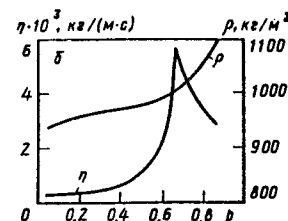


Рис. 1.32. Зависимость теплофизических характеристик дисперсной системы от конверсии при суспензионной полимеризации ВХ:

а – теплопроводность λ (1) и удельная теплоемкость c_p ; б – плотность ρ и вязкость η ; в – коэффициент теплоотдачи (1) и коэффициент теплопередачи K (2)



Расчеты по соотношению (1.108) показывают, что для обычно применяемых на практике концентраций дисперсной фазы $\Phi = 0,4 - 0,45$ значение $\eta_{\text{сп}} / \eta_{\text{эм}} \approx 6 - 11$, что соответствует данным рис. 1.32, б.

Тепловой расчет реактора обычно проводят для наиболее неблагоприятных условий теплообмена, т.е. для определения коэффициента теплоотдачи можно использовать уравнения (1.104) и (1.105) с параметрами λ, ρ, c, η для суспензии.

В процессе полимеризации ВХ в каждой капле эмульсии образуются глобулярные частицы ПВХ. С увеличением конверсии их доля повышается и к $p = 0,55 - 0,60$ в каждой капле возникает жесткая коагуляционная структура. Как видно из рис. 1.32, б наиболее резкое изменение вязкости соответствует области завершения процесса структурообразования.

Для процессов микросуспензионной и эмульсионной полимеризации свойства полимеризационной среды влияют также на коэффициент теплоотдачи через вязкость дисперсной системы.

Так как полимеризацию проводят при повышенных давлениях, с увеличением объема (диаметра) аппарата возрастает толщина стенки реактора, т.е. с увеличением объема аппарата значительную роль в процессе теплообмена играет термическое сопротивление стенки R . Например, для реактора объемом 80 м^3 ($D = 3,8 \text{ м}$, $d_m = 1,89 \text{ м}$, $n = 1,96 \text{ с}^{-1}$) $\alpha_p \sim 3115 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Если взять за основу данные табл. 1.14, $\alpha_{p, \text{мин}} \approx 1780 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Значение α_p при расходе воды в рубашке (Витой) $300 \text{ м}^3/\text{ч}$ составляет $8890 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. При этом термическое сопротивление стенки из стали X18H10T толщиной 26 мм составляет $\delta/\lambda = 0,000158 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ или $\lambda/\delta \approx 630 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, т.е. в данном случае термическое сопротивление стенки вносит основной вклад в сопротивление теплопередаче. Это наиболее распространено в практике суспензионной полимеризации ВХ для реакторов большого объема.

При этом расчетное значение коэффициента теплопередачи составляет 464 – 500 Вт/(м²·К), опытное $K_{оп} = 430 - 500$ Вт/(м²·К), т.е. используя уравнения (1.101) и (1.104) и данные табл. 1.14, можно с достаточной точностью рассчитать коэффициент теплопередачи для суспензионной полимеризации ВХ.

Для эмульсионной и микросуспензионной полимеризации из-за низкой интенсивности перемешивания и высокой вязкости реакционной среды существенное значение имеет $\alpha_{р.м.}$

Кроме коэффициента теплопередачи K сложно определить также точную поверхность теплообмена, что обусловлено образованием воронки в аппарате с мешалкой. На характеристики воронки влияют гидродинамические характеристики реактора (наличие отражателей, число оборотов мешалки) и свойства полимеризующейся среды (вязкость, плотность), изменяющиеся с конверсией мономера. Отсутствие отражательных перегородок увеличивает поверхность теплообмена на 10–15%. С повышением конверсии поверхность теплообмена незначительно уменьшается за счет уменьшения как объема реакционной массы вследствие контракции частиц, так и глубины воронки.

Важнейшим направлением развития современного производства поливинилхлорида является интенсификация процесса полимеризации с созданием реакторов большой единичной мощности. При этом значение F/V становится неблагоприятным для отвода тепла реакционной массы через рубашку реактора. В таком случае для поддержания изотермических условий в процессе суспензионной полимеризации винилхлорида реакционную массу охлаждают с помощью обратного конденсатора (ОК). При этом часть мономера испаряется из объема реактора, конденсируется в трубках ОК и возвращается в реакционную среду.

Основным фактором, определяющим особенности проведения суспензионной полимеризации и формирование полимерного зерна в реакторах с ОК, является интенсивное кипение реакционной среды. За счет пузырьков газообразного ВХ, выделяющихся в процессе кипения, а также пенообразования, вызванного присутствием в системе поверхностно-активных веществ (СЭ), возможно увеличение реакционного объема, что может снизить эффективность работы ОК вследствие попадания в него реакционной массы. При этом объемная доля пузырьков газа и пенообразование зависят от физико-химических свойств системы, скорости газового потока, геометрических параметров реактора и интенсивности перемешивания.

В [88] исследование закономерностей увеличения реакционного объема в процессе суспензионной полимеризации ВХ проводили на реакторах объемом 2 дм³ (из стекла) и 1,25 м³, оснащенных обратными конденсаторами. Скорость потока газообразного ВХ w_0 оценивали из выражения

$$w_0 = Q_K / (r \rho_{ВХ} S), \quad (1.109)$$

где Q_K – количество тепла, снимаемое ОК в единицу времени; r – теплота испарения ВХ – плотность газообразного ВХ; S – площадь поперечного сечения реактора; w_0 изменялась в пределах от 0,0035 до 0,01 м/с.

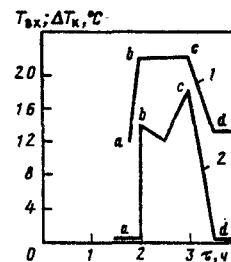


Рис. 1.33. Изменение во времени температуры охлаждающей воды на входе в ОК $T_{вх}$ (1) и разности температур на выходе и входе ΔT_k (2)

Изменение объема реакционной массы в процессе полимеризации в реакторе объемом 2 дм³ фиксировали визуально, а в реакторе объемом 1,25 м³ – по следам полимера на специальной штанге, опущенной через трубку ОК. В процессе полимеризации наблюдалось увеличение реакционного объема на 10 – 15% до конверсии 10 – 15% в основном за счет пенообразования. С увеличением конверсии интенсивность пенообразования снижалась, несмотря на увеличение количества тепла, снимаемого ОК. Уменьшение пенообразования с возрастанием конверсии можно объяснить постепенной сорбцией СЭ из водной фазы на поверхности частиц ПВХ. Таким образом, наиболее опасным с точки зрения забивки ОК является начальный момент полимеризации, поэтому необходимо стремиться основное количество тепла полимеризации в начале процесса снимать через рубашку реактора [88].

В [18] влияние газосодержания на коэффициент теплоотдачи в реакторе с мешалкой связывают с изменением удельной мощности ϵ ($\alpha \sim \epsilon^{0,25}$). Однако, как показали расчеты и опытная проверка, объемная доля пузырьков ВХ в процессе суспензионной полимеризации с ОК не превышает 10% от объема среды и не оказывает существенного влияния на ϵ . Следовательно, для расчета α_v можно использовать зависимость (1.104).

Основные закономерности работы ОК наглядно представлены на рис. 1.33. Данные получены для реактора объемом 80 м³ (диаметр трубок ОК $d_t = 0,021$ м, поверхность теплообмена $F_K = 61$ м²). На рисунке можно выделить три основных участка работы ОК в процессе полимеризации:

участок ab – включение ОК в работу; устанавливается необходимая температура на входе охлаждающей воды; разность температур охлаждающей воды на выходе и входе свидетельствует о начале теплоотдачи ОК;

участок bc – снятие тепла ОК; увеличение ΔT связано с возрастанием тепловой нагрузки на ОК вследствие постепенного увеличения скорости полимеризации;

участок cd – при значительной скорости полимеризации резко возрастает нагрузка на ОК, снижается $T_{вх}$, при этом $\Delta t_k = 0$, т.е. ОК тепло не снимает.

При этом скорость газообразного ВХ по сечению реактора $w_0 \approx 0,05$ м/с, а скорость газообразного ВХ в трубках ОК $w_{тр} \approx 3,5$ м/с, что приближа-

ется к скорости захлебывания, равной 5 – 10 м/с для аппаратов со стекающей пленкой жидкости внутри вертикальной трубы, по которой снизу вверх движется поток газа [56]. Таким образом, на участке сд возможно захлебывание ОК. Для снижения $w_{тр}$ и уменьшения вероятности захлебывания необходимо увеличить диаметр трубок ОК.

При расчете конструктивных и технологических параметров ОК определяющее значение имеет коэффициент теплопередачи K_k . Коэффициент теплоотдачи со стороны охлаждающей жидкости в межтрубном пространстве α_x определяют из уравнения [134]

$$Nu = 0,4 Re^{0,6} Pr^{0,36} (Pr/Pr_{ст})^{0,25} \varepsilon_{\varphi}, \quad (1.110)$$

в котором $\varepsilon_{\varphi} = 0,6$ – коэффициент [100].

Средний коэффициент теплоотдачи со стороны конденсирующегося ВХ определяют по уравнению [83] при $Re_{пл} < 2000$ и $Re_{кр} = 400$ с учетом физических свойств ВХ:

$$\frac{\alpha_{ВХ}}{\lambda_{ж}} \left[\frac{v_{ж}^2}{g(1 - \rho_{ВХ}^*/\rho_{ВХ})} \right]^{1/3} = \frac{0,054 Pr^{0,4} Re_{пл}}{Re_{пл}^{5/6} - Re_{кр}^{5/6} + 0,046 Re_{кр}^{1/3} Pr^{0,4}}, \quad (1.111)$$

где $\alpha_{ВХ}$ – средний коэффициент теплоотдачи от пленки ВХ; $Re_{пл} = \Gamma/\eta_{ж}$ – критерий Рейнольдса для стекающей пленки; Γ – плотность орошения; $\eta_{ж}$ – динамическая вязкость жидкости; $Re_{кр}$ – критическое значение критерия Рейнольдса; g – ускорение свободного падения; $\rho_{ВХ}$, $\rho_{ВХ}^*$ – соответственно плотность жидкого и газообразного ВХ; $\lambda_{ж}$, $v_{ж}$ – параметры жидкого ВХ.

В результате расчетов по уравнениям (1.110) и (1.111) для ОК реактора объемом 80 м³ значения α_x и $\alpha_{ВХ}$ составили соответственно 4660 и 2400 Вт/(м²·К). При теплопроводности стенки $R_{ст} = 8200$ Вт/(м²·К) значение $K_k = 1330$ Вт/(м²·К). При этом опытные значения $K_{кр}^{оп} = 1173 - 1425$ Вт/(м²·К), т.е., используя зависимости (1.120) и (1.121), можно рассчитать коэффициент теплопередачи в трубках ОК.

Интенсивность кипения реакционной среды оказывает влияние на формирование зерен ПВХ в процессе суспензионной полимеризации ВХ. Возрастание тепловой нагрузки на ОК приводит к увеличению интенсивности кипения реакционной среды и уменьшению агрегативной устойчивости капель полимеризующейся эмульсии. Причиной снижения агрегативной устойчивости может служить десорбция высокомолекулярных стабилизаторов с поверхности капель полимеризующейся эмульсии при испарении ВХ. С повышением тепловой нагрузки на ОК размер частиц ПВХ увеличивается. При включении ОК после $p \approx 0,2$ существенного влияния на размер частиц образующегося полимера не наблюдается.

В результате обработки экспериментальных данных, полученных на реакторах объемом 1,25; 20 и 200 м³ с ОК, при использовании инициатора лиладокс установлены зависимости, описывающие влияние тепловой нагрузки ОК на диаметр частиц суспензионного ПВХ $D_{ПВХ}^м$ для различных гидродинамических условий и стабилизаторов эмуль-

сии [88]:

$$D_{ПВХ}^м / D_{ПВХ}^0 = \exp [B_0 (<r^2>^{1/2} v_M^{1/2} \varepsilon_M^{2/3} D_0^{5/3} / D_{ПВХ}^0)^{-1}]; \quad (1.112)$$

$$v_M^3 = v_M [1 - (0,0923 D_{ПВХ}^0 Q_{ср} / V_{ВХ})^{0,4}],$$

где v_M^3 – эффективное число адсорбированных единиц поверхности макромолекул; v_M – число адсорбированных единиц поверхности макромолекул; $Q_{ср}$ – средняя тепловая нагрузка на ОК в процессе полимеризации; $V_{ВХ}$ – объем загружаемого ВХ; $<r^2>^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи в растворе; B_0 – коэффициент.

Рассмотренные закономерности теплосъема и формирования полимерного зерна в процессе суспензионной полимеризации в реакторе с ОК могут быть использованы при выборе конструкции и режимов работы ОК в реакторах различного объема.

При использовании реакторов большого объема для эмульсионной и микросуспензионной полимеризации сложности, возникающие при применении обратного конденсатора, обусловлены существенным влиянием кипения на агрегативную устойчивость полимерных частиц. В этом случае целесообразно применение реактора с верхним приводом, разработанного Дзержинским филиалом ЛенНИИХиммаша. Для реактора объемом 50 м³ рекомендована рубашка из полированной нержавеющей стали с полутрубной навивкой, которая устанавливается в корпусе реактора с зазором между поверхностью стенки канала и корпусом реактора. Толщина стенки рубашки при этом составляет всего 6 мм. При этом коэффициент теплопередачи достигает значений более 1300 Вт/(м²·К). Преимуществом реакторов с верхним приводом по сравнению с реактором с нижним приводом является возможность наиболее полного опорожнения после проведения полимеризации, недостатком – сложности при конструировании, изготовлении и эксплуатации, связанные с биением вала.

Глава 2

ДЕГАЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В процессе полимеризации ВХ конверсия мономера обычно составляет 80 - 95%. Основная часть незаполимеризовавшегося ВХ удаляется в процессе сдувки ВХ, а часть остается в полученном полимере. С целью уменьшения выделения ВХ из ПВХ на стадиях центрифугирования, сушки, а также в процессе переработки полимера в готовые изделия сразу после полимеризации проводят дегазацию полимера. Можно выделить два основных метода снижения содержания ВХ в ПВХ: химическое связывание остаточного ВХ в частицах ПВХ и физическая десорбция ВХ из ПВХ.

Снижение содержания ВХ в ПВХ по первому методу, например обработкой хлором или фтором [188], диоксидом серы [184] и т.д., не

нашло широкого применения вследствие сравнительно небольшой реакционной способности ВХ, сильного влияния условий реакции на качество продукта, а также из-за длительности распределения соединений, вступающих в реакцию с ВХ, в массе частиц ПВХ. В настоящее время удаление ВХ из ПВХ осуществляется вакуумированием или отгонкой остаточного мономера в токе инертного газа или водяного пара.

При блочной полимеризации удаление ВХ происходит в результате массопередачи ВХ из ПВХ непосредственно в газовую фазу. Процесс удаления остаточного ВХ из суспензии или латекса ПВХ включает две стадии: массопередачу ВХ из зерна ПВХ в водную фазу и из водной фазы в газовую.

2.1. Влияние структуры полимерного зерна на удаление остаточного винилхлорида

Процесс массопередачи ВХ из зерна ПВХ в водную фазу (или в газовую при блочной полимеризации) заключается в перемещении ВХ в твердой фазе к границе раздела фаз за счет массопроводности и отвода такого же количества ВХ в окружающее пространство массоотдачей. Процесс перемещения вещества внутри твердой фазы может быть описан дифференциальным уравнением массопроводности [108]

$$\partial \bar{C} / \partial \tau = D(\partial^2 \bar{C} / \partial x^2 + \partial^2 \bar{C} / \partial y^2 + \partial^2 \bar{C} / \partial z^2), \quad (2.1)$$

которое для простейших случаев имеет аналитическое решение в виде

$$(\bar{C}_{cp} - \bar{C}_p) / (\bar{C}_n - \bar{C}_p) = f(Bi_D; Fo_D), \quad (2.2)$$

где \bar{C}_n — концентрация распределяемого вещества в начальный момент времени; \bar{C}_{cp} — средняя концентрация; \bar{C}_p — предельное (минимальное значение концентрации в твердой фазе (при $\tau \rightarrow \infty$); $Bi_D = \beta d_r / D_{ПВХ}$ — критерий Био диффузионный, характеризующий перенос веществ на границе твердой и жидкой (газовой) фаз, в котором β — коэффициент массоотдачи ВХ с поверхности зерна ПВХ в воду (газ); $D_{ПВХ}$ — коэффициент диффузии ВХ в ПВХ; d_r — диаметр зерна ПВХ; Fo_D — диффузионный критерий Фурье.

Учитывая, что $\beta = D_B Nu_D / d_r$ (где D_B — коэффициент диффузии ВХ в воде, Nu_D — критерий Нуссельта диффузионный), критерий

$$Bi_D = (D_B / D_{ПВХ}) Nu_D. \quad (2.3)$$

Величину Nu_D можно рассчитать по уравнению [108]

$$Nu_D = 2 + 1,28 (Pr_D Re)^{1/3}, \quad (2.4)$$

где Re — критерий Рейнольдса; Pr_D — критерий Прандтля диффузионный, поскольку $D_B / D_{ПВХ} > 10^4$ [201], процесс массопередачи ВХ из зерна ПВХ в водную (тем более в газовую фазу определяется внутренней диффузией ($Bi_D \rightarrow \infty$)).

Процесс переноса вещества за счет массопроводности внутри твердой фазы характеризуется критерием Фурье:

$$Fo_D = D_{ПВХ} \tau / l^2, \quad (2.5)$$

где τ — время; l — определяющий геометрический параметр.

Зерна ПВХ (суспензионного, блочного) имеют сложную внутреннюю структуру, представляющую собой систему сросшихся между собой глобулярных частиц ПВХ. В [33] в качестве параметра, характеризующего влияние структуры зерна ПВХ на скорость удаления ВХ, использовано отношение для приведенного размера частицы:

$$l = V_3 / S_3, \quad (2.6)$$

где V_3 — объем зерна ($V_3 = \pi d_r^3 / 6$); S_3 — поверхность зерна, которую можно определить, зная удельную поверхность порошка ПВХ $S_{уд}$, измеренную методом тепловой десорбции аргона [26]:

$$S_3 = (\pi d_r^3 / 6) (1 - \epsilon_n) \rho_{ПВХ} S_{уд} \quad (2.7)$$

($\rho_{ПВХ}$ — плотности ПВХ).

Таким образом $l = 1 / [\rho_{ПВХ} (1 - \epsilon_n) S_{уд}]$. (2.8)

Тогда формула (2.5) приводится к виду

$$Fo_D = D_{ПВХ} \rho_{ПВХ}^2 (1 - \epsilon_n)^2 S_{уд}^2 \tau = K_0 \tau, \quad (2.9)$$

где $K_0 = D_{ПВХ} \rho_{ПВХ}^2 (1 - \epsilon_n)^2 S_{уд}^2$.

На практике для винилхлорида в ПВХ обычно $C_n \gg C_p$. Тогда, исходя из изложенного выше, можно ожидать зависимость

$$\bar{C} / \bar{C}_n = f(Fo_D). \quad (2.10)$$

Из уравнения (2.10) следует, что скорость дегазации должна зависеть от коэффициента диффузии ($D_{ПВХ}$) и морфологии ПВХ ($S_{уд}, \epsilon_n$). Коэффициент диффузии ВХ в ПВХ в значительной степени зависит от температуры (рис. 2.1) и практически не зависит от концентрации ВХ в ПВХ (в области концентраций менее 1%) и молекулярной массы [201].

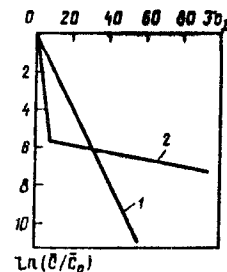
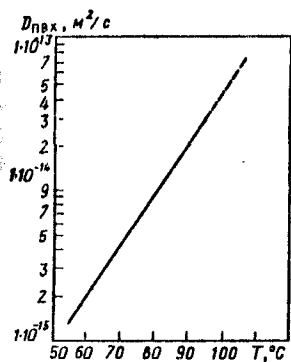


Рис. 2.1. Зависимость коэффициента диффузии $D_{ПВХ}$ ВХ в ПВХ от температуры

Рис. 2.2. Зависимость концентрации ВХ $\ln(C/C_0)$ от критерия Fo_D для суспензионного (1) и блочного ПВХ (2)

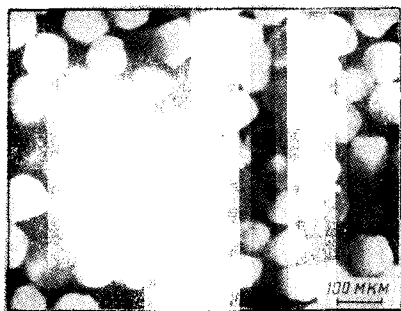


Рис. 2.3. Блочный ПВХ, содержащий стеклообразные частицы

Влияние структуры зерна ПВХ на скорость десорбции ВХ исследовали, пропуская инертный газ (азот) через тонкий слой порошка ПВХ при температурах от 70 до 93 °С. Использовали порошки ПВХ с широким интервалом $S_{уд} = 0,2 - 2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\epsilon_n = 0,08 - 0,5$, практически охватывающим все промышленные марки суспензионного и блочного ПВХ. В процессе каждого опыта через определенное время отбирали пробы ПВХ и анализировали содержание ВХ методом газовой хроматографии. Концентрация ВХ в ПВХ изменялась от 1,0 до 0,0001%. На рис. 2.2 представлена зависимость $\ln \bar{C}/\bar{C}_0$ от F_{0p} (где \bar{C}_0 , \bar{C} – соответственно начальное и текущее содержание ВХ в ПВХ). Анализ этой зависимости для блочного ПВХ позволяет выделить две области дегазации: быстрого снижения остаточного ВХ и медленной дегазации. Появление двух областей дегазации обусловлено значительной морфологической неоднородностью блочного ПВХ, т.е. наличием стеклообразных частиц, число которых с увеличением конверсии возрастает, а для ПВХ с $S_{уд} = 0,6 - 0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ составляет значительную величину. Область медленной дегазации связана с удалением ВХ из стеклообразных частиц (рис. 2.3).

Суспензионный ПВХ имеет более однородную структуру и для широкого интервала $S_{уд}$ кинетика дегазации описывается единой зависимостью:

$$\bar{C}/\bar{C}_n = \exp[-0,2 D_{\text{ПВХ}} \rho_{\text{ПВХ}}^2 (1 - \rho_n)^2 S_{уд}^2 \tau]. \quad (2.11)$$

Из соотношения (2.11) следует, что количество ВХ, диффундирующего из порошка ПВХ, определяется зависимостью

$$dM_{\text{ПВХ}}/d\tau = -0,2 K_0 M_{\text{ПВХ}} \bar{C}. \quad (2.12)$$

($M_{\text{ПВХ}}$ – масса дегазуемого ПВХ). Такое же количество ВХ, уносимое инертным газом, равно

$$dM_{\text{ПВХ}}/d\tau = GY, \quad (2.12a)$$

где G – расход инертного газа; Y – концентрация ВХ в инертном газе.

Из уравнений (2.12) и (2.12 а) получаем уравнение рабочей линии процесса десорбции для порошка суспензионного ПВХ при продувке

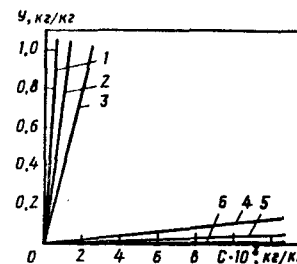
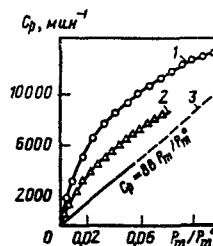


Рис. 2.4. Зависимость предельной концентрации ВХ в ПВХ C_p от давления P_m/P_m^0 (P_m^0 – давление насыщенных паров ВХ при данной температуре) и температуры: 1 – 50 °С, $P_m^0 = 771 \text{ кПа}$; 2 – 70 °С, $P_m^0 = 1196 \text{ кПа}$; 3 – 90 °С, $P_m^0 = 1755 \text{ кПа}$

Рис. 2.5. Равновесные кривые и рабочие линии процесса дегазации:

1 – равновесная кривая при 90 °С; 2 – равновесная кривая при 70 °С; 3 – равновесная кривая при 50 °С; 4 – рабочая линия при 90 °С, $S_{уд} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$, $G/m = 6,5 \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{ч})$; 5 – рабочая линия при 50 °С, $S_{уд} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$, $G/m = 0,55 \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{ч})$; 6 – рабочая линия при 50 °С, $S_{уд} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$, $G/m = 0,055 \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{ч})$

его инертным газом:

$$Y = (0,2 M_{\text{ПВХ}} K_0 / G) / \bar{C}. \quad (2.13)$$

Равновесные кривые десорбции ВХ и ПВХ в токе инертного газа можно рассчитать, используя уравнение Клайперона – Менделеева [56]:

$$Y^* = P_m M / (RT\rho), \quad (2.14)$$

где Y^* – равновесная концентрация ВХ в газе; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; M – масса 1 моля ВХ; ρ – плотность инертного газа; P_m – давление паров ВХ.

Связь между P_m и содержанием ВХ в ПВХ при различных температурах представлена на рис. 2.4, а при $T \geq 90$ °С имеет вид [201, 202]

$$C_p = 88 (P_m / P_m^0). \quad (2.15)$$

На рис. 2.5 представлены рассчитанные равновесные и рабочие линии процесса десорбции ВХ из суспензионного ПВХ различной структуры для температур 50, 70, 90 °С. Из рис. следует, что движущая сила процесса массоотдачи сохраняет высокое значение в широком интервале температур и определяется в основном концентрацией ВХ в ПВХ.

В процессе микросуспензионной и эмульсионной полимеризации формируются сферические частицы размером 0,1 – 1 мкм с $\epsilon_n \approx 0$ и $S_{уд} = 6/(d\rho_{\text{ПВХ}})$. В этом случае зависимость (2.11) будет иметь вид

$$\bar{C}/\bar{C}_n = \exp(-7,2 D_{\text{ПВХ}} \tau / d_p^2). \quad (2.16)$$

2.2. Дегазация поливинилхлорида в суспензии

Наличие водной фазы может оказывать существенное влияние на удаление остаточного винилхлорида. В этом случае изменение концентрации ВХ в ПВХ описывается зависимостью

$$dC/d\tau = -0,2K_0(C - \gamma C_B), \quad (2.17)$$

где C_B — концентрация ВХ в воде; γ — коэффициент распределения ВХ между фазами ($C_p = \gamma C_B$).

В [201, 202] представлена связь между равновесным содержанием ВХ в воде при различных температурах и давлениях (рис. 2.6).

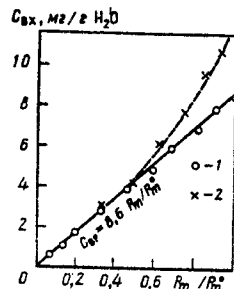


Рис. 2.6. Равновесное содержание ВХ в воде при 30 °C и $P_m^0 = 450$ кПа (○) и 50 °C и $P_m^0 = 771$ кПа (*)

Винилхлорид диффундирует в воду, а затем в газовую фазу. Процесс массопередачи ВХ из водной фазы в газовую при незначительной растворимости ВХ в воде можно описать выражением

$$dM_{ВХ}/d\tau = -\beta_m S C_B, \quad (2.18)$$

где β_m — коэффициент массоотдачи ВХ из водной фазы к поверхности раздела жидкость — газ; S — поверхность раздела жидкость — газ.

Изменение концентрации ВХ в воде описывается выражением

$$dC_B/d\tau = (-\beta_m S C_B/M_B) - (M_{ПВХ}/M_B)(dC/d\tau) \quad (2.19)$$

(M_B — масса водной фазы).

Из уравнений (2.17) и (2.18) можно определить условие, при котором водная фаза не оказывает существенного влияния на удаление остаточного ВХ:

$$\beta_m S / (0,2 K_0 \gamma M_{ПВХ}) > 1. \quad (2.20)$$

В этом случае для выбора режимов в дегазации можно использовать зависимость (2.11).

2.3. Особенности расчета процессов дегазации

Процессы дегазации дисперсий ПВХ можно проводить как в колонных аппаратах (барботажных, пленочных), так и в емкостных с мешалками. В промышленности дегазацию осуществляют в токе водяного пара. При этом смесь десорбированного ВХ и водяного пара из десорбера направляют в конденсатор, в котором происходит отделение ВХ от водяного пара путем конденсации последнего.

При выборе конструкции дегазатора для удаления ВХ из частицы ПВХ необходимо обеспечить условие (2.20). Если принять $\beta_m S / (0,2 K_0 \gamma M_{ПВХ}) = 10$, то можно с достаточным основанием считать, что водная фаза не лимитирует удаление остаточного ВХ.

Значение коэффициента распределения можно оценить для различных температур, используя зависимости, представленные на рис. 2.4 и 2.6, из которых следует, что величина γ может изменяться в пределах 10 — 20. При наиболее неблагоприятном случае ($\gamma = 20$) условие (2.20) преобразуется к виду

$$K_0 M_{ПВХ} / (\beta_m S) \leq 0,025. \quad (2.21)$$

Для различных марок суспензионного ПВХ значение K_0 может изменяться в пределах от 0,035 (пористый ПВХ, 95 °C) до 0,00035 1/с (непористый ПВХ, 70 °C). Для латексов K_0 имеет значение от 0,7 (микро-суспензионный ПВХ, 60 °C) до 70,0 1/с (эмульсионный ПВХ, 90 °C).

В полочной колонне поверхностью контакта фаз является поверхность стекающей пленки дисперсии ПВХ. Гидродинамический режим движения пленки определяется критерием Рейнольдса для пленки [56]:

$$Re_{пл} = w d_g \rho_c / \eta; \quad (2.22) \quad Re_{пл} = 4G / \eta, \quad (2.23)$$

где w — средняя скорость движения пленки; d_g — эквивалентный диаметр пленки; G — линейная массовая плотность орошения.

Плотность орошения представляет собой массу суспензии G , проходящей в единицу времени через единицу длины периметра поверхности S , по которой движется пленка. Толщина пленки суспензии определяется выражением

$$\delta = \sqrt[3]{3G\eta / (\rho_c^2 g)}. \quad (2.24)$$

Для наклонных поверхностей вместо g вводят произведение $g \sin \alpha$ (где α — угол наклона поверхности к горизонту).

Для турбулентного течения пленки суспензии коэффициент массоотдачи в жидкой фазе β_m можно рассчитать по уравнению [56]

$$Nu_{ж} = 7,7 \cdot 10^{-5} Re_{Pr}^{0,5}, \quad (2.25)$$

где $Nu_{ж} = \beta_m \delta_{пр} / D_B$ — диффузионный критерий Нуссельта для жидкой пленки; $\delta_{пр} = (\eta^2 / \rho_c^2 g)^{1/3}$ — приведенная толщина пленки.

Коэффициент диффузии ВХ в воде при различных температурах можно определить по зависимости [100]

$$D_{ВТ} = D_{В20} [1 + 0,02(T - 20)]. \quad (2.26)$$

Для пленочных колонн зависимость (2.21) имеет вид

$$(K_0 / \beta_m) \delta \rho_c \varphi \leq 0,025 \quad (2.27)$$

(φ — массовая доля ПВХ в суспензии).

Как показывают расчеты, в применяемых на практике полочных (пленочных) колоннах дегазации для большинства марок суспензион-

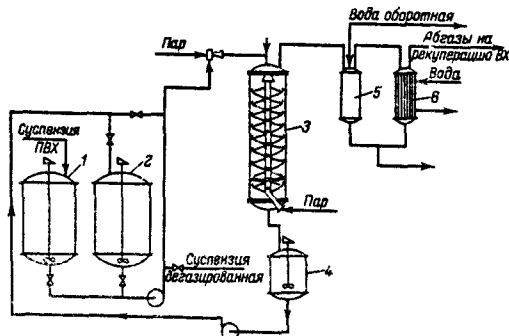


Рис. 2.7. Принципиальная технологическая схема дегазации ПВХ в колонне-дегазаторе полочного типа:

1, 2 — сборники суспензии; 3 — дегазатор; 4 — барометрическая емкость; 5 — пеноотбойник; 6 — конденсатор

ного ПВХ условие (2.27) практически выполняется, т.е. при выборе режимов дегазации и расчете изменения концентрации ВХ в ПВХ в процессе дегазации можно использовать зависимость (2.11).

Принципиальная схема дегазации ПВХ в колонне-дегазаторе плочного типа представлена на рис. 2.7. Суспензия из сборника 1 насосом через пароструйный подогреватель подается в колонну 3. В колонне суспензия с помощью распределителя поступает на тарелки и подвергается термовакуумной обработке в тонком слое. Дегазированная суспензия стекает из колонны в барометрическую емкость 4, откуда насосом перекачивается в сборник 2 и далее на стадию выделения полимера. Схема дает возможность проводить многократную циркуляцию суспензии через колонну с целью достижения требуемого содержания ВХ в полимере. В процессе дегазации абгазы после пеноотбойника 5 и конденсатора 6 направляются на рекуперацию.

Основным недостатком полочных колонн является невозможность обеспечения времени пребывания, необходимого для достижения достаточно низкого содержания ВХ в ПВХ за один проход, т.е. возникает необходимость многократной циркуляции суспензии через колонну. В настоящее время пленочные колонны в основном используют для дегазации дисперсий эмульсионного и микросуспензионного ПВХ, так как дегазация их в барботажных колоннах приводит к значительному пенообразованию.

Для тарельчатых дегазаторов поверхность контакта фаз определяют как поверхность находящихся в барботажном слое пузырьков газа или пара. В этом случае зависимость (2.21) имеет вид [56]

$$(K_0/\beta_m)\rho_c\varphi(d_{32}/6\varepsilon) \leq 0,025, \quad (2.28)$$

где ε — газонаполнение барботажного слоя; d_{32} — средний объемно-поверхностный диаметр пузырьков.

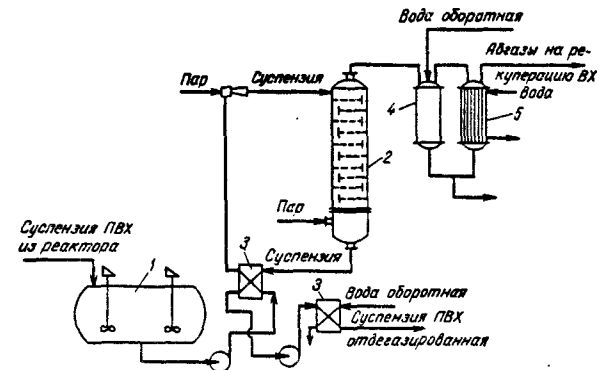


Рис. 2.8. Принципиальная технологическая схема дегазации суспензии ПВХ в колонне-дегазаторе барботажного типа:

1 — сборник суспензии; 2 — дегазатор; 3 — теплообменники; 4 — пеноотбойник; 5 — конденсатор

Уравнение, рекомендуемое для расчета β_m для ситчатых тарелок имеет вид [108]

$$Nu = 540 Re^{0,33} Pr_d^{0,45} \quad (2.29)$$

В значение критерия Re вводится скорость пара в свободном сечении колонны.

Расчет $d_{32}/6\varepsilon$ достаточно сложен. Еще большую сложность представляет учет влияния на размер пузырьков и ε оставшихся в водной фазе после полимеризации поверхностно-активных веществ. Величину $d_{32}/6\varepsilon$ для дегазируемой суспензии можно оценить на лабораторной установке, моделируя гидродинамические условия промышленной колонны.

Принципиальная схема дегазации на дегазаторе барботажного типа представлена на рис. 2.8. Суспензия из сборника 1 насосом перекачивается через теплообменник в колонну дегазации барботажного типа 2, где подвергается термообработке. Дегазированная суспензия из куба колонны через теплообменник 3 направляется на стадию выделения полимера. Абгазы дегазации после пеноотбойника 4 и конденсатора 5 направляются на рекуперацию.

Зависимости (2.27), (2.28) и (2.11) позволяют выбрать оптимальную конструкцию дегазатора, режимы дегазации, обеспечивающие требуемое содержание остаточного ВХ и оценить эффективность того или иного способа дегазации.

В аппарате с мешалкой поверхность массообмена практически совпадает с площадью поперечного сечения реактора. Незначительное увеличение S возможно при образовании воронки. Поверхность контакта можно приближенно оценить выражением

$$S = \pi D_a^2 \quad (2.30)$$

Масса ПВХ в реакторе

$$M_{ПВХ} \approx \pi D_a^2 H_0 \rho \varphi \quad (2.31)$$

ВЫДЕЛЕНИЕ И СУШКА СУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

3.1. Суспензионный поливинилхлорид как объект сушки

По классификации П.А.Ребиндера, основанной на анализе форм и энергии связи влаги с материалом, суспензионный ПВХ после выделения его из суспензии в осадок содержит свободную (несвязанную) влагу, находящуюся в макрокапиллярах и макропорах с $r > 10^{-7}$ м. В принципе эта влага может быть удалена механическим способом, однако применяемое для разделения суспензий ПВХ высокопроизводительное оборудование, в частности осадительные центрифуги со шнековой выгрузкой осадка, не обеспечивает полного удаления свободной влаги. Например, после осадительных центрифуг в ПВХ остается 10 – 15% этого вида влаги из 25 – 30% общего количества воды в осадке. По данным Б.С.Сажина [120] содержание влаги в пористом ПВХ в макрокапиллярах при стыковом состоянии достигает 21 – 26%. Большая часть остальной влаги является капиллярно связанной (радиус капилляров $r < 10^{-7}$ м), на испарение ее требуется дополнительная к теплоте фазового превращения энергия, обусловленная снижением давления пара над вогнутой поверхностью менисков воды. Дополнительную энергию можно рассчитать как работу отрыва одного моля при изотермическом обратимом процессе [82]:

$$E = -\Delta F = RT \ln(p/p_n), \quad (3.1)$$

где ΔF – изменение свободной энергии; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; p – давление пара; p_n – давление насыщенного пара над поверхностью воды.

При небольшом диаметре капилляра эта дополнительная энергия достигает значительной величины. Например, при $2r = 0,01$ мкм величина $E = 530$ Дж/моль.

Количество адсорбционно связанной влаги в ПВХ невелико – до 2,5%, из которых на долю влаги полимолекулярной адсорбции приходится до 2,3%, а на долю мономолекулярной адсорбции 0,1 – 0,2% [120], но энергия связи в соответствии с уравнением (3.1) представляет значительную величину (до 20 кДж/кг).

По классификации А.В.Лыкова [82], который разделил высушиваемые материалы по коллоидно-физическим свойствам на три группы (капиллярно-пористые, коллоидные и капиллярно-пористые коллоидные), суспензионный ПВХ относится к капиллярно-пористым материалам. Однако при нагреве полимера до температуры перехода в высокоэластическое состояние, когда стенки капилляров становятся эластичными, ПВХ можно отнести и к капиллярно-пористым коллоидным материалам.

По классификации Б.С.Сажина [120] все влажные материалы как

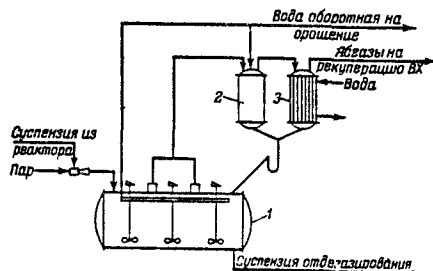


Рис. 2.9. Принципиальная технологическая схема дегазации и ПВХ в горизонтальном дегазаторе емкостного типа:

1 – дегазатор; 2 – пеноотбойник; 3 – конденсатор

Отсюда

$$M_{\text{ПВХ}}/S \approx H_0 \rho \varphi.$$

По данным [18] в аппарате с мешалкой значение β_m может составить около $0,1 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Таким образом, для суспензионного пористого ПВХ ($K_0 = 0,035 \text{ л/с}$) параметр (2.21) приближенно составит

$$K_0 M_{\text{ПВХ}}/(\beta_m S) = (0,035/0,1) H_0 1000 \cdot 0,5 \approx 140 H_0.$$

Для непористого ПВХ ($K_0 = 0,00035 \text{ л/с}$)

$$K_0 M_{\text{ПВХ}}/(\beta_m S) \approx 1,4 H_0.$$

Обычно на практике H_0 находится в пределах 1 – 7 м, т.е. $K_0 M_{\text{ПВХ}}/(\beta_m S) \gg 0,025$ и оптимальные условия дегазации не достигаются.

Условия, близкие к оптимальным для дегазации ПВХ жестких марок, могут быть достигнуты в емкостном аппарате при кипении суспензии или барботировании ее инертным газом (паром). В этом случае для оценки эффективности процесса дегазации можно использовать зависимость (2.11). Схема дегазации суспензии в емкостном аппарате представлена на рис. 2.9.

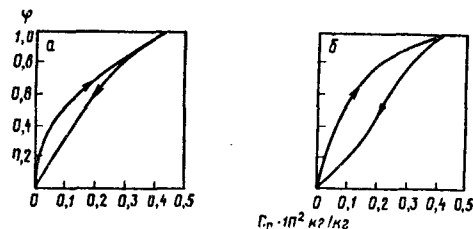


Рис. 3.1. Изотермы сорбции и десорбции водяного пара на ПВХ — С-70, полученные при 23 °С статическим (а) и динамическим (б) методами

объекты сушки различаются по внутренней структуре критическим радиусом узких пор, из которых необходимо удалить влагу для достижения заданной конечной влажности. По этой классификации суспензионный ПВХ относится к дисперсным материалам с переходными порами (критический диаметр $2r_{кр}$ — от 100 до 6 нм) со свободной и связанной влагой и с продолжительностью сушки частицы от 3 до 5 с.

Согласно классификации авторов [94] по агрегатному состоянию объектов сушки суспензионный ПВХ относится к классу сыпучих и группе порошкообразных (размер частиц от 0,01 до 0,5 мм) дисперсных материалов.

Важнейшей характеристикой высушиваемого материала является сорбционное равновесие его с влажным воздухом. На рис. 3.1 приведены изотермы сорбции и десорбции паров воды на ПВХ-С-70, полученные статическим и динамическим (хроматографическим) методами [94]. На обоих графиках имеет место сорбционный гистерезис, типичный для капиллярно-пористых тел. Значительно более широкая петля гистерезиса, получающаяся по хроматографическим данным, объясняется присущей динамическому методу тенденцией к занижению равновесной влажности продукта при адсорбции и завышению при десорбции. Для расчетов процесса сушки необходимо иметь изотермы десорбции в достаточно широком интервале температур. В результате исследования сорбционных свойств большой группы полимерных материалов на основе винилхлорида и акрилатов предложено следующее уравнение для описания кривых десорбции в интервале относительной влажности воздуха φ от 0 до 1,0 [94]:

$$\varphi = p/p_{и} = 1 - \exp[-C_p^{p+q\theta} \exp(m+n\theta)], \quad (3.2)$$

где C_p — равновесное влагосодержание продукта, кг/кг; θ — температура материала, °С; m, n, p, q — коэффициенты, зависящие от вида полимерного материала; для ПВХ-С-70 при значениях коэффициентов $m = 8,2943$, $n = 0,0122$, $p = 1,3148$ и $q = 0,00038$ равновесные условия рассчитываются со средней относительной погрешностью 7%.

Для анализа и расчета процесса сушки в области гигроскопического состояния ПВХ может оказаться полезным термодинамический подход. Как показано в [97], для влажных материалов в области гигроскопического состояния потенциал влагопереноса μ можно приближенно

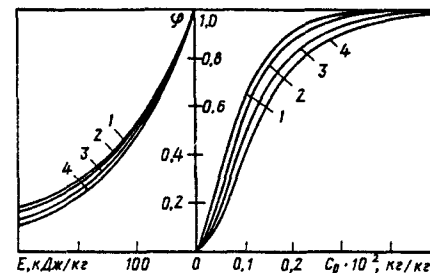


Рис. 3.2. Сорбционное равновесие и энергия связи влаги для ПВХ-С-70 при 20 °С (1), 40 °С (2), 60 °С (3) и 80 °С (4)

приравнять химическому потенциалу μ , причем по абсолютным значениям

$$|\mu| = |\theta| = RT \ln \varphi. \quad (3.3)$$

Сравнивая соотношения (3.1) и (3.3), можно видеть, что потенциал переноса влаги в области гигроскопического состояния определяется энергией связи влаги или изменением свободной энергии $E = (\partial F / \partial m)_T$. Следовательно, зная соотношение между C_p и φ на основе изотерм сорбции и десорбции, можно вычислить значения $\mu = f(C, T)$. На рис. 3.2 представлены совмещенные графики изотерм десорбции и энергии связи воды и ПВХ-С-70. Пользуясь совмещенными графиками, можно непосредственно получить зависимости $E = f(C, T)$. В частности, для ПВХ-С-70 среднее значение E составляет 8 — 10 кДж/кг.

Удельная теплоемкость c_m влажного ПВХ зависит от влагосодержания, т.е. изменяется в процессе сушки. Представляя влажный ПВХ как двухкомпонентную систему (твердое вещество — жидкость), можно рассчитать удельную теплоемкость высушиваемого материала в зависимости от текущего влагосодержания C . Для этого достаточно знать удельные теплоемкости сухого вещества c_t и жидкой фазы $c_{ж}$. Для сухого ПВХ $c_t = 1,17$ кДж/(кг·К). При анализе и расчете процессов сушки обычно используют приведенную удельную теплоемкость высушиваемого материала, которая получается при отнесении удельной теплоемкости к массе сухого вещества, не изменяющейся в процессе сушки:

$$c_m = c_t + c_{ж} C. \quad (3.4)$$

Коэффициенты теплопроводности λ и температуропроводности $a = \lambda / (c_m \rho_m)$ ПВХ зависят от пористости, влажности и агрегатного состояния. По данным Б.С.Сажина [120] коэффициент теплопроводности для частиц сухого ПВХ составляет 0,102 Вт/(м·К), а коэффициент температуропроводности $a = 0,6$ м²/с; для влажной же частицы при $C = C_{мг}$ $\lambda = 0,225$ Вт/(м·К), $a = 0,98$ м²/с. Для слоя смолы ПВХ соответственно получено: для сухого ПВХ $\lambda = 0,058$ Вт/(м·К), $a = 0,972$ м²/с, а при $C = C_{мг}$ $\lambda = 0,118$ Вт/(м·К), $a = 1,778$ м²/с. При этом зависимости коэффициентов теплопереноса от влагосодержания имеют экстремальные

характер: рост коэффициентов с увеличением содержания влаги приблизительно до критических значений и последующее их снижение, что характерно для капиллярно-пористых тел [82, 94, 120].

Коэффициент диффузии D и относительный коэффициент термодиффузии δ влаги в частицах ПВХ также существенно зависят от температуры и влагосодержания и изменяются в процессе сушки в широких пределах: $D = 10^{-6} - 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $\delta = 0,001 - 0,005 \text{ кг}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, причем, если коэффициент диффузии резко возрастает с ростом S и T , то зависимость для δ имеет экстремальный характер, что также типично для капиллярно-пористых тел.

Допустимая температура нагрева ПВХ в зависимости от требований технологии сушки определяется такими характеристиками, как теплостойкость, т.е. способность материала противостоять нагреву до температуры, при которой он переходит в иное фазовое состояние (для ПВХ — это размягчение), термостойкость — способность материала противостоять нагреву до температуры, при которой происходит необратимое изменение его качества (ухудшение его физической или химической структуры, для ПВХ — деструкция), термостабильность — способность материала длительно выдерживать нагревание при определенной температуре без изменения свойств продукта (для ПВХ — без разложения).

Теплостойкость ПВХ определяется температурой перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (температура стеклования T_g) и температурой перехода из высокоэластического в вязко-текучее состояние (температура течения T_f). Обычно для определения температурных переходов полимерных материалов применяют методы термомеханики [55], основанные на измерении деформации образцов полимера (таблеток или порошков) в зависимости от температуры под действием постоянной нагрузки, обеспечивающей рабочее давление и соответственно напряжение в образце, в течение определенного времени. По данным разных авторов [110, 133, 247] для ПВХ $T_g = 78 - 82^\circ\text{C}$ (в среднем 80°C); температура течения совпадает с областью температур заметной термодеструкции полимера ($120 - 160^\circ\text{C}$).

Очевидно, что нагрев ПВХ в процессе сушки до температуры разложения недопустим. Ранее допустимую температуру нагрева ПВХ при сушке определяли по его теплостойкости, т.е. по температуре стеклования [110, 133]. Действительно, как показано в [125], спекание глобул в полимерном зерне возможно при переходе полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое, при этом возможно уплотнение зерен, т.е. изменение свойств продукта. Термическое разложение ПВХ при экспозиции в течение более 1 ч начинается [87, 110, 133] в интервале температур $87 - 127^\circ\text{C}$ (в зависимости от марки полимера). В то время современная практика сушки ПВХ не исключает нагрева высушиваемого материала до температуры выше 80°C без изменения качества продукта. Поэтому требуется более обоснованный подход к выбору допустимой температуры нагрева ПВХ.

Можно связать температурные условия сушки с температурой физического или химического превращения полимера. В качестве критерия оценки термического воздействия на полимерный материал в процессе его сушки предложен фактор термообработки Φ_T [94, 126] — технологический параметр, характеризующий соотношение между температурой среды и критической температурой превращения высушиваемого материала (температурой стеклования, течения, химического превращения), между продолжительностью контакта и характеристическим временем превращения полимера:

$$\Phi_T = (T/T_{кр})[(\tau - \tau^*)/\tau], \quad (3.5)$$

где T — температура среды, $^\circ\text{C}$; $T_{кр}$ — критическая температура превращения материала, $^\circ\text{C}$; τ — время нахождения материала в зоне сушки; τ^* — время, характеризующее термостабильность материала (индукционный период физико-химических, структурных или химических превращений вещества, период релаксации и т.п.).

Формула (3.5) имеет смысл при $0 < \tau^* < \tau$, причем, если $\tau^* \rightarrow \tau$, то $\Phi_T \rightarrow 0$ — термообработка проходит без последствий для продукта; если $\tau^* \rightarrow 0$ или $\tau \gg \tau^*$, то

$$\Phi_T = T/T_{кр}, \quad (3.6)$$

т.е. в этом случае фактор термообработки зависит только от температуры среды и критической температуры превращения вещества.

Если принять за критическую температуру превращения ПВХ температуру стеклования ($T_{кр} = T_g$), то, очевидно, при режиме сушки (температура среды, длительность контакта), соответствующем условию $\Phi_{Tc} < 1$ никаких физических и тем более химических превращений в полимере происходить не будет. При $\Phi_{Tc} \geq 1$ следует ожидать термоусадки зерна ПВХ, которая будет тем больше, чем больше Φ_{Tc} . Действительно, в работе [129], в которой было исследовано влияние температурных режимов сушки ПВХ (с помощью фактора термообработки) на степень термоусадки, показано, что происходит плавное возрастание плотности частиц в интервале $\Phi_{Tc} = 1 - 1,8$ до 3%. Относительное увеличение объемной плотности частиц в зависимости от фактора термообработки описывается следующим уравнением (с погрешностью до 4%):

$$\Delta \rho = \frac{\rho_v - \rho_{v0}}{\rho_{v0}} = -0,097 + 0,24 \Phi_{Tc} - 0,197 \Phi_{Tc}^2 + 0,058 \Phi_{Tc}^3, \quad (3.7)$$

где ρ_{v0} , ρ_v — соответственно начальная и конечная объемная плотность зерен ПВХ.

Если же принять за критическую температуру превращения ПВХ температуру его разложения (допустив, например, $T_{раз} = 120^\circ\text{C}$), то режимы сушки, отвечающие условию $1 < \Phi_{Tc} < 1,8$, окажутся соответствующими условию $\Phi_{Tраз} < 1$, т.е. не будут приводить к термическому разложению полимера, что и подтверждается практикой промышленной сушки. Следовательно, допустимая температура нагрева ПВХ в процессе сушки должна определяться его термостабильностью.

При этом следует ожидать влияния на качество продукта и химического воздействия среды, в частности кислорода воздуха, который по мнению К.С. Минскера [87] оказывает значительное влияние на молекулярные характеристики и термостабильность ПВХ.

Влияние условий сушки в средах с различным содержанием кислорода на свойства ПВХ и некоторые эксплуатационные характеристики материала на его основе изучено в [128]. Объектом исследования служил суспензионный ПВХ с молекулярной массой $M_n = 1,245 \cdot 10^5$ и $1,15 \cdot 10^5$. Образцы ПВХ с влажностью 25% сушили в термостатируемом шкафу в атмосфере воздуха, технического азота [5% (об.) кислорода] и в вакууме при остаточном давлении 10 кПа [содержание кислорода $\approx 2\%$ (об.)]. Для высушенных образцов ПВХ определяли насыпную плотность ρ_n и угол естественного откоса α , анализировали молекулярные характеристики, термическую стабильность и визуально оценивали цвет продукта. Из молекулярных характеристик оценивали число ненасыщенных $\Sigma(C=C)$, концевых и внутренних связей, а также блоков \bar{n} полисопряженных (ППС) и двойных $C=C$ -связей. Определяли также температуру начала разложения $T_{рл}$, статическую термостабильность $t_{сп}$ и динамическую термостабильность $t_{дин}$ (на пластографе Брабендера) порошка ПВХ при 175 °С. Термостойкость образцов прозрачного винипласта, изготовленных вальцево-прессовым методом при массовом соотношении ПВХ, стеарата кадмия, органического фосфита и эпоксидированного масла, равном 100:0,8:1,5:3,0, оценивали в статических условиях по термостабильности $t_{св}$ и цветостойкости Ц при 175 °С – по изменению цвета до почернения при выдержке в термокамере. Образцы сушили в интервале температур 60 – 140 °С не менее 2,5 ч. В интервале температур 60 – 100 °С все высушенные образцы были белого цвета, а пластины винипласта – прозрачными и имели одинаковый слегка желтоватый оттенок. Насыпная плотность высокомолекулярного ПВХ ($M_n = 1,245 \cdot 10^5$) оставалась постоянной ($\rho_n = 0,38$ г/см³), а низкомолекулярного ($M_n = 1,15 \cdot 10^5$) – увеличилась от 0,4 до 0,47 г/см³ при всех условиях сушки, т.е. низкомолекулярный ПВХ более подвержен термоусадке при $T > T_c$.

Значение M_n ПВХ также не изменялось. Внутримолекулярные характеристики мало зависят от температуры сушки, лишь несколько возрастает показатель $\Sigma[C=C]$ при сушке ПВХ в среде азота. Это подтверждается еще и тем, что с увеличением температуры сушки число ППС и, следовательно, \bar{n} не изменяется (0 и 1 соответственно). При 90 – 100 °С несколько снижается температура начала разложения ПВХ, причем в наибольшей степени при сушке на воздухе. Скорость бромирования и дегидрохлорирования v_{HCl} практически мало изменяется с повышением температуры сушки, но для ПВХ, высушенного в среде воздуха выше, чем для образцов, высушенных в среде азота и в вакууме.

Термостойкость винипласта, характеризуемая показателями $t_{сп}$, $t_{дин}$ и Ц, практически постоянна при всех температурах до 100 °С, но для образцов ПВХ, высушенных в среде воздуха, эти показатели ниже. По-видимому, кислород воздуха ухудшает термостойкость ПВХ, что

согласуется с данными, приведенными в [87, 110]. При температуре сушки 100 °С в среде воздуха также отмечено снижение $t_{сп}$ ПВХ. Учитывая незначительное снижение $T_{рл}$ при $T > 90$ °С, можно сделать вывод о допустимости нагрева ПВХ в процессе сушки до 100 °С в течение не менее 2,5 ч.

В интервале температур сушки 100 – 140 °С изменение цвета порошков ПВХ (от слабо-розового до светло-коричневого и кирпично-красного) отмечено при $T \geq 120$ °С. При этом для образцов ПВХ, высушенных в среде воздуха, интенсивность окраски более высокая (от розовой до коричнево-красной). Заметно изменяются и другие показатели ПВХ: насыпная плотность увеличивается до 0,47 – 0,5 г/см³, угол естественного откоса существенно снижается (от 40–47 до 25–28°), что свидетельствует об улучшении сыпучести порошка.

Для образцов полимера, высушенных в интервале температур 100 – 120 °С, отмечена тенденция снижения термостойкости и термостабильности порошка ПВХ и композиций. Заметно снижается $t_{рл}$, $t_{сп}$, $t_{св}$ и $t_{дин}$ при сушке образцов в любой среде; уменьшается и цветостойкость винипласта. При сушке ПВХ в интервале 120 – 140 °С эти показатели практически восстанавливаются. Это можно объяснить тем, что при 100 °С из ПВХ с заметной скоростью начинает элиминировать HCl. Одновременно в полимере идет процесс образования двойных $C=C$ -связей, являющихся активными центрами окисления и роста карбонилаллильных группировок, ответственных за термостабильность ПВХ. Дальнейшее возрастание температуры сушки приводит как к росту числа ППС, так и к повышению вероятности структурирования макромолекул. Это значит, что ПВХ, высушенный при 120 – 140 °С, представляет собой в некоторой степени сшитый полимер, в котором активные центры частично заполнены. Очевидно, что полимер и изготовленный из него винипласт будут иметь более высокую термостабильность, несмотря на ухудшение некоторых эксплуатационных свойств.

Формирование в ПВХ при $T > 100$ °С последовательностей полисопряженных связей подтверждается данными анализа внутримолекулярных характеристик полимера. Установлено, что в интервале температур 120 – 140 °С в полимере заметно увеличивается содержание внутренних $C=C$ -связей; суммарное содержание внутренних и концевых группировок $\Sigma[C=C]$ возрастает. Поскольку содержание концевых $C=C$ -связей в ПВХ на порядок выше, чем содержание внутренних $C=C$ -связей и в процессе деструкции формируются внутренние β -хлораллильные группировки (количество их возрастает от $1,4 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ПВХ), нетрудно подсчитать, что \bar{n} возрастает от 4 до 7 на 1000 мономерных звеньев.

Температура сушки оказывает слабое влияние на v_{HCl} , хотя образцы, высушенные в вакууме, характеризуются более низкими значениями скорости элиминирования HCl (эти образцы имеют также несколько большие статическую термостабильность и цветостойкость), а образцы, высушенные в воздухе, более чувствительны к изменению

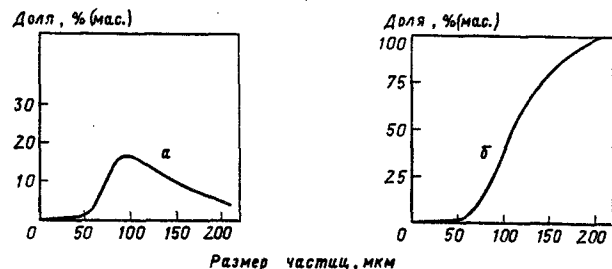


Рис. 3.3. Дифференциальная (а) и интегральная (б) кривые распределения частиц суспензионного ПВХ по размерам

температуры сушки. Если $v_{НС}$ образцов ПВХ, высушенных в атмосфере азота и особенно в вакууме, практически постоянна, то $v_{НС}$ образцов, высушенных на воздухе, снижается при повышении температуры от 120 до 140 °С. По-видимому, это связано с окислением ППС кислородом воздуха и их дезактивацией.

Таким образом, температура и среда сушки ПВХ в статических условиях в значительной степени влияют на свойства полимера при температуре выше 90 – 100 °С. Допустима экспозиция ПВХ в процессе сушки при 90 – 100 °С в течение 2,5 – 3 ч, однако в любом случае содержание кислорода следует уменьшить.

Применяемые на практике сушильные аппараты обеспечивают более кратковременное пребывание ПВХ в зоне сушки: от 3 – 5 с в пневмо-сушилках, до 30 мин и более в сушилках с кипящим слоем или барабанных. Фактор термообработки, рассчитанный по соотношению (3.5), а следовательно, и степень термического воздействия на полимер, существенно ниже по сравнению с описанными опытами по сушке ПВХ в статических условиях. Это открывает большие возможности совершенствования технологии и техники сушки суспензионного ПВХ.

К дисперсным и морфологическим характеристикам ПВХ относятся размеры и форма частиц, их поверхность и распределение по гранулометрическому составу, плотность и внутренняя структура. Выше было упомянуто, что суспензионный ПВХ – классический порошкообразный материал, так как по гранулометрическому составу укладывается в интервал 10 – 500 мкм. Средний эквивалентный диаметр d_e частиц колеблется в пределах от 80 до 150 мкм в зависимости от марки ПВХ и технологии его получения на стадии полимеризации ПВХ. На рис. 3.3 показано типичное распределение по размерам (дифференциальная и интегральная кривые) частиц суспензионного ПВХ. Для данного распределения средний эквивалентный диаметр частиц (объемно-поверхностный диаметр) составляет 120 мкм, а максимальный диаметр $d_{\max} = 207$ мкм, что укладывается в упомянутые выше пределы для суспензионного ПВХ.

Для гидродинамических расчетов, а также для точного расчета удельной поверхности высушиваемого материала необходимо знать

фактор формы частиц. По результатам исследования фактора формы частиц ряда полимерных материалов [92], определенного по истинной скорости витания, установлено (в частности, для ПВХ-С-70), что пофракционные значения фактора формы (коэффициента сферичности Ψ) лежат в пределах 0,55 – 0,68 (в среднем $\Psi = 0,62$). Естественно, форма частиц ПВХ зависит от его марки и вида (пористый, непористый). С учетом фактора формы для распределения ПВХ, приведенного выше, удельная поверхность частиц составляет: $s_y = 6/(d_p \Psi) = 6/(120 \cdot 10^{-6} \cdot 0,62) = 80645 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Суспензионный ПВХ в зависимости от молекулярной массы и пористости частиц имеет насыпную плотность $\rho_n = 0,4 - 0,6 \text{ г/см}^3$, плотность полимерной фазы $\rho_r = 1,39 - 1,41$, плотность частиц высушенного продукта $\rho_{\text{сух}} = 1,0 - 1,25 \text{ г/см}^3$. Объемная плотность ρ_v ПВХ практически равна плотности частиц сухого продукта. Внутренняя структура суспензионного ПВХ подробно описана в гл. 1.

3.2. Выделение поливинилхлорида из суспензии

В 50 – 60-х гг. для выделения ПВХ из суспензии широко применяли фильтрующие автоматизированные центрифуги типа АГ или ФГН периодического действия, несомненное достоинство которых заключается в возможности отжима осадка до низкого остаточного влагосодержания (15 – 16%). Однако применение их в современных крупнотоннажных производствах оказалось проблематичным в связи с невозможностью регенерации сит и фильтровального материала растворением остатков ПВХ и связанной с этим необходимостью частой его замены. Опыт применения высокопроизводительной центрифуги ФГП (фильтрующей горизонтальной с пульсирующей выгрузкой осадка) на Стерлитамакском ПО "Каустик" оказался неудачным из-за большого уноса твердой фазы суспензии с фугатом (до 1 – 1,5 г/л), несмотря на высокую удельную производительность (до 10 т/м² поверхности сит).

В настоящее время в большинстве крупнотоннажных производств суспензионного ПВХ используют высокопроизводительные осадительные горизонтальные центрифуги непрерывного действия со шнековой выгрузкой осадка, которые, несмотря на более высокое остаточное влагосодержание осадка (25 – 30%), обеспечивают непрерывность технологического процесса и сравнительно небольшой унос твердой фазы ПВХ с фугатом. В производстве суспензионного ПВХ используют осадительные центрифуги с диаметром ротора от 500 до 800 мм производительностью от 2 до 5 т/ч в пересчете на сухой продукт.

Высокими технико-экономическими показателями обладает центрифуга ОГН-802К-07 разработки НИИхиммаша с диаметром ротора 800 мм и длиной его 2000 мм (рис. 3.4) [80]. Она предназначена для суспензий ПВХ с концентрацией твердой фазы 20 – 25% и обеспечивает производительность по исходной суспензии 20 – 21 м³/ч, по осадку – 5,5 – 5,6 т/ч при влажности 28 – 30% (4 – 5 т/ч в пересчете на сухой

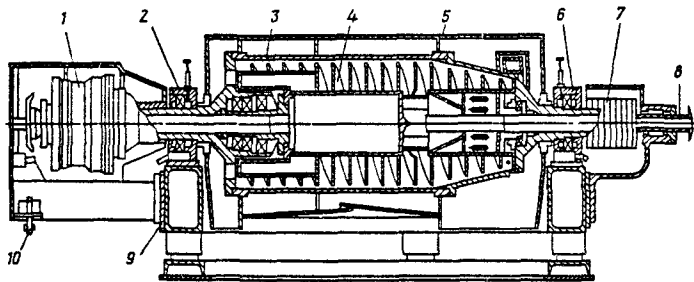


Рис. 3.4. Центрифуга ОГШ-802К-07 разработки НИИхиммаша:

1 — планетарный редуктор; 2, 6 — коренные подшипники; 3 — ротор; 4 — шнек; 5 — кожух; 7 — приводные ремни; 8 — труба питания; 9 — станина; 10 — механизм защиты редуктора

продукт). Унос твердой фазы с фугатом гарантируется не более 70 мг/л, но фактически он значительно меньше (не более 30 мг/л), что обеспечивается высоким фактором разделения ($F_r = 1220$ при частоте вращения ротора 1650 об/мин) и повышенным по сравнению с обычными универсальными центрифугами отношением длины ротора L к его диаметру D ($L/D = 2,2$).

Соотношение между влажностью осадка ПВХ и содержанием его в фугате (и соответственно производительность центрифуги) устанавливается регулируемым по высоте заслонками (порожками) в сливных отверстиях в торцевой стенке ротора. Привод от электродвигателя (90 кВт) к ротору осуществляется через гидравлическую турбомуфту, привод на шнек — через двухступенчатый планетарный редуктор, который обеспечивает необходимую разницу между скоростями вращения ротора и шнека (18 об/мин), обуславливающую перемещение осадка к выгрузным окнам ротора. Шнек — двухзаходный с защитой несущей кромки противоабразивной наплавкой из стеллита. Центрифуга оснащена противоперегрузочной защитой, обеспечивающей прекращение подачи суспензии по питательной линии. Центрифуга ОГШ-802К-07 в негерметизированном исполнении со взрывозащитным оборудованием.

Кроме осадительных центрифуг в технологии получения суспензионного ПВХ нашли применение комбинированные горизонтальные осадительно-фильтрующие центрифуги со шнековой выгрузкой осадка, которые сочетают в одном роторе принципы центробежного осаждения и центробежного фильтрования суспензий. Благодаря этому центрифуги имеют высокую удельную производительность [143]. На рис. 3.5 показана комбинированная осадительно-фильтрующая центрифуга SVS 900x1800 фирмы "Гумбольдт" (ФРГ), которой оснащено многотоннажное производство суспензионного ПВХ на Саянском ПО "Химпром".

Центрифуга имеет цилиндрическо-конический ротор, коническая часть которого имеет сплошную обечайку, а цилиндрическая — выполнена в виде шпальтового щелевидного сита, т.е. набора пластин толщи-

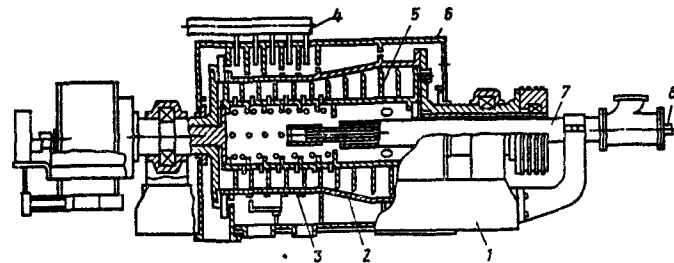


Рис. 3.5. Центрифуга SVS 900x1800 фирмы "Гумбольдт":

1 — станина; 2 — осадительная часть ротора; 3 — фильтрующая часть ротора; 4 — устройства для регенерации сит; 5 — шнек; 6 — кожух; 7, 8 — трубы для подачи суспензии и промывной воды

ной 2 мм, образующих щелевые зазоры шириной 0,3 — 0,4 мм. Внутри наборной обечайки укреплено сито с просечными профильными отверстиями длиной 4 мм и шириной 0,05 — 0,2 мм. Таким образом, в конической части ротора происходит центробежное осаждение твердой фазы суспензии, а в цилиндрической — фильтрование и отжим осадка. Фугат и фильтрат отводятся отдельно. Вследствие соизмеримости размеров частиц ПВХ и просечных отверстий сит в фильтрующей части ротора происходит проскок твердой фазы суспензии с фильтратом и забивка сит и шпальтового набора пластин. Поэтому в центрифуге предусмотрена регенерация сит периодической подачей воды под давлением через патрубки, установленные снаружи фильтрующей части ротора, а весь фильтрат (10 — 15% от количества фугата) возвращается по внешнему контуру на вход центрифуги, где смешивается с исходной суспензией.

В окнах для слива фугата в торцевой стенке ротора имеются поворотные заслонки, позволяющие устанавливать уровень слива и таким образом регулировать чистоту фугата, влажность осадка и производительность центрифуги. Чем ближе к оси установлены порожки, тем чище фугат, но повышается влажность осадка или снижается производительность центрифуги.

Центрифуга SVS 900x1800 имеет следующие технические данные: диаметр ротора 900 мм, длина ротора 1800 мм, мощность привода 200 кВт, частота вращения ротора 1490 об/мин, фактор разделения 1118, производительность по исходной суспензии 40 м³/ч, по сухому продукту 10 — 11 т/ч, влажность осадка 25 — 30%, содержание твердой фазы в фугате 380 мг/л. Центрифуга оснащена противоперегрузочной защитой и гидравлической турбомуфтой.

Благодаря высокой производительности центрифуга SVS 900x1800 обеспечивает работу одной технологической линии производства ПВХ мощностью 80 тыс. т/год. Однако она имеет существенный недостаток, заключающийся в значительном уносе твердой фазы с фугатом, несмотря на рециркуляцию фильтрата. Кроме того, рецикл фильтрата приводит к постепенному зашламлению суспензии мелкими фрак-

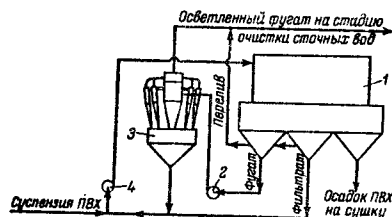


Рис. 3.6. Схема установки батарейного гидроциклона БГЦА-200/40х12 на центрифуге SVS 900х1800:

1 — центрифуга; 2 — насос; 3 — гидроциклоны

циями ПВХ с периодическим залповым сбросом продукта в сливную линию, в результате чего фактические потери ПВХ превышают паспортные показатели. Так, по данным исследования производства ПВХ на Саянском ПО "Химпром" средняя концентрация ПВХ в фугате после центрифуг составила 780 мг/л.

Столь большой унос продукта с фугатом влечет за собой усложнение и удорожание стадии очистки сточных вод за счет установки фильтр-прессов или листовых фильтров повышенной мощности, а главное — существенно увеличивает общее количество твердых отходов производства ПВХ. Поскольку уносимый с фугатом ПВХ представляет собой целевой продукт, необходимо его максимальное извлечение из фугата. В этом отношении заслуживает интерес опыт применения гидроциклонной техники для частичного извлечения уносимого ПВХ из фугата. Установка батарейного гидроциклона БГЦА-200/40х12 разработки Нижегородского политехнического института (НПИ), представляющего собой объединенные в блок по последовательно-параллельной схеме один циклон диаметром 200 мм и 12 циклонов диаметром 40 мм, на линии отвода фугата из центрифуги SVS 900х1800 на Саянском ПО "Химпром" (рис. 3.6) привела к снижению содержания ПВХ в осветленной воде до 460 мг/л [72]. Уловленный ПВХ со сгущенной суспензией возвращается на вход центрифуги и выделяется вместе с осадком целевого продукта.

Как видно из приведенных данных, установка одного гидроциклонного аппарата не решает проблемы полного осветления фугата: потери продукта и нагрузка на очистные сооружения остаются большими. Поэтому необходимо устанавливать последовательно два или три батарейных циклона. Так, установка двух ступеней батарейных гидроциклонов БГЦ-150/40х8 конструкции НПИ на стадии выделения и сушки ПВХ Стерлитамакского ПО "Каустик" позволила снизить концентрацию ПВХ в фугате в промывных скрубберных водах от 2100 до 280 мг/л, а трехступенчатая установка батарейных гидроциклонов БГЦ-150/20х28 на Новомосковском ПО "Азот" дала снижение концентрации ПВХ в отводимых на очистку водах от 410 до 70 мг/л [72].

Установка гидроциклонов усложняет схему выделения ПВХ из суспензии, поэтому, сравнивая работу осадительных и осадит-

тельно-фильтрующих центрифуг, в технологии получения суспензионного ПВХ предпочтение следует отдать первым. Совершенствование центрифуг типа ОГЦ может идти по пути повышения фактора разделения и удлинения ротора [143]. Следует также помнить, что на эффективность разделения суспензии в большей степени влияет содержание мелких фракций (< 63 мкм) ПВХ, которое определяется рецептурными и технологическими факторами на стадии полимеризации ВХ.

3.3. Сушка суспензионного поливинилхлорида

Дисперсные и структурные характеристики, а также другие свойства суспензионного ПВХ позволяют применять при его сушке различные типы сушильных аппаратов, в частности одно- и двухступенчатые пневматические сушилки (прямотрубные, спиральные, вихревые), одно- и двухступенчатые сушилки кипящего слоя, барабанные, а также комбинированные сушильные установки, сочетающие принцип двухступенчатой сушки: пневмотруба — барабан, пневмотруба — кипящий слой. Такое многообразие аппаратного оформления обусловлено, во-первых, тем, что, как будет показано ниже, суспензионный ПВХ относится к дисперсным материалам гидродинамически переходного типа и его можно сравнительно легко высушивать во многих типах сушилок, и во-вторых, сложившимися тенденциями и традициями у разработчиков разных стран и фирм, а также их стремлением улучшить технико-экономические показатели стадии сушки ПВХ. В последние 10 — 15 лет выявились определенные направления в развитии сушильной техники для суспензионного ПВХ, обусловленные специфическими требованиями к качеству продукта, требованиями экологической чистоты производств ПВХ, безотходности и энергосбережения на стадии сушки.

Из применяемых для сушки суспензионного ПВХ сушилок со взвешенным и полувзвешенным слоем можно выделить две группы аппаратов по признаку продолжительности пребывания высушиваемого материала в зоне сушки: пневмосушилки (до 5 с) и барабанные или кипящего слоя (до 30 мин и более).

Как было показано в гл. 1, по структуре полимерного зерна ПВХ может быть двух видов — пористый и непористый (компактный). Компактные зерна ПВХ более прочно удерживают растворенный в полимерной фазе остаточный незаполимеризовавшийся винилхлорид и его не удается удалить полностью на стадии дегазации суспензии экономически приемлемыми способами, поскольку это длительный диффузионный процесс. Доведение остаточного содержания ВХ в ПВХ до санитарных норм возможно на стадии сушки. Однако, если пористый ПВХ можно сушить в любой из упомянутых выше сушилке, то непористый сушат в аппаратах, обеспечивающих длительное пребывание материала в зоне сушки, достаточное для диффузии растворенного ВХ к поверхности зерна и удаления его с сушильным агентом. Именно это положено в основу технологии сушки, например, на Саянском ПО "Химпром", где имеется две установки сушки с двухсту-

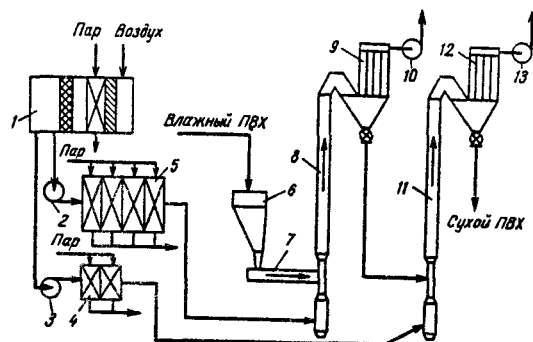


Рис. 3.7. Принципиальная технологическая схема установки двухступенчатой трубной пневматической сушилки для суспензионного ПВХ на Саянском ПО "Химпром":

1 — фильтр воздуха; 2, 3, 10, 13 — вентиляторы; 4, 5 — калориферы; 6 — бункер питательный; 7 — питатель вибрационный; 8 — труба-сушилка первой ступени; 9, 12 — фильтры рукавные; 11 — труба-сушилка второй ступени

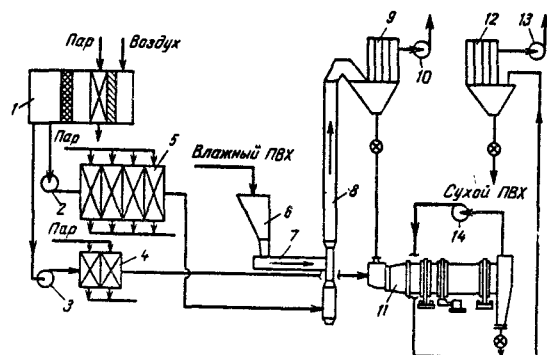


Рис. 3.8. Принципиальная технологическая схема комбинированной установки сушки сушилотруба — барабан для суспензионного ПВХ на Саянском ПО "Химпром":

1 — фильтр воздуха; 2, 3, 10, 13, 14 — вентиляторы; 4, 5 — калориферы; 6 — бункер питательный; 7 — питатель вибрационный; 8 — труба-сушилка первой ступени; 9, 12 — фильтры рукавные; 11 — барабанная сушилка второй ступени

пенчатой трубной пневмосушилкой для пористых марок ПВХ (рис. 3.7) и одна комбинированная двухступенчатая установка, в состав которой входит трубная пневмосушилка (первая ступень) и барабанная сушилка для непористых марок ПВХ (вторая ступень) (рис. 3.8). Такие сушильные установки довольно широко распространены в мировой практике получения суспензионного ПВХ.

Производительность каждой из этих установок составляет 10–11 т/ч по сухому продукту. Аппаратурно-технологическое оформление первой ступени сушки унифицировано для обеих схем. Воздух для сушки предварительно очищается от атмосферной пыли в волокнистом фильтре, оборудованном зимним обогревом, и распределяется

по двум ступеням через отдельные системы подогрева, подачи и последующей очистки отработанного теплоносителя от взвешенного ПВХ. Расход воздуха на первой ступени 55000 м³/ч, на второй — 33000 м³/ч, температура его на входе в первую ступень 160–170 °С, на выходе — 50–60 °С, на второй ступени температура на входе 100–120 °С, на выходе — 50–60 °С. Влажный ПВХ после центрифуги подается на вход первой ступени через бункер, оборудованный вибратором, и вибродатчиком питателем. На первой ступени ПВХ высушивается от начальной влажности 25–30% до конечной — 4 ± 1%, на второй — досушивается до требуемой конечной влажности 0,3%.

Оборудование сушильных установок имеет следующие характеристики. Трубы сушилки изготовлены из полированной нержавеющей стали, диаметр первой ступени 1800 мм, второй — 1200 мм, высота труб — 28 м. Барабанная сушилка диаметром 3,5 м, длиной 14 м имеет на первой четверти длины подъемно-лопастную насадку, на остальной части — секторную распределительную. В конце по периметру барабана установлены поворотные лопатки в виде диафрагмы: изменением угла их установки можно регулировать время задержки ПВХ в барабане. Время пребывания материала в барабане (более 30 мин) можно регулировать и углом наклона оси барабана в пределах от 0 до 4°.

Выделение подсушенного материала и высушенного продукта из потока отработанного воздуха, а также санитарная очистка последнего от пыли производится в рукавных фильтрах, оборудованных системой регенерации фильтровального материала обратной импульсной продувкой сжатым воздухом. Такая система намного проще и компактнее громоздкой многоступенчатой системы пылеулавливания, применяемой в сушильной установке с двухступенчатой трубной-сушилкой ТС-2-600 разработки НИИХиммаша [120], которая эксплуатируется на Новомосковском ПО "Азот": на каждой ступени сушки система пылеулавливания содержит последовательно установленные одиночный циклон, группу циклонов и мокрый скруббер типа СИОТ для санитарной очистки воздуха, что не только сложно и громоздко, но и дает большое количество загрязненных сточных вод, требующих дополнительной очистки.

Экологически важная проблема улавливания пыли из отработанного воздуха может быть успешно решена в обычных циклонах без применения громоздких и сложных в обслуживании рукавных фильтров или мокрых скрубберов. Резкое повышение степени улавливания ПВХ из воздуха (до 99,99%) достигается при отсосе части газа (20–30%) через пылевывпускной патрубок циклона с рециркуляцией его на вход циклона через дополнительный разгрузочный циклон сравнительно небольшого типоразмера [93]. Схемы пылеулавливания в циклонах с эжекционной выгрузкой продукта хорошо вписываются в установки двухступенчатых пневмосушилок при использовании в качестве дополнительного циклона сушилок безуносного типа, например спирально-вихревой пневмосушилки. Такая схема реализована при реконструкции двухступенчатой сушилки по типу труба — кипящий

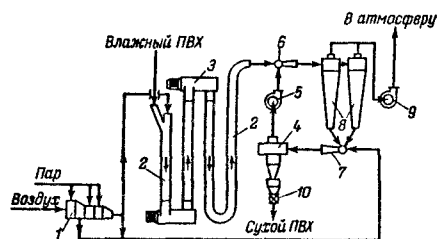


Рис. 3.9. Принципиальная технологическая схема установки сушки дисперсионного ПВХ на Днепродзержинском ПО "Азот":

1 — паровой калорифер; 2 — труба-сушилка; 3 — поворотное устройство (лопастной ротор); 4 — спирально-вихревая сушилка; 5 — воздушодувка; 6 — смеситель-инжектор; 7 — смеситель-эжектор; 8 — циклоны; 9 — дымосос; 10 — шиберный затвор

слой для дисперсионного ПВХ производительностью 2,62 т/ч на Днепродзержинском ПО "Азот" [130]. Вторая ступень (сушилка кипящего слоя) и узел санитарной очистки отработанного теплоносителя (рукавный фильтр с вентиляторами) заменены спирально-вихревой пневмосушилкой безуносного типа КСВ-600, сблокированной с циклонной частью. Принципиальная технологическая схема установки сушки после реконструкции показана на рис. 3.9.

Сушильная установка при сохранении проектной производительности обеспечивает очистку отработанного сушильного воздуха от пыли ПВХ до концентрации не более 18 мг/м³ при регламентной норме 60 мг/м³. При этом получена экономия электроэнергии, поскольку из схемы удален один хвостовой вентилятор и высвобождены пылеочистное оборудование (рукавный фильтр площадью 600 м² с вентилятором) и производственные площади (около 60 м²). В данной схеме сушилка второй ступени, кроме основной функции — досушки продукта, выполняет функцию сепарации высушенного продукта, а вместе с основными циклонами — санитарную очистку отработанного сушильного агента. Ряд технических решений способствует интенсификации сушки (спирально-вихревая сушилка), энергосбережению и решению экологических проблем (циклон с рециклом).

Вопросы интенсификации и энергосбережения рассмотрены на примере сушки дисперсных материалов с небольшим внутридиффузионным сопротивлением переносу тепла и влаги в [93]. Не вдаваясь в подробности анализа, отметим, что применительно к сушке дисперсионного ПВХ интенсификация может быть достигнута уменьшением расхода воздуха на сушку, повышением концентрации материала, движущей силы процесса сушки и относительных скоростей газа и частиц материала. Снижение расхода воздуха на сушку приводит также к уменьшению мощности тяго-дутьевого оборудования и типоразмеров оборудования пылеулавливающего тракта.

Расход воздуха может быть уменьшен путем максимально возможного повышения его температуры на входе в сушилку и минимально возможным снижением температуры на выходе, т.е. при работе близко

к границе насыщения его парами влаги. Максимальную температуру можно применять в аппаратах идеального вытеснения (прямотрубные и спиральные пневмосушилки), когда контакт газа и дисперсной фазы происходит при высоком начальном влагосодержании материала и температура его не может превышать температуру мокрого термометра. Из термодинамического анализа процесса сушки известно, что на расход агента сушки существенно влияет количество дополнительно вводимого тепла [94]. Это тепло можно подвести с помощью греющих элементов, установленных непосредственно в зоне сушки и таким образом значительно уменьшить требуемое для процесса сушки количество сушильного агента.

Концентрация высушиваемого материала в зоне сушки зависит от типа сушилки. Для трубных пневмосушилок она минимальна (10–5 – 10–3 м³/м³), для сушилок с псевдооживленным слоем она максимальна и в зависимости от режима псевдооживления (фонтанирующий или кипящий слой) составляет от 0,05 до 0,45 м³/м³ (что соответствует порозности слоя $\epsilon = 0,95 - 0,55$). Следовательно, при прочих равных условиях сушилки кипящего слоя могут быть интенсивнее трубных пневмосушилок на 2 – 3 порядка. Однако движущая сила процесса сушки оказывается максимальной для трубных и спиральных пневмосушилок (как для аппаратов с идеальным вытеснением фаз), в то время как для сушилок кипящего слоя, работающих в режиме, близком к идеальному смешению, движущая сила минимальна и может быть на несколько порядков ниже по сравнению с прямоточными сушилками.

Относительные скорости движения частиц ПВХ и газа в трубных пневмосушилках кипящего слоя практически одинаковы и примерно равны скорости витания, обусловленной главным образом диаметром частиц (для дисперсионного ПВХ $\approx 0,25$ м/с). В сушилках с закрученными потоками газ-взвесь относительная скорость движения газа в зависимости от режима сушки и конструкции сушилки составляет 10 – 40 м/с, что на два порядка выше скорости витания. Кроме того, за счет торможения частиц в газовом потоке в этих сушилках возрастает и концентрация материала в зоне сушки.

В некоторых случаях концентрация твердой фазы оказывает преобладающее влияние на объем рабочей зоны сушилки [94]. В этом отношении перспективными следует считать сушилки кипящего слоя при условии осуществления процесса при минимальной порозности слоя. Однако широкое применение сушки дисперсионного ПВХ в кипящем слое связано со способностью его качественно псевдооживляться (без пузырей, каналаобразования, отложений на газораспределительной решетке, чрезмерного пылеуноса), а также с условиями, необходимыми для качественного псевдооживления.

Для оценки условий и пределов существования качественного псевдооживленного слоя ПВХ были рассчитаны характеристики (площадь газораспределительной решетки и гидравлическое сопротивление) аппарата кипящего слоя производительностью 10 т/ч при сушке

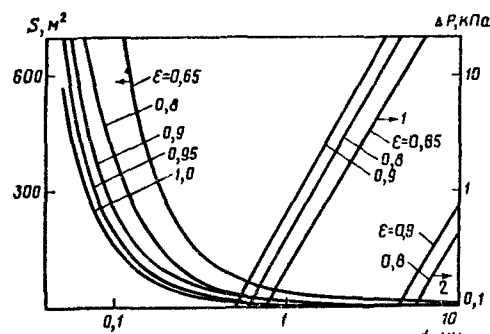


Рис. 3.10. Зависимость площади S и гидравлического сопротивления ΔP псевдооживленного слоя от его порозности ϵ и диаметра высушиваемых частиц d пористого (1) и непористого (2) ПВХ:

1 — пористый материал; 2 — непористый материал

пористого и непористого ПВХ, средний диаметр частиц которого условно принимали в интервале от 40 мкм до 10 мм, а порозность слоя — от 0,65 до 1,0 [93]. Результаты расчетов представлены графически на рис. 3.10. Кривые зависимости площади псевдооживленного слоя от диаметра частиц в полулогарифмических координатах имеют гиперболическую форму. Верхние ветви гипербол соответствуют минимально допустимым размерам частиц; дальнейшее уменьшение размера частиц требует чрезмерного увеличения площади решетки, при сохранении же размеров площади неизбежен вынос частиц из слоя. Нижние ветви соответствуют размерам частиц, для которых требуемая площадь слоя минимальна и мало изменяется с увеличением диаметра частиц. Нижние ветви кривых отвечают оптимальной области размеров частиц, для которых требуется аппарат минимальных габаритов.

Как видно из графиков, минимально допустимый размер частиц находится в пределах 100 — 150 мкм, а область оптимальных размеров начинается выше — примерно от 500 мкм. Между 100 и 500 мкм имеется переходная область, для которой существенно изменяется требуемая площадь решетки в зависимости от размера частиц материала, но псевдооживленный слой еще можно применять для сушки. Эта область дисперсности материала названа гидродинамически переходной [93]. Для материалов с более высокой дисперсностью способ сушки в кипящем слое не приемлем, для них более подходит сушка в условиях пневмотранспорта. Обычный суспензионный ПВХ со средними размерами частиц от 80 до 150 мкм следует отнести к дисперсным материалам гидродинамически переходного типа и его можно эффективно высушивать как в пневмосушилках, так и в сушилках кипящего слоя (при повышенной порозности слоя), поэтому оба эти способа сушки существуют и развиваются параллельно.

Что касается гидравлического сопротивления слоя, то, как видно из

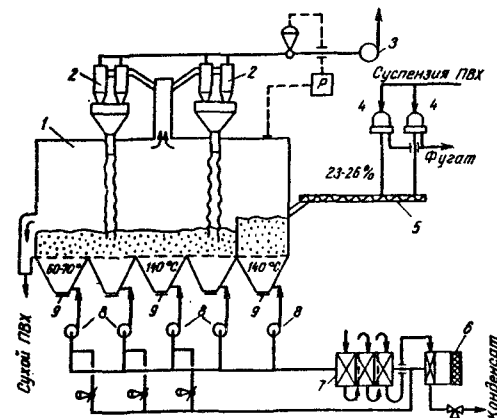


Рис. 3.11. Сушилка кипящего слоя для ПВХ химкомбината "Девня" (Болгария):

1 — сушильная камера; 2 — циклоны; 3, 8 — вентиляторы; 4 — центрифуги; 5 — винтовой конвейер; 6 — фильтр; 7 — калориферы; 9 — газораспределительные коробки

графика, для реального пористого и непористого суспензионного ПВХ оно невелико и может быть обеспечено тяго-дутьевым оборудованием среднего давления.

Рассмотренные ниже с учетом проведенного анализа некоторые из реализованных в промышленности вариантов аппаратного оформления процесса сушки ПВХ содержат перспективные технические решения или полезные элементы, которые могут быть использованы при разработке новой сушильной техники.

На рис. 3.11 показана многозонная однокамерная сушилка кипящего слоя для суспензионного ПВХ производительностью 5 т/ч химкомбината "Девня" (Болгария) [94]. Сушильный аппарат и вся установка имеет ряд особенностей, позволяющих проводить процесс сушки ПВХ качественно и эффективно. В сушилке имеется пять зон подачи теплоносителя, температура которого последовательно снижается по ходу высушиваемого материала от 140 до 60 — 70 °С. Первая зона отделена от остальных вертикальной перегородкой, высота которой больше сливного порога. Это позволяет подсушивать влажный материал при большей порозности во избежание комкования и отложения продукта на газораспределительной решетке. Газораспределительная решетка выполнена двухслойной: верхний слой — перфорированный стальной лист, нижний — плита из текстолита. Текстолит является теплоизоляционным материалом, поэтому стальная решетка имеет температуру, близкую к температуре псевдооживленного слоя, что предотвращает перегрев и пригар продукта. Поэтому сушилка может работать в течение длительного времени без остановки на чистку.

Следует заметить, что одной из причин неудовлетворительной работы (частые чистки, загрязнение продукта) сушилок с псевдооживленным слоем СПС-2, нашедших применение в первых крупнотоннажных

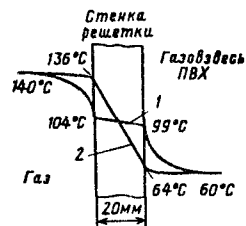


Рис. 3.12. Температура стенки газораспределительной решетки, изготовленной из стали Х18Н10Т (1) и текстолита (2)

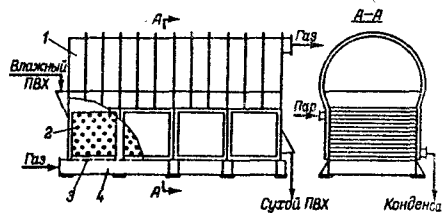


Рис. 3.13. Сушилка кипящего слоя для ПВХ фирмы "Эшер Висс" (Швейцария):

1 — сушильная камера; 2 — трубчатый теплообменник; 3 — газораспределительная решетка; 4 — газораспределительный короб

ных производствах ПВХ и работающих до настоящего времени, является размягчение и пригорание ПВХ к поверхности газораспределительной решетки со стороны газовзвеси высушиваемого материала, что обусловлено ее разогревом до высокой температуры, несмотря на сравнительно низкую температуру под решеткой (135 – 140 °С) и большую толщину решетки (20 мм). Выполненные нами расчеты показали, что за счет переноса тепла от газа под решеткой к газовзвеси ПВХ теплопередачей через стенку газораспределительной решетки [сталь Х18Н10Т с теплопроводностью 17,5 Вт/(м·К)] при рабочих условиях: процесса сушки поверхность, прилегающая к слою, нагревается до температуры 99 °С (рис. 3.12), т.е. выше температуры стеклования полимера. В этих же условиях температура поверхности решетки, выполненной из текстолита с коэффициентом теплопроводности 0,16 Вт/(м·К), составляет 64 °С, т.е. ниже температуры стеклования ПВХ, что и обуславливает стабильную работу сушилки химкомбината "Девня".

В рассматриваемой установке применена система регулирования "нуль-давление" в сушильной камере и осуществлена связь системы питания с подачей суспензии ПВХ на центрифугу, что упрощает автоматическое регулирование процесса сушки и оптимизирует работу всего узла выделения и сушки. Процесс сушки ведется при температуре воздуха на выходе 45 – 50 °С, что очень близко к насыщению и обеспечивает высокую степень использования тепла. Циклоны не изолированы и у стенок отработанный воздух охлаждается до точки росы. Сконденсировавшаяся влага стекает в виде пленки и эффективно улавливает пыль ПВХ, которая через гибкие тканевые рукава возвращается в кипящий слой высушиваемого материала. Рукава играют роль обратных клапанов, не допуская обратного проскока воздуха в циклоны.

Сушилки кипящего слоя обладают большими возможностями по вводу дополнительного тепла непосредственно в зону сушки. Так, в сушилке для суспензионного ПВХ производительностью 10 т/ч фирмы

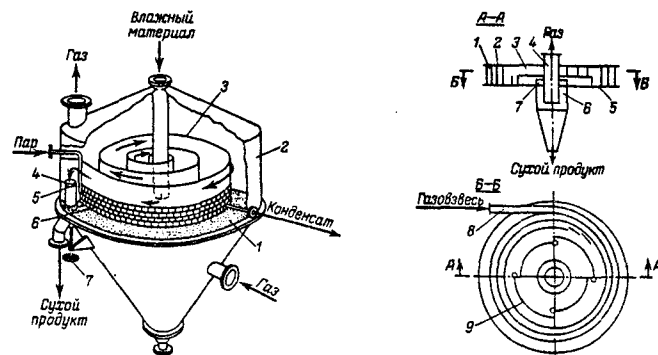


Рис. 3.14. Сушилка кипящего слоя для ПВХ фирмы "Ниро Атомайзер" (Дания):

1 — газораспределительная решетка; 2 — корпус; 3 — спиральная перегородка; 4 — сливной патрубок; 5 — кольцо для регулирования уровня слоя; 6 — элемент нагрева; 7 — устройство для полного опорожнения

Рис. 3.15. Комбинированная спирально-вихревая пневмосушилка с циклонным сепаратором (КСВ):

1 — спиральный канал; 2 — крышка; 3 — вихревая камера; 4 — выхлопная труба; 5 — днище; 6 — циклонный сепаратор; 7 — порожек; 8 — патрубок; 9 — элементы регулирования

"Эшер Висс" (Швейцария) греющие элементы, выполненные в виде пучков обогреваемых паром труб, помещены непосредственно в кипящий слой материала (рис. 3.13) [131]. Суммарная площадь поверхности трубчатки позволяет подводить 60 – 80% требуемого для сушки тепла, что приводит к снижению количества подаваемого на сушку воздуха в 4 раза и уменьшению площади решетки в 3 раза. Конструкция сушилки такова, что можно быстро открыть боковые люки и выкатить на роликах блоки теплообменников для чистки. Коэффициент теплоотдачи от поверхности греющих труб к омываемому их потоку газовзвеси достигает 300 Вт/(м·К), что обусловлено поперечным обтеканием труб газовым потоком и присутствием в нем твердой фазы взвешенного дисперсного материала. Однако такая конструкция имеет недостаток, заключающийся в отложении частиц ПВХ в застойных зонах — на верхних сторонах поверхностей горячих труб. Отложившийся ПВХ подвергается длительному воздействию высоких температур и постепенно разлагается, загрязняя продукт. Поэтому и требуется частая чистка теплообменников.

Более рационально осуществлен подвод тепла в зону сушки в однокамерной сушилке кипящего слоя для ПВХ производительностью 10 т/ч фирмы "Ниро Атомайзер" (Дания). Отличительной особенностью сушилки (рис. 3.14) является направляющая спиральная перегородка, образующая канал прямоугольного сечения в виде раскручивающейся спирали [94]. Влажный ПВХ подается по трубе в центр решетки, псевдоожижается и постепенно перемещается вдоль канала к концу спирали, где выгружается через сливной порожек. Достоинство данной конст-

рукции состоит в отсутствии застойных зон, которых невозможно избежать в камерах прямоугольной формы. Спиральная перегородка выполнена в виде греющих элементов с паровым обогревом, от которых к высушиваемому материалу подводится до 50% тепла. В этой конструкции отложения ПВХ на греющих вертикальных панелях исключены. Решетка выполнена в виде стального листа с просечными чешуеобразными щелями, обеспечивающими струйный режим истечения газа вдоль поверхности решетки, что исключает отложение и прилипание к ней частиц ПВХ.

Эффективным способом интенсификации тепломассообменных процессов в потоках газовзвесей является увеличение относительной скорости фаз, обеспечиваемое центробежной силой при движении газовзвеси в спиральном канале или вихревой камере. Обе модификации проверены при сушке ПВХ и показали возможность эффективной одноступенчатой сушки. Переход на одноступенчатую сушку позволяет уменьшить число аппаратов в установке, снизить ее металлоемкость, тепловые потери и энергозатраты на тяго-дутьевое оборудование. Высокими технико-экономическими показателями при сушке суспензионного ПВХ характеризуется опытная спиральная пневмосушилка разработки НИИполимеров и МИХМа, отличительной особенностью которой является бифилярное расположение плоского спирального канала (в виде двух спиралей Архимеда) [94]. Бифилярная навивка спиральных перегородок канала обеспечивает рекуперацию тепла по длине сушильного тракта и снижение тепловых потерь в окружающую среду.

Примером технического решения сушки ПВХ в вихревых камерах может служить сушилка, разработанная фирмой "Конвекс" (Англия) [234]. Она представляет собой аппарат с вертикальной осью вращения потока газовзвеси и характеризуется высокой сепарирующей и удерживающей способностью (до 2 – 10 мин), что важно для трудносохнущих полидисперсных материалов. Вихревые сушилки НИИхиммаша [120], также успешно испытанные при сушке ПВХ, отличаются от сушилок "Конвекс" горизонтальным расположением оси цилиндрической сушильной камеры.

Эффективность использования сушилок спирального и вихревого типов существенно снижается вследствие необходимости включения в состав установки сушилки пылеулавливающего оборудования. Эта задача решается применением сушильных аппаратов безуносного типа путем включения в конструкции сушилок пылеуловителей или их элементов. В частности, известны вихревые пылеуловители со встречными закрученными потоками газовзвесей, модифицированные в сушилки безуносного типа. Это направление развивает НИИхиммаш и МТИ [94, 120]. Известен опыт применения сушилки со встречными закрученными потоками для сушки суспензионного ПВХ на Новокосковском ПО "Азот". Перспективным направлением является использование в пневмосушилках циклонных элементов. Ряд модификаций пневмосушилок спирального и вихревого типов на этой основе ра-

ботан МИХМом и НИИполимеров. Общим для них является наличие пневмоканала прямоугольного сечения, изогнутого по длине в форме спирали Архимеда и расположенного в горизонтальной плоскости, который примыкает к горизонтальной вихревой камере, заблокированной с сепарирующей (циклонной) камерой. Базовая конструкция комбинированной спирально-вихревой пневмосушилки (КСВ) показана на рис. 3.15. В пневмосушилке имеется спиральный канал прямоугольного сечения, образованный вертикальной спиральной перегородкой, плоским дном и съемной крышкой. По оси пневмосушилки установлен циклонный сепаратор, образующий с последним витком спирали вихревую камеру, в которой размещены элементы регулирования. Между вихревой камерой и циклонным сепаратором имеется съемный порожек. Изменяя высоту порожка, можно регулировать общее время пребывания всего материала в вихревой камере. Время пребывания отдельных фракций материала регулируется положением элементов 9.

Комбинация спирального канала идеального вытеснения с вихревой камерой идеального смешения фаз позволяет использовать высокотемпературный сушильный агент для удаления свободной и слабовязанной влаги из материала в спиральном канале с последующей досушкой продукта в вихревой камере охладившимся сушильным агентом в течение более длительного времени при мягких температурных условиях. Как видно из рисунка, сушилка КСВ может быть выполнена как чисто спиральная, если навить спираль непосредственно от циклонного сепаратора, так и чисто вихревая, если удалить спиральную часть.

Использование сушилок этого типа ограничивается диаметром циклонного сепаратора, обеспечивающего требуемую степень очистки газа, и, следовательно, предельным расходом сушильного агента (практически до 15 тыс. м³/ч). При необходимости увеличения производительности сушилки можно объединять в блоки аналогично обычным циклонам. Кроме того, большие возможности повышения производительности этих сушилок открываются при использовании перегретого водяного пара в качестве сушильного агента.

3.4. Сушка поливинилхлорида в среде перегретого водяного пара

Перегретый водяной пар имеет ряд существенных преимуществ перед другими теплоносителями, используемыми в качестве агентов конвективной сушки [89]: возможность использования вторичного пара и сохранение основного пара в контуре рециркуляции (в связи с этим высокий энергетический к.п.д. процесса); уменьшение требуемого количества пара в контуре циркуляции (так как удельная теплоемкость пара в два раза выше теплоемкости воздуха); более высокая интенсивность сушки за счет интенсификации фазового испарения (испарение влаги происходит в режиме кипения); отсутствие кислорода в сушильной среде, что позволяет значительно повысить температуру сушки.

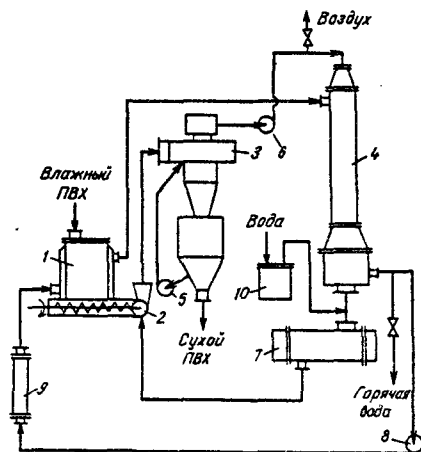


Рис. 3.17. Принципиальная технологическая схема экспериментальной установки сушки ПВХ в среде перегретого водяного пара:

1 — бункер-питатель; 2 — инжектор; 3 — спирально-вихревая пневмосушилка; 4 — теплоутилизатор-пылеуловитель; 5, 6 — вентиляторы; 7 — электрокалорифер; 8 — насос; 9 — патронный фильтр; 10 — парогенератор

Разработка велась в направлении функционального совмещения различных процессов в минимальном числе аппаратов для предельного упрощения технологической схемы сушки ПВХ паром и повышения надежности ее работы. В качестве сушильного аппарата была применена описанная выше спирально-вихревая пневмосушилка, оснащенная системой местного рецикла для ослабления обратного осевого вихря и уменьшения радиального стока газа в циклонной части [169], что значительно повысило эффективность технологического разделения газовой и дисперсной фаз. Процессы окончательной очистки пара от пыли ПВХ, конденсации избытка пара и отвода тепла инертов совмещены в одном аппарате — теплоутилизаторе-пылеуловителе, представляющем собой низкоскоростной скруббер Вентури регулярной трубчатой насадкой, показавшей высокую эффективность при небольшом гидравлическом сопротивлении. Принципиальная технологическая схема экспериментальной установки сушки ПВХ в среде перегретого водяного пара приведена на рис. 3.17.

Установка включает три замкнутых контура циркуляции. В замкнутый контур по пару входят бункер-питатель, инжектор, пневмосушилка, теплоутилизатор-пылеуловитель, вентилятор 6 и электрокалорифер. Дополнительный контур циркуляции включает теплоутилизатор-пылеуловитель; насос, патронный фильтр и бункер-питатель. Местный контур по пару в сушилке обеспечивает вентилятор 5. Перед сушкой установку разогревают путем циркуляции горячего воздуха, затем из парогенератора в систему подается пар, который вытесняет воздух в течение 5–10 мин, после чего на сушку подается ПВХ.

После сушки ПВХ перегретым паром получался однородный порошок белого цвета, внешний вид которого соответствует техническим условиям. Число прозрачных точек было в пределах 1–6 шт. на $0,1 \text{ см}^3$, время поглощения пластификатора — до 10 мин, масса поглощенного пластификатора — в пределах 25–30 г на 100 г ПВХ. Температура разложения ПВХ находилась в пределах $102–112^\circ\text{C}$ и соответствовала температуре разложения исходной смолы. Конечная влажность ПВХ в опытах составляла 0,05–0,36%, остаточное содержание ВХ — в пределах 0,3–5,0 млн. $^{-1}$ в зависимости от содержания ВХ в исходном ПВХ (6,6–37 млн. $^{-1}$) и режима сушки (200°C — на входе, $103–130^\circ\text{C}$ — на выходе). Таким образом, показатели ПВХ, высушенного на установке, соответствовали высшей категории качества.

Производительность сушилки составила 18–20 кг/ч при расходе сушильного агента в цикле 140–160 кг/ч. Концентрация пыли в паре на выходе из сушилки существенно зависела от кратности местного рецикла. В отсутствие рециркуляции запыленность сушильного агента достигала 40 мг/м 3 , при кратности рециркуляции более 0,2 пыль на выходе из сушилки не обнаруживалась (кратность рециркуляции 0,3 соответствует рабочим условиям сушилки). После теплоутилизатора-пылеуловителя пыль ПВХ в теплоносителе отсутствовала при всех рабочих режимах установки сушки. Начало проскока пыли обнаруживалось при повышении концентрации на входе более 400 мг/м 3 , что невозможно при рабочих режимах работы системы.

По результатам исследования был выполнен энергетический анализ различных вариантов процесса сушки ПВХ, который свидетельствовал о более высоком значении эксергетического к.п.д. способа сушки паром (22%) по сравнению с базовым вариантом сушки в барабанной сушилке (5%); расход греющего пара в сушильных установках составляет соответственно 1,2 и 2,71 кг/кг испаренной влаги. Проведена также оценка влияния подсоса воздуха в замкнутый контур и поступления в него винилхлорида из высушиваемого материала на состав сушильного агента при сушке перегретым паром, которая показала реальную возможность достижения концентрации пара в сушильном агенте не менее 95%. Кроме того, показана возможность применения вместо чистого пара сильно переувлажненного воздуха с достаточно высокой эффективностью. Расчеты показали, что даже при условии повышенного содержания ВХ в исходном ПВХ (до 500 млн. $^{-1}$) в циркулирующем сушильном агенте поддерживается концентрация ВХ, соответствующая равновесному содержанию его в ПВХ около 1 млн. $^{-1}$, что меньше допустимого по требованиям санитарных норм на суспензионный ПВХ.

Одним из путей утилизации низкопотенциального тепла паровой сушки может быть использование его непосредственно в процессе сушки. В рассмотренных выше схемах это тепло частично используется для подогрева исходного влажного материала. Другим перспективным вариантом может быть разделение установки сушки на две ступени, первая из которых работает с замкнутым циклом пара, а вторая — на

воздухе, подогреваемым теплом, утилизируемым с первой ступени. Расчеты показывают, что это почти равноценный с чисто паровой сушкой вариант по эффективности энергосбережения. Именно такой вариант характеризуется наиболее высокими технико-экономическими показателями в анализе [67], выполненном при рассмотрении альтернативных вариантов сушки по модифицированной методике приведенных затрат.

Применение в качестве сушильного агента перегретого водяного пара вносит ряд особенностей в сушку ПВХ. При конвективной сушке дисперсный материал быстро нагревается до температуры мокрого термометра, которая в случае паровой среды при атмосферном давлении равна 100 °С, т.е. температуре кипения. Как показывают опыты, этот период занимает большую часть (90 – 95%) общего баланса времени сушки [38]. При сушке ПВХ в этих условиях полимер находится в высокоэластическом состоянии, так как $T_c = 80$ °С. Под действием давления паров, образующихся при кипении внутренней влаги, скелет капиллярно-пористого тела благодаря своей эластичности будет растягиваться, расширяя проходное сечение пор и капилляров. При этом создаются условия для постоянной релаксации давления и поддержания постоянной температуры частицы ПВХ. В этом случае сопротивление диффузии существенно снижается (величина критерия Лыкова достаточно велика) и устанавливается эквивалентный тепло- и массообмен, когда количество испаряемой из частицы влаги точно эквивалентно подведенному к материалу количеству тепла. Таким образом, задача массопереноса сводится к чисто теплообменной, т.е. классической задаче нагрева сферы.

Другим аспектом использования в сушильной установке в качестве сушильного агента перегретого пара является невозможность достижения 100%-го состава паровой среды [34]. Это обусловлено попаданием в систему воздуха с поступающим на сушку влажным материалом и подсосами через неплотности тяго-дутьевого оборудования. В случае сушки ПВХ следует учитывать еще и ВХ, содержащийся в материале, который вместе с испаряемой влагой переходит в газообразное состояние. При поступлении воздуха, ВХ и водяного пара из высушиваемого материала в сушильную установку в ней образуется паровоздушная смесь, которая при условии сброса из системы излишков среды постепенно приходит к некоторому равновесному составу. Так как сушильные установки с замкнутым циклом теплоносителя имеют высокую кратность рециркуляции, их можно рассматривать как проточные реакторы идеального смешения непрерывного действия [60], для которых равновесный состав компонентов в стационарных условиях и время выхода на стационарный режим рассчитываются достаточно просто.

Материальный баланс сушильной установки с замкнутым циклом паровой среды при условиях постоянного равномерного поступления в нее воздуха, ВХ, испаряемой влаги и эквивалентным сбросом паро-

газовой смеси выражается следующим уравнением:

$$G_{см} = L(1 + X + Y), \quad (3.8)$$

где $G_{см}$ — избыточное количество парогазовой смеси, отводимой из сушильной установки; L — количество сухого воздуха, поступающего с влажным материалом и подсасываемого через неплотности; X — массовая доля водяного пара в смеси; Y — массовая доля ВХ в смеси.

Согласно условию идеального смешения концентрации пара X и винилхлорида Y установятся во всех точках сушильной установки. При этом равновесные объемные концентрации водяного пара φ_X и ВХ φ_Y в условиях установившегося режима можно выразить следующим образом:

$$\varphi_X = \frac{V_X}{V_{см}} = \frac{\rho_{см}(LX_0 + W)}{\rho_X L(1 + X + Y)}; \quad (3.9)$$

$$\varphi_Y = \frac{V_Y}{V_{см}} = \frac{\rho_{см} m}{\rho_Y L(1 + X + Y)}, \quad (3.10)$$

где $V_{см}$, V_X , V_Y — объемный расход смеси, водяного пара и ВХ; $\rho_{см}$, ρ_X , ρ_Y — плотности смеси, водяного пара и ВХ; m — количество выделяемого ВХ.

Рассматривая процесс изменения концентрации во времени, можно получить выражение для расчета времени τ достижения равновесной концентрации в установке, которое применительно к любому компоненту можно представить в виде

$$\tau = - \frac{1}{\sigma_{см}} \ln \left[1 - \frac{\sigma_{см} V(\varphi_i - \varphi_{i0})}{V_i(1 - \varphi_{i0})} \right], \quad (3.11)$$

где $\sigma_{см} = V_{см}/V$ — кратность обмена парогазовой смеси в сушильной установке, 1/с; V — объем сушильной установки; φ_i , φ_{i0} — равновесная и начальная объемная концентрация компонента; V_i — объемный расход компонента i .

Расчет показывает, что это время невелико и составляет в зависимости от объема и размеров установки сушки 2 – 15 мин. Это означает, что пуск установки в режиме паровой сушки может быть осуществлен на воздухе, т.е. без постороннего источника пара. Через указанный промежуток времени объем сушильной установки будет заполнен парами испаряемой из материала влаги до равновесного состояния.

Практический интерес представляют еще три аспекта рассматриваемой проблемы: влияние концентрации ВХ в циркулирующей парогазовой смеси на содержание остаточного ВХ в высушенном продукте, что связано с необходимостью наличия данных по сорбционному равновесию газообразного ВХ с ПВХ; состав абгазов, т.е. инертной парогазовой смеси после конденсации из нее избыточного водяного пара; влияние присутствия воздуха в сушильном агенте на процесс сушки и максимально допустимая степень подсоса воздуха без заметного снижения эффективности процесса сушки паром.

СУШКА ЭМУЛЬСИОННОГО И МИКРОСУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

4.1. Формо- и структурообразование частиц в процессе распылительной сушки латексов поливинилхлорида

Расчет по данным Беренса [202] показывает, что при температуре зерна ПВХ 100 °С равновесное содержание ВХ в высушенном ПВХ составляет 1 млн.⁻¹ даже в случае повышенного (до 500 млн.⁻¹) содержания ВХ в поступающем на сушку ПВХ. Это означает, что при использовании паровой сушки в технологии получения ПВХ можно значительно снизить нагрузку на колонну дегазации суспензии и существенно упростить эту стадию.

Если отводимую из сушильной установки парогазовую смесь подвергнуть охлаждению, то из нее сконденсируется водяной пар в количестве, соответствующем степени охлаждения. Тогда количество водяного пара W в абгазах и общее количество абгазов $G_{аб}$ соответственно составит:

$$W = L X_{аб}; \quad (3.12) \quad G_{аб} = L(1 + X_{аб} + Y) \quad (3.13)$$

($X_{аб}$ – влагосодержание охлажденного абгаза).

Оценка концентрации ВХ в абгазах по приведенным выше формулам показывает, что она достаточно высока для эффективной работы системы очистки абгазов производства ПВХ. Концентрация ВХ в абгазах может быть значительно повышена за счет минимизации подсосов воздуха из окружающей среды в систему сушки путем тщательной герметизации соединений и уплотнений валов вентиляторов. Полностью избежать подсосов воздуха невозможно, поэтому концентрация пара в сушильном агенте 100% не достижима. Однако по данным разных авторов [34, 38] сушка проходит достаточно эффективно (почти как чистым паром) при концентрации пара $\varphi_X = 0,95 - 0,99$. Действительно, расчет теплоемкостей паровоздушных смесей дает следующие значения: при $\varphi_X = 0,75$ $c_{см} = 1,643$, при $\varphi_X = 0,95$ $c_{см} = 1,888$, при $\varphi_X = 0,99$ $c_{см} = 1,949$ кДж/(кг·К), т.е. по сравнению с теплоемкостью чистого пара $c_{п} = 1,965$ кДж/(кг·К) уменьшение составляет соответственно 16,4 и 0,8%. Это означает, что практически сушку паровоздушной смесью с содержанием пара 95% можно рассматривать как сушку чистым паром.

В отличие от суспензионного ПВХ эмульсионный и микросуспензионный ПВХ выделяют, минуя стадию механического обезвоживания, непосредственно сушкой латексов в распылительных сушильных аппаратах. В процессе сушки капельки со взвешенными в жидкой фазе полимерными частицами превращаются в твердые частицы, представляющие собой зерна-агломераты сухих латексных глобул (рис. 4.1). Дисперсный состав, форма, пористость и прочность этих вторичных частиц в большой степени определяют свойства порошков ПВХ (сыпучесть, способность их к последующей переработке в материалы и изделия), а также технологические и эксплуатационные характеристики последних. Причем процесс формо- и структурообразования и конечные свойства сухого продукта зависят как от свойств самого объекта сушки (латекса, дисперсии), так и от условий проведения процесса распыления и сушки.

Процесс структурообразования ПВХ складывается из следующих явлений: формообразование частиц порошков, укладка глобул в зерна-агломератах с определенной плотностью и спекание полимерных частичек в агломератах при термическом воздействии сушильной среды.

Из микрофотографии образца порошка ПВХ (рис. 4.1, е), полученного сушкой распылением латекса, видно, что наряду со сплошными и полыми сферическими частицами имеются и неровные, обломанные частицы в виде скорлупок или сфер с вмятинами (горшковидные). Особый интерес представляют причины образования полых и горшковидных частиц в процессе распылительной сушки латексов. Поскольку в одних случаях требуется получать крупные плотные частицы, в других, наоборот, мелкие легкие частицы, необходимо знать причины образования полых частиц при высушивании капель латекса, чтобы по возможности технологическими приемами управлять процессом формо- и структурообразования. Следует заметить, что тенденция образования полых и горшковидных частиц проявляется при сушке и других жидких материалов: коллоидных растворов, композиций синтетических моющих средств, полимерных растворов и др. Существуют различные мнения о механизме образования полых структур частиц при сушке жидких материалов [94].

Фрасер [218] допускает возможность получения полых капелек при волновом разрушении жидких пленок. Если пленка с высокой скоростью входит в газовую среду, вихревые движения газовой фазы заставляют ее колебаться. Поэтому в пленке возникают напряжения, которые приводят ее к распаду на капельки либо к свертыванию в полые струйки, которые, являясь нестабильными образованиями,

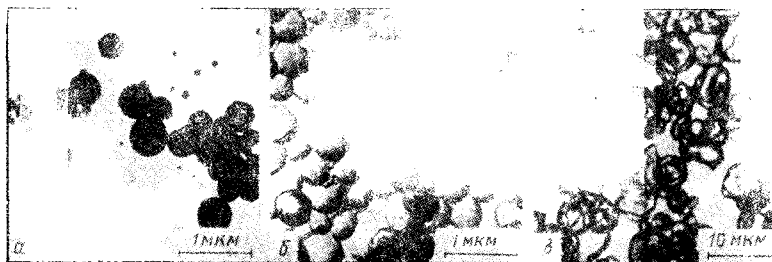


Рис. 4.1. Электронная микрофотография латекса (а), фрагмента зерна (б) и микрофотография порошка (в) эмульсионного ПВХ, высушенного распылением

также распадаются на полые капельки. Маршалл [239] объясняет формирование полых частиц при сушке коллоидных растворов образованием на поверхности капель эластичной паронепроницаемой пленки и испарением жидкости внутри частицы. Образующиеся пары расширяют наружную оболочку, формируя полую сферу. Иногда скорость образования пара внутри частицы достаточна для того, чтобы выдуть отверстие в стенке сферической оболочки. Тогда получается частица в форме наперстка или горшка. По Томану [123] полые и горшкови́дные частицы образуются в результате продавливания пленки внутри капельки, вызываемого отрицательным давлением в жидкой фазе. При изучении условий получения полых микросфер из фенолоформальдегидных смол сделан вывод [42], что полые частицы получаются вследствие гидромеханического внедрения воздуха в капли в момент распыления жидкости. При сушке и термообработке пузырьки воздуха расширяются, образуя полую или ячеистую структуру частиц.

В более поздних исследованиях Маршалл и Чарлзворт [209] предложили схему формо- и структурообразования частиц при сушке капель суспензий, коллоидных и истинных растворов, согласно которой образование той или иной структуры частицы определяется свойствами корочки или пленки, образующейся на поверхности капли (жесткая пористая, жесткая малопористая, эластичная), и температурой окружающей среды T (ниже и выше температуры кипения жидкости $T_{\text{кип}}$). Если корочка жесткая и пористая, то независимо от температуры сушки получаются сферические частицы-агломераты. Если корочка жесткая и малопористая, то при $T < T_{\text{кип}}$ получается недеформированная или малодеформированная частица. При $T > T_{\text{кип}}$ происходит образование пузырьков и в частицах, которые могут быть сильно разрушены. Если корочка эластичная непористая, то при $T < T_{\text{кип}}$ происходит ее сжатие и образуется смятая (сморщенная) частица. При $T > T_{\text{кип}}$ наблюдаются образование пузырьков и последующее раздувание частицы с разной степенью деформации ее поверхности.

В [38] определяющая роль в формо- и структурообразовании частиц из капель отводится двум стадиям (периодам): периоду коркообразо-

вания на поверхности капли и периоду кипения. Причиной коркообразования могут быть кристаллизация, коагуляция, деструкция растворенного или взвешенного вещества на поверхности капли при контакте с высокотемпературной окружающей средой. Свойства образующейся корки (пористость, эластичность, прочность) и интенсивность кипения, а также соотношение между длительностями периодов коркообразования и кипения определяют конечную форму и структуру частицы.

По мнению авторов [94, 125] все приведенные предпосылки и теории являются в принципе правильными. Каждый из рассмотренных механизмов в зависимости от конкретных свойств объектов сушки и условий тепло- и массообмена с окружающей средой вносит свой вклад в формо- и структурообразование частиц при сушке капель жидких материалов. В частности, не вызывает сомнений внедрение пузырьков воздуха в капельки в момент распыления жидкости. После образования твердофазного поверхностного слоя в нем действуют одновременно силы, обусловленные внутренним испарением и раздуванием оболочки (по Маршаллу) и продавливанием корки внутрь частицы (по Томану). Если количество тепла, подводимого к капле от газа, равно количеству тепла, отводимого от капли с испаряющейся влагой (эквивалентный теплообмен), то в формировании структуры частицы будет преобладать механизм Томана. Если же количество тепла, передаваемого от газа к капле, больше количества тепла, отводимого испаряемой влагой (неэквивалентный теплообмен), то избыток тепла пойдет на нагрев капли и приведет к внутреннему парообразованию, нередко сопровождающемуся кипением жидкой фазы. В последнем случае давление паров при наличии плохо паропроницаемой эластичной пленки приведет к раздутию частицы, а при жесткой непористой корке — к разрушению, т.е. будет преобладать механизм Маршалла.

Полимерные латексы представляют собой устойчивые взвеси в воде сферических полимерных глобул (латексных частиц) диаметром от 0,05 до 2 мкм (для эмульсионного ПВХ 0,05–0,15, для микросуспензионного — 0,2–2 мкм), которые значительно крупнее частиц коллоидных растворов, но существенно мельче частиц обычных суспензий или расслаивающихся взвесей. Полимерные частицы в зависимости от температуры перехода в высокоэластическое ($T_c \leq \theta < T_f$) или вязкотекучее ($\theta \geq T_f$) состояние и температуры среды могут образовывать жесткую или эластичную корку на поверхности капли латекса. Кроме того, в водной фазе содержится растворенный эмульгатор — высокомолекулярное соединение типа синтетического мыла (натриевые или калиевые соли жирных кислот, сульфаты, алкилсульфонаты и т.п.), т.е. при упаривании водная фаза может постепенно трансформироваться в коллоидный раствор. Таким образом, латексы одновременно обладают свойствами суспензий и коллоидных растворов, и структурные превращения при их сушке могут идти по любому из рассмотренных механизмов.

При тепломассообмене капли латекса с сушильной средой испарение влаги приводит к повышению концентрации твердой фазы, в первую очередь в поверхностном слое, потому что испарение воды происходит с поверхности капли. Латексные частицы коагулируют и образуют на поверхности капли плотную упаковку в виде свода, способного противостоять силам сжатия. Влага испаряется через поры, образованные соприкасающимися глобулами. Силы поверхностного натяжения при отрицательной кривизне менисков стремятся удержать в порах и растянуть межглобулярную жидкость, которая оказывается под отрицательным давлением. Отрицательное давление и, таким образом, внешнее давление на свод можно оценить по формуле Лапласа – Жюрена:

$$p = 2\sigma \cos \theta / r, \quad (4.1)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости; θ — угол смачивания; r — радиус пор.

При гексагональной упаковке между тремя соседними глобулами радиусом R получается окно с радиусом вписанной окружности $r = 0,155R$. Оценка по формуле (4.1) при диаметре латексных частиц 0,05–2 мкм дает значение давления в интервале 1 – 35 МПа. Столь значительные силы, действующие на свод, не могут не влиять на процесс структурообразования.

Из теории устойчивости оболочек известно, что при достижении определенного значения внешнего давления, называемого критическим давлением, оболочка теряет форму, т.е. сминается и продавливается, образуя волны смятия, число которых зависит от толщины и радиуса оболочки. Критическое давление для сферических оболочек можно рассчитать по формуле [54]

$$p_{кр} = [2E/\sqrt{3(1-\mu^2)}](\delta/R_{об})^2, \quad (4.2)$$

где E — модуль упругости; μ — коэффициент Пуассона; $R_{об}$, δ — радиус и толщина оболочки.

Оценка по формуле (4.2) для капель латекса радиусом от 1 до 50 мкм и толщиной оболочки от 0,1 до 0,5 мкм дает значения критического давления от 1500 МПа до 25 кПа. Очевидно, для более мелких капель критическое давление может быть больше давления от капиллярного эффекта, и тогда оболочка может выдержать это давление. Как правило, мелкие частицы ПВХ более сферичны.

После образования сводаподобной корочки процесс формирования морфологической структуры частицы зависит от условий тепло- и массообмена с окружающей средой (рис. 4.2). Эквивалентный тепло- и массообмен характерен для умеренных температур теплоносителя или для широкопористой оболочки, когда испаряемая влага успевает насыщать окружающий слой газа, и капля нагревается до температуры адиабатического испарения жидкости. Если $p \geq p_{кр}$, то свод оболочки продавливается в одном или нескольких местах в зависимости от ее радиуса и толщины. Если число волн смятия больше единицы, то на

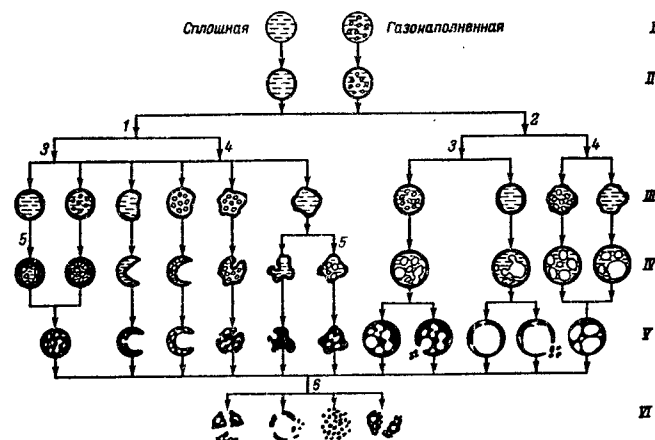


Рис. 4.2. Схема формирования структуры частиц при сушке распылением латексов ПВХ:

I — образование капли; II — образование корки; III — сжатие корки; IV — формо- и структурообразование; V — агломерация; VI — разрушение зерна агломерата; I — эквивалентный тепломассообмен; 2 — неэквивалентный тепломассообмен; 3 — капиллярное давление $p < p_{кр}$; 4 — $p \geq p_{кр}$; 5 — десорбция воздуха или проникновение его извне; 6 — крупнодисперсный латекс с малым содержанием эмульгатора при $\theta < \theta_g$

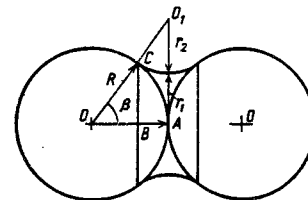


Рис. 4.3. Схема двух контактирующих сфер с жидкостным мостиком между ними

поверхности получают вмятины и к моменту полной агломерации глобул (т.е. когда все латексные глобулы сближаются) частица окажется сморщенной или в виде многогранника.

Если вмятина одна или одна из вмятин больше других, то по мере испарения жидкости оболочка продавливается глубоко внутрь капли, образуя подобие горшка. С внутренней стороны "горшка" вследствие обратной кривизны продавленного свода может произойти расклинивание глобул, тогда образуются дополнительные пустоты. Внутри сформировавшейся частицы могут оказаться замкнутые пустоты, получающиеся в результате захвата воздуха в момент распыления или вследствие десорбции из жидкой фазы растворенных газов. По мере испарения влаги из корочки и появления в ней газовой фазы между латексными глобулами начинают действовать силы прилипания, которые можно оценить из рассмотрения упрощенной схемы двух контактирующих сфер с жидкостным мостиком между ними (рис. 4.3).

Общая сила F , притягивающая сферы друг к другу, складывается из силы F_k , обусловленной отрицательным капиллярным давлением стыковой жидкости, и краевой силы $F_{кр}$, действующей по линии

границы смачивания сферы. В условиях испарения жидкость практически полностью смачивает поверхность полимера (краевой угол смачивания равен нулю), поэтому выражая главные радиусы кривизны поверхности стыковой жидкости r_1 и r_2 через радиус сферы R и половину центрального угла смачивания поверхности сфер β , получим

$$F = F_k + F_{кр} = 2 \pi K \sigma R, \quad (4.3)$$

где K — коэффициент, сложным образом зависящий от угла β :

$$K = \sin \beta \cos \beta + \frac{\sin^2 \beta \cos \beta [\sin \beta - 2(1 - \cos \beta)]}{2(\sin \beta + \cos \beta - 1)(1 - \cos \beta)}. \quad (4.4)$$

Коэффициент K изменяется от нуля при $\beta = 0$ и $75^\circ 57'$ до 1,08 при $\beta = 15^\circ$. При $\beta > 75^\circ 57'$ K принимает отрицательные значения, что соответствует изменению направления действия силы F . Этот момент соответствует образованию пленки на всей поверхности сферы и действию положительного расклинивающего давления.

Под действием сжимающих сил и сил прилипания, обусловленных отрицательным капиллярным давлением, происходит усадка, сопровождающаяся растрескиванием, а иногда и раскалыванием высыхающего зерна-агломерата. Из соотношения (4.3) видно, что растрескивание и раскалывание частиц-агломератов, сформированных из крупнодисперсных латексов, должно проявляться сильнее, так как сила прилипания пропорциональна радиусу глобулы.

Случай неэквивалентного тепло- и массообмена (см. рис. 4.2) типичен для высоких температур теплоносителя, мелкодисперсных латексов и низкой температуры стеклования полимера, когда испаряющаяся через поры влага не успевает насыщать окружающий слой газа, и капля нагревается выше температуры адиабатического испарения жидкости. При этом из жидкой фазы десорбируются растворенные газы, образуя дополнительные газовые пузырьки внутри капли. Латексные глобулы укладываются в своды на поверхности пузырьков так же, как и на поверхности капли. В порах этой укладки действуют капиллярные силы, но они направлены на расклинивание глобул в свode, поэтому в условиях интенсивного подвода тепла влага испаряется в пузырьки, и давление расширяет их. В результате расклинивания глобул в упаковке свода оболочка пузырька продавливается, и тогда образуются дополнительные пустоты внутри частицы, формируя сложную ячеистую структуру. В зависимости от скорости внутреннего парообразования и прочности оболочек может быть много вариантов формирования зерна (см. рис. 4.2).

В одних случаях внутренняя оболочка продавливается с образованием дополнительных пустот, в других — расширяется до тех пор, пока не сомкнется с внешней, и тогда пар, находящийся под избыточным давлением, может выйти через капилляры наружу или пробить в стенке отверстие. Если парообразование происходит очень интенсивно (с кипением), то через образовавшееся отверстие выбрасывается

некоторое количество латекса, а частица может быть разорвана на осколки, имеющие форму скорлупок. При нагревании внешней оболочки до температуры $\theta \geq T_c$ или $\theta \geq T_f$ глобулы спекаются или сплавляются в свode с образованием эластичной пористой или непористой пленки. В этом случае происходит раздувание частицы. Раздувание может произойти и в результате концентрирования в поверхностном слое коллоидной составляющей жидкой фазы (эмульгатора). Во всех случаях на внешнюю оболочку одновременно действуют силы сжатия, которые могут продавливать ее. Частицы формируются в виде полых сфер правильной и неправильной формы с отверстиями в стенках или без отверстий. На заключительном этапе, когда все латексные глобулы скоагулируют, высушенная частица может растрескиваться и разрушаться под действием сил прилипания.

В промышленных распылительных сушилках возможны самые разнообразные условия: полидисперсность распыленной жидкости, разные температуры по зонам сушильной камеры, в середине и на краю факела распыла, неравномерность смешения распыленных капель с теплоносителем и т.п. Высушиваемая частица может попасть из менее нагретой зоны в более нагретую и наоборот. Мелкие частицы высушиваются и формируются в частицы при более высокой температуре сушильного агента, чем крупные. Этим объясняется многообразие форм высушенных частиц даже для одного продукта; это же обуславливает технологические трудности управления морфологической структурой частиц на стадии сушки распылением. Тем не менее, зная закономерности и особенности формо- и структурообразования, можно направленно получать в процессе сушки эмульсионного ПВХ распылением частицы требуемой структуры: полые или сплошные, пористые или плотные и т.д. Так, для уменьшения числа и объема пустот в частицах, предотвращения образования осколочных форм, получения сферических частиц рекомендуются следующие технологические приемы [94]: введение в латекс поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих поверхностное натяжение жидкости; уменьшение размеров капель; создание мягких условий сушки на ранних стадиях формообразования, чтобы избежать вскипания жидкости внутри формирующейся частицы.

При снижении поверхностного натяжения жидкой фазы в латексах согласно формуле (4.3) уменьшаются силы прилипания, действующие между контактирующими глобулами, что снижает внутренние напряжения в частицах-агломератах, способствующие их разрушению. Действительно, микросуспензионный ПВХ имеет пониженное содержание эмульгатора, являющегося ПАВ по отношению к воде, и крупные глобулы. При сушке распылением этого латекса образуется большее число осколочных частиц по сравнению с сушкой латексов обычного эмульсионного ПВХ, а иногда происходит и полный развал высушенных частиц на исходные глобулы.

Содержание в частицах пустот зависит от условий распыления, природы и количества ПАВ. Высокая скорость распыливаемой жидкос-

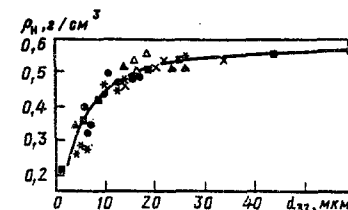
ти относительно распыливающей или окружающей газовой среды облегчает внедрение газовых пузырьков в капли, поэтому наибольшей способностью к газонаполнению отличаются пневматические форсунки (относительная скорость газа 300 – 900 м/с), меньшей – центробежные дисковые распылители (80 – 120 м/с) и наименьшей – механические (центробежные) форсунки (40 – 80 м/с).

Влияние ПАВ проявляется как в момент диспергирования латекса, так и во время сушки капель. В зависимости от природы ПАВ среди них имеются пенообразователи (соли жирных кислот) и пеногасители (жиры, полисилоксановые соединения). Как показали исследования [42], первые способствуют увеличению числа пузырьков воздуха в каплях распыляемых композиций, вторые – уменьшают число пузырьков в каплях. Натриевые и калиевые соли жирных кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, применяемые в качестве эмульгаторов в процессах эмульсионной полимеризации ВХ, являются типичными пеногенераторами и это следует учитывать при разработке технологии сушки латексов ПВХ. Присутствие ПАВ влияет и на кинетику сушки капель, а последняя – на структуру сухих частиц. По данным, полученным при исследовании кинетики сушки капель СМС в присутствии ионогенных ПАВ [38], процесс обезвоживания протекает без стадии капения, что обуславливает получение монолитных частиц. По данным [35] поверхностное натяжение жидкой фазы в латексе ПВХ сильно влияет на плотность высушенных частиц при сравнительно низкой температуре сушки. При уменьшении поверхностного натяжения существенно увеличивается насыпная плотность высушенного ПВХ. Это можно объяснить уменьшением давления на свод оболочки согласно формуле (4.1) и соответственно меньшей степенью образования продавленных горшководных частиц.

Уменьшение размера капель при сушке распылением латексов полимеров способствует снижению числа частиц осколочной формы вследствие того, что в образующихся сферических агломератах отсутствует четкая граница зоны испарения, поэтому в высыхающей частице значительно уменьшаются разрушительные внутренние напряжения или они успевают релаксировать при исчезновении жидкой фазы. Если температура теплоносителя достаточно высока, то поверхностный слой глобул малых частиц успевает спечься или сплавиться в эластичную пленку до полного испарения влаги. Тогда может произойти раздувание мелких частиц при сохранении их сферической формы. Этим можно объяснить меньшую плотность высушенных мелких частиц по сравнению с плотностью крупных при полидисперсном распылении латексов. На рис. 4.4 представлена зависимость насыпной плотности от среднего объемно-поверхностного диаметра частиц отдельных фракций порошков ПВХ. График, имеющий вид параболы, показывает резкое уменьшение насыпной плотности порошков в области малых размеров частиц, что косвенно подтверждает увеличение степени их раздува.

Мягкие условия сушки на ранних стадиях формообразования

Рис. 4.4. Зависимость насыпной плотности эмульсионного ПВХ, высушенного распылением, от среднего объемно-поверхностного диаметра фракций



частиц обеспечивают эквивалентность тепло- и массообмена процесса обезвоживания без перегрева частиц. Мягкие условия сушки достигаются при снижении температуры сушильного газа и повышении его относительной влажности. В [38] показано, что мягкие условия необходимы только на стадии кипения, а на стадии коркообразования в начале процесса и на стадии сушки в конце можно применять теплоносители с повышенной температурой.

Одним из способов создания мягких условий на ранних стадиях сушки является использование противоточного движения распыленного материала и теплоносителя. В случае высокой степени диспергирования материала можно применить кратковременный противоток при фонтанообразном распылении, когда оно осуществляется снизу вверх навстречу потоку сушильного агента, а газозвесь сухих частиц выходит из нижней части аппарата. При этом создаются условия для пребывания капель первоначально в атмосфере охлажденного и насыщенного газа, что позволяет избежать вскипания жидкости на ранней неблагоприятной для формо- и структурообразования стадии. Сравнительные эксперименты при сушке латекса ПВХ в условиях прямого тока и с применением фонтанного распыления показали значительно меньшее число частиц осколочной формы и большую (на 10 – 15%) насыпную плотность продукта во втором случае, что свидетельствует об уменьшении числа полых, раздутых частиц. Вместо противотока для получения плотной структуры частиц могут быть использованы и другие технологические приемы, такие как частичная рециркуляция сушильного агента с подачей влажного отработанного газа в основание факела распыла или с подачей влажного пара в зону распыления. Оба приема испытаны с положительным результатом при сушке микросуспензионного ПВХ и других полимерных материалов.

Другим аспектом структурообразования полимерного зерна, образующегося при высыхании капли латекса, является плотность упаковки латексных глобул в агломератах, которая, так же как и объем пустот в зерне, определяет такое важное технологическое свойство полимерного порошка, как количество связанного пластификатора при последующей переработке через пластизоли. Чем больше суммарная пористость зерна, тем выше вязкость пластизоля при одинаковом массовом соотношении полимера и пластификатора.

Многие исследователи [22, 39, 125, 206], изучающие процессы пленкообразования или сушки капель латексов, отмечали, что глобулы (по крайней мере в поверхностном слое) образуют правильную гексаго-

нальную и тетрагональную укладку, обнаруживаемую на электронномикроскопических фотоснимках (см., например, рис. 4.1, б) или дифракционному разложению белого цвета. Причина этого явления объясняется действием поверхностного натяжения испаряющейся жидкой фазы. Плотность укладки глобул в глубине высыхающего слоя можно оценить измерением относительной пористости агломерата. Для однородных сфер наиболее плотная – гексагональная укладка. Она характеризуется максимальным координационным числом $K = 12$ и минимальной относительной пористостью $\varepsilon_n = 0,2595$. Относительный объем пор для любого координационного числа может быть оценен по эмпирической формуле [4]:

$$\varepsilon_n = 0,693 - 0,0372 K. \quad (4.5)$$

Для оценки координационного числа упаковки частиц в объеме агломерата авторы [125] экспериментально определяли пористость частиц, полученных сушкой монодисперсных латексов сополимеров (при температуре, исключающей размягчение полимерной фазы), пикнометрическим способом с использованием ртути и метанола в качестве иммерсионных жидкостей. Исходя из условий заполнения метанолом всех пор и пустот в порошке и зернах, а ртути – только пор порошка и пустот в зернах, определяли пористость укладки глобул:

$$\varepsilon_n = 1 - \rho_v / \rho_r, \quad (4.6)$$

где ρ_v – объемная плотность зерен (по ртути); ρ_r – плотность полимерных глобул (по метанолу).

Пористость оказалась равной 0,3–0,31 для разных сополимеров, что соответствовало координационным числам упаковки глобул, рассчитанных по формуле (4.5), в интервале 10 – 11. Это соответствует более плотной укладке сфер, чем кубическая. А учитывая, что ртуть не может проникнуть в замкнутые полости, которые, как показано выше, имеют высокую вероятность образования в объеме зерна, есть основания полагать наличие такой же плотной укладки глобул, как и на поверхности зерна, т.е. $K = 12$. Вероятно, при высыхании латексных капель глобулы стремятся занять минимальный объем в дисперсной системе, чему способствуют силы поверхностного натяжения, а также силы расклинивающего давления пленок испаряющейся жидкости, вследствие чего частицы скользят относительно друг друга и занимают положение, соответствующее минимальному энергетическому уровню.

Немаловажным фактором, определяющим свойства высушенного из латекса ПВХ продукта, является способность полимерной фазы размягчаться в процессе сушки и термообработки, вследствие чего полимерные зерна спекаются в более компактные образования. Процесс спекания полимерных частиц характеризуется сложным комплексом взаимосвязанных явлений: слипание, аутогезия, перенос вещества и деформация глобул, уплотнение агломерированной системы. Применительно к сушке эмульсионного ПВХ можно выделить две точки зрения на причины и условия спекания полимерных частиц.

Ризави [246] полагает, что при высыхании капли латекса ПВХ, происходит коагуляция полимерных глобул в сферический комок. При попадании в зону повышенных температур латексные частицы спекаются на поверхности комка при условии $T_c < \theta < T_f$, т.е. в случае если полимер находится в высокоэластическом состоянии. В результате спекания образуется компактная оболочка наподобие скорлупы, внутри которой остается неспекшийся коагулянт. По мнению Б.П.Итаркмана с сотр. [144, 145] спекание латексных глобул ПВХ происходит в поверхностном слое зерна на стадии термообработки сухих частиц за счет вязкого течения полимера (т.е. при $\theta \geq T_f$) и подчиняется уравнению Я.И.Френкеля, описывающему слияние двух жидких сфер:

$$\alpha^2 = 3 \sigma_n \tau / (2 \pi \eta R), \quad (4.7)$$

где α – половина угла контакта; σ_n – коэффициент поверхностного натяжения жидкости (в данном случае вязкого полимера); τ – время; η – вязкость жидкости; R – радиус сферы.

Обе точки зрения справедливы для соответствующих условий термообработки, но они не учитывают влияние на процесс слияния глобул испарения воды, которое сопровождает процесс формо- и структурообразования зерен практически в течение всего процесса сушки. Наиболее полно изучен процесс пленкообразования из полимерных дисперсий [39], имеющей, в сущности, ту же природу, что и спекание агломератов полимерных частиц. Однако и механизм пленкообразования трактуется исследователями по разному.

Бредфорд с сотр. [203, 224] полагают, что пленкообразование происходит вследствие испарения воды и вязкого течения полимера, причем движущей силой коалесценции частиц является поверхностное натяжение полимера. Браун [206], исследовав пленкообразование при высушивании слоев полимерных дисперсий, пришел к выводу, что для коалесценции частиц необходимо, чтобы сумма сил поверхностного натяжения полимера, капиллярного давления воды, притяжения Ван-дер-Ваальса и гравитации была больше сил сопротивления сфер деформации и кулоновского отталкивания. Наиболее существенным из перечисленных сил Браун считает силу капиллярного давления F_k , обусловленную поверхностным натяжением на границе вода – воздух и силу сопротивления сферы деформации F_d . Пренебрегая остальными силами, автор формулирует условие спекания в виде неравенства $F_k > F_d$. Пленкообразование считается возможным как при вязкотекучем, так и при высокоэластическом состоянии полимера, но только в том случае, если в системе присутствует капиллярная влага.

С.С.Вотоцкий [22] считает справедливыми представления как Бредфорда, так и Брауна, но применительно к ранним стадиям пленкообразования, когда дисперсия содержит достаточно большое количество воды. Наиболее важная для пленкообразования стадия наступает в момент окончательного обезвоживания системы, когда начинается аутогезионное соединение полимерных частиц. Ряд вопросов, связанных с механизмом спекания полимеров, изучен в работах [125, 126], в

которых на основе экспериментальных данных показано, что в процессе сушки распылением латексов эмульсионных полимеров может происходить довольно глубокое спекание высушенных зерен порошка уже при температуре среды, соответствующей высокоэластическому состоянию полимера, включая и случаи, когда в агломератах глобул отсутствует капиллярная влага. Это дало основание, используя изложенные выше представления разных исследователей, предложить уточненный механизм спекания и термической усадки полимерных зерен с глобулярной структурой.

В процессе сушки латексов по мере убывания влаги полимерные глобулы сближаются вплоть до образования скелета твердого зерна или корочки на поверхности капли. При появлении в порах свободных поверхностей жидкости, образующих мениски, начинают действовать силы капиллярного и расклинивающего давления, причем величина направления главного вектора сил зависит от соотношения количества жидкости в стыковом и пленочном состояниях. Для уплотнения частицы имеет значение состояние, при котором отрицательное давление стыковой жидкости становится больше положительного расклинивающего давления пленочной влаги, так как по отношению к скелету пористого тела отрицательное капиллярное давление жидкости вызывает силы сжатия, деформирующие глобулы и вызывающие в них внутренние напряжения. Кроме того, поскольку каждая отдельно взятая глобула находится под гидростатическим давлением, обусловленным поверхностным натяжением полимерной фазы, в местах контакта частиц появляется дополнительное сцепление за счет нескомпенсированных сил этого давления (силы Ван-дер-Ваальса действуют непосредственно). Если полимер находится в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии, то под действием сил капиллярного давления влаги и гидростатического давления полимера происходит слияние глобул (рис. 4.5).

Силам контракции противостоят силы вязкости и упругости полимера, при этом процесс слияния происходит во времени. Как следует из рис. 4.5, в случае гексагональной укладки полимерных сфер, независимо от того, находится полимер в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии, процесс слияния глобул в агломерате заканчивается при достижении площади контакта, определяемой величиной центрального угла $2\alpha = 60^\circ$. Следует заметить, однако, что для большинства синтетических смол, включая и ПВХ, достижение вязкотекучего состояния в процессе сушки возможно только после удаления свободной влаги. Для описания процесса слияния полимерных сфер в вязкотекучем состоянии применимо уравнение Я.И. Френкеля (4.7). В случае высокоэластического состояния полимера описание процесса слияния должно учитывать релаксационные явления при деформации полимерных глобул и уплотнении частиц-агломератов. Количественную оценку действующих сил можно получить из рассмотрения схемы двух контактирующих полимерных сфер (рис. 4.6).

Общая сила, приложенная нормально к площадке контакта и

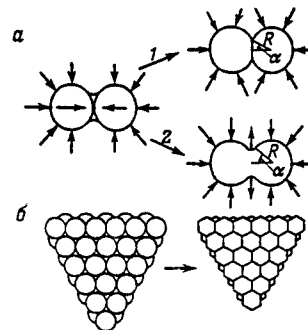


Рис. 4.5. Слияние полимерных глобул в высокоэластическом (1) и вязкотекучем (2) состояниях:

а — две контактирующие сферы; б — фрагмент агломерата

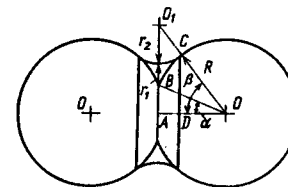


Рис. 4.6. К количественной оценке сил, действующих при слиянии полимерных сфер

способствующая аутогезионному сращиванию глобул, складывается из трех главных составляющих:

$$F = F_k + F_{кр} + F_п, \quad (4.8)$$

где F_k — сила, обусловленная капиллярным давлением жидкости; $F_{кр}$ — краевая сила по линии границы смачивания сферы; $F_п$ — сила, обусловленная поверхностным натяжением полимера.

Из анализа этих сил получено выражение для средней величины давления, развиваемого на площадке контакта:

$$p = F / (\pi R^2 \sin^2 \alpha) = (K\sigma + 2\sigma_п) / R, \quad (4.9)$$

$$K = \frac{\cos \alpha}{\sin^2 \alpha} \left\{ \frac{[\cos \alpha \sin \beta - 2(\cos \alpha - \cos \beta)](\sin^2 \beta - \sin^2 \alpha)}{(\cos \alpha - \cos \beta)(\cos \alpha \sin \beta - \cos \alpha + \cos \beta)} \right\}. \quad (4.10)$$

Это давление вызывает деформацию сферы и напряженное состояние полимера, причем в сечении контакта напряжение $N = -p$. Соотношения (4.9) и (4.10) справедливы и для агломерата полимерных глобул, причем для максимально плотной упаковки угол α изменяется от 0 до 30° , а угол β — от 30° до α .

В процессе термоусадки давление, а следовательно и напряжение в полимерном материале, изменяется вследствие изменения углов α и β , а также изменения радиуса кривизны глобул. Кинетику этого процесса с учетом релаксационного характера его протекания можно представить в виде полного дифференциала функции (4.9) по времени:

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{d(N - N_\infty)}{dt} = \frac{\sigma}{R} \left(\frac{\partial K}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt} + \frac{\partial K}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dt} \right) - \frac{K\sigma + 2\sigma_п}{R^2} \frac{dR}{dt}, \quad (4.11)$$

где $N_\infty = E_\infty \epsilon$ — равновесное значение напряжения, соответствующее данной деформации ϵ и температуре θ ; E_∞ — равновесное значение модуля упругости полимера при данной температуре.

Связать изменение напряжения с деформацией можно с помощью дифференциального уравнения Б.А.Догадкина с соавт. [37], учитывая упругие и вязкие свойства полимера и время развития упругости:

$$d(N - N_{\infty})/d\epsilon = E_1 d\tau/d\tau - (N - N_{\infty})/\tau_p, \quad (4.12)$$

где E_1 — модуль, характеризующий упругие свойства тела; τ_p — время релаксации, характеризующее вязкие свойства системы.

Деформацию ϵ применительно к термоусадке частиц удобнее связать с относительным изменением плотности зерна:

$$\Delta \rho = (\rho_m - \rho_{m0})/\rho_{m0} = (V_0 - V)/V, \quad (4.13)$$

где ρ_{m0} , ρ_m — начальное и текущее значения плотности; V_0 , V — начальное и текущее значения объема.

Учитывая, что $V_0 \sim V$, $V \sim l^3$, $\epsilon = (l_0 - l)/l$,

$$\Delta \rho = (l_0^3 - l^3)/l^3 = \epsilon [\epsilon^2 + 3(\epsilon + 1)], \quad (4.14)$$

где l_0 , l — начальный и текущий линейный размер зерна.

Система уравнений (4.11) — (4.14) в сочетании с уравнением кинетики нагрева зерна и с соответствующими начальными и граничными условиями дает полное математическое описание термической усадки частиц в процессе сушки латексов синтетических смол.

Учитывая, что плотность полимерного зерна влияет на технологические характеристики высушенного эмульсионного ПВХ (количество связанного пластификатора, реологические свойства, "живучесть" паст и др.), для практических целей оказывается удобнее связать изменения свойств порошка ПВХ и композиций на его основе с фактором термообработки Φ_t (3.5), определяемым по температуре стеклования ($T_{кр} = T_c$). Причем для процесса сушки полимерных латексов распылением можно с достаточной для практики точностью принять время сушки и термообработки $t \gg t^*$ (где t^* — время релаксации). В этом случае $\Phi_t = T/T_c$, что позволяет легко рассчитать режим сушки для любого заданного фактора Φ_t , т.е. степени термообработки.

4.2. Аппаратурно-технологическое оформление сушки эмульсионного и микросуспензионного поливинилхлорида

Применявшийся ранее способ выделения эмульсионного ПВХ посредством коагуляции латекса, механического обезвоживания суспензии, последующей сушки осадка и измельчения продукта не нашел широкого распространения ввиду сложности технологического процесса, большого количества загрязненных сточных вод и потерь продукта. Для микросуспензионного ПВХ этот способ находит ограниченное применение. В настоящее время в мировой практике получения эмульсионного и микросуспензионного ПВХ наиболее распространены способ выделения готового продукта непосредственно сушкой латексов в распылительных сушилках. Сушка в них осуществляется

диспергированием латекса в сушильной камере, в которую одновременно подается сушильный агент.

Применение способа сушки распылением латексов ПВХ упрощает технологическую схему и значительно уменьшает количество сточных вод производства, а главное — позволяет получить готовый продукт требуемого гранулометрического состава с заданными формой и структурой частиц. Последнее обстоятельство является определяющим особенно для ПВХ, перерабатываемого в изделия и материалы по пластизольной технологии или методом спекания, несмотря на недостатки, присущие способу сушки распылением: повышенный расход тепловой энергии и теплоносителя, большие габариты сушильного аппарата, удорожание системы пылеулавливания и очистки отработанного сушильного агента, присутствие в высушенном продукте различных вспомогательных веществ (эмульгатор, буферные соли, добавки).

Для сушки ПВХ применяют распылительные сушилки с организацией движения распыленного материала и сушильного газа нисходящим прямотоком в вертикальных цилиндрико-конических сушильных камерах. Для распыления латекса могут быть использованы механические или пневматические форсунки и центробежные дисковые распылители. На крупных предприятиях по производству эмульсионного и микросуспензионного ПВХ обычно имеются два или три типа распылительных сушилок со всеми перечисленными вариантами распылителей, что дает возможность получения широкого марочного ассортимента продуктов, отличающихся гранулометрическим составом, формой и структурой частиц.

Кроме распылительных устройств на качество готового продукта, а также на технико-экономические, технологические и эксплуатационные показатели установки сушки влияют конструкции узла питания форсунок латексом, газораспределительного устройства сушильной камеры, системы пылеулавливания, классификации и измельчения крупных фракций продукта. Технологические аспекты аппаратного оформления этих узлов можно рассмотреть на примере работы какой-либо одной из распылительных сушильных установок, эксплуатируемых в отечественных производствах эмульсионного ПВХ, так как их аппаратно-технологическое оформление принципиально одинаково, несмотря на некоторые различия по производительности и конструктивному исполнению отдельных аппаратов.

На рис. 4.7 представлена принципиальная технологическая схема установки сушки эмульсионного ПВХ на Усольском ПО "Химпром". Основной аппарат — распылительная сушилка производительностью 1,8 т/ч по готовому продукту (4 т/ч по латексу) представляет собой вертикально установленную цилиндрико-биконическую камеру объемом 440 м³, диаметром цилиндрической части 8 м и высотой 16 м. В верхней части камеры имеется газораспределительное устройство диаметром 5 м, работающее на принципе закручивания через тангенциальный вход всего потока сушильного воздуха (до 100 тыс. м³/ч). В верхней конусной части установлены 44 пневматических форсунки производи-

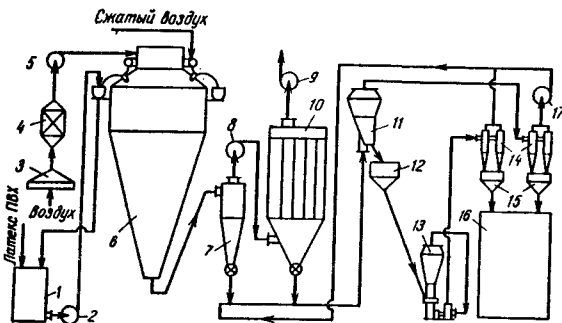


Рис. 4.7. Принципиальная технологическая схема установки сушки эмульсионного ПВХ на Усольском ПО "Химпром":

1 — сборник латекса; 2 — насос; 3 — фильтр; 4 — калорифер паровой; 5 — дымосос; 6 — распылительная сушилка; 7 — циклон; 8, 9 — вентиляторы; 10 — рукавный фильтр РФКИ; 11 — сепаратор; 12 — бункер крупной фракции ПВХ; 13 — аэробильная мельница; 14 — групповой циклон; 15 — бункер; 16 — силос готового продукта; 17 — вентилятор пневмотранспорта

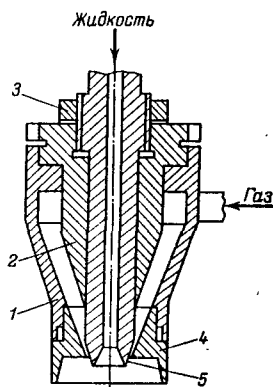


Рис. 4.8. Пневматическая форсунка:

1 — корпус; 2 — направляющая; 3 — контргайка; 4 — наконечник; 5 — сопло

тельностью 90 л/ч по распыливаемому латексу каждая, питаемые латексом из одного кольцевого распылительного желоба. Форсунки установлены под углом к вертикальной оси сушильной камеры, что обеспечивает перекрытие факелами распыленного латекса всего поперечного сечения камеры и смешение высушиваемого материала с вращающимся потоком сушильного агента. Высушенные частицы продукта выносятся потоком отработанного теплоносителя в тракт пылеулавливания.

На качество распыления большое влияние оказывает правильное регулирование пневмофорсунки, а также однородность ширины воздушной сопловой щели по периметру сопла и состояние кромки последнего. Если кромка недостаточно остра или имеет повреждения в виде забоин и смятий, то в факеле распыла неизбежно наличие значительного количества крупных капель, которые либо не успевают высыхать и отлагаются на стенках сушильной камеры, либо приводят к повышенному содержанию крупных частиц в высушенном продукте.

На рис. 4.8 представлена пневмофорсунка для распыления латексов ПВХ совместной разработки Калужского ПО "Хлорвинил" и НИИполимеров [165], конструкция которой отвечает изложенным требованиям. Однородность ширины сопловой щели обеспечивается большой вели-

чиной опорных поверхностей корпуса, направляющей, наконечника и сопла. Кромки сопла защищены от случайных повреждений бортом наконечника большой высоты. Кроме того, высокий борт наконечника предотвращает подсос извне воздуха с распыленными каплями латекса и осаждение их на сопловой части, вследствие чего форсунка обеспечивает стабильность параметров распыления и не требует частой чистки.

Регулирование параметров распыления латекса (длина и ширина факела распыла, дисперсность и дисперсный состав капелек, степень наполнения их пузырьками воздуха) осуществляется изменением давления (от 0,35 до 0,45 МПа) и количества распыливаемого воздуха (от 0,5 до 1,0 м³/кг латекса — устанавливается шириной сопловой воздушной щели), а также изменением количества распыливаемого латекса (от 60 до 140 л/ч), определяемого высотой всасывания от уровня его в распылительном желобе. Увеличение соотношения расхода воздуха и латекса, а также повышение давления воздуха приводят к увеличению дисперсности распыленных капель и степени наполнения их воздухом. В этом случае высушенные частицы ПВХ получаются более мелкими и легкими, что приводит к снижению насыпной плотности порошков. При необходимости более тонкого и однородного распыления подачу латекса на форсунку уменьшают до 60 — 70 л/ч. Для сохранения общей производительности сушилки число форсунок увеличивают (на Усольском ПО "Химпром" до 49, на Калужском ПО "Хлорвинил" — до 56 шт.).

Следует отметить, что от правильного регулирования пневмофорсунок зависят технологические показатели работы распылительной сушилки. Рабочие режимы распыления находятся между двумя крайними пределами. При высоком давлении распыливаемого воздуха и чрезмерно большом его расходе факел распыла может оказаться настолько длинным, что это приведет к отложениям высушенного продукта на противоположной к форсунке стенке сушильной камеры. При низком давлении и малом расходе распыливаемого воздуха достигается полидисперсный распыл с большим содержанием крупных капелек в факеле, которые оседают на стенке сушильной камеры, прилегающей к форсунке.

Уровень латекса в кольцевом распределительном желобе устанавливается и поддерживается с помощью сменных переливных патрубков или автоматически изменением подачи латекса по сигналу пневмометрического датчика уровня. Кроме этого, желоб выполняет функцию отстойника для осаждения коагулянтов и крупных частиц из латекса во избежание забивки форсунок и ухудшения качества готового продукта. Такое аппаратное оформление нельзя признать удачным по следующим причинам. Во-первых, невозможно полностью исключить попадание крупинков и коагулянтов через питательные трубки в форсунки (присутствие плотных крупных частиц повышает насыпную плотность порошка ПВХ, что не всегда желательно), во-вторых, открытый желоб трудно вентилировать, и в зоне обслуживания

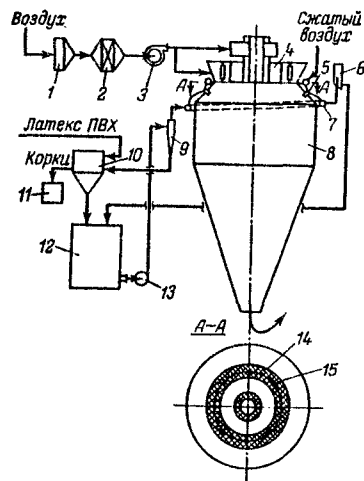


Рис. 4.9. Система питания и газораспределения распылительной сушилки для ПВХ Усольском ПО "Химпром" (после реконструкции);

1 - фильтр воздуха; 2 - калорифер; 3 - вентилятор; 4 - газораспределительное устройство; 5 - форсунка; 6 - гидрозатвор; 7 - кольцевой распределительный коллектор; 8 - сушильная камера; 9 - гидроциклон; 10 - коркоуловитель; 11 - сборник корок; 12 - сборник латекса; 13 - насос; 14 - газораспределительные решетки; 15 - регулирующие поплавки

форсунок обнаруживается загазованность выделяющимся из латекса винилхлоридом, в-третьих, необходимо периодически освобождать желоб от накапливающегося осадка, что требует ручного труда и обуславливает неудовлетворительное санитарное состояние зоны обслуживания.

Все перечисленные недостатки устраняются применением системы питания форсунок через кольцевой трубопровод (коллектор), через который циркулирует латекс ПВХ (рис. 4.9). Исходный латекс после стабилизации раствором Na_2CO_3 подается в расходную емкость через коркоуловитель, представляющий собой вращающийся ситчатый барабан с сеткой 1 мм. Из расходной емкости латекс подается насосом в распределительный коллектор через гидроциклон ГЦ-80 диаметром 80 мм конструкции НПИ, работающий в режиме классификации с границей разделения 30 - 40 мкм. Часть латекса, содержащая частицы крупнее указанных размеров, сливается через песковый патрубок гидроциклона в коркоуловитель и возвращается в расходную емкость. Свободный от крупных частиц латекс выводится через сливной патрубок гидроциклона и подается в кольцевой коллектор, в котором движется со скоростью 0,3 - 0,5 м/с, не допускающей осаждения частиц указанной выше крупности. Необходимая высота всасывания между уровнем латекса в питательных трубках и форсунками поддерживается с помощью гидрозатвора со сменными переливными стаканами, установленного в конце коллектора. Коллектор смонтирован с

небольшим подъемом по ходу латекса для компенсации потерь динамического давления, обусловленного гидравлическим сопротивлением трубопровода коллектора и разбором латекса на форсунки. Избыток латекса сливается из гидрозатвора в расходную емкость.

Гидроциклонно-коллекторная система питания с добавлением гидроакустического смесителя типа ГАР конструкции ЛенНИИхиммаша на песковой линии гидроциклона смонтирована на сушилке для эмульсионного ПВХ на Новомосковском ПО "Азот". В гидроакустическом смесителе крупные агломераты и коагулы измельчаются до исходных латексных частиц. Система обеспечивает надежную работу пневмофорсунок, улучшение гранулометрического состава высушенного ПВХ, снижение количества отходов и улучшение санитарно-гигиенических условий труда на сушильной установке. Аналогичная система питания применена на распылительной сушилке эмульсионного ПВХ Калушского ПО "Хлорвинил", однако в ней сохранен распределительный желоб. Система работает настолько эффективно, что необходимость чистки желоба от осадка возникает не чаще одного раза в месяц.

Важным узлом распылительной сушилки является газораспределительное устройство. Его назначение - равномерно распределять сушильный агент по всему поперечному сечению сушильной камеры и обеспечивать однородное смешение его с распыленным высушиваемым материалом. Последнее достигается закручиванием потока воздуха вокруг оси сушилки, что в данном случае трудно совместимо с требованием равномерности его осевой скорости по всему сечению камеры. Для равномерного распределения сушильного агента требуется установка подпорной решетки с гидравлическим сопротивлением не менее 500 Па. Однако при таком сопротивлении почти полностью гасится крутка потока газа, которая необходима при периферийном расположении форсунок и специфической для данной сушилки наклонной траектории факелов распыла.

До недавнего времени на сушилках Усольского ПО "Химпром" и Волгоградского ПО "Химпром" газораспределительные устройства работали вообще без подпорных решеток, и распределение сушильного агента обеспечивалось единственно за счет тангенциального подвода в цилиндрический оголовок сушильной камеры. При наличии мощного закрученного потока теплоносителя в приосевой зоне сушилки происходит снижение давления с градиентом от периферии к оси сушилки и вверх по вертикали, т.е. имеет место типичный циклонный эффект, характеризующийся постоянным стоком газа в направлении газораспределителя. Восходящие потоки выносят высушиваемые капельки латекса и частицы ПВХ непосредственно в газораспределитель, которые отлагаются на стенках и разлагаются в зоне высоких температур при длительном воздействии входящего сушильного агента. Это приводит к снижению качества продукта вследствие попадания в него пригаров и к необходимости частых остановок и чисток сушилки (по регламенту через 7 - 10 сут).

Установка сеток, решеток и отбойных дисков не давала положительного результата, так как при малом гидравлическом сопротивлении восходящий поток газа просасывался внутрь газораспределителя, отлагая продукт на внутренней стороне этих вспомогательных элементов. Значительно лучше работают газораспределители в более поздних модификациях распылительных сушилок Калушского ПО "Хлорвинил" и Новомосковского ПО "Азот". В них установлены кольцевые подпорные решетки с небольшим гидравлическим сопротивлением (100 – 150 Па), которые удовлетворительно распределяют сушильный агент при сохранении тангенциальной составляющей скорости потока. Однако такое использование газораспределителя не исключает вертикальных восходящих потоков теплоносителя в камере сушилки, вследствие чего имеют место значительные отложения продукта на нижней стороне газораспределительной решетки и центрального отбойного диска.

На основе изучения работы газораспределительных устройств промышленных газораспределительных сушилок и по результатам исследований гидродинамических моделей НИИ полимеров разработан и Усольским ПО "Химпром" реализован газораспределитель (см. рис. 4.9), сочетающий способность достаточно интенсивно закручивать сушильный агент и распределять его поток равномерно по всему сечению сушильной камеры. Нужный эффект достигается распределением двух противоположно закрученных потоков теплоносителя через две concentрично расположенные кольцевые решетки с небольшим гидравлическим сопротивлением (170 Па). При этом центральный поток газа в количестве 20 – 25% от общего объема потока сушильного агента полностью гасит центральный вихрь, тем самым устраняя и восходящий поток газа.

На рис. 4.10 приведены эпюры тангенциальных и вертикальных скоростей газа в верхнем сечении сушильной камеры, измеренных до и после реконструкции газораспределительного устройства. Видно, что по сравнению с газораспределением однопоточного безрешеточного газоввода газораспределение двухпоточного устройства с подпорными решетками значительно лучше. Оно характеризуется полным отсутствием восходящих потоков газа и более равномерным профилем скоростей по всему поперечному сечению сушильной камеры. Опыт эксплуатации нового газораспределительного устройства свидетельствует о значительно меньших отложениях ПВХ в зоне высоких температур, что позволило увеличить пробег сушилки между профилактическими чистками до 30 сут.

Выделение сухого ПВХ из потока отработанного воздуха и санитарная очистка последнего от пыли производится по двухступенчатой схеме: в циклоне и в рукавных фильтрах. Учитывая большой объем очищаемого воздуха (80 – 100 м³/ч), поток газовой смеси на выходе из сушильной камеры разделяют на два параллельных потока, которые направляют в два одинаковых тракта пылеулавливания, состоящих каждый из циклона системы ЦККБ диаметром 3,6 м и тканевых рукав-

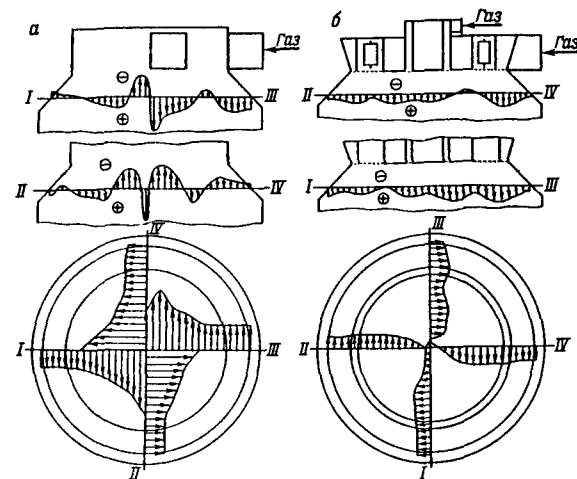


Рис. 4.10. Эпюры тангенциальных и вертикальных скоростей газа в распылительной сушилке для ПВХ Усольского ПО "Химпром" при использовании однопоточного тангенциального безрешеточного (а) и двухпоточного решеточного (б) газораспределительных устройств

ных фильтров (от 1 до 9 шт. в зависимости от типоразмера). В циклоне улавливается до 80% продукта, остальное – в фильтрах. От эффективности работы фильтров зависят не только санитарное состояние окружающей среды и количество прямых потерь товарного ПВХ, но и гранулометрический состав последнего, следовательно, его качество.

Фильтры с регенерацией фильтровальных рукавов обратной продувкой и механическим встряхиванием, установленные в старых производствах ПВХ, не отвечают современным требованиям пылеочистки воздуха. Они недостаточно герметичны и характеризуются интенсивным износом фильтровальной ткани, обусловленным механическим воздействием при встряхивании. Концентрация пыли ПВХ в выбрасываемом в атмосферу воздухе составляет 25 – 60 мг/м³ на новой запыленной ткани, но по мере износа ее постепенно нарастает, достигая 500 мг/м³ и более. Между тем расчеты и прямые измерения показывают, что при запыленности очищенного воздуха 100 мг/м³ мелкими фракциями ПВХ, в готовом продукте содержание (числовое) частиц размерами до 3,35 мкм снижается на 6%, при этом число частиц размерами от 3,35 до 10,15 мкм увеличивается на 5%, а при запыленности 500 мг/м³ эти изменения составляют соответственно 16 и 12%. Столь существенные колебания гранулометрического состава готового продукта особенно неблагоприятно сказываются на стабильности свойств эмульсионного ПВХ, предназначенного для переработки по пластизольной технологии и для производства аккумуляторных мипластовых сепараторов.

В отношении надежности в работе и эффективности очистки газа более перспективными являются рукавные фильтры с регенерацией

ткани путем обратной продувки рукавов воздухом, кратковременными импульсами подаваемого под давлением. Так, замена фильтров ФВЦ-90 с механическим встряхиванием рукавов на фильтры типа ФРКИ-180 с регенерацией обратной импульсной продувкой на Усоликом ПО "Химпром" позволила стабилизировать запыленность очищаемого воздуха концентрацией не более 60 мг/м^3 . Следует отметить, однако, что эти фильтры требуют строгого соблюдения нормативов эксплуатации, связанных в первую очередь с качественной отладкой режима регенерации и своевременной заменой фильтровальных рукавов. По опыту работы зарубежных фирм и отечественных предприятий с фильтрами, содержащими нетканые материалы из синтетических волокон типа иглопробивных войлоков или фетров, периодичность замены рукавов составляет от 8 до 12 мес. независимо от степени износа.

Выделенный из потока отработанного сушильного воздуха в циклонах и фильтрах сухой ПВХ выгружается в систему пневмотранспорта (см. рис. 4.7). В отечественных сушильных установках для эмульсионного ПВХ применяют системы пневмотранспорта низкого давления, связанные с устройствами для сепарации и измельчения крупных фракций ПВХ. Расход воздуха на каждой из двух линий пневмотранспорта составляет от 6 до 9 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$; таким образом, пневмотранспорт ПВХ осуществляется при невысокой концентрации перемещаемого продукта в несущем воздухе ($0,1 - 0,15 \text{ кг/кг}$). За рубежом отдачу предпочтение транспортным системам среднего давления (на воздушных дувках), устойчиво работающих при давлении 7 - 20 кПа и расходе воздуха $200 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация транспортируемого ПВХ составляет в среднем 5 кг/кг , что делает пневмотранспорт более экономичным и компактным.

Для сепарации крупных частиц ПВХ применяют классификаторы воздушно-проходного типа, имеющие невысокую эффективность разделения ($45 - 50\%$ на границе разделения 63 мкм). Таким образом, большое количество мелкого ПВХ попадает в аэробильную мельницу, в которой подвергается измельчению совместно с крупными фракциями, что отрицательно сказывается на качестве готового продукта, особенно для ПВХ пластизольного и мипластового назначения. Для первого, несмотря на некоторое улучшение реологических свойств пасты, резко снижается стабильность свойств пластизола во времени из-за растворения слабоспекшихся латексных частиц в разломах агломератов. Для получения качественных мипластовых сепараторов требуются ПВХ с частицами сферической формы (не менее 85%), что, естественно, невозможно достигнуть при измельчении значительной части сухого порошка на аэробильной мельнице и смешении ее с товарным продуктом в силосе.

Для более эффективной сепарации крупных фракций ПВХ Томским институтом механики и прикладной математики разработан воздушно-центростремительный классификатор ВЦК-1000 производительностью 1 т/ч , который характеризуется эффективностью разделения 75% по границе

разделения 63 мкм . Высокая эффективность устройства достигается организацией двух зон классификации в аппарате в конической и цилиндрической части. Кроме того, вращающийся ротор, составленный из набора кольцевых дисков, обеспечивает отвеивание мелких частиц ПВХ, прилипших к крупным частицам.

Отличительной особенностью схем пневмотранспорта высушенного продукта в отечественных производствах эмульсионного ПВХ, является применение замкнутых циклов по несущему воздуху. В одних случаях воздух возвращается непосредственно в линию пневмотранспорта, а в других - замыкается через рукавные фильтры основного тракта пылеулавливания. Такая схема имеет только одно достоинство, заключающееся в том, что можно исключить рукавный фильтр из узла пневморазгрузки, ограничившись одной группой циклонов (см. рис. 4.7). Однако применение замкнутого контура транспортирующего воздуха выявило и ряд недостатков. В первом случае, учитывая, что групповой циклон при указанной выше концентрации ПВХ в воздухе обеспечивает степень очистки не более 95% , в замкнутом контуре вместе с воздухом циркулируют пылевые фракции продукта с размерами частиц менее $3 - 5 \text{ мкм}$, так как циклон является также и классификатором. При этом в контуре циркуляции постепенно накапливается мелкий продукт и происходят периодические залповые сбросы его при достижении критической равновесной концентрации из циклона пневморазгрузки в силос готовой продукции. Таким образом, по высоте силоса ПВХ укладывается слоями, неоднородными по гранулометрическому составу.

Во втором случае в систему пневмотранспорта подсасывается влажный теплый воздух из основного тракта пылеулавливания, и мелкие частицы, циркулирующие в воздухе после циклона пневморазгрузки, имеют тенденцию налипать на холодные стенки трубопровода под действием сил, обусловленных осаждением по механизму термофореза. В этом случае также возможно накопление с последующим массовым срывом мелкого продукта со стенок воздуховодов и неравномерное распределение его в силосе товарного ПВХ. Поэтому предпочтительнее применение разомкнутой системы пневмотранспорта с установкой дополнительного рукавного фильтра или другого более совершенного пылеулавливающего оборудования на пневморазгрузке.

Таким образом, возможности способа сушки распылением эмульсионного и микросуспензионного ПВХ не исчерпаны. Усовершенствования могут быть подвергнуты все узлы и системы установки: питание, распыление, газораспределение, пылеулавливание, пневмотранспорт, классификация и измельчение продукта.

На рис. 4.11 приведена принципиальная технологическая схема сушки микросуспензионного и эмульсионного ПВХ, отразившая современные представления о процессе и тенденции развития техники, разработанная на основе отечественного и зарубежного опыта и рекомендованная для вновь строящихся производств ПВХ в СССР. В

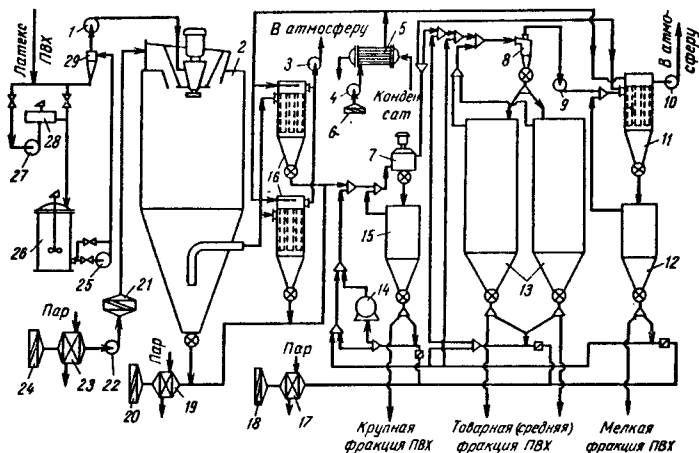


Рис. 4.11. Принципиальная технологическая схема усовершенствованного процесса сушки микросуспензионного и эмульсионного ПВХ:

1, 25, 27 — насосы; 2 — распылительная сушилка РЦ-550; 3, 4, 9, 10, 22 — вентиляторы; 5 — теплообменник; 6, 18, 20, 24 — фильтры воздуха; 7 — классификатор ВЦК-1000; 8 — циклон; 11, 16 — рукавные фильтры РЦИ; 12 — бункер мелкого продукта; 13 — бункер товарного продукта; 14 — дезинтегратор; 15 — бункер крупной фракции; 17, 19, 23, 27 — калориферы; 26 — сборник латекса; 28 — кавитационный измельчитель; 19 — гидродискон

системе питания применен коркоуловитель для удаления крупных корок из латекса ПВХ и гидроакустический смеситель типа ГАР в качестве коллоидной мельницы для дезагрегации и измельчения коагулюмов и крупных (до 1 мм) частиц ПВХ. В качестве сушильного аппарата предложена распылительная сушилка типа РЦ-550 с центробежным дисковым распылителем диаметром 10 м и объемом 550 м³ конструкции НИИхиммаша. Применение центробежного распылительного механизма с регулируемой частотой вращения диска позволяет легко и просто получить распыл требуемой дисперсности. Существенно упрощается и проблема качественного газораспределения сушильного агента, поскольку в распылительных сушилках с центробежным дисковым распылением применяется концентрическая подача газа к основанию факела распыла.

В тракте пылеулавливания применены комбинированные рукаво-циклонные фильтры РЦИ-40,8-48 (10 шт.), оборудованные системой регенерации фильтровальных рукавов обратной импульсной продувкой подогретым воздухом среднего давления (0,07 — 0,1 МПа). По опыту работы фильтров этого типа на мельницах запыленность очищенного в них воздуха не превышает 3 мг/м³. В целом система пылеулавливания упрощается за счет удаления из тракта циклонов и раздельного вывода из сушилки продукта и отработанного воздуха.

Система пневмотранспорта разомкнута и транспорт осуществляется подогретым воздухом при повышенной до 0,4 кг/кг концентрации

нем ПВХ, оптимальной для эффективной работы классификаторов. На пневморазгрузке установлен циклон и высокоэффективный рукаво-циклонный фильтр РЦИ-10,4-16 с раздельными потоками ПВХ товарной и мелкой фракций. В тракте пневмотранспорта установлены воздушно-центробежные классификаторы ВЦК-1000 и аэробильная мельница. Крупная фракция продукта выгружается в отдельный силос. Система пневмотранспорта обвязана таким образом, что совместно с классификаторами и аэробильной мельницей позволяет получать раздельно крупную, товарную (среднюю) и мелкую фракцию ПВХ, а также готовить их смеси в любом соотношении с целью получения продуктов с требуемыми гранулометрическими и технологическими характеристиками.

В современном производстве эмульсионного ПВХ желательно иметь также распылительные сушилки с пневматическими и механическими центробежными форсунками, чтобы можно было выпускать продукты как с мелкими легкими частицами, так и с крупными тяжелыми, что значительно расширяет марочный ассортимент.

Совершенствование стадии сушки эмульсионного ПВХ может идти в направлениях разработки систем утилизации тепла отработанного сушильного воздуха, что позволит экономить до 25 — 30% тепловой энергии, и применения мембранной техники для микрофильтрационного обезвоживания латекса перед сушкой. Латексные системы сохраняют высокую устойчивость при концентрации ПВХ до 65 — 68%. Концентрирование латекса до таких значений позволяет в 1,5 — 2 раза повысить производительность стадии сушки или соответственно снизить энергопотребление при сохранении проектной мощности.

4.3. Сушка пастообразующих марок поливинилхлорида

Получение в процессе сушки латексов частиц заданных дисперсного состава, формы и структуры особенно важно для ПВХ, перерабатываемого в изделия по пластизольной технологии, заключающейся в приготовлении из полимера, пластификатора, наполнителей, стабилизаторов и пигментов пластообразной массы, которую потом наносят на форму, ткань или какую-либо поверхность и подвергают термообработке. Происходящая при этом желатинизация пластизоля завершается получением нужного изделия или материала: искусственная кожа, антиэрозионные и антикоррозионные покрытия, сапожки, перчатки, детские игрушки, спортивный инвентарь и т.п.

Основными технологическими показателями качества является вязкость пасты на основе ПВХ и пластификатора в зависимости от скорости сдвига и стабильность (так называемая "живучесть"), т.е. способность пасты сохранять текучесть при длительном хранении. Со временем полимерные частицы растворяются в пластификаторе и пластизоль превращается в гель, непригодный к переработке.

Пастообразующие свойства ПВХ можно формировать на стадии сушки или в процессе эмульсионной полимеризации ВХ при использо-

вании специальных рецептур [121, 245, 249]. Считается, что наиболее подходящим для получения пластизолов с низкой и стабильной вязкостью является латекс ПВХ с частицами размерами от 0,2 до 1,5 мкм [15, 249]. Процесс получения ПВХ с хорошими пастообразующими свойствами отличается высокой сложностью, однако большое число патентов в большей или меньшей степени связано с сушкой распылением. Поэтому выявление закономерностей формирования нужных для пастообразования свойств порошков ПВХ является актуальной задачей. В связи с этим в НИИ полимеров была проведена серия исследований в области разработки новых пастообразующих марок ПВХ различного назначения и улучшения качества промышленных типов ПВХ. В зависимости от назначения полимера и способа полимеризации ПВХ определено три типа латексов, различающихся дисперсностью латексных частиц: мелкодисперсные (размер латексных частиц 0,05 – 0,15 мкм), среднедисперсные (0,2 – 0,5 мкм) и крупнодисперсные (0,2 – 2 мкм) [127], причем различия в дисперсности обуславливают существенные различия в реологии паст в зависимости от условий сушки исходных дисперсий.

Исследования проводили со всеми тремя типами пастообразующего ПВХ и их разновидностями: эмульсионный ПВХ Е-62 – промышленный, эмульсионный ПВХ Е-55 + 75 – опытный, эмульсионный ПВХ Е-75 ПМ – опытный, микросуспензионный ПВХ – Е-70 ПС – опытный и опытные зерна. Свободного пластификатора в системе полимер – пластификатор тем больше, чем выше Φ_T . При некотором значении Φ_T частицы ПВХ получают достаточно прочными и образуют пластизол с постоянным содержанием свободного пластификатора. Вязкость его мало изменяется в зависимости от скорости сдвиговых усилий. Строго говоря, течение пастообразных материалов характеризуется одновременно как образованием, так и разрушением коагуляционных структур, но для второго случая эти процессы, по-видимому, уравновешены.

На рис. 4.12 приведены реологические кривые паст на основе диоктилфталата (ДОФ) и ПВХ (40:60) разных типов (ПВХ Е-66 П, ПВХ Е-75 ПС, ПВХ "Совинит", ПВХ Е-75 ПМ), высушенных при минимальных ($\Phi_T \leq 1$) и максимальных ($\Phi_T > 1$) значениях фактора термообработки. В данном случае ПВХ Е-66 П можно отнести к типу I (мелкодисперсный латекс), ПВХ Е-75 ПМ – к типу II (среднедисперсный), а ПВХ Е-70 ПС и ПВХ "Совинит" – к типу III (крупнодисперсные). Из реологических кривых видно, что при $\Phi_T \leq 1$ из ПВХ типа I получается тиксотропный пластизол, а типы II и III дают дилатантные пластизолы с различной степенью дилатансии. При $\Phi_T > 1$ характер течения паст на основе ПВХ типов I и II изменяется. Из ПВХ типа I получается пластизол с ньютоновским течением, а пластизол из ПВХ типа II трансформируется в тиксотропный. Что касается ПВХ типа III, то пластизолы на его основе сохраняют дилатантный характер течения, но вязкость их выше (в сравнении с $\Phi_T \leq 1$) во всем интервале скоростей сдвига. Несмотря на существенно разные виды эмульгирующих систем, применяемых при полимеризации рассматриваемых марок ПВХ, различия в поведении пластизолов можно объяснить на основе изложенной выше теории формо- и структурообразования частиц в процессе распылительной сушки латексов.

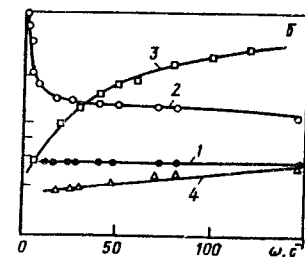
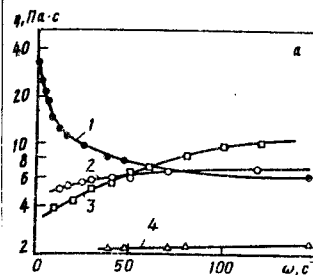


рис. 4.12. Реологические кривые (зависимость вязкости η от скорости сдвига) паст на основе ДОФ и ПВХ разных марок, высушенных при $\Phi_T \leq 1$ (а) и $\Phi_T > 1$ (б): 1 – ПВХ Е-66 П; 2 – ПВХ Е-75 ПМ; 3 – ПВХ Е-70 ПС; 4 – ПВХ "Совинит"

В процессе сушки мелкодисперсных латексов (тип I) при $\Phi_T \leq 1$ получаются пористые ячеистые агломераты, которые поглощают и связывают большое количество пластификатора, что способствует образованию коагуляционных структур. При сдвиге агломераты легко разрушаются вследствие непрочной связи между глобулами, при этом связанный пластификатор освобождается, снижая вязкость пластизоля. При $\Phi_T > 1$ глобулы в агломерате спекаются, уменьшая пористость. Свободного пластификатора в системе полимер – пластификатор тем больше, чем выше Φ_T . При некотором значении Φ_T частицы ПВХ получают достаточно прочными и образуют пластизол с постоянным содержанием свободного пластификатора. Вязкость его мало изменяется в зависимости от скорости сдвиговых усилий. Строго говоря, течение пастообразных материалов характеризуется одновременно как образованием, так и разрушением коагуляционных структур, но для второго случая эти процессы, по-видимому, уравновешены.

ПВХ типа II при малых значениях Φ_T также имеет рыхлую структуру, но общая поверхность его частиц на порядок меньше, чем у ПВХ типа I. Агломераты разрушаются на составляющие глобулы уже при замешивании пасты, которая при наличии относительно большого количества свободного пластификатора обнаруживает течение, близкое к ньютоновскому, но с тенденцией к структурированию, т.е. коагуляционные структуры в такой системе не могут разрушаться ввиду их отсутствия – они могут лишь образовываться. Поэтому кривая 2 на рис. 4.12,а свидетельствует о некоторой склонности к дилатансии. При больших значениях Φ_T коагуляционные структуры ПВХ типа II в исходной пасте более прочные и при сдвиговых усилиях процесс их разрушения превалирует над процессом вторичного структурообразования. Поэтому в целом система полимер – пластификатор все же допластична.

Крупнодисперсные латексы ПВХ (тип III) при сушке образуют множество осколочных форм вторичных частиц, так как силы растрескивания для них на 1 – 2 порядка выше, чем для ПВХ типов I и II.

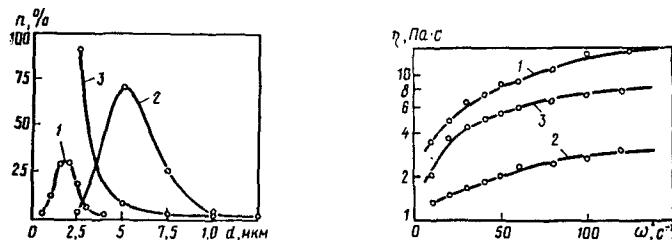


Рис. 4.13. Кривые распределения по размерам частиц ПВХ Е-70 ПС. в исходном латексе (1) — в порошке из циклона (2) и в порошке из фильтра (3)

Рис. 4.14. Реологические кривые паст на основе ДОФ и порошков ПВХ Е-70 ПС, полученных сушкой распылением:

1 — продукт из циклона; 2 — продукт из фильтра; 3 — смесь (70% из циклона, 30% из фильтра)

Пластизоли из ПВХ типа III имеют склонность к дилатансии, причем тем большую, чем выше степень термообработки в процессе сушки. При сдвиге происходит сцепление между осколками агломератов и образование вторичных коагуляционных структур. Из сравнения кривых 3 и 4 видно также, что ПВХ марки "Совинит" дает менее вязкие пасты, с характером течения, более близким к ньютоновскому. Причина этого заключается в том, что исходная дисперсия (латекс) ПВХ "Совинит" имеет более узкое распределение по размерам глобул по сравнению с ПВХ Е-70 ПС: максимальный размер частиц первого не превышает 1/мкм, тогда как у второго максимальный размер глобул достигает 5 мкм.

Уменьшение вязкости паст с увеличением дисперсности ПВХ подтверждается также при исследовании классификации порошка ПВХ Е-70 ПС на реологические свойства паст. На рис. 4.13 приведены кривые распределения частиц порошков, взятых из циклона и фильтра сушилки, и кривая распределения частиц в исходной высушиваемой дисперсии. Из рисунка видно как эффект агломерации исходных латексных частиц, так и эффект классификации вторичных частиц в циклоне.

На рис. 4.14 приведены зависимости вязкости от скорости сдвига паст на основе ДОФ и ПВХ, взятого из циклона, фильтра и смеси этих фракций в соотношении 70:30, что соответствует эффективности улавливания циклоном 70% для материала данной дисперсности. Характер кривых подтверждает правильность тезиса о том, что повышение дисперсности ПВХ типа III приводит к улучшению реологических свойств паст.

Влияние дисперсности порошков на реологические свойства паст на их основе было проверено также и для ПВХ Е-75 ПМ (тип II) при сушке латекса распылением центробежным диском и пневмофорсункой. На рис. 4.15 приведены кривые распределения высушенных порошков по размерам частиц и зависимости вязкости от скорости сдвига паст, приготовленных из ДОФ и этих образцов ПВХ. Из графиков видно, что

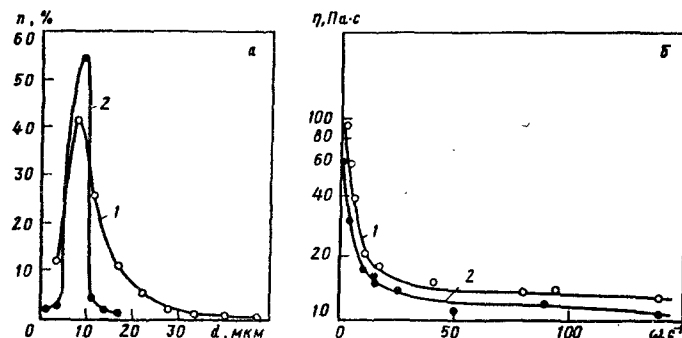


Рис. 4.15. Распределение частиц порошков по размерам (а) и реологические кривые паст (б) на их основе для ПВХ Е-75 ПМ, высушенных при распылении центробежным диском (1) и пневмофорсункой (2)

ПВХ, высушенный при распылении пневмофорсункой, мельче и при смешении с ДОФ образует пасту меньшей вязкости.

Таким образом, можно предположить, что увеличение дисперсности полимерного порошка любым способом способствует уменьшению вязкости пластизольной системы. Таким технологическим приемом кроме тонкого диспергирования латекса на стадии сушки может служить тонкое измельчение высушенного порошка ПВХ. Опыты по измельчению ПВХ, проведенные на установке противоточной струйной мельницы УСВ-600 конструкции ВНИИстройполимер [24], показали, что в зависимости от гранулометрических характеристик, полученных в результате размолва порошков, изменяется вязкость пластизолей. На рис. 4.16 приведены графики вязкости в зависимости от скорости сдвига паст, приготовленных из порошков ПВХ Е-75 ПМ до и после размолва. Из сравнения кривых видно, что после размолва ПВХ приготовленные из него пластизоли имеют меньшую вязкость. Чем больше степень измельчения ПВХ, тем меньше вязкость пластизоля. Аналогичные результаты получаются и при измельчении порошков ПВХ Е-70 ПС.

Исследование влияния дисперсности ПВХ типа I на реологические свойства паст проведено с латексом ПВХ Е-62, полученного в промышленных условиях. Латекс сушили в опытной распылительной сушилке при распылении пневмофорсункой, изменяя давление сжатого воздуха с целью получения порошков ПВХ с различным гранулометрическим составом. Один опыт был проведен в условиях фонтанного распыления, т.е. снизу вверх навстречу потоку теплоносителя. На рис. 4.17 приведены кривые распределения высушенных частиц ПВХ по размерам и соответствующие реологические кривые паст, полученных из ПВХ (60%) и ДОФ (40%). При давлении воздуха 0,15 МПа средний размер высушенных частиц составил 8 мкм, при давлении 0,2 МПа — 4,1 мкм, а при 0,25 МПа — 3 мкм. В соответствии с этими размерами вязкость паст, как видно из графиков, имеет тенденции к уменьшению, сохраняя характер течения (в данном случае — псевдопластичный). Наимень-

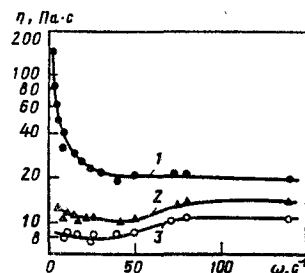


Рис. 4.16. Реологические кривые паст на основе ДОФ и ПВХ Е-75 ПМ, высушенного распылением и измельченного на струйной мельнице:

	0—5 мкм (%)	5—10 мкм (%)
1 — исходный образец	32,5	67,5
2 — после измельчения	63	37
3 — после измельчения	78	22

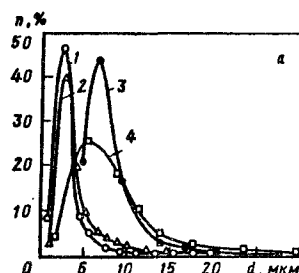


Рис. 4.17. Кривые распределения частиц порошков (а) и реологические кривые паст (б) на их основе для ПВХ Е-62, высушенного на опытной сушилке распылением пивеоморфуры при различных давлениях воздуха:

1 — 0,25 МПа; 2 — 0,2; 3 — 0,15; 4 — 0,2 МПа (распыление фонтанообразное)

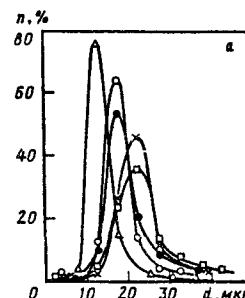
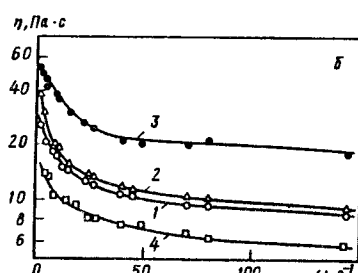


Рис. 4.18. Распределение частиц порошков по размерам (а) и реологические кривые паст (б) на их основе для ПВХ Е-62, высушенного распылением на промышленной установке (см. рис. 4-7):

1 — готовый продукт из силоса 21; 2 — после сепаратора 13 (мелкая фракция); 3 — после сепаратора 13 (крупная фракция); 4 — после аэробильной мельницы 15; 5 — из циклона 7

проявляется однозначная зависимость реологических свойств паст от гранулометрического состава порошков ПВХ. Чем мельче полимер, тем меньше вязкость пластизоля. Порошки ПВХ, имеющие одинаковый гранулометрический состав независимо от способа его достижения (сепарация, размол), дают пасты с одинаковым характером течения.

Из изложенного выше можно сделать полезные практические выводы, касающиеся технологии получения ПВХ для низковязких пластизолов. Мелкодисперсные латексы ПВХ типа I следует сушить при максимальном значении фактора термообработки, не допуская, однако, деструкции полимера. Латексы ПВХ типов II и III (средне- и крупнодисперсные) следует сушить при температурах, соответствующих значению фактора термообработки, близкому к единице. Для всех типов ПВХ предпочтительно тонкое диспергирование латекса и уменьшение крупных фракций в готовом продукте. Что касается измельчения крупных фракций ПВХ, то оно несомненно улучшает реологические свойства паст, однако для мелкодисперсного эмульсионного ПВХ измельчение неизбежно приводит к снижению "живучести" пластизоля, так как у крупных частиц при удобрении обнажаются внутренние слабоспекшиеся части агломератов, быстро набухающие в пластификаторе.

шую вязкость во всем интервале скоростей сдвига имеет паста на основе ПВХ, высушенного в условиях фонтанного распыления (кривая 4), несмотря на то, что средний размер частиц составляет 8 мкм, т.е. соответствует наиболее грубому распылению в этой серии опытов. Факт уменьшения вязкости легко объясняется на основе изложенных в начале настоящей главы концепций. При фонтанообразном распылении высушенные частицы полимера имеют более плотную компактную структуру. К тому же они подвергаются более длительной и интенсивной термообработке, так как проходят через сушильную зону дважды: сначала в противотоке, затем — в прямотоке.

Для выявления тенденций в реологии паст на основе ПВХ, полученного в промышленных условиях, были проверены образцы ПВХ Е-62 из разных аппаратов тракта пылеулавливания, сепарации и измельчения технологической схемы установки сушки на Усольском ПО "Химпром", так как очевидно, что в процессе пылеулавливания, сепарации и т.д. происходит сегрегация частиц по размерам. В соответствии с точкой отбора (см. рис. 4.7 и 4.18) образцы имели следующие средние размеры частиц: 1 — 22 мкм, 2 — 15, 3 — 29, 4 — 22, 5 — 27 мкм. На рис. 4.18 представлены распределение частиц образцов 1 — 5 по размерам и реологические кривые паст на основе этих порошков. Из графиков видно, что образцы 1, 4 и соответственно 3, 5 идентичны по гранулометрическому составу и реологическим свойствам паст. Кроме того, отчетливо

УТИЛИЗАЦИЯ НЕЗАПОЛИМЕРИЗОВАВШЕГОСЯ ВИНИЛХЛОРИДА

5.1. Физико-химические основы процессов улавливания винилхлорида из абгазов

Незаполимеризовавшийся винилхлорид подлежит улавливанию и возврату в производственный цикл, а абгазы, содержащие остаточный ВХ, — очистке во избежание потерь сырья и загрязнения атмосферы весьма токсичным веществом. В среднем при получении каждой тонны ПВХ в удаляемых из аппаратов абгазах содержится около 30 кг ВХ, из которых 93% приходится на мономерный ВХ сдувок и дегазации, 6,6% — на ВХ воздуха сушилок, 0,4% — на ВХ воздуха местных вентососов [101].

В зависимости от стадии технологического процесса и условий его ведения образующиеся и выделяющиеся абгазы имеют разную концентрацию винилхлорида, причем концентрация ВХ и объем абгазов непостоянны во времени. В качестве примера на рис. 5.1 показаны зависимости концентрации ВХ и объемной скорости газового потока от времени дегазации суспензии ПВХ в реакторе [101]. Среднее количество потерь ВХ с газами дегазации суспензии или латекса ПВХ, необходимое для расчета процесса очистки, может быть определено по формуле

$$G_{\text{ВХ}} = \frac{10^{-3}}{\tau_2 - \tau_1} \int_{\tau_1}^{\tau_2} V_{\text{ВХ}}(\tau) C_{\text{ВХ}}(\tau) d\tau, \quad (5.1)$$

где $G_{\text{ВХ}}$ — количество выделившегося ВХ, кг/ч; $V_{\text{ВХ}}(\tau)$ — функция изменения объемного выхода загрязненного газа за период времени от τ_1 до τ_2 м³/ч; $C_{\text{ВХ}}(\tau)$ — функция изменения концентрации ВХ в потоке загрязненного газа за период времени от τ_1 до τ_2 г/м³.

По средним значениям концентрации ВХ абгазы можно разделить на три группы:

высококонцентрированные с содержанием ВХ от 40 до 95% — газовые смеси, сдуваемые из реакторов-полимеризаторов, дегазаторов суспензий, латексов и сточных вод производства ПВХ, а также из систем абсорбционной очистки мало- и среднеконцентрированных абгазов;

среднеконцентрированные (1 — 40% ВХ), содержащие несконденсировавшийся ВХ на стадии утилизации высококонцентрированных абгазов;

малоконцентрированные (до 1% ВХ) — вентиляционные выбросы из систем вентилирования сборников с суспензиями или латексами ПВХ и местных вентососов.

Винилхлорид из абгаза можно выделить сжатием и охлаждением газовой смеси, абсорбцией и адсорбцией. Возможности конденсации мономера путем компремирования абгаза можно оценить из данных по равновесию насыщенного пара ВХ в зависимости от температуры. Из

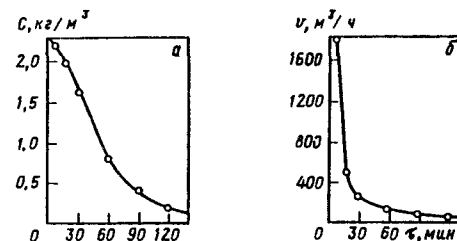


Рис. 5.1. Изменение концентрации (С) ВХ (а) и скорости выброса (v) вредного вещества (б) во время дегазации суспензии ПВХ

закона Дальтона следует

$$p = P_0 y, \quad (5.2)$$

где p — парциальное давление паров ВХ; P_0 — общее давление газовой смеси; y — мольная доля газообразного ВХ в смеси.

Приведенные в [247] данные по равновесию винилхлорида удовлетворительно со средней погрешностью 0,18% аппроксимируются уравнением Антуана, справедливым в интервале температур от -105 до 100°C :

$$\lg p_n = 9,07073 - \frac{926,215}{T + 241,603}, \quad (5.3)$$

где p_n — давление насыщенных паров ВХ, Па; T — температура насыщения, $^\circ\text{C}$.

Наиболее концентрированные абгазы — это так называемые сдувки из реакторов незаполимеризовавшегося ВХ, содержащие до 95% ВХ, азот, водяные пары и небольшое количество кислорода. Если подвергнуть эту газовую смесь сжатию в компрессоре до давления 0,6 МПа, то по соотношению (5.2) давление паров винилхлорида составит $p = 0,95 \cdot 0,6 = 0,57$ МПа. При данном давлении температура насыщения газообразного ВХ в соответствии с формулой (5.3) составит 38°C . При охлаждении газовой смеси, например до температуры 10°C , часть винилхлорида сконденсируется, а оставшаяся газообразная часть ВХ будет иметь согласно уравнению (5.3) давление $p_k = 0,245$ МПа. Содержание ВХ в газовой смеси при этом согласно (5.2) составит $y_k = p_k / P_0 = 0,245 / 0,6 = 0,41$.

Таким образом, при сжатии абгазов до умеренных давлений и охлаждении до умеренных температур, обеспечиваемых захлаждением до $5 - 10^\circ\text{C}$ водой, можно снизить содержание ВХ в газовой смеси до 40%. Однако для того, чтобы довести концентрацию ВХ в абгазах до приемлемого значения 5 мг/м^3 , соответствующего мольной доле $y_k = 2 \cdot 10^{-6}$, необходимо при температуре 10°C создать давление $P_0 = p_k / y = 0,245 / 2 \cdot 10^{-6} = 122500$ МПа, что невозможно. Если же при умеренном сжатии до 0,6 МПа осуществить глубокое охлаждение газовой смеси, то согласно уравнениям (5.1) и (5.2) температура ее должна быть $\sim 139^\circ\text{C}$, что связано с применением жидкого азота в качестве хладо-

агента и дополнительными сложностями, возникающими вследствие конденсации CO_2 , содержащегося в абгазах. Обычно применяемые промышленные холодильные установки, работающие на фреонах, обеспечивают охлаждение до температур от -40 до -50°C . При этих температурах и давлении $0,6$ МПа содержание ВХ в газовой смеси может быть доведено до 5% , т.е. абгаз может быть в лучшем случае доведен до состояния среднеконцентрированного.

Более полное улавливание винилхлорида из абгаза достигается применением абсорбции. При использовании этого способа большое значение имеет выбор абсорбента. Главное требование успешной физической абсорбции – хорошая растворимость ВХ в абсорбенте. Процесс абсорбции идет при условии, что парциальное давление компонента в смеси p больше его равновесного давления над раствором p^* (т.е. $p > p^*$). При $p < p^*$ происходит десорбция, а при $p = p^*$ наступает равновесие. Последнее равенство можно использовать для подбора абсорбента. При низких давлениях закон Рауля, описывающий равновесие в идеальных растворах, можно представить в виде [116]

$$p^* = p_n x, \quad (5.4)$$

где p_n – давление насыщенного пара чистого компонента; x – мольная доля компонента в жидкой фазе.

Для сравнения абсорбентов можно при прочих равных условиях сравнить значение x . В условиях равновесия из соотношений (5.2) и (5.4) следует

$$x = P_0 y / p_n, \quad (5.5)$$

При выражении концентрации растворенного компонента в относительной доле X (кг ВХ/кг абсорбента), уравнение (5.5) имеет вид:

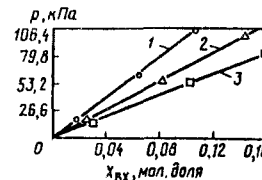
$$X \approx \frac{1}{1 + \frac{1}{Y} \frac{M_{\text{аб}}}{M_{\text{ВХ}}} \frac{p_n}{P_0}}, \quad (5.6)$$

где Y – относительная доля ВХ в газовой фазе, кг/кг; $M_{\text{аб}}$ – молекулярная масса абсорбента; $M_{\text{ВХ}}$ – молекулярная масса ВХ.

Из равенств (5.5) и (5.6) видно, что растворимость ВХ в абсорбенте повышается с повышением общего давления и концентрации ВХ в газовой смеси, а также с понижением p_n (т.е. температуры процесса) и при использовании абсорбента с малой молекулярной массой. Кроме того, к абсорбентам предъявляются и другие требования: хорошая регенерируемость, т.е. отсутствие химического взаимодействия с поглощаемым веществом, невысокая летучесть, химическая стойкость при длительной работе, нетоксичность, отсутствие коррозионной активности.

Ранее для технологического улавливания ВХ в производствах его гидрохлорированием ацетилена широко использовали такие абсорбенты, как дихлорэтан, метанол и другие легколетучие растворители, являющиеся хорошими абсорбентами, но отличающиеся высокой

Рис. 5.2. Изотермы растворимости винилхлорида в N-метилпирролидоне при 40°C (1), 20°C (2) и 0°C (3)



летучестью. Даже при температуре -20°C (рабочая температура процесса абсорбции), например дихлорэтан, имеет концентрацию в очищенном газе до 20 мг/м^3 , что приводит к потерям абсорбента и загрязнению им окружающей атмосферы. Таким образом, летучие растворители в качестве абсорбентов для санитарной очистки абгазов, содержащих ВХ, неприемлемы.

Наиболее подходящими для улавливания ВХ из абгазов являются малолетучие растворители типа N-алкиллактамов, в частности N-метилпирролидон (N-МП) [101], который, несмотря на большую молекулярную массу ($M=99$), хорошо растворяет винилхлорид. N-МП имеет высокую температуру кипения (205°C) и низкое давление насыщения собственных паров (при 40°C $p_n = 133 \text{ Па}$). Эти свойства позволяют легко и без потерь десорбировать из растворителя поглощенный ВХ нагреванием до умеренных температур без опасности осмоления N-МП. К тому же, N-МП малотоксичен и не оказывает коррозионного воздействия.

В [102] получены данные о растворимости ВХ в N-МП, которые можно использовать при расчете технологической аппаратуры. Из изотерм растворимости ВХ в N-МП (рис. 5.2) видно, что давление паров винилхлорида над раствором прямо пропорционально его мольной доле в N-МП, т.е. равновесие подчиняется закону Генри. Для описания температурной зависимости коэффициента Генри (K , кПа/мол. доля) предложено уравнение

$$K = 11,8 - 2600/T. \quad (5.7)$$

Поскольку в абгазе содержатся и водяные пары, которые также хорошо растворяются в N-МП, растворимость винилхлорида значительно снижается. Коэффициент растворимости ВХ в N-МП, содержащем $5-30\%$ воды, рассчитывается по уравнению Кричевского:

$$K_p = x_w (K_1/K_2) + K_3, \quad (5.8)$$

где K_1, K_2, K_3 – коэффициенты растворимости винилхлорида в водном растворе N-МП, в воде и в N-МП; x_w – мольная доля воды в растворе.

Степень очистки абгазов абсорбционным поглощением винилхлорида N-МП составляет $98-99\%$, концентрация в очищенном газе в зависимости от исходной концентрации – от 3 до 25 г/м^3 , т.е. способ абсорбционной очистки, несмотря на высокую его эффективность, не решает проблемы снижения содержания ВХ в абгазах до санитарных норм.

Для снижения содержания винилхлорида в абгазе, выбрасываемом в атмосферу, до значения в пределах предельно допустимой концент-

рации ВХ в воздухе применяют адсорбционную очистку. Этот способ обычно используют в качестве последней ступени конденсационного или абсорбционного улавливания ВХ из абгазов, а также для очистки малоконцентрированных вентиляционных выбросов. В качестве адсорбента применяются высокопористые марки активных углей: СКТ, БАУ, САУ, АГ-3 и другие с удельной поверхностью пор от 600 до 1700 м²/г.

Для расчета процесса адсорбции необходимы данные по сорбционному равновесию между адсорбтивом и адсорбентом, для описания которого известно много уравнений, полученных на основе различных теорий адсорбции: химической, потенциальной и др. Наиболее точно описывает сорбционное равновесие и применяется для высокопористых силикагелей и активных углей уравнение М.М.Дубинина и Л.В.Радushкевича, полученное на основе потенциальной теории Поляни и разработанной ими теории объемного заполнения микропор [26]:

$$a = (W_{01}/V) \exp[-B_1(T^2/\beta^2)(\lg p_n/p)^2] + \\ + (W_{02}/V) \exp[-B_2(T^2/\beta^2)(\lg p_n/p)^2], \quad (5.9)$$

где a — адсорбция; V — мольный объем адсорбата; W_{01} , W_{02} , B_1 , B_2 — константы, характеризующие адсорбент; β — коэффициент аффинности пара адсорбтива по отношению к стандартному веществу (обычно бензолу); p_n/p — отношение давления насыщенного пара поглощаемого компонента к его парциальному давлению.

Для практических расчетов можно использовать и уравнение Коубла — Корригана [106]:

$$a/a_0 = B(p_n/p)^n/[1 + B(p_n/p)^n], \quad (5.10)$$

где a_0 — предельная адсорбция ($a = a_0$ при $p = p_n$); B — константа угля; $n = KT/\beta$ — постоянный показатель степени, характеризующий процесс адсорбции; $K = a/(w_r C_n)$ — коэффициент защитного действия (w_r — скорость газа, отнесенная к поперечному сечению слоя адсорбента; C_n — начальная концентрация адсорбтива в газе).

Для случая адсорбции винилхлорида углем марки СКТ уравнение (5.10) приводится к виду

$$\lg(1/a - 0,14) = -1,43 + 0,221 \lg(p_n/p). \quad (5.11)$$

Величину p_n можно рассчитать по формуле (5.3).

5.2. Аппаратурно-технологическое оформление стадии улавливания винилхлорида

Улавливание ВХ из абгазов проводят в несколько стадий. Большая часть незаполимеризовавшегося винилхлорида содержится в абгазах, сдуваемых из реакторов и колонн дегазации. Все высококонцентрированные сдувки направляются в газгольдер мокрого типа (рис. 5.3), служащий накопителем газообразного ВХ и буфером, исключаящим неравномерность работы установки рекуперации. Газовая смесь из газгольдера поступает в одноступенчатый поршневой компрессор,

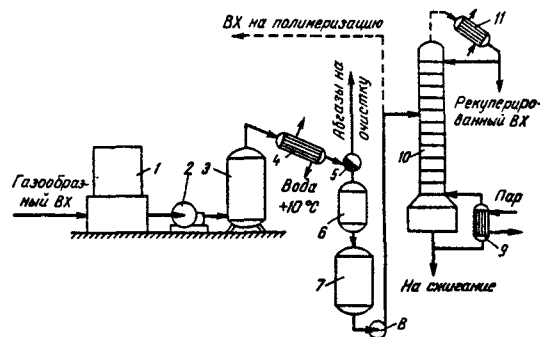


Рис. 5.3. Принципиальная технологическая схема выделения винилхлорида из высококонцентрированных абгазов:

1 — газгольдер; 2 — компрессор; 3 — уравнительная емкость; 4 — холодильник-конденсатор; 5 — фазоразделитель; 6 — осушитель; 7 — сборник сырья ВХ; 8 — насос; 9 — кипятильник; 10 — колонна дистилляции; 11 — конденсатор

который сжимает ее до давления 0,6 МПа, а затем охлаждается в водяном холодильнике до 5 — 10 °С.

Сжиженный ВХ через фазоразделитель поступает на осушку твердой щелочью и далее на ректификацию для очистки от примесей, образующихся в процессе полимеризации. Учитывая незначительное количество примесей и относительно небольшую долю незаполимеризовавшегося ВХ, уловленный ВХ после осушки иногда направляют непосредственно на полимеризацию, подмешивая его к основному потоку сырья. Установки первичной конденсации ВХ бывают большой производительности. Так, на Саянском ПО "Химпром" в производстве суспензионного ПВХ мощностью 250 тыс.т/год на подобной установке газгольдер имеет объем 6000 м³, производительность компрессора составляет 500 нм³/ч (1600 кг/ч ВХ). После разделения в составе абгазов остается ≈ 40% газообразного ВХ (50 — 75 нм³/ч).

Несконденсировавшийся ВХ, оставшийся в абгазе, подают на следующую ступень очистки, смешивая его с другими среднеконцентрированными абгазами производства ПВХ. В производствах ПВХ для очистки средне- и малокоцентрированных абгазов от винилхлорида применяют двухступенчатые конденсационно-адсорбционные и абсорбционно-адсорбционные установки. На рис. 5.4 представлена принципиальная технологическая схема конденсационно-адсорбционной установки улавливания и регенерации винилхлорида из абгазов и вентвыбросов. Абгазы, содержащие до 40% ВХ, с температурой до 40 °С и относительной влажностью 100% поступают в конденсатор 3, охлаждаемый захлажденной до 5 °С водой. Пары влаги конденсируются, и конденсат, содержащий в растворенном состоянии ≈ 0,2% ВХ, отводится в сборник конденсата 16, а осушенный газ поступает из фазоразделителя 4 в один из конденсаторов — 5 или 6, охлаждаемый рассолом при температуре около — 35 °С. Конденсаторы работают поочередно: один в рабочем режиме, а другой в режиме оттаивания

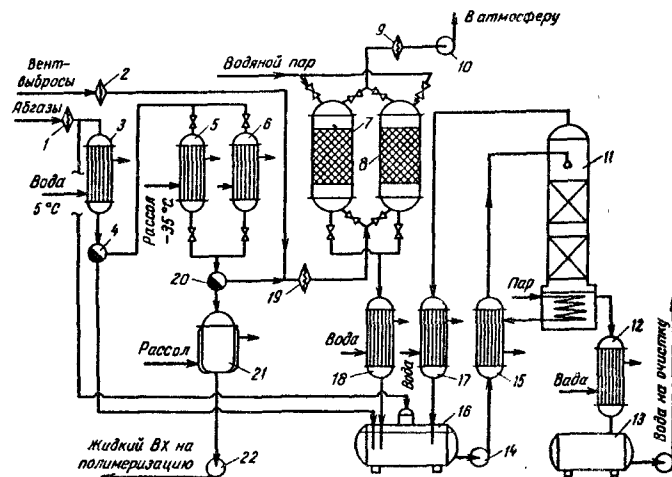


Рис. 5.4. Принципиальная технологическая схема улавливания и регенерации винилхлорида конденсационно-адсорбционным способом:

1, 2, 9, 19 — огнепреградители; 3, 17, 18 — конденсаторы водяных паров; 4, 20 — фазоразделители; 5, 6 — конденсаторы ВХ; 7, 8 — адсорберы; 10 — вентилятор; 11 — десорбер; 12 — холодильник; 13, 16 — сборники конденсата; 14, 22 — насосы; 15 — теплообменник; 21 — сборник жидкого ВХ

льда, образующегося при конденсации остатков влаги из абгазов. Сконденсировавшийся винилхлорид поступает в сборник 21, откуда возвращается на стадию полимеризации.

Частично очищенный в этих условиях абгаз содержит до 170 г/м^3 ВХ. Он смешивается с вентвыбросами, содержащими около 15 г/м^3 ВХ, и поступает в адсорбционную ступень очистки, состоящую из двух поочередно работающих угольных адсорберов, в которых очищается и выбрасывается в атмосферу; степень очистки достигает 99,9%. Уловленный ВХ извлекается из адсорбента в режиме регенерации острым водяным паром. Паровой конденсат сливается в сборник 16, а газообразный ВХ возвращается на вход установки, где смешивается с поступающими на очистку абгазами. Для извлечения из конденсата растворенного ВХ служит десорбер 11. Конденсат после обработки паром охлаждается и отводится на стадию очистки сточных вод, а газообразный ВХ возвращается на вход установки.

Принципиальная технологическая схема установки для улавливания винилхлорида из абгазов абсорбционно-адсорбционным способом на Саянском ПО "Химпром" приведена на рис. 5.5. В качестве абсорбента используется N-МП. Абгазы под давлением 0,5 – 0,7 МПа подаются в абсорбционную колонну 2 с насадкой из металлических колец Рашига $25 \times 25 \times 0,5$, орошаемую охлажденным N-МП. Очищенные абгазы смешиваются с малоконцентрированными абгазами, поступающими от продувки аппаратов и вентотсосов, и подаются в адсорбционную колонну 6, в которой очищаются до санитарных норм. Насыщенный ВХ абсорбент из колонны 2 отводится через группу теплообменников 15,

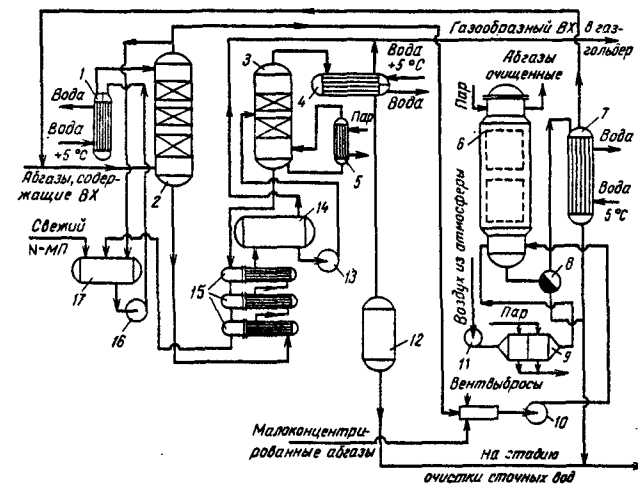


Рис. 5.5. Принципиальная технологическая схема улавливания винилхлорида из абгазов абсорбционно-адсорбционным способом:

1 — холодильник; 2 — колонна абсорбции; 3 — колонна десорбции; 4 — конденсатор; 5 — нагреватель; 6 — адсорбер; 7 — конденсатор; 8 — фазоразделитель; 9 — калорифер; 10 — газодувка; 11 — вентилятор; 12 — сборник конденсата; 13, 16 — насосы; 14 — сборник горячего N-МП; 15 — теплообменники; 17 — сборник холодного N-МП

в которых нагревается за счет тепла регенерированного N-МП, и поступает в десорбционную насадочную колонну 3. При подогреве до температуры $\approx 100^\circ \text{C}$ из N-МП десорбирует ВХ и влага, которые отводятся в коллектор 4, пары влаги конденсируются, конденсат отводится на стадию очистки сточных вод, а газообразный ВХ направляется в газгольдер. Регенерированный абсорбент после обмена теплом с насыщенным N-МП возвращается в сборник 17 и далее на абсорбцию. Винилхлорид после регенерации адсорбента паром отводится в виде газовой смеси через фазоразделитель 8 и конденсатор 7 на смешение с исходными абгазами, а конденсат отводится на стадию очистки сточных вод. Насыщение растворителя ВХ составляет от 10 до 29% (мас.) в зависимости от режима полимеризации и расхода N-МП на орошение. Степень десорбции ВХ из N-МП в среднем составляет 93%, остаточное содержание ВХ в абсорбенте не превышает 2,5% (мас.).

В рассмотренных схемах улавливания ВХ степень адсорбционной очистки имеет один существенный недостаток, связанный с применением в качестве адсорбента активированного угля. Под воздействием кислорода, присутствующего в абгазах, он окисляется и даже способен возгораться. Поэтому усовершенствование этой стадии должно идти в направлении поиска негорючих, но достаточно эффективных адсорбентов. В этом отношении заслуживает интерес использование в качестве адсорбента для улавливания ВХ из абгазов высокопористых полиме-

ров с большой удельной поверхностью, синтезированных специально для этих целей. Испытания, проведенные в промышленных условиях на Стерлитамакском ПО "Каустик", показали высокую степень очистки абгазов и легкость регенерации адсорбента.

5.3. Термические методы уничтожения остаточного винилхлорида в отходящих газах

В некоторых случаях остаточный ВХ в отходящих газах целесообразно обезвреживать путем термического разложения. Уничтожение ВХ в абгазах проводят двумя методами: высокотемпературным сжиганием [232, 233] и каталитическим окислением [187, 232, 233]. В обоих случаях в дымовых газах образуется HCl , а также хлор, которые улавливают в скрубберах. Вначале улавливают HCl водой, получая при этом 20%-ую соляную кислоту, а затем водным раствором каустической соды удаляют из газового потока хлор.

В [233] предложено несколько схем очистки абгазов от ВХ. На рис. 5.6 приведена одна из таких схем, согласно которой получается соляная кислота. Абгазы обрабатываются высокотемпературными топочными газами в камере окисления 1, откуда газовая смесь направляется в башню, разделенную на две части. В закалочной башне 2 происходит охлаждение горючих газов концентрированной соляной кислотой, а в скрубберной башне 3 — абсорбция HCl из газа водой и образование 20%-й соляной кислоты. Затем газы направляются в санитарный скруббер 6, где раствором каустика поглощается свободный хлор. Очищенный газ выбрасывается в атмосферу. Предложенные схемы предусматривают утилизацию тепла.

В Японии разработаны установки по очистке отходящих газов от ВХ в производстве ПВХ [232] методом термического сжигания. Температура сжигания — выше 650°C , время прохождения газов в зоне горения — 0,3 с. Газы из печи поступают в закаливающую башню, предварительно охлажденную до температуры, при которой коррозия от действия HCl минимальна. Закаливание газа происходит за счет резкого охлаждения при прохождении газов через пары охлаждающей воды. Охлажденные газы направляются в абсорбер, в нижней части которого происходит абсорбция кислотным, а в верхней — щелочным растворами для полного удаления HCl из абгазов.

В [45, 179, 186] предложена технология каталитического окисления хлорорганических веществ в отходящих газах. При использовании двухслойного катализатора (палладий на оксиде алюминия) содержание хлорорганических веществ в газе сокращается с 1,5 до $0,6 \text{ г/м}^3$. Температура окисления 450°C , время контакта — 0,18–0,3 с.

Очистку абгазов от ВХ и других хлорсодержащих углеводородов проводят также окислением азотом [178, 210] при $0 - 250^\circ\text{C}$. В реакционную зону вводят смесь озона и отходящих газов в мольном соотношении 0,5:2,0. Озон непосредственно вводится в газовый поток. Для удаления 1 моль хлорсодержащих продуктов необходимо не

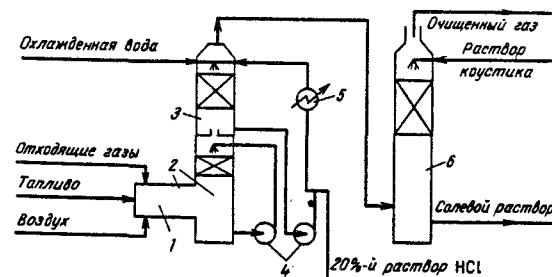


Рис. 5.6. Принципиальная схема очистки газа от ВХ и система восстановления кислоты: 1 — камера окисления; 2 — закалочная башня; 3 — скрубберная башня; 4 — насосы; 5 — теплообменник; 6 — санитарный скруббер

менее 1 моль озона. Количество хлорсодержащих углеводородов в абгазах составляло до 10000 млн^{-1} , озона — 0,2–0,6%. Содержание ВХ в абгазах после очистки составляет не более 3 млн^{-1} . После реакции с озоном выбросы содержат HCl , CO_2 и пары воды [178].

Методы термического и каталитического обезвреживания абгазов достаточно эффективны и позволяют утилизировать значительное количество ВХ. Однако в результате окисления образуется слабая соляная кислота, которая не находит широкого применения в промышленности. Поэтому наиболее приемлемым является способ нейтрализации соляной кислоты щелочью с получением хлорида натрия, возвращаемого в качестве сырья в производство хлора.

Глава 6

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И УТИЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

6.1. Физико-химические основы процесса очистки сточных вод

К сточным водам производства ПВХ относятся вода, отработанная в процессе полимеризации ВХ, различные виды конденсатов, образующихся на стадиях дегазации ПВХ и улавливания незаполимеризовавшегося ВХ, а также вода после промывки технологического оборудования на всех стадиях производства. Наибольшее количество сточных вод образуется при полимеризации ВХ суспензионным способом, так как большая часть участвующей в процессе полимеризации воды выделяется на центрифуге в виде фугата (маточника). Количество их составляет $\approx 3 \text{ м}^3/\text{т}$ ПВХ, а общее количество сточных вод производства достигает $5 \text{ м}^3/\text{т}$. При получении ПВХ полимеризацией в массе и эмульсии большую часть сточных вод составляют промывные воды ($1 - 2 \text{ м}^3/\text{т}$ ПВХ).

Отработанные и промывные воды производства ПВХ загрязнены полимерными частицами, взвешенными и растворенными органическими веществами (эмульгатор, остатки инициатора, добавки) и неорганическими соединениями (буферные соли, кислотные остатки и др.). Например, сточные воды производства суспензионного ПВХ содержат до 800 мг/л взвешенных веществ, до 400 мг/л растворенных органических веществ и до 100 мг/л растворенных неорганических солей.

Согласно нормативам концентрация взвешенных веществ в воде сбрасываемой в водоемы, не должна превышать 20 мг/л, а по ХПК — в пределах 15 мг/л в зависимости от вида водоема. При необходимости повторного использования требования к воде значительно возрастают по содержанию как взвешенных, так и растворенных веществ, т.е. вода должна быть еще и обессолена до уровня, соответствующего электропроводности $10^{-5} - 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [110].

Дисперсный состав взвешенных веществ в сточных водах производства ПВХ чрезвычайно широк: от частиц коллоидных размеров (1 - 10 Å) до грубых (200 мкм). Например, взвешенные частицы в сточной воде производства суспензионного ПВХ имеют следующий гранулометрический состав:

Размер частиц, мкм	< 10	10-50	50-100	100-200
Доля, % (мас.)	10	20	60	10

Крупные частицы легко осаждаются или могут быть отфильтрованы. Мелкие (0,01 - 10 мкм) — образуют дисперсию, характеризующуюся высокой кинетической и агрегативной устойчивостью. Действительная скорость осаждения частиц даже значительно более крупных по сравнению с коллоидными оказывается значительно меньше рассчитанной по закону осаждения Стокса. Это объясняется наличием поверхностных сил, создающих электростатический потенциал, который обуславливает дополнительную кинетическую устойчивость в системе ионизированной сточной воды. Поверхность частиц дисперсной фазы имеет свободную энергию, которая приводит к изменению концентрации компонентов дисперсионной среды в прилегающем к поверхности объеме, т.е. к адсорбции. Если водная фаза представляет собой электролит, то на поверхности сорбируются ионы, в результате чего вокруг дисперсных частиц образуется двойной ионно-молекулярный слой, который определяет кинетическую и агрегативную устойчивость дисперсной системы. Распределение ионов у поверхности частицы зависит от соотношения сил адсорбции, электростатического притяжения (или отталкивания) и диффузионных сил, стремящихся выравнять концентрацию ионов в объеме дисперсионной среды. Под действием этих сил устанавливается равновесие. В целом система остается электрически нейтральной, так как заряды частиц уравновешены зарядами противоположного знака в растворе.

К двойному электрическому полю, имеющему некоторый поверхностный потенциал Ψ_0 , примыкает другой более размытый диффузионный слой, определяемый электрокинетическим потенциалом ζ . Значе-

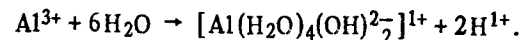
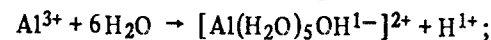
ние ζ -потенциала зависит от толщины диффузионного слоя ионов и во многом определяет степень устойчивости частиц. Поверхность частиц ПВХ, взвешенных в воде, имеет отрицательный заряд. Присутствующие в воде эмульгаторы, поверхностно-активные вещества с полярными группами, некоторые ионы стабилизируют мелкие частицы, как это имеет место в латексных системах. Для нарушения агрегативной устойчивости частиц необходимо каким-либо способом нейтрализовать поверхностный стабилизированный потенциал, что приведет к неустойчивости, агрегированию частиц и осаждению их под действием силы тяжести.

Объективным критерием потери кинетической и агрегативной устойчивости является сжатие двойного электрического слоя, в результате чего происходит снижение поверхностного и электрокинетического потенциалов. При снижении ζ -потенциала с 70 до 30 мВ наступает коагуляция [104]. Потеря агрегативной устойчивости дисперсных частиц может произойти под действием перемешивания и нагревания, замораживания и последующего оттаивания, ультрафиолетового и ионизирующего излучений, ультразвукового, электрического и магнитного полей. Хотя перечисленные методы воздействия находят применение при обработке сточных вод, они не имеют самостоятельного значения.

Наиболее эффективная коагуляция достигается при добавлении в устойчивую дисперсную систему электролитов, содержащих ионы с противоположным зарядом, в результате чего также ликвидируется агрегативная устойчивость частиц. В качестве коагулянтов в процессах электролитной коагуляции применяют соли алюминия, железа и их смеси [98]. Для коагуляции сточных вод производств ПВХ наибольшее распространение получил сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, способный сам образовывать коагуляционные структуры. Как соль сильной кислоты и слабого основания он в воде подвергается гидролизу, образуя гидроксид:



Благодаря большому заряду (+3) и относительно малому радиусу катионы алюминия сильно гидратированы. При гидратации образуются малорастворимые соединения — оксигидраты:



Оксигидраты алюминия малорастворимы в воде, поэтому выпадают в осадок, имеющий чрезвычайно развитую поверхность (сотни м²/г) и несущий положительный заряд. Вследствие этого они эффективно сорбируются отрицательно заряженными взвешенными в воде частицами ПВХ, окружая их рыхлыми влагонасыщенными оболочками. Оказавшись в таких оболочках, частицы ПВХ утрачивают индивидуальные свойства (заряд, степень гидратации) и приобретают свойства

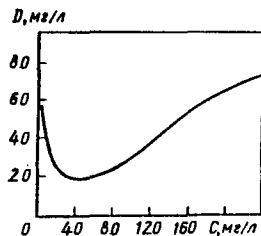


Рис. 6.1. Зависимость дозы коагулянта (D) от концентрации примесей в сточной воде (C)

оксигидратов. Покрытые нейтрализующей оболочкой частицы сминаются при столкновениях, обусловленных броуновским движением, и коагулируют, т.е. объединяются в агломераты в виде хлопьев, достигающих размеров нескольких миллиметров. Хлопья обладают достаточной массой, чтобы под действием силы тяжести быстро выделиться в осадок. Кроме того, рыхлая структура хлопьев способствует улавливанию коллоидных и других мелких взвешенных веществ, присутствующих в сточной воде.

Доза коагулянта зависит от концентрации частиц в системе. Часть дозы, зависящая от площади поверхности и химической природы вещества частиц, расходуется на дестабилизацию частиц, другая часть — необходима для формирования хлопьев, отвечающих требованиям осаждения. Она зависит от кинетических особенностей процесса коагуляции. Поэтому в целом зависимость дозы от концентрации частиц имеет экстремальный характер с минимумом, соответствующим значению концентрации примесей $C = C_{кр}$ (рис. 6.1). Это объясняется следующим. Когда частицы дестабилизированы, они могут взаимодействовать с вероятностью коагуляции. Скорость коагуляции зависит от числа столкновений, определяемого концентрациями коагулянта и дисперсных частиц. С ростом концентрации частиц первая часть дозы увеличивается, а вторая — уменьшается. Поэтому при $C < C_{кр}$, коагуляция определяется кинетическими особенностями системы, а при $C > C_{кр}$ — степенью дестабилизации примесей продуктами гидролиза. При $C = C_{кр}$ дестабилизирующие и кинетические условия удовлетворяются наилучшим образом, так как в этом случае требуется минимальная доза коагулянта. Для сточных вод, содержащих ПВХ, $C_{кр} = 20 - 60$ мг/л, однако концентрация примесей в отработанных водах производства ПВХ может составлять от 100 до 800 мг/л. Для этого интервала концентраций доза коагулянта сульфата алюминия (безводного) по данным [98] составляет от 25 до 80 мг/л.

Следует заметить, что образующиеся хлопья имеют небольшую прочность и при перемешивании или при скорости потока воды 0,5 - 0,7 м/с разрушаются, а при снятии напряжения свойства хлопьев восстанавливаются, т.е. система обладает тиксотропией, или тиксотропной обратимостью. Для интенсификации образования хлопьев гидроксидов алюминия и их стабилизации используют процесс флокуляции, когда к дестабилизированным частицам добавляют вещества, молекулы которых способны связывать хлопья путем адсорбции, т.е.

принцип флокуляции заключается в "сшивании" хлопьев между собой. В качестве флокулянтов используют линейные полимеры: активную кремниевую кислоту $xSiO_2 \cdot yH_2O$ и полиакриламид $(-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{CH}}-CONH_2)_n$. Дозу полиакриламида при вводе перед отстаиваниями со взвешенным осадком принимают равной от 0,4 до 1,5 мг/л, дозу кремниевой кислоты — 2-3 мг/л [98].

6.2. Глубокая очистка сточных вод

Рассмотренный коагуляционный способ очистки позволяет достаточно эффективно удалить из загрязненной воды тонковзвешенные твердые примеси, однако связать и вывести из сточных вод синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) этим способом полностью не удается. В состав производств ПВХ суспензионным и особенно эмульсионным способом входят эмульгаторы (мыла жирных кислот, соли щелочных металлов алкилсульфатов и алкилсульфонатов и др.), представляющие собой сильные ПАВ, причем концентрация их в сточных водах достигает 400 мг/л.

Как показывает практика эксплуатации биологических очистных сооружений, наличие эмульгаторов в сточных водах снижает эффективность биохимической очистки стоков с обычных 85 - 90% до 55 - 65% за счет блокирования микроорганизмов (обволакивания пленкой) и выноса их на поверхность водоема. При этом сами эмульгаторы не претерпевают каких-либо изменений, и их концентрация практически не изменяется. Неразрушенные эмульгаторы уносятся в водоемы, ухудшая экологическую обстановку, поэтому на биологическую очистку направляют сточные воды с ограниченным содержанием ПАВ. Значения максимальных концентраций для ПАВ различных классов колеблются от 10 до 100 мг/л как для биофильтров, так и для аэротенков [113]. Разработку эффективных способов очистки воды от ПАВ ведут в направлениях совершенствования реагентных (коагуляционных) способов, применения электрокоагуляции, сорбционной очистки, жидкофазного окисления.

К способам очистки с применением химических реактивов относятся процессы коагуляционной очистки с предварительным химическим связыванием ПАВ, например оксихлоридом фосфора [157], способы очистки сточных вод производств ПВХ, сочетающие совместную коагуляцию взвешенных частиц и ПАВ бисчетвертичными аммониевыми солями [156] или катионными электролитами [152] с последующим осаждением коагулюма или фильтрацией через керамзитовые фильтры.

Предложен также способ двухстадийной коагуляции частиц ПВХ и ПАВ с использованием хлората кальция, хлоридов кальция и натрия на первой стадии и смеси гидроксида калия и карбоната калия — на второй [154], метод с применением хлорида кальция и кальцинированной соды [164], метод с использованием в качестве коагулянта солей шестичленных азотистых соединений, например четвертичных солей

пиридиния, децил- или октадецилпиридинийхлорида [167]. Степень очистки от ПАВ приведенными методами составляет 50 – 97%. Коагуляционная способность обычно применяемых реагентов – сульфата и хлорида алюминия, хлорида железа (III) и гидроксида кальция – может быть повышено путем дополнительного введения в очищаемые стоки полиэтиленimina. Концентрация ПАВ в сточной воде снижается при этом с 6,3 г/л до 410 – 500 мг/л [194]. Для аналогичных целей применяют также тиолигниновую кислоту и ее соли, галогениды щелочноземельных металлов, алюминаты щелочных металлов и полиакриламида [171, 185, 195].

Для очистки сточных вод от ионов цветных металлов, нефтепродуктов и ПАВ широко используется метод фильтрации. В некоторых случаях достаточно эффективная очистка достигается пропусканием очищаемых стоков через слой торфа [159], однако наилучшие результаты дает применение мембранной техники. Так, в способе очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, бензол, гидрохлорид алюминия и сульфатол, используют ультрафильтрацию через трубчатые мембранные элементы [160]. При скорости циркулирующего над мембраной потока 2 – 6 м/с и давлении 0,05 – 1,0 МПа достигается степень очистки 99% от нефтепродуктов и 67% от сульфатол. Повышение разделительной способности мембран при разделении сточных вод от анионных и неионогенных ПАВ достигается добавлением в очищаемые стоки ненасыщенных жирных кислот с 16 – 22 атомами углерода [191].

Используются методы флотационного удаления ПАВ из сточных вод, причем для ускорения разрушения образующейся пены в нее вводят порошкообразный адсорбент, например активный уголь. Сорбция ПАВ на частицах угля увеличивает степень очистки стоков до 98% [151]. Образующаяся пена может быть смешана с осадком и высушена до сухого состояния [150]. Для повышения эффективности флотации в сточные воды добавляют тонкодиспергированный парафин (диаметр частиц 4 – 8 мкм) до концентрации 10 мг/л [168].

Возможна сорбционная очистка сточных вод от ПАВ с применением ионообменных материалов типа полиакрилонитрильных волокон, омыленных щелочью. Регенерация этих материалов осуществляется водноспиртовыми растворами [153]. К сорбционным методам очистки сточных вод от ПАВ относится очистка стоков глинами, которая снижает содержание ПАВ с 500 до 20 – 200 мг/л. После отделения адсорбента путем пенной сепарации в воде остается 3 мг/л ПАВ [196].

Применяются методы электрокоагуляционной очистки сточных вод от ПАВ [155, 158, 163]. Плотность тока в зависимости от свойств ПАВ выбирается в интервале 0,0023 – 0,12 А/см², время обработки воды между электродами – от 1 до 20 мин. Отделение коагулюма проводят на сверхцентрифугах или флотационным методом. Степень очистки воды от ПАВ достигает 95%.

Имеются сведения об очистке сточных вод от ПАВ в шерстомойных цехах методом межфазного окисления пены, образующейся при

первичной биологической очистке стоков. Процесс осуществляют при давлении 6 – 10 МПа и температуре 220 – 270 °С. Межфазному окислению подвергают пену и избыток активного ила вместе с исходными сточными водами. Концентрация ПАВ при этом снижается с 1,5 – 3,0 г/л до 0,8 – 4,0 мг/л [162]. Обезвреживание стоков, загрязненных ПАВ, может быть осуществлено каталитическим разложением последних на порошкообразном диоксиде титана, полученном на кислородосодержащем растворителе. Разложение органических веществ – лаурилбензосульфатол, полихлордифенилов – проходит до образования диоксида углерода через промежуточные гидроокислированные вещества [268].

Рассмотренные методы очистки сточных вод от ПАВ имеют определенные достоинства, однако они мало приемлемы для очистки стоков крупнотоннажных производств ПВХ вследствие либо недостаточной эффективности (коагуляционная очистка), либо высокой стоимости (электрокоагуляционная очистка, жидкофазное окисление). Наиболее приемлемым является метод деструктивной очистки сточных вод от эмульгаторов с применением озонозооной смеси. Озон как окислитель при обработке сточных вод имеет ряд преимуществ: высокая окислительная способность, легкая управляемость процессом, исключение введения посторонних примесей с озоном, так как непрореагировавший озон через короткий промежуток времени распадается.

Озон получают из атмосферного воздуха в озонаторах путем воздействия на воздух "тихого" электрического разряда. Озонатор представляет собой горизонтальный аппарат с вмонтированными в него стальными трубками по типу теплообменника. Внутри каждой стальной трубки вставлена стелаянная трубка с небольшой (2 – 3 мм) кольцевой воздушной прослойкой, являющейся разрядным пространством. Внутренняя поверхность стеклянных трубок покрыта графитомедным или алюминиевым покрытием. Стальные трубки служат одним из электродов, а покрытие на внутренней стенке стеклянной трубы – другим. К электродам подводится переменный ток напряжением 8 – 10 кВ. При прохождении электрического тока между электродами происходит разряд коронного типа, в результате которого образуется озон из кислорода воздуха. В межтрубном пространстве озонатора циркулирует охлаждающая вода.

В настоящее время накоплен большой опыт по очистке сточных вод от фенола, нефтепродуктов и ПАВ [63, 114, 115, 141] методом озонирования. Опубликованные работы свидетельствуют о том, что деструктивное разрушение идет на 60 – 99% в зависимости от времени озонирования, расхода озона и pH среды. Так, авторами [164] приводятся данные по очистке озонированием стоков от натриевых солей нефтяных сульфокислот. Снижение концентрации 25 – 200 мг/л на 90% достигалось за 30 – 40 мин.

В [79] приводятся данные по окислению озоном растворов сульфатол и додецилбензолсульфонатол натрия. При pH = 12 и продолжи-

тельности озонирования 20 мин степень очистки достигала 90 – 92%. В [185] предложена очистка сточных вод, содержащих алкилсульфат, алкилсульфонат, алкилбензосульфат с суммарной концентрацией ПАВ 1 г/л, методом озонирования в барботажном аппарате при непрерывном сливе сточных вод в 2М раствор щелочи. Степень очистки от ПАВ составляет 95%. Метод позволяет избежать пенообразования, несмотря на высокое содержание ПАВ исходных стоков, за счет высокой скорости окисления.

С целью определения возможностей осуществления рецикла сточных вод в производствах ПАВ в НИИполимеров проведены исследования [77] по деструктивному разрушению методом озонирования алкилмоноссульфоната натрия, метилоксипропилцеллюлозы, эфиров сахарозы и стиромалеината натрия, входящих в состав сточных вод производств эмульсионного, микросуспензионного и суспензионного ПВХ. Под действием озона указанные эмульгаторы эффективно деструктируются со снижением концентрации с 400 до 14 – 17 мг/л. При этом установлено, что эмульгаторы разрушаются с образованием в газовой фазе газообразных предельных углеводородов (бутан, пропан), а в стоках – уксусной кислоты. Наиболее эффективно процесс идет при pH = 12 для всех эмульгаторов, кроме стиромалеината натрия, для которого оптимальное значение pH равно 9. Столь существенное снижение концентрации ПАВ в очищаемой воде позволяет после обессоливания на ионитно-катионитной установке использовать ее в полимеризационном процессе. Перед озонированием сточные воды очищают от твердых частиц ПВХ и коллоидных частиц методом ультрафильтрации.

6.3. Аппаратурно-технологическое оформление стадии очистки сточных вод производств поливинилхлорида

Сточные воды со стадий центрифугирования (маточник) и дегазации суспензии или латекса ПВХ практически свободны от ВХ, поэтому направляются непосредственно на очистку от примесей. Сточные воды из газгольдера, от вакуум-насосов стадий дегазации ПВХ и регенерации ВХ, а также со стадии очистки газовых выбросов содержат большое количество растворенного ВХ, поэтому их объединяют в отдельный поток и подвергают дегазации аналогично дегазации суспензии или латекса ПВХ (см. гл.2).

Принципиальная технологическая схема коагуляционной очистки сточных вод производства суспензионного ПВХ, эксплуатирующаяся на Саянском ПО "Химпром", приведена на рис. 6.2. Все сточные воды производства собираются в сборник-усреднитель, откуда через сороотделитель подаются в смеситель-коагулятор, представляющий собой вертикальный аппарат объемом 30 м³ с мешалкой (140 об/мин). В смеситель непрерывно дозируется коагулянт – 10%-й раствор $Al_2(SO_4)_3$. Аппарат работает как непрерывнодействующий реактор проточного типа. Для поддержания требуемого pH среды (обычно 10–

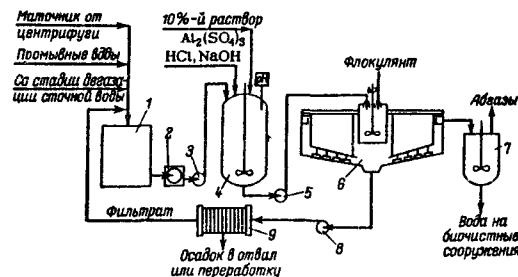


Рис. 6.2. Принципиальная технологическая схема коагуляционной очистки сточных вод производства ПВХ:

1 – сборник-усреднитель; 2 – сороотделитель; 3, 5, 8 – насосы; 4 – смеситель-коагулятор; 6 – отстойник; 7 – сборник осветленной воды; 9 – фильтр-пресс

12) по показаниям pH-метра в коагулятор дозируется соляная кислота или щелочь. Из коагулятора сточные воды, содержащие коагулированные примеси, подаются в смесительную трубу отстойника 6. Туда же дозируется флокулянт – полиакриламид, который смешивается со взвесью под действием быстросходной мешалки (120 об/мин). Полученная смесь поступает в сепарационное пространство отстойника и расслаивается. Осветленная вода сливается в сборник 7 и направляется на биологическую очистку. Выпавший на дно осадок сгребаются скребками, укрепленными на вращающихся со скоростью 2 об/мин фермах, к разгрузочному конусу (шламоуплотнителю) и насосом подается в фильтр-пресс 9. Фильтрат возвращается в сборник-усреднитель 1, а осадок направляется в отвал или на переработку твердых отходов.

На современном сложном в экологическом отношении этапе развития химической технологии получения ПВХ радикальным решением проблемы сточных вод является полное исключение сброса их в водоемы путем разработки технологии и технических средств очистки отработанных вод до таких концентраций примесей, которые позволяют возвращать очищенные воды в производственный цикл.

В НИИполимеров проведены исследования и разработана для Саянского ПО "Химпром" установка для глубокой очистки сточных вод производства ПВХ на основе ультрафильтрации и озонирования. Принципиальная технологическая схема установки представлена на рис. 6.3. Сточные воды со стадии дегазации и фугат со стадии выделения ПВХ из суспензии поступают в сборник стоков 1, где усредняются по концентрации взвешенных частиц ПВХ и растворенных органических веществ. Из сборника сточная вода насосом подается на установку ультрафильтрационной очистки 3, представляющую собой три блока параллельно включенных ультрафильтрационных элементов типа БТУ 0,5/2 марки Ф-1, число которых на весь объем очищаемой воды (40 м³/ч) составляет 1200 шт. Характеристика стандартного элемента БТУ 0,5/2 следующая: длина элемента – 2 м, число фильтрующих трубок (фторопласт) – 7, диаметр элементов – 60 мм. Сточная вода

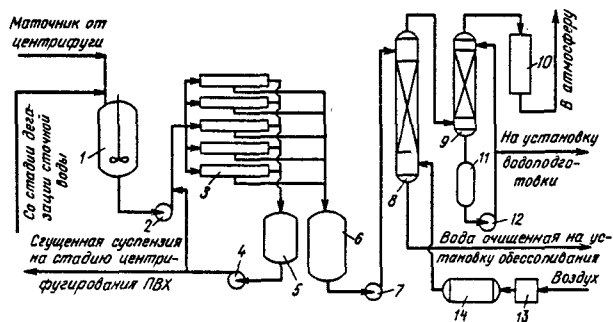


Рис. 6.3. Принципиальная технологическая схема установки очистки сточных вод производства ПВХ методом ультрафильтрации и озонирования:

1 — сборник сточных вод; 2, 4, 7, 12 — насосы; 3 — ультрафильтрационная установка; 5 — сборник концентрата; 6 — сборник фильтрата; 8 — колонна озонирования; 9 — колонна нейтрализации кислот; 10 — аппарат разложения озона; 11 — сборник отработанной щелочи; 13 — осушитель воздуха; 14 — озонатор

прокачивается насосом 4 по контуру, включающему сборник концентрата 5 и блоки ультрафильтрационных элементов. При этом она практически полностью очищается от ПВХ и на 20 – 45% — от растворенных органических веществ. Сконцентрированная по ПВХ и органическим веществам часть стоков в количестве 16% от общего объема насосом 4 направляется на разбавление суспензии ПВХ на стадии выделения полимера, а фильтрат сливается в сборник 6. Ультрафильтрация осуществляется при давлении 0,45 – 0,5 МПа и при скорости над мембранами элементов 4,5 – 5 м/с. Производительность по фильтрату каждого из элементов БТУ 0,5/2 составляет 30 л/ч. В принципе при увеличении кратности рециркуляции концентрата можно обеспечить большее концентрирование сточной воды.

Очищенная от ПВХ сточная вода, содержащая растворенные органические вещества, направляется на колонну озонирования 8 с насадкой из колец Рашига (25 x 25) мм при плотности орошения 4 – 5 м³/(м²·ч). Снизу в колонну подается озоновоздушная смесь с концентрацией озона 15 – 18 г/м³, которая получается в блоке озонаторов 14 типа ПТ-510. Число озонаторов – 28 на весь объем очищаемых стоков. Озонаторные блоки укомплектованы осушителем воздуха 13 типа А 250У-02. Очищенная от органических примесей сточная вода направляется на обессоливание, после чего используется в процессе полимеризации ВХ.

Отработанная озоновоздушная смесь направляется в абсорбер 9, орошаемый 15%-ым водным раствором NaOH при плотности орошения 5 – 6 м³/(м²·ч). Абсорбер представляет собой цилиндрическую колонну диаметром 1,1 м с высотой насадки из колец Рашига (25 x 25) 10 м. HCl и CO₂, образующиеся при озонном разложении винилхлорида и других органических примесей, поглощаются в абсорбере щелочным раствором, циркулирующим в контуре абсорбер – сборник. При

снижении концентрации щелочи до 1,5% отработанная щелочная смесь сбрасывается в канализацию кислотно-щелочных стоков вместе с солевыми растворами после регенерации ионитных смол цеха обессоливания воды.

Очищенная от HCl и CO₂ отработанная озоновоздушная смесь поступает в блок 10 аппаратов термokatалитического разложения остаточного озона типа КРО-630-1Л-01, входящих в комплект аппаратов для получения озоновоздушной смеси. Освобожденный от остаточного озона отходящий газ, содержащий углекислоту и кислород, выбрасывается в атмосферу.

Следует особо отметить, что в связи с расширением выпуска ПВХ для жестких изделий неэлектротехнического назначения (трубы, конструкционные профили и т.п.) в процессе суспензионной полимеризации ВХ реальный смысл приобретает обратное использование отработанной воды вообще без очистки. В этом случае присутствие в водной фазе мелких частиц ПВХ и повышенное содержание ПАВ способствуют получению ПВХ требуемого неагрегативного типа (см. гл. 1). В то же время это обуславливает экономию эмульгатора и существенное упрощение и удешевление решения экологических задач производства ПВХ.

6.4. Характеристика твердых отходов и области их использования

При получении ПВХ образуется некоторое количество твердых отходов: на стадиях полимеризации (корки, крупа), сушки (корки, отсеvy), очистки сточных вод (шламы после коагуляции или осадки после их фильтрования), затаривания и отгрузки готового продукта (просыпи, сметки). Общее количество твердых отходов ПВХ составляет до 20 кг/т готового продукта.

Корки, получаемые при чистке реакторов-полимеризаторов, представляют собой куски, блоки или чешуйки неправильной формы с влажностью до 40%. Куски и блоки достигают размеров 600 мм при толщине до 180 мм, однако такие корки после внедрения технологии покрытия стенок реакторов защитными покрытиями и промывки после выгрузки суспензии водой при высоком (более 20 МПа) давлении образуются крайне редко, и в настоящее время в производствах ПВХ основная масса корок имеет значительно меньшие размеры. Корки из коркоуловителя представляют собой чешуйки, гранулы или крупку размерами до 15 мм и толщиной до 5 мм с влажностью до 40%.

Корки из сушилок представляют собой спекшиеся агломераты с влажностью до 0,5%. Крупные агломераты после усовершенствования газораспределительных устройств распылительных сушилок в производствах эмульсионного ПВХ также образуются редко. Размер основной массы корок не превышает 50 мм при толщине до 10 мм.

Отсеvy высушенного ПВХ в зависимости от конструкции применяемого классификатора могут быть двух видов: крупная фракция с размерами частиц 0,3 – 1,0 мм и крупные частицы и корки размерами

от 1,0 до 10 мм и влажностью до 0,5%. Просыпи, продукт рассыпавшийся из порванных мешков, смола, уловленная в местных вентотсосах, и прочие сметки представляют собой практически кондиционный продукт, загрязненный сором или посторонними включениями.

Из сточных вод могут получаться отходы двух видов: шлам или осадок. Шлам – это суспензия белого цвета с концентрацией твердой фазы (по сухому остатку) до 10%. Твердая фаза состоит из аморфных слабосвязанных полимерных частиц и нерастворимых солей $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ и др. Осадок после фильтрования шлама на фильтр-прессе или барабанном вакуум-фильтре представляет собой пастообразный или кусковый тиксотропный материал влажностью около 40%.

Как видно из приведенной характеристики твердых отходов ПВХ, часть из них (отсевы, сметки) отличается от товарного продукта по гранулометрическому составу, содержанию стеловидных частиц (см. гл. 3) и посторонних включений. Эти виды отходов отгружают потребителям для производства строительных материалов или ответственных изделий промышленного или бытового назначения.

Корки и фильтровальные осадки сточных вод до сих пор еще вывозят в отвал, что приводит к необратимым потерям ПВХ и увеличению расходов на содержание свалки промышленных отходов. Накопление неперерабатываемых отходов увеличивает загрязнение окружающей среды и из экономического фактора превращается в социальный, поэтому утилизация отходов является одним из методов борьбы с загрязнением окружающей среды.

Имеется положительный опыт использования этого вида отходов в качестве связующего при изготовлении асфальтовых дорожных покрытий [46]. Сравнительно небольшая (10 – 15%) добавка ПВХ в асфальт существенно повышает его эксплуатационные характеристики: прочность и долговечность. По опыту дорожного строительства в СССР использование отходов ПВХ в асфальте позволяет продлить срок эксплуатации дорожного покрытия без ремонта до 15 лет. Однако масштабы дорожного строительства несопоставимы с количеством твердых отходов, образующихся на действующих производствах ПВХ в СССР.

Использование отходов ПВХ для получения полимерных материалов и изделий известными методами переработки пластмасс требует превращения кусковых и влажных отходов в порошкообразные сыпучие материалы путем измельчения и сушки. Таким образом, необходимым условием использования отходов производства ПВХ является наличие технологии и оборудования для подготовки отходов к утилизации. Такая подготовка непосредственно в производствах ПВХ позволяет решить одну из задач по созданию безотходной технологии и включить вещества, называемые отходами, в общий баланс производства. Использование подготовленных отходов ПВХ в смесях с товарным полимером в производствах изделий в качестве связующих и наполнителей, а в некоторых случаях и в чистом виде

позволяет снизить расход товарного продукта и тем самым уменьшить дефицит в полимерных материалах.

В НИИ полимеров разработана технология превращения отходов ПВХ – сухих и влажных корок и высоковлажных осадков фильтрования сточных вод – в пригодную к переработке товарную форму: порошкообразный сухой сыпучий продукт [46]. Технология включает предварительное измельчение крупных корок или подсушенных влажных корок в ножевых дробилках роторного типа, окончательное измельчение в дисмембраторе или кавитационно-стирающей мельнице, сушку в пневмосушилке или распылительной сушилке, классификацию сухих продуктов на вибрационном сите. Продукт, получаемый после измельчения на дисмембраторе и сушки в пневмосушилке, представляет собой порошок с размерами частиц не более 0,8 мм, причем содержание частиц размером менее 200 мкм составляет более 97%. В результате использования кавитационно-стирающей мельницы и способа сушки суспензии распылением получается сыпучий тонкодисперсный порошок со средним размером частиц 10 мкм.

Для утилизации отходов из ПВХ наиболее приемлемым является добавление измельченных и высушенных отходов в высокостабилизированные композиции, в которых исключается выделение продуктов деструкции в процессе переработки. Для испытаний была выбрана рецептура листового винипласта, выпускаемого промышленностью на основе ПВХ-М-64. Установлено, что некоторое ухудшение стандартных показателей качества наблюдается при добавлении отходов в рецептуру в количестве более 20 мас. Ниже приведены сравнительные данные винипласта марки ВН (числитель) на основе чистого ПВХ и винипласта на основе смеси ПВХ (знаменатель), приготовленного по следующей рецептуре (мас.ч.): ПВХ – 80, отходы ПВХ – 20, стеарат кальция – 2, стеарин – 1, дифенилолпропан – 1,5, диоктилфталат – 1,5, свинцовый глет – 1,3 трансформаторное масло – 1,0, технический углерод ДГ-100 – 0,3:

Предел текучести при разрыве, МПа	55–62/59	Изменение размеров при прогреве, %	До 5/3
Относительное удлинение при разрыве, %	15–30/26	Температура размягчения по Вика, °С	85/81

6.5. Аппаратурно-технологическое оформление стадии утилизации твердых отходов поливинилхлорида

В некоторых производствах суспензионного ПВХ проводят ограниченную утилизацию отдельных видов твердых отходов: влажные корки после чистки реакторов и осадок после фильтрования промывных вод на патронных фильтрах высушивают в сушилках периодического действия продувкой неподвижного слоя материала горячим воздухом и используют в дорожном строительстве в качестве связующего асфальтовых покрытий. В производстве блочного (массового) ПВХ твердые отходы представляют собой куски и корки, имеющие

рыхлую структуру, и после измельчения дают сыпучий порошок, близкий по свойствам к товарному продукту, который используют в производстве пластмассовых материалов и изделий.

В большинстве производств эмульсионного ПВХ стадия утилизации твердых отходов отсутствует, однако часть их утилизируется с использованием основного оборудования стадии сушки. Операция утилизации осуществляется после каждого цикла непрерывного процесса полимеризации и сушки (обычно каждые 14 – 15 дней). По окончании рабочего цикла реакторы, дегазаторы и латексные емкости промывают водой, и промывные воды подвергают сушке на распылительных сушилках стадии сушки. При этом шлам, содержащий корки и крупные частицы ПВХ, выгружают из отстойников и вывозят на свалку. Выделенный сушкой промывных вод продукт используется как ПВХ общего назначения и перерабатывается по усмотрению потребителя.

На Калужском ПО "Хлорвинил" выделение ПВХ из промывных вод осуществляется на отдельной стадии. Промывные воды производства подвергают коагуляционной обработке, и после отстаивания скогулированный шлам фильтруется на барабанном вакуум-фильтре. Фильтрат возвращается в отстойник, а пастообразный осадок высушивается в барабанной атмосферной сушилке. Высушенный продукт представляет собой комки розового цвета и используется для получения твердых и вспененных декоративных покрытий.

Разработанная НИИполимеров технология позволяет утилизировать все отходы производства эмульсионного ПВХ. Аппаратурно-технологическое оформление стадии утилизации твердых отходов ПВХ (рис. 6.4) предусматривает измельчение сухих и влажных корок в роторном измельчителе пластмасс 4 до размеров гранул 3–4 мм, смешение их с промывными водами и шламом из емкостей и отстойников, измельчение крупных частиц смеси на кавитационно-истирающей мельнице 6 до размеров, не превышающих 50 мкм. Полученная пульпа с концентрацией твердой фазы около 20% с помощью насоса подается в гидроциклон 3, работающей в режиме классификации. Часть суспензии, содержащая частицы крупнее 30–50 мкм через песковый патрубок гидроциклона сливается в сборник 5 и возвращается на доизмельчение, а суспензия с мелкими частицами поступает в сборник 8, откуда подается в распылительную сушилку 9. Высушенный порошкообразный продукт улавливается в рукавно-циклонном фильтре и используется в качестве ПВХ общего назначения. В установке применено стандартное оборудование: измельчитель пластмасс роторный ИПР-300, кавитационно-истирающая мельница МКИ-160, распылительная сушилка с центробежным дисковым распылом СРЦ-6,5/135, рукавно-циклонный фильтр РЦИ-200. Производительность такой унифицированной установки составляет 75 – 100 кг/ч по готовому продукту и обеспечивает полную безотходность производства ПВХ по твердому продукту.

Для производств суспензионного ПВХ разработана стадия утилизации твердых отходов ПВХ, предусматривающая измельчение и сушку корок, сушку осадков фильтрования сточных вод, последую-

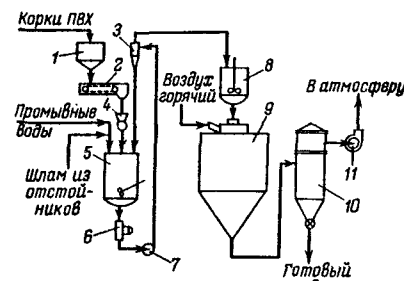


Рис. 6.4. Принципиальная технологическая схема измельчения и сушки твердых отходов производства эмульсионного ПВХ:

1 – бункер; 2 – ленточный транспортер; 3 – гидроциклон; 4 – измельчитель пластмасс роторный; 5 – смеситель; 6 – мельница кавитационно-истирающая; 7 – насос; 8 – сборник; 9 – сушилка распылительная; 10 – фильтр рукавно-циклонный; 11 – вентилятор

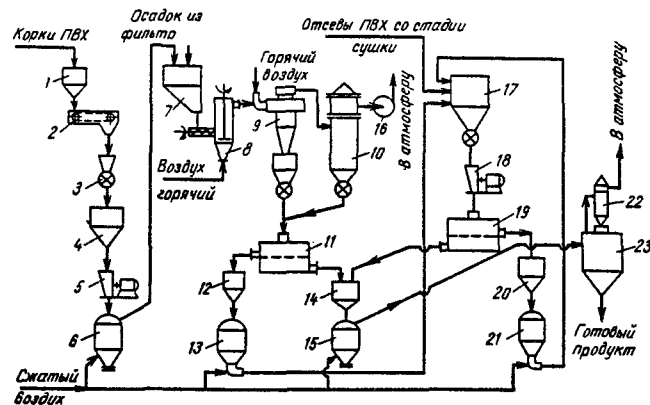


Рис. 6.5. Принципиальная технологическая схема измельчения и сушки отходов ПВХ второй очереди производства суспензионного ПВХ на Саянском ПО "Химпром":

1 – бункер; 2 – ленточный транспортер; 3 – измельчитель пластмасс роторный; 4, 12, 14, 17, 20 – бункеры промежуточные; 5, 18 – дисембраторы; 6, 13, 15, 21 – питатели камерные; 7 – бункер-питатель; 8 – подсушиватель; 9 – сушилка спирально-вихревая; 10, 22 – рукавно-циклонные фильтры; 11, 19 – вибросита; 23 – бункер готового продукта

щие классификацию и измельчение крупных фракций, обеспечивающие получение порошкообразного продукта с дисперсным составом, близким к составу товарного ПВХ [46]. Принципиальная технологическая схема стадии утилизации отходов ПВХ второй очереди производства на Саянском ПО "Химпром" приведена на рис. 6.5. Корки из бункера-накопителя 1 непрерывно подаются на ленточный транспортер 2, снабженный устройством для сигнализации о металлических включениях. При попадании металлических предметов транспортер останавливается во избежание поломки ножей измельчителя. Корки измельчаются в роторном измельчителе пластмасс 3 типа ИПР-300, а

затем в дисмембраторе 5 типа ДМБ-630 и подаются в бункер 7 сушилки, где смешиваются с подаваемым туда же осадком после фильтрования скоагулированного шлама сточных вод. Смесь подсушивается в подсушивателе 8 до сыпучего состояния и досушивается в спирально-вихревой пневмосушилке типа КСВ-600 в потоке горячего воздуха. Высушенный продукт из сушилки и фильтра санитарной очистки типа РЦИ выгружается на вибросито 11 марки СВ-1-0,9. Просев (сито № 04) пневмотранспортом перегружается в бункер готового продукта 23, а отсев — в бункер 17. В последний поступает также крупная фракция (отсевы) с основной стадии сушки ПВХ и неизмельченные остатки ПВХ. Доизмельчение отсевов производится дисмембратором 18, из которого продукт поступает на вибросито 19, откуда просев ссыпается в камерный питатель 15 системы пневмотранспорта, а отсев возвращается в бункер 17 и далее на доизмельчение. Установка имеет производительность 150 кг/ч по готовому продукту и обеспечивает полную безотходность производства ПВХ по твердому полимеру.

Если стадия очистки сточных вод предусматривает ультрафильтрацию и озонирование стоков, описанная установка используется только для утилизации корок ПВХ, так как в ультрафильтрационной установке улавливается весь ПВХ, содержащийся в сточных водах, и возвращается в основной цикл производства на стадию центрифугирования суспензии ПВХ. Для улучшения качества рассмотренного вида отходов Гидрополимер предусмотрел в проекте второй очереди производства ПВХ на Саянском ПО "Химпром" отдельный узел выделения и сушки отходов ПВХ, содержащихся в воде после смыва с полов производственных помещений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981. 304 с.
2. Абрамзон А.А., Громов Е.В. // Коллоид. ж. 1969. Т. 31. № 6. С. 798.
3. Амелина Е.А., Шукин Е.Д. // Коллоид. ж. 1970. Т. 32. № 6. С. 795 — 800.
4. Азров М.Э., Тодес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. М.: Химия, 1968. 510 с.
5. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 37 с.
6. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 900 с.
7. Балакирская В.Л., Штаркман Б.П. // Пласт. массы. 1963. № 4. С. 63—64.
8. Балакирская В.Л., Штаркман Б.П. // Коллоид. ж. 1965. Т. 27. № 3. С. 307 — 310.
9. Балакирская В.Л., Пекарева О.А., Штаркман Б.П. // Высокомолекуляр. соед. 1968. Т. А10. № 4. С. 883 — 888.
10. Баран А.А., Кочерга Н.И. // Коллоид. ж. 1980. Т. 42. № 4. С. 615.
11. Баранов М.К., Тевверовский Е.Н., Трегубова Э.Л. // ДАН СССР. 1969. Т. 6. № 5. С. 821 — 825.
12. Белопольский А.О. Исследование аппаратного оформления процесса суспензионной полимеризации винилхлорида. Дисс. ... канд. техн. наук: М., МИХМ, 1974.
13. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон Л. Кинетика радикальной полимеризации виниловых мономеров. М.: Издательство, 1961. 347 с.
14. Бережной Г.Д., Хомиковский П.М., Медведев С.С. // Высокомолекуляр. соед. 1960. Т. 2. № 1. С. 141 — 152.
15. Бобина Л.М. // Получение и свойства поливинилхлорида /Под ред. Е.Н. Зильбермана. М.: Химия, 1968. С. 97 — 132.
16. Борт Д.Н., Маринин В.Г., Калинин А.И., Каргин В.А. // Высокомолекуляр. соед. 1969. Т. А10. № 4. С. 2574 — 2583.
17. Борт Д.Н. Структурно-морфологические, топохимические и кинетические аспекты радикальной гетерофазной полимеризации виниловых мономеров. Дисс. док. хим. наук: М., МГУ, 1976.
18. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах. Л.: Химия, 1984. 336 с.
19. Будтов В.П., Консетов В.В. Теплопередача в полимеризационных процессах. Л.: Химия, 1983. 256 с.
20. Вольфович Ю.М., Неймарк А.В., Сосенкин В.Е., Хейфец Л.И. // ДАН СССР. 1977. Т. 232. № 3. С. 603—606.
21. Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Расчеты высокомолекулярных полимеризационных процессов. М.: Химия, 1980. 312 с.
22. Волюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960. 244 с.
23. Волюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 512 с.
24. Вильшанский А.И., Степанова В.В., Эдельман Л.И. и др. // Полимерные строительные материалы /Тр. ВНИИстройполимер. М., 1976. Вып. 43. С. 82 — 94.
25. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 243 с.
26. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ./Под ред. К.В. Чмутова. М.: Мир, 1970. 407 с.
27. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1966. 316 с.
28. Гуткович А.Д., Рыбкин Э.П., Груздев Б.Н., Каминский В.А. // Тезисы докл. Всес. коиф. по математическому моделированию и аппаратурному оформлению полимеризационных процессов. Владимир, 1979. С. 71 — 74.
29. Гуткович А.Д., Маринин В.Г., Борт Д.Н. // Тезисы докл. Всес. коиф. по химии и химической технологии. Уфа, 1982. С. 160.
30. Гуткович А.Д., Маринин В.Г., Каминский В.А., Рыбкин Э.П. // Тезисы докл. 4-й Всес. коиф. по теории и практике перемешивания в жидких средах. Зеленогорск, 1982. С. 24—27.
31. Гуткович А.Д. Влияние коллоидных и гидродинамических факторов на формиро-

вание полимерного зерна при суспензионной полимеризации винилхлорида и метилметакрилата. Дисс. ... канд. техн. наук. Дзержинск, НИИ полимеров, 1985.

32. Гуткович А.Д., Маринин В.Г., Шебырев В.В. и др. // Пласт. массы. 1986. № 8. С. 7—9.
33. Гуткович А.Д., Ремизова И.В., Кисарева В.А. и др. // Пласт. массы. 1988. № 9. С. 62—63.
34. Данилов О.Л., Леончик Б.И. Экономия энергет при тепловой сушке. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.

35. Дедков Б.В., Ульянов В.М., Лебедев В.П. // Тезисы докл. Всес. науч.-техн. конф. по состоянию исследований и перспективам развития технологии получения и переработки поливинилхлоридных материалов. Дзержинск, 1986. С. 11.

36. Дисперсионная полимеризация в органических средах/Под ред. К.Е.Дж.Баррета/Пер. с англ. А.В. Автомяна, Н.М. Геллер, Л.: Химия, 1979. 333 с.

37. Догадкин Б.А., Бартенев Г.М., Резниковский М.М. // Исследования в области высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР. 1949. С. 297.

38. Долинский А.А., Иванчикий Г.К. Оптимизация процессов распылительной сушки. Киев: Наукова думка, 1984. 240 с.

39. Елисеева В.И., Аветисян И.С., Бакаева Т.В., Жаркова Н.Г. // Полимеризационные пленкообразователи/Под ред. В.И. Елисеевой. М.: Химия, 1971. С. 8—83.

40. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 240 с.

41. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 121 с.

42. Жигалов В.Г. Разработка технологии получения фенолоформальдегидных микроф. Дисс. ... канд.техн.наук: Владимир, ВНИИСС, 1980.

43. Жильцова В.Н., Ульянов В.М., Пригунов В.Ф., Муштаев В.И. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХИМ, 1981. Вып. 3. С. 33—35.

44. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 296 с.

45. Доронина Л.М., Иванова Г.А., Абрамова Г.В. // ЖПХ. 1977. № 8. С. 1820.

46. Зазин А.Р., Ульянов В.М., Потапов М.Г. // Тезисы докл. Всес. научн.-техн. конф. по состоянию исследований и перспективам развития технологии получения и переработки поливинилхлоридных материалов. Дзержинск, 1986. С. 26.

47. Захарова З.С. Исследование влияния поверхностно-активных веществ при суспензионной полимеризации винилхлорида на процесс формирования полимера и его свойства. Дисс. ... канд. хим. наук. М., МИТХТ, 1978.

48. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. 280 с.

49. Измайлова В.Н., Эль-Шими А.Ф., Туловская З.Д. // Коллоид.ж. 1972. Т. 32. № 1. С. 59—63.

50. Каган С.З., Ковалев Ю.Н. // Хим. пром. 1966. № 3. С. 32—38.

51. Каган С.З., Ковалев Ю.Н., Молочкова М.И. // ТОХТ. 1969. Т. 3. № 5. С. 728—732.

52. Каменщиков А.Ф., Каминский В.А., Рыбкин Э.П. и др. // ЖПХ. 1983. Т. 56. № 5. С. 1111—1116.

53. Каминский В.А., Каменщиков А.Ф., Шебырев В.В. и др. // Высокомол. соед. 1989. Т. 31. № 4. С. 290—296.

54. Канторович З.Б. Основы расчета химических машин и аппаратов. М.: Машгиз, 1952. 566 с.

55. Каргин В.А. Синтез и химические превращения полимеров. Избранные труды. М.: Наука, 1981. 393 с.

56. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. 752 с.

57. Карнаухова А.П. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. Вып. 5. С. 1235—1242.

58. Карнаухова А.П. // Труды 4-й Всес. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 7—15.

59. Кафаров В.В., Бабанов В.М. // ЖПХ. 1959. Т. 32. № 4. С. 789—796.

60. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1968. 380 с.

61. Кафаров В.В., Воробьев В.П., Клипиницер В.А., Жерновая М.М. // Теория и практика перемешивания в жидких средах. М.: НИИТЭХИМ, 1973. С. 197—202.

62. Ковалев Ю.Н., Каган С.З., Молочкова М.И. // ТОХТ. 1973. Т. 7. № 3. С. 335—343.

63. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1974. 160 с.

64. Колегов В.И., Борт Д.Н. // Пласт. массы. 1981. № 9. С. 21—24.

65. Колмогоров А.Н. // ДАН СССР. 1941. Т. 30. № 4. С. 299—303; 1941. Т. 32. № 1. С. 19—21; 1949. Т. 66. № 5. С. 825—828.

66. Консетов В.В., Юдахин Е.С. // ТОХТ. 1978. № 5. С. 700.

67. Корягин А.А., Осинский В.П., Хаустов И.П., Тучнина И.В. // Хим. и нефт. машиностроение. 1985. № 9. С. 4—6.

68. Котляр И.Б., Шарейский А.М. // Пласт. массы. 1965. № 2. С. 7.

69. Котляр И.Б., Серегина А.И. Защита окружающей среды от загрязнений винилхлоридом. Обзор информ. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 27 с.

70. Котляр И.Б. // Пласт. массы. 1985. № 1. С. 11—13.

71. Крымова А.И., Козлова Н.В., Дерябина Р.А. // Коллоид. ж. 1969. Т. 31. № 2. С. 239.

72. Кудряцев Н.А., Пронин А.И., Рузанов С.Р. и др. // Хим. и нефт. машиностроение. 1988. № 10. С. 32.

73. Кучанов С.И., Борт Д.Н. // Высокомол. соед. 1973. Т. А15. № 10. С. 2393—2412.

74. Кучанов С.И. // Итоги науки и техники. Сер. химия и техниол. высокомолекулярных соединений/Под ред. В.В. Коршака. М.: ВИНТИ, 1975. С. 167—226.

75. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 367 с.

76. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: Гос. изд. технико-теор. лит., 1954. 795 с.

77. Лашкова Л.М., Болдырев В.И. Разработать и внедрить технологию очистки сточных вод от эмульгатора в производстве ПВХ. Отчет. Гос. регистр. № 01880038838. Дзержинск, НИИ полимеров. 1989. 52 с.

78. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1959. 695 с.

79. Лукиных Н.А. Очистка вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. М.: Стройиздат, 1972. 96 с.

80. Лукьяненко Р.М., Таранец А.В. Центрифуги: Справочник. М.: Химия, 1988. 384 с.

81. Луговичский В.И., Смирнов А.М., Карпов В.Л. // Высокомол. соед. 1972. Т. А14. С. 202.

82. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 472 с.

83. Маньковский О.Н., Лашинский А.Р., Александров М.В. Теплообменная аппаратура химических производств. Л.: Химия, 1976. 368 с.

84. Маринин В.Г. Исследование структурно-морфологических особенностей полимеризации винилхлорида в массе. Дисс. ... канд. хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1971.

85. Маринин В.Г., Борт Д.Н., Завьялова В.С. и др. // Высокомол. соед. 1980. Т. А22. № 8. С. 1736—1741.

86. Медведев С.С., Хомиковский П.М., Шейнкер А.П. // Проблемы физической химии. М.: Гос. изд. хим. лит. 1958. Вып. 1. С. 5—17.

87. Минский К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972. 420 с.

88. Миронов А.А., Гуткович А.Д., Шебырев В.В. и др. // Пласт. массы. 1989. № 12. С. 9—12.

89. Михайлов Ю.А. Сушка перегретым паром. М.: Энергия, 1967. 200 с.

90. Молочкова М.И. Межфазная поверхность при перемешивании несмешивающихся жидкостей в аппаратах с мешалками. Дисс. ... канд. техн. наук. М., МИТХТ, 1971.

91. Медников Е.П. Промышленная и санитарная очистка газов. Обзор. информ. Сер. ХИМ-14. М.: ЦИНТИТЭХхимнефтемаш. 1975. 45 с.

92. Муратова И.А., Ульянов В.М., Пригунов В.Ф., Муштаев В.И. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХИМ, 1981. Вып. 4. С. 36—40.

93. Муштаев В.И., Ульянов В.М., Тимонин А.С. Сушка в условиях пневмотранспорта. М.: Химия, 1984. 232 с.

94. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. М.: Химия, 1988. 352 с.

95. Неймарк А.В., Хейфец Л.И. // Тезисы докл. 7-й Всес. конф. по химическим реакторам. "Химреактор-7". Баку. 1980. Ч. 5. С. 13 — 18.
96. Нечаева О.В., Целипоткина М.В., Тагер А.А. // Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 224.
97. Никитина Л.М. Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах. М.: Энергия, 1968. 500 с.
98. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов/Роднонов А.И., Кузнецов Ю.П., Зенков В.В., Соловьев Г.С. Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1985. 352 с.
99. Обухов А.М. // Изв. АН СССР. Сер. Географ. и геофиз. 1941. № 4 — 5. С. 453 — 466.
100. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1981. 560 с.
101. Павлова Л.А., Сухарев Ю.Г., Болдырев В.И. Методы очистки отходящих газов ст. винилхлорида в производстве ПВХ. Обз. инф. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. М.: НИИТЭХИМ, 1980. 13 с.
102. Павлова Л.А., Сухарев Ю.Г., Литвинов Н.Р. // Пласт. массы. 1988. № 9. С. 50 — 51.
103. Павлушенко И.С., Янишевский А.В. // ЖПХ. 1958. Т. 31. № 9. С. 1348 — 1354.
104. Пасынский А.Г. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1963. 298 с.
105. Певалк В.Л. и др. // Хим. пром. 1980. № 9. С. 45; 1982. № 11. С. 45.
106. Перри Дж. Справочник инженера-химика: Пер. с англ./Под ред. Н.М.Жаворонкова и П.Г.Романкова. Л.: Химия, 1969. Т. 1. 640 с.
107. Питерских Г.Л., Валашек Е.Р. // Хим. пром. 1956. № 1. С. 35 — 41.
108. Плановский А.Н., Николаев П.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия, 1972. 496 с.
109. Полимеризация виниловых мономеров/Под ред. Д.Хэма. М.: Химия, 1972. 312 с.
110. Получение и свойства поливинилхлорида/Под ред. Е.Н.Зильбермана. М.: Химия, 1968. 432 с.
111. Попов В.А., Шеварев Е.П., Левагина Л.В. и др. // Пласт. массы. 1989. № 12. С. 12 — 15.
112. Попов В.Ф., Виноградова Н.В. // Хим. пром. 1984. № 5. С. 49 — 51.
113. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Л.: Химия, 1976. 376 с.
114. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. 464 с.
115. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. М.: Химия, 1975. 144 с.
116. Рамм В.М. Адсорбция газов. М.: Химия, 1976. 656 с.
117. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
118. Реакционная способность, механизм реакций и структура в химии полимеров: Пер. с англ./Под ред. А.Дженкинса и А.Мувиаса. М.: Мир, 1977. 646 с.
119. Рыбкин Э.П. Формирование морфологии полимерного зерна в условиях суспензионной полимеризации винилхлорида. Дисс. ... канд. техн. наук. М., НИФХИ, 1982.
120. Сажин Б.С. Основы техники сушки. М.: Химия, 1984. 320 с.
121. Солдатов В.М., Кириллов А.И., Мольков А.Д. и др. // Пласт. массы. 1970. № 6. С. 5 — 6.
122. Стренк Ф. Перемешивание в аппаратах с мешалками: Пер. с польского/Под ред. И.А.Шупляка. Л.: Химия, 1975. 384 с.
123. Томаш М. // Коллоид. ж. 1963. Т. 25. № 6. С. 710 — 715.
124. Томашук В.И., Котляр И.Б., Шарецкий А.М., Зильберман Е.Н. // Пласт. массы. 1965. № 6. С. 6.
125. Ульянов В.М., Оечинников Ю.В. // Коллоид. ж. 1971. Т. 33. № 5. С. 757 — 763; 1973. Т. 35. № 1. С. 90 — 94.
126. Ульянов В.М., Фокин А.П., Плановский А.Н. // Труды по химии и хим. технол. Горьковского Гос. университета. Горький, 1972. Т. 3. С. 78 — 82.
127. Ульянов В.М. // Тезисы докл. Всес. научн.-техн. конф. по сушке полимерных материалов и созданию новых конструкций сушильного оборудования. Дзержинск, 1973. С. 69 — 71.
128. Ульянов В.М., Савельев А.П., Пахомова И.К. и др. // Пласт. массы. 1982. № 2. С. 39 — 41.
129. Ульянов В.М., Жильцова В.Н., Чурсина Н.В. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Межвуз. сб. Горьковского Гос. университета. Горький, 1984. С. 56 — 59.
130. Ульянов В.М., Морозкина Л.П., Жильцова В.Н., Коротаев В.С. // Ииф. бюлл. по хим. пром. СЭВ. 1984. № 1. (104). С. 38 — 40.
131. Федоренко В.В., Коровкина Г.П. Печи и сушилки с активными гидродинамическими режимами. Обз. инф. Сер. ХМ-1. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1980. 33 с.
132. Фенелонов В.Б., Заграфская Р.В. // Моделирование пористых материалов. Новосибирск; ин-т катализа СО АН СССР, 1976. С. 60.
133. Хрулев М.В. Поливинилхлорид. М. — Л.: Химия, 1964. 263 с.
134. Чернышевский И.И., Хайтин Б.Ш. Полимеризационные аппараты. Киев: Техника, 1967. 91 с.
135. Шеварев Е.П. Исследование стабилизирующего действия полимерных синтетических эмульгаторов в процессе суспензионной полимеризации винилхлорида. Дисс. ... канд. хим. наук. М., МИТХТ, 1970.
136. Шебырев В.В., Гуткович А.Б., Рыбкин Э.П., Каминский В.А. // Тезисы докл. Всес. науч.-техн. конф. "Химреактор-8". Чимкент, 1983. Т. 2. С. 359 — 464.
137. Шебырев В.В., Гуткович А.Д., Каминский В.А., Рыбкин Э.П. // Тезисы докл. Всес. науч.-техн. конф. "Химреактор-9". Гродно, 1986. Ч. 2. С. 84 — 89.
138. Шебырев В.В., Локтионов Н.А. // Тезисы докл. Всес. науч.-техн. конф. по процессам и аппаратам производства полимерных материалов, методам и оборудованию для переработки их в изделия. М., 1986. Т. 2. С. 27.
139. Шебырев В.В., Каминский В.А., Каменщиков А.Ф. и др. // Тезисы докл. науч.-техн. конф. "Химреактор-10". Тольятти, 1989. Ч. 4. С. 18 — 23.
140. Шебырев В.В., Гуткович А.Д., Рыбкин Э.П. // Пласт. массы. № 1. 1990. С. 12 — 15.
141. Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.М., Лизунов В.В. Окислители в технологии водообработки. Киев: Наукова думка, 1979. 177 с.
142. Шелудко А. Коллоидная химия: Пер. с болгарского/Под ред. Б.В.Дерягина и С.С.Воюцкого. М.: Издательство, 1960. 332 с.
143. Шкоропад Д.Е., Новиков О.П. Центрифуги и сепараторы для химических производств. М.: Химия, 1987. 256 с.
144. Штаркман Б.П., Мухина И.А., Шарикова Л.И. // Коллоид. ж. 1969. Т. 31. № 4. С. 611 — 616.
145. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
146. Шукин Е.Д. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. Вып. 4. С. 641 — 650.
147. Эмульсии/Под ред. Ф.Шермона: Пер. с англ./Под ред. А.А.Абрамзона. Л.: Химия, 1972. 448 с.
148. Юрженко А.И., Колечкова М.С. // ДАН СССР. 1945. Т. 47. № 5. С. 354 — 357.
149. А.с. 28770 НРБ, 1980. С 08 14/06.
150. А.с. 462803 СССР, 1975. С 02 С 1/00.
151. А.с. 494353 СССР, 1975. С 02 С 5/00.
152. А.с. 520265 СССР, 1978. В 30 В 15/14.
153. А.с. 590264 СССР, 1978. С 02 С 5/00.
154. А.с. 606821 СССР, 1978. С 02 С 5/02.
155. А.с. 682454 СССР, 1979. С 02 С 5/12.
156. А.с. 688442 СССР, 1979. С 02 С 5/02.
157. А.с. 785230 СССР, 1980. С 02 F 9/00.
158. А.с. 789406 СССР, 1980. С 02 F 1/46.
159. А.с. 806615 СССР, 1981. С 02 С 5/02.
160. А.с. 829577 СССР, 1981. С 02 F 1/00.
161. А.с. 857788 СССР, 1981. G 01 N 13/02.

162. A.c. 916434 СССР, 1982. С 02 F 3/02.
163. A.c. 948893 СССР, 1982. С 02 F 1/46.
164. A.c. 950683 СССР, 1982. С 02 F 1/52.
165. A.c. 1085641 СССР, 1982. В 05 В 7/06.
166. A.c. 1057814 СССР, 1983. G 01 N 15/02.
167. A.c. 1102863 СССР, 1983. E 02 F 3/90.
168. A.c. 1118580 СССР, 1985. В 63 В 59/00.
169. A.c. 1490409 СССР, 1989. F 26 В 17/10.
170. Пат. 1104119 Великобритания, 1968. С 3 P.
171. Пат. 1382537 Великобритания, 1975. С 02 С 5/02.
172. Пат. 99386 ГДР, 1972. С 08 F 1/98.
173. Пат. 145168 ГДР, 1975. С 08 F 14/06.
174. Пат. 143078 ГДР, 1979. С 08 F 2/18.
175. Пат. 3007903 США, 1956. 260 — 87.7.
176. Пат. 2630066 США, 1958. С 08 F 15/00.
177. Пат. 3882195 США, 1973. С 08 F 15/00.
178. Пат. 3983215 США, 1976. С 08 F 15/00.
179. Пат. 4039623 США, 1977. В 01 D 53/34.
180. Пат. 1436744 Франция, 1966. С 08 f.
181. Пат. 2241566 Франция, 1975. С 08 F 1/04.
182. Пат. 1217069 ФРГ, 1963. С 08 F 14/06.
183. Пат. 2343788 ФРГ, 1973. С 08 F 14/06.
184. Пат. 2457667 ФРГ, 1976. С 08 F 6/26.
185. Пат. 2603871 ФРГ, 1976. С 02 С 5/02.
186. Пат. 2653369 ФРГ, 1977. С 02 С 5/02.
187. Пат. 2704065 ФРГ, 1977. В 01 D 5/00.
188. Пат. 2845711 ФРГ, 1980. С 08 F 6/24.
189. Пат. 3029097 ФРГ, 1980. С 08 F 14/06.
190. Пат. 3029907 ФРГ, 1980. С 08 F 14/06.
191. Пат. 3106772 ФРГ, 1982. С 02 F 1/44.
192. Пат. 315730 Швеция, 1969. С 08 F 3/30.
193. Пат. 37 — 8164 Япония, 1962. С 02 F 1/24.
194. Пат. 51 — 47226 Япония, 1977. С 02 F 1/24.
195. Пат. 52 — 08625 Япония, 1977. С 02 F 1/24.
196. Пат. 5 — 504474 Япония, 1980. С 02 F 1/24.
197. Allsopp M.W. // J. of Macromol. Sci. Chem. 1977. V. A11. N 7. P. 1223 - 1234.
198. Barclay L.M. // Die Ang. Makromol. Chem. 1976. Bd. 52. S. 1 - 20.
199. Bengough W.J., Norrish R.G.W. // Vinyl Polymerizations Nature. 1949. V. 163. P. 325 - 330.
200. Bengough W.J., Norrish R.G.W. // Proc. Roy. Soc. A. 1950. V. 200. P. 301 - 308.
201. Berens A.R. // A.C.S. Polymer Prepr. 1974. V. 15. N 2. P. 203 - 208.
202. Berens A.R. // Angew. Macromol. Chem. 1975. V. 47. P. 97 - 110.
203. Bradford E.B. // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. P. 609.
204. Brown D.E., Pitt K. // Chem. Eng. Sci. 1972. V. 27. N 3. P. 577 - 583.
205. Brown D.E., Pitt K. // Chem. Eng. Sci. 1974. V. 29. N 2. P. 345 - 348.
206. Brown G.L. // J. Polymer. Sci. 1956. V. 22. N 102. P. 423 - 434.
207. Buile H. // Plaste und Kautschuk. 1976. N 8. S. 561 - 567.
208. Calderbank P.H. // Trans. Inst. Chem. Eng. Sci. 1958. V. 36. P. 443 - 459.
209. Charlesworth P.H., Marshall W.R. // AIChE J. 1960. V. 6. N 1. P. 34 - 42.
210. Chem. Age. 1976. N 2955. P. 7.
211. Coniologlou C.A., Tavlardes L.L. // Chem. Eng. Sci. 1977. V. 32. P. 1289 - 1297.
212. Crosato-Arnaldi A., Gasparini P., Talamini G. // Macromol. Chem. 1968. B. 117. S. 140 - 149.
213. Curcaneanu S. u.a. // Mat. Plastice. 1981. V. 18. N 4. P. 217 - 222.
214. Cutter A. // AIChE J. 1966. V. 12. N 1. P. 3.
215. Davidson I.A. // J. Polymer Sci. 1980. V. 18. P. 51 - 69.
216. Die Verpackung. 1989. N 1/2. S. 20 - 22.
217. Emulsion. Polymerization / Ed. by J. Piirma. N. Y.: Academic, 1982. 454 p.
218. Fraser R.P. Sixth Symposium of Combustion. N. Y.: Reinhold Publ. Corp. 1956. 321 p.
219. Glass J.S., Fields J.W. // Plasticizer Dry Blending. 1972. V. 16. N 9. P. 2269 - 2290.
220. Georgio di Palma // Poliplasti e Peast. rinroz. 1987. B. 35. N 353. S. 66 - 72.
221. Harkins W.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. N 6. P. 1428 - 1444.
222. Hedden H. // Chem. - Ing. - Techn. 1970. B. 42. N 7. S. 457 - 462.
223. Henschel G., Plastzen B., Weisbornk D. // Plast. und Kautschuk. 1986. N 1. S. 7.
224. Henson W.A., Taber D.A., Bradford E.B. // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. N 4. P. 735 - 739.
225. Hesselink F.H., Vriy A., Overbeck Th. G. // J. Phys. Chem. 1971. N 75. P. 2094 - 2103.
226. Hesselink F.H. // J. Polymer Sci. - Polymer Lym. 1977. N 61. P. 439 - 449.
227. Hinze J.O. // AIChE J. 1955. V. 1. N 2. P. 289 - 295.
228. Hoffmann E., Kummert I. // Plast und Kautschuk. N 8. S. 567 - 570.
229. Howarth W.J. // AIChE J. 1967. V. 13. N 5. P. 1007 - 1013.
230. Hsia M.A., Tavlardes L.L. // Chem. Eng. J. 1980. V. 20. N 3. P. 225 - 236.
231. Inf. Chim. 1985. N 260. S. 139.
232. Jap. Plast. 1976. V. 10. N 5. P. 9 - 12.
233. Kiang Y.H. // Chem. Eng. Progr. 1976. V. 72. N 12. P. 37 - 41.
234. Koller H., Salden D.M. // Proc. Eng. 1972. N 9. P. 104 - 106.
235. Kunststoffe. 1977. Bd. 77. N 10. S. 954 - 959.
236. Lee J.C., Tasakorn P. // Third European Conference on Mixing Paper. 1979. C. 1. P. 157 - 170.
237. Legocki M. a.o. // Polimery. 1976. N 1. P. 9 - 12.
238. Madden A.J., Damerell L. // AIChE J. 1962. V. 8. N 2. P. 233 - 239.
239. Marshall W.R. // Chem. Eng. Progr. 1950. V. 46. N 10. P. 501 - 508; N 11. P. 575 - 584.
240. Mickley H.S., Muchaels A.S., Moore A.L. // J. Polym. Sci. 1962. V. 60. P. 121 - 132.
241. Mlynek T., Resnich W. // AIChE J. 1972. V. 18. N 1. P. 122 - 127.
242. Olaj O.F. u.a. // Angew. Chem. 1971. B. 83. S. 370 - 382.
243. Platzer N. // Ind. and Eng. Chem. J. 1970. V. 62. N 1. P. 6 - 20.
244. Rance D.G., Zinchy E.L. // Polymer. 1979. V. 20. N 2. P. 266 - 268.
245. Rowland J. // Rubber and Plastics Age. 1954. V. 34. P. 493.
246. Rysavy D. // Kunststoffe. 1958. B. 48. N 3. S. 108 - 110.
247. Sarvetnick H.A. // Polyvinyl Chloride. N. Y.: Van Nostrand Reinhold Company, 1969. 255 p.
248. Savostianoff D. // Inf. Chim. 1989. N 305. P. 131 - 132.
249. Shallow J.C. // Proc. Roy. Soc. (London). 1956. V. A238. P. 11 - 14.
250. Shinnar R.S., Church J.M. // Ind. and Eng. Chem. J. 1960. V. 52. N 3. P. 253 - 256.
251. Shulman J.H., Cockbain E.D. // Trans. Farad. Soc. 1940. V. 36. P. 651.
252. Sleicher J.R. // AIChE J. 1962. V. 8. N 4. P. 471 - 477.
253. Smith W.V., Ewart R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. N 1. P. 3695 - 3702.
254. Smith W.V., Ewart R.H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. N 6. P. 592 - 599.
255. Sovova H. // Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. N 12. P. 1567 - 1573.
256. Sprow E.B. // AIChE J. 1967. V. 13. N 5. P. 995 - 998.
257. Suresh A.K., Chanda M. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. N 7. P. 607 - 618.
258. Talamini G. // J. Polym. Sci. 1966. V. A 2/4. N 3. P. 535 - 540.
259. Ugelstad J. u.a. // Macromol. Chem. 1973. V. 164. P. 171 - 182.
260. Ugelstad J., Hansen F.K. // Rubber Chem. Technology. 1976. V. 49. P. 536 - 609.
261. Vincent B. // J. of Colloid and Interface Sci. 1973. V. 42. P. 284.
262. Wehstein B., Treyval R.E. // AIChE J. 1973. V. 19. N 2. P. 304 - 312.
263. Weinwad D. // Plaste und Kautschuk. 1980. N 8. S. 428 - 431.
264. Wilson J.C., Zinky E.L. // Polymer. 1979. V. 20. N 2. P. 264 - 265.
265. Wolf F., Schüssler I. // Plaste und Kautschuk. 1971. N 7. S. 492 - 494.
266. Wolf F., Eckert S. // Plaste und Kautschuk. 1974. B. 12. S. 905.
267. Wolf F., Kramer H.G. // Plaste und Kautschuk. 1977. B. 1. S. 22 - 24.
268. Yzumi Ykuichiro // Дэнку караку оёби корё буцури караку. 1985. Т. 53. № 3. С. 178 - 180.
269. Zi Chy E.L. // J. Macromol. Sci. 1977. V. A11. N 7. P. P. 1205 - 1220.

Глава 7

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ

Широкое использование материалов на основе ПВХ объясняется их эксплуатационными свойствами, большим ассортиментом применяемых для изготовления изделий композиций, в которых наряду с основным компонентом ПВХ входят стабилизаторы, пластификаторы, наполнители, модификаторы, красители и другие вещества. Количество входящих в состав композиции компонентов может достигать до 500 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ. Этим обусловлено также многообразие применяемых для переработки ПВХ технологических процессов: каландрование, экструзия, литье и т.д. Переработка ПВХ без термостабилизаторов невозможна в обозримом будущем, так как полимер не устойчив к воздействиям тепла, света, проникающей радиации, механических нагрузок, биологически активных сред [48, 56, 106, 149]. Под влиянием многочисленных химических, физических, механических и биохимических факторов могут протекать разнообразные превращения ПВХ (отщепление HCl с образованием сопряженных двойных связей, окисление, сшивание и др.), приводящие к изменению окраски полимера, существенному ухудшению физико-механических, диэлектрических, оптических и других эксплуатационных свойств материалов на его основе [134, 135, 154].

Недостаточная собственная стабильность ПВХ при энергетических воздействиях в процессах переработки при температурах до 190 °C и эксплуатации, обусловленная, прежде всего, наличием в макромолекулах дефектных (аномальных) группировок, формирующихся еще на стадии получения, практически исключает применение этого полимера без дополнительной стабилизации: поэтому промышленное изготовление и применение ПВХ вот уже более 50 лет тесно связано с разработкой необходимых систем стабилизаторов, предохраняющих полимер от различных видов деструкции и работающих по различным механизмам защиты. Выбор стабилизирующих систем определяется также влиянием остальных компонентов (пластификаторов, наполнителей, модификаторов текучести и ударопрочности и др.), технологическими процессами переработки, назначением материалов и изделий, их стоимостью и другими факторами.

Все перечисленные компоненты оказывают существенное влияние на поведение композиции в процессе переработки. Поэтому в усло-

виях ограниченного ассортимента отечественных добавок разработке методов определения количественных соотношений компонентов уделяется особое внимание. Выполнение этой задачи требует детального изучения условий переработки и нахождения взаимосвязи качества полимерных материалов с параметрами технологических режимов. Необходимость в установлении таких взаимосвязей и их количественное описание связаны также с созданием автоматических систем управления процессами переработки с помощью ЭВМ.

7.1. Методы оценки технологичности

При разработке полимерных материалов необходима предварительная оценка их технологичности, т.е. способности легко и быстро принимать желаемую форму с обеспечением заданных свойств изделия. Согласно [34] под термином "перерабатываемость" понимается комплекс параметров, определяющий соответствие свойств материала методу переработки и ассортименту изделий по технологическому признаку и качественным показателям. Оценка перерабатываемости по технологическому признаку предусматривает определение температурного интервала переработки, максимально допустимого времени пребывания полимера в зоне энергетического воздействия, реологических свойств расплава, а также влияния этих параметров на физико-механические свойства материала.

Для технологической оценки полимерных материалов уже в 50-х годах ведущие инофирмы приступили к созданию специального лабораторного перерабатывающего оборудования, к которому предъявляются специфические требования [50]. Лабораторное оборудование должно иметь более широкий диапазон регулирования технологических параметров и давать максимум информации при минимальных материальных затратах. В большинстве случаев для оценки перерабатываемости ПВХ применяют пластограф Брабендера [160, 138, 180, 189], капиллярный вискозиметр [7, 8], экструзиометр [119, 125, 126, 186] и лабораторные вальцы [50, 18].

Рассмотрим применение методов технологической оценки по основным стадиям процесса переработки: приготовления композиций, пластикации смесей, формования изделий.

Приготовление композиций. Смешение является обязательной операцией для многокомпонентных систем, к которым относятся ПВХ композиции. Наиболее часто этот процесс проводят на центробежных агрегатах, где компоненты подвергаются интенсивному механическому перемешиванию в вихревых потоках. При этом происходит распределение в порошке ПВХ стабилизаторов и наполнителей, поглощение пластификаторов, а также дегазация летучих примесей.

Микроструктурой зерен определяются многие свойства порошкообразного ПВХ: пористость, насыпная плотность, гомогенность и другие, которые в той или иной степени влияют на скорость поглощения пластификаторов и других компонентов [56]. Следует отметить, что

морфологические свойства различных партий полимера неодинаковы. Поэтому время смешения берется с большим запасом и достигает 20 мин для пластифицированных и 10 мин для жестких композиций [91], что снижает производительность оборудования.

Фирмой "Хеншель" разработан процесс, в котором время смешения сокращено до 2, 3 мин для жестких и 4,5 – 5,5 мин для пластифицированных ПВХ композиций [181]. Решить такую задачу можно при комплексном подходе к созданию полимера, совершенствовании аппаратного оформления процесса и оптимизации режимов приготовления композиций.

Одним из наиболее распространенных параметров, характеризующих смесь, является степень неоднородности [5], которую оценивают визуально или рентгенографически на прессованных образцах [91], а также фотомикроскопическим методом [127]. Такая оценка дает информацию о состоянии смесей, однако процесс приготовления образцов оказывает существенное влияние на распределение компонентов.

Попытка оценить качество смесей по температуре плавления $T_{пл}$, определяемой на пластографе Брабендера, была сделана [53], однако $T_{пл}$ композиций рассматривалась без учета интенсивности термомеханического воздействия, которое оказывает решающее влияние на степень разрушения глобулярной структуры ПВХ при пластификации [151].

Технология приготовления порошкообразных сухих смесей ПВХ – пластификатор методом горячего смешения рассмотрена в [91, 92, 190]. Во [190] при взаимодействии ПВХ с пластификатором оценивали так называемую температуру "сухости", которую определяли при смешении в турбосмесителе Хеншеля полимера с пластификатором в соотношении 4:1. Смесь нагревали со скоростью 3 °С/мин и фиксировали температуру резкого снижения сопротивления перемешиванию.

Выбор технологического режима смешения может производиться и на основании данных, полученных на модельных установках. Однако таким опытам, по нашему мнению, должно предшествовать экспериментальное определение некоторых параметров, отражающих структурно-морфологические особенности полимера, в частности удельной и морфологической неоднородности.

Пластификация смесей. В процессе переработки через расплав ПВХ композиции подвергаются значительным термомеханическим воздействиям [3], что приводит к разрушению полимера [56]. Следовательно, для обеспечения эффективной и надежной работы перерабатывающего оборудования особое значение приобретает определение максимально допустимого времени пребывания полимера под действием тепла и деформации сдвига. Поэтому основным критерием перерабатываемости ПВХ композиций является термостабильность – продолжительность индукционного периода от начала термомеханического воздействия до момента выделения свободного HCl [56]. В настоящее время наиболее широкое применение находят следующие методы определения

термостабильности ПВХ композиций: по изменению цвета индикаторной бумаги – метод "Конго-рот" [56]; по изменению крутящего момента на валу привода пластографа Брабендера [160, 54, 55, 57]; по изменению цвета вальцованных пленок при нагревании [189]; по изменению окраски расплава на вальцах [90]; по выделению газообразных продуктов разложения [91, 92]; по изменению цвета экструдата на капиллярном вискозиметре [189] и экструдере [160].

Термостабильность по методу "Конго-рот" определяют при нагреве образцов в статических условиях до начала выделения HCl, фиксируемого по изменению цвета индикаторной бумаги [68]. Метод характеризует термостабильность в статических условиях нагревания и не учитывает динамики энергетического воздействия на разрушение полимера.

Пластограф Брабендера удовлетворительно моделирует процесс пластикации, что и определяет его незаменимость при использовании гомогенизации [7, 138] реологии расплавов [160] и термостабильности [160, 180] ПВХ композиций. Широкое применение прибора обусловлено хорошей воспроизводимостью результатов и сравнительной простотой его эксплуатации. При исследовании ПВХ с помощью прибора наиболее часто определяют время гомогенизации и динамическую термостабильность в условиях интенсивной деформации сдвига, т.е. время от начала термомеханического воздействия до протекания в полимере глубоких термодеструктивных процессов [54, 55, 57, 167].

Однако для получения более достоверной информации о поведении ПВХ композиций в процессе переработки необходимо регистрировать более ранние стадии разрушения полимера, так как распространенный метод оценки термостабильности не дает полного представления о поведении ПВХ композиций в процессе переработки. Кроме того, сигмоидальные роторы прибора подвергают исследуемый материал воздействию сложных сдвиговых деформаций, что создает дополнительные трудности в интерпретации полученных результатов [138], а градиент сдвига ограничивается низкими значениями. Последний изменяется в зависимости от скорости вращения роторов, однако количественные измерения его затруднены сложной геометрической формой смесительной камеры [180].

Определение термостабильности по изменению цвета вальцованных пленок при нагревании в термощкафу требует много времени, имеет недостаточную воспроизводимую, хотя дает возможность фиксировать ранние стадии термодеструкции. Авторы [189] усовершенствовали этот метод, используя для испытаний образцы в виде длинных пленок, непрерывно нагреваемых в плоской печи. Однако и это не исключает ошибок при определении термостабильности вследствие визуального наблюдения за изменением цвета образцов.

Определение термостабильности по изменению окраски расплава на вальцах также широко применяется в производственной практике [191]. Основными достоинствами этого метода являются возможность визуального контроля, непрерывная дегазация материала, легкость

очистки при смене материала, возможность изготовления образцов для дальнейших исследований и проведение длительного эксперимента с небольшим количеством материала.

Для вальцев, характеризующихся простой геометрией формирующего зазора, средняя скорость сдвига определяется с достаточной точностью, но измерение температуры и давления в зазоре между вальцами сопряжено с большими ошибками, обусловленными сложностью конструктивного оформления соответствующих датчиков. Авторы [191] усовершенствовали методы определения термостабильности в статических (прессование) и динамических (вальцевание) условиях, оценивая степень эффективности стабилизаторов не визуально, а по количеству HCl , выделяемого пленками при 180°C в потоке воздуха. Концентрацию HCl определяют потенциометрическим методом.

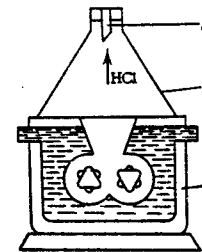
Необходимо отметить, что каждый из описанных методов в отдельности не позволяет учитывать влияния всех многочисленных факторов, определяющих термостабильность ПВХ. Только использование совокупности методов дает возможность всесторонне оценить эффективность действия стабилизаторов. Особое внимание заслуживают те методы, в которых учитывается термомеханическое воздействие на полимер и влияние кислорода на скорость дегидрохлорирования ПВХ [70], что приближает исследование к реальным условиям переработки.

Одна из немногих попыток определения комплексной термостабильности ПВХ по данным двух приборов была сделана в [112]. Термостабильность на реометре "Инстроен" определяли при скорости сдвига $29,7 \text{ с}^{-1}$ в температурном интервале $185 - 210^\circ\text{C}$, а на пластографе Брабендера — при частоте вращения ротора $35 - 65 \text{ об/мин}$ в интервале температур $165 - 185^\circ\text{C}$. В качестве критериев термостабильности были выбраны время до появления окраски расплава $t_{\text{ок}}$ и время глубокого изменения цвета (от коричневого до черного) $t_{\text{чер}}$. Установленные в [112] зависимости позволяют сопоставлять данные, полученные в разных режимах течения, с целью прогнозирования поведения расплавов при различных температурно-деформационных воздействиях, так как изменение окраски вследствие образования в полимере хромофорных группировок сопровождается снижением срока эксплуатации и ухудшением качества изделий из ПВХ.

Для определения комплексной термостабильности авторами была создана установка (рис. 7.1), позволяющая наиболее полно использовать преимущества известных методов [54, 55, 57, 68], рассмотренных выше. Над камерой пластографа Брабендера помещали сборник газов, в верхней части которого устанавливали индикаторную бумагу "Конго-рот", которая изменяла цвет при выделении свободного HCl из ПВХ в процессе пластикации. Термостабильность композиции определяли по двум показателям: по перегибу кривой зависимости $M = f(t)$, снятой на пластографе Брабендера $t_{\text{мах}}$ и по времени, в течение которого индикаторная бумага "Конго-рот", установленная в сборнике газов, не изменяла цвета — $t_{\text{мин}}$. В камеру пластографа, нагретую до заданной температуры, при вращающихся роторах загружали ПВХ композиции. Масса навесок составляла $30 - 35 \text{ г}$ для камеры объемом

Рис. 7.1. Схема установки для определения комплексной термостабильности:

1 — камера пластографа Брабендера;
2 — сборник газов; 3 — индикаторная бумага "Конго-рот"



30 см^3 и $50 - 55 \text{ г}$ для камеры объемом 50 см^3 . Частота вращения роторов — $30 - 150 \text{ мин}^{-1}$, температура нагрева камеры — $100 - 220^\circ\text{C}$.

Формование изделий. Для оценки перерабатываемости ПВХ материалов на стадии формования изделий методом экструзии и каландрирования, наиболее удобны лабораторные экструдеры [124] и каландры [139], с помощью которых определяют технологические параметры процесса и корректируют найденные соотношения компонентов. При неправильном нахождении этих параметров или некорректном переносе результатов лабораторных исследований на промышленное оборудование получают брак, наиболее распространенными видами которого являются — "шагрень", волнистость, опалесценция, рябины и др. Многочисленность параметров процессов переработки, разнообразие конструкции перерабатывающих машин и нестабильность свойств исходных компонентов создают серьезные препятствия при переносе результатов исследований с лабораторного на промышленное оборудование.

Поиском возможных путей моделирования процесса переработки ПВХ композиций занимались авторы [30, 93]. Оценку перерабатываемости они проводили на лабораторном экструдере, а полученные результаты представляли в виде обобщающих параметров процесса, связанных с качеством получаемых изделий. В [93] за обобщающий параметр переработки была принята температура расплава T_p перед формованием, а за обобщающий критерий качества — плотность материала. Очевидно, что T_p зависит от температуры по зонам экструдера и головки, а также от диссипации механической энергии, т.е. является интегральным показателем энергетического воздействия на полимер. В [21] плотность материалов использовали в различных методах для оценки качества изделий. Однако авторы [16], исследуя влияние условий переработки пластифицированных ПВХ композиций на качество материалов, пришли к иному выводу. Они показали, что материалы, полученные в различных условиях, значительно отличаются по физико-механическим свойствам, но крайне мало по плотности (в интервале $\pm 0,3 \text{ кг/см}^3$). Тем не менее использование температуры расплава и плотности в качестве обобщающих параметров процесса переработки ПВХ материалов вполне приемлемо.

7.2. Реологические свойства поливинилхлорида и методы их исследования

Надмолекулярной структурой полимера определяются следующие специфические особенности течения: псевдопластичность; обусловленная разрушением глобулярной структуры; агрегатное течение, связанное с неполным плавлением микроглобул; химическое течение, т.е. непрерывное протекание процессов термомеханодеструкции [3, 37, 56]; зависимость вязкости от термомеханической предыстории образцов [44, 45].

С большой степенью достоверности можно считать установленным факт сохранения в расплаве элементов надмолекулярной структуры, которая изменяется в зависимости от количества и типа пластификатора, температуры и (или) времени переработки как для эмульсионного, так и для суспензионного и блочного ПВХ [11, 140, 168]. Для списания надмолекулярных образований в ПВХ [140] предложены следующие характеристики:

	Приблизительный размер в промышленном ПВХ	Характеристика
Зерно	100 мкм	Сыпучий порошок при комнатной температуре
Агломерат	10 мкм	Образуется в процессе полимеризации в результате агломерации первичных частиц.
Первичная* частица	1 мкм	Образуется из единичной капли мономера при степенях конверсии 10 – 50%
Домен	100 нм	Существование окончательно не доказано: вероятно, образуется в результате механической переработки из первичных частиц
Микродомен	10 нм	Кристаллиты или нодулы

* В отечественной литературе подобные частицы принято называть глобулами.

Исследование реологических характеристик ПВХ в динамическом режиме измерения обнаружило два "реологических перехода" на кривых зависимости логарифма комплексной вязкости от обратной величины абсолютной температуры (рис. 7.2) [141, 169]: первый при 175 – 180 °С, второй – при 185 – 200 °С. Это обусловлено существованием надмолекулярных структур и кристаллитов в расплаве ПВХ. Таким образом, результатом термомеханического воздействия является ступенчатое разрушение надмолекулярных образований с возникновением в расплаве трехмерной молекулярной сетки, узлами которой являются кристаллиты. При этом на всех этапах течение может происходить только путем разрыва и восстановления молекулярной сетки, т.е. реализуется так называемое химическое течение [37]. Для достижения температурной области, в которой устойчивыми единицами течения являются отдельные макромолекулы, а не надмолекулярные структуры, необходимо нагреть полимер выше температуры плавления кристаллитов, т.е. до 220 – 230 °С. Но при этом возникает главная проблема – низкая термостабильность ПВХ, осложняющая течение при

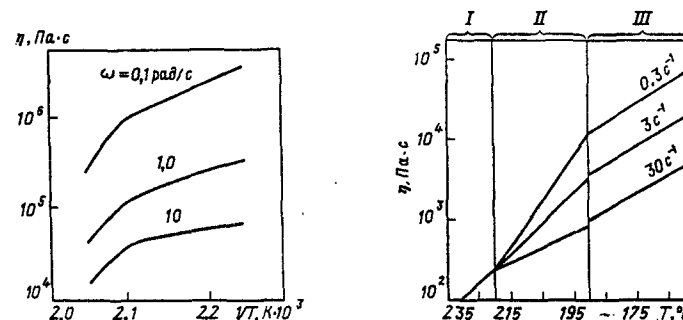


Рис. 7.2. Зависимость комплексной вязкости от температуры для ПВХ ($M_w = 123200$, $M_n = 51700$)

Рис. 7.3. Зависимость вязкости от температуры при различных скоростях сдвига

высоких температурах. Открытым остается вопрос: не являются ли надмолекулярные структуры ПВХ результатом пластификации полимера?

В процессе коллективного исследования 9 лабораторий членов ИЮПАК [172] идентифицирована и выяснена природа надмолекулярных структур в непластифицированном ПВХ. Учеными разных стран независимо друг от друга установлено, что единицами течения в непластифицированном ПВХ являются частицы диаметром порядка 100 нм, которые не деформируются в процессе переработки, но связывающие их "проходные" макромолекулы могут претерпевать значительные деформации. Как видно из рис. 7.3, полученные зависимости вязкости от температуры характеризуются прямыми, имеющими различный наклон в трех интервалах температур. Различный угол наклона в этих интервалах характеризует изменение энергии активации вязкого течения, что достаточно полно иллюстрирует специфические особенности течения ПВХ.

Незначительная кристалличность и высокая полярность обуславливают способность ПВХ изменять в широком интервале реологические свойства в присутствии полярных смазок и пластификаторов. При этом снижается вязкость расплава за счет уменьшения межмолекулярного взаимодействия и повышения подвижности их сегментов, а также увеличения длины отрезков макромолекул между зацеплениями. Уменьшение вязкости расплава, времени и температуры плавления способствует снижению механодеструкции полимера, что существенно облегчает процесс переработки ПВХ композиций.

Описание реологических свойств необходимо для оценки свойств полимерного материала с целью сравнения отдельных партий сырья; для разработки более совершенных приемов переработки и способов воздействия на материал, основанных на знании специфических особенностей его строения и реологических свойств; для определения констант выбранного реологического уравнения состояния как осно-

вы формулирования и последующего решения гидродинамических задач, моделирующих те или иные технологические процессы или их основные стадии [51].

Наиболее распространенным методом исследования реологических свойств расплавов ПВХ композиций является капиллярная вискозиметрия [22]. В настоящее время капиллярная вискозиметрия представляет собой весьма развитую область, охватывающую десятки приборов научного и промышленного назначения и большое число стандартизованных методов измерения показателей вязкостных свойств. Наиболее полно методология измерений и устройство основных типов приборов рассмотрены в [52].

Исследование течения расплавов ПВХ композиций с помощью капиллярных вискозиметров затрудняется тем, что материал, находясь длительное время в загрузочной камере прибора, подвергается значительным термическим воздействиям. Это вносит дополнительные погрешности в определение коэффициента эффективной вязкости расплава. Результаты измерений показателя текучести расплава (ПТР), полученные с помощью широко распространенного прибора измерения индекс расплава термопластов (ИИРТ), также по мнению авторов [45] неоднозначно характеризуют реологические свойства ПВХ композиций. С большим успехом этот показатель может применяться для оценки из термомеханической предистории.

Поэтому для оценки перерабатываемости широко используются приборы, сконструированные на базе лабораторных или промышленных экструдеров. В приборах такого типа пластикация полимера и нагревание до требуемой температуры осуществляется в экструдере, давление измеряется перед входом в головку, представляющую собой одну или несколько капиллярных трубок [52]. Преимуществом приборов такого типа является малая продолжительность пребывания полимера в зоне высоких температур, что особенно важно при исследовании ПВХ материалов. Пути совершенствования экструзиометров описаны в [63]. Однако приведенные выше специфические особенности расплава ПВХ, такие как агрегатное течение, химическое течение, псевдопластичность, а также пристенное скольжение, обуславливают особые требования, предъявляемые к проведению реологических измерений. Интересные попытки учесть эти особенности приведены в [120]; они и были использованы авторами при разработке установки для реологических исследований.

Для исследования течения расплавов ПВХ композиций была разработана установка, схема которой представлена на рис. 7.4. Исследуемые композиции пластицировали лабораторным шнековым экструдером, затем термостатировали в накопительной камере. Регулирование объемного расхода осуществляли обводным байпасирующим устройством, уменьшающим колебания температуры за счет изменения условий пластикации. Учитывая большую чувствительность расплава ПВХ композиций к геометрии входа, перепад давлений измеряли на участке измерительного канала с установившимся режимом течения.

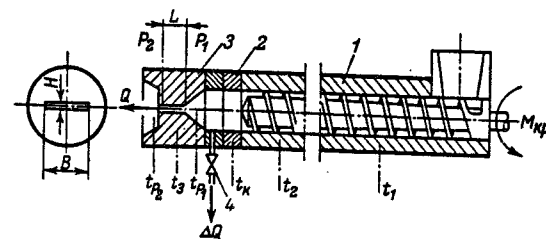


Рис. 7.4. Схема экструзионного реометра:

1 — экструдер ($D = 0,02$ м, $Z/D = 20$); 2 — накопительная камера; 3 — измерительный канал; 4 — байпасирующее устройство

Длина измерительного канала была выбрана сравнительно небольшой, чтобы уменьшить прирост температуры расплава за счет диссипации механической энергии при течении. Небольшая высота канала обеспечивала интенсивный отвод тепла в направлении, перпендикулярном потоку, что также способствовало уменьшению роста температуры расплава при течении. С учетом сказанного выше были выбраны следующие размеры плоского канала: $H=0,5$ мм, $B=10$ мм и $L=20$ мм (см. рис. 7.4). Поскольку отношение высоты и ширины канала $H:B = 0,1$ расчет напряжений и скоростей сдвига проводили по формулам [52] с учетом поправки по Рабиновичу-Вайсенбергу [63]. Для уменьшения градиента температур расплава в головке пластикации осуществляли при низких частотах вращения шнека (не более 20 мин $^{-1}$). Колебание температуры в потоке составляло при этом не более 5 °C, что хорошо согласуется с данными [6]. Поправку на пьезоэффект не вводили, так как согласно [128] при перепаде давлений до 20 МПа ошибка измерений не превышает 1% .

Как уже отмечалось, одной из важных специфических особенностей течения ПВХ, является пристенное скольжение. Необходимость определения скорости пристенного скольжения вызвана, с одной стороны, поиском путей увеличения производительности процесса переработки с помощью смазок, с другой — дает наиболее полную информацию о времени пребывания материала в зонетермомеханического воздействия. Это необходимо для обеспечения устойчивости и длительной работы оборудования при переработке ПВХ композиций.

Пристенное скольжение может быть учтено при реологических исследованиях на капиллярном вискозиметре, имеющем капилляры с одинаковым отношением L/D , но с разными радиусами [52, 158]. В [94] показано, что пристенное скольжение ПВХ композиции зависит не от формы канала, а от материала, из которого изготовлен канал, состояния его поверхности и температуры.

Наблюдение за изменением профиля скоростей авторы [113] производили на установке, где пучок поляризованного света пропускали через прозрачный расплав ПВХ, смешанный с оптическими индикаторами (трассерами) — стеклянными микросферами диаметром 10 —

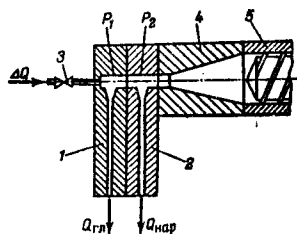


Рис. 7.5. Схема установки для исследования пристенного скольжения;

1 — гладкий канал; 2 — канал с нарезкой; 3 — байпасирующее устройство; 4 — накопительная камера; 5 — экструдер (аналогичен показанному на рис. 7.4); размеры измерительных каналов: $H = 1$ мм, $B = 8$ мм, $Z = 45$ мм; глубина впадин нарезки 0,25 мм

20 мм. Анализ данных, записанных с помощью кинокамеры, показывает, что увеличение содержания внешней смазки или акриловых сополимеров типа паралоид К-120Н в жестких композициях приводит к увеличению скорости пристенного скольжения, а наличие внутренней смазки не изменяет распределение скоростей в потоке. В этой работе отмечено также, что в интервале давлений 2 — 20 МПа скорость скольжения не зависит от гидростатического давления.

Использование рассмотренных методов для оценки влияния внешней смазки на пристенное скольжение ограничивается трудоемкостью и сложностью аппаратуры. По мнению авторов [113] более эффективным анализ течения полимера через идентичные измерительные каналы со скольжением и без скольжения расплава у стенки.

Известно [135], что на границе раздела между расплавом и стенкой возникают и тангенциальные напряжения $\tau_{ад}$, обусловленные адгезией расплава к металлу, и напряжения, обусловленные когезионными силами $\tau_{ког}$. В зависимости от знака разности $\tau_{ког} - \tau_{ад}$ расплав удерживается у стенки или скользит по ней. Величину $\tau_{ког}$ определяют, исходя из реологических условий течения у стенки, а $\tau_{ад}$ зависит от глубины неровностей поверхности и размеров агрегатов течения (агломераты макромолекул, твердые гранулы, твердые порошкообразные частицы). Если агрегаты течения заполняют неровности поверхности, то при достаточных силах поверхностного взаимодействия расплав прилипает к ней, что способствует созданию повышенных напряжений.

Определение скорости пристенного скольжения авторы производили на установке, показанной на рис. 7.4, по методу Муни [52] с применением цилиндрических капилляров с отношением $L/D = 20$ и 10 и радиусом 0,9; 2 и 3,5 мм. Кроме этого, было использовано устройство (рис. 7.5), для которого глубину и профиль нарезки измерительного канала находили эмпирически. В этом случае скорости пристенного скольжения авторы рассчитывали по приросту производительности за счет структурного течения, определяя разность расходов экструдата через гладкий плоский канал и канала с нарезкой при постоянном напряжении сдвига:

$$\Delta Q = Q_{гл} - Q_{нар} \text{ при } \tau = \text{const}; v_{ск} = \Delta Q / S_{кан}$$

(где $S_{кан}$ — площадь сечения измерительного канала).

7.3. Смещение поливинилхлорида с пластификатором

Введение в состав ПВХ композиции пластификаторов позволяет получать материалы с заданной эластичностью, сохраняющейся в широком интервале температур, и большим относительным удлинением при разрыве. Кроме того, пластификаторы, уменьшая вязкость расплава, способствуют снижению механодеструкции полимера в процессе переработки.

Термодинамическая совместимость пластификаторов с ПВХ довольно подробно освещена в монографиях [92, 84], поэтому авторы считают целесообразным рассмотреть влияние морфологических свойств ПВХ на процессы поглощения пластификаторов. Это имеет особое значение для нахождения оптимальных условий проведения процесса смешения ПВХ с пластификатором.

Исследование влияния структурно-морфологических особенностей порошкообразного ПВХ на температуру и время поглощения пластификатора авторы проводили на установке, схема которой приведена на рис. 7.6. ПВХ и пластификатор в различном соотношении (с общей массой 120 г) загружали в обогреваемую силиконовым маслом смешительную камеру объемом $3 \cdot 10^{-3}$ м³ и перемешивали двухлопастной мешалкой диаметром 0,09 м и с частотой вращения не более 120 мин⁻¹ (линейная скорость 0,6 м/с). "Мягкие" условия перемешивания были выбраны с целью сохранения поверхности зерен полимера. Принцип действия установки основан на том, что изменение концентрации пластификатора в поверхностных слоях полимера, зависящее от скорости диффузии, сопровождается изменением момента сопротивления на валу мешалки, которое измеряется тензодатчиком и непрерывно регистрируется прибором. С помощью установки определяли температуру начала интенсивного поглощения пластификатора, температуру, при которой заканчивается поглощение пластификатора поверхностью зерен, а также продолжительность поглощения.

Данные рис. 7.7 свидетельствуют о том, что температурный интервал, в котором происходит поглощение пластификатора поверхностью зерен блочного ПВХ марки М-64, находится в интервале 40 — 76 °С, время поглощения 5 — 8 мин. Для сополимера ВХ — ВА замедленная диффузия пластификатора в зерно полимера приводит к монотонному росту момента сопротивления от 25 — 30 °С до начала монолитизации зерен. Суспензионный ПВХ марки С-7059М отличается от блочного более широким распределением частиц по размерам, наличием на их поверхности перичеллярной оболочки, хорошо развитой поверхностью и пористостью, обусловленной наличием капилляров сложной формы [108]. Поэтому снижение момента сопротивления в начале смешения можно объяснить тем, что оболочка сдерживает процесс пластификации поверхности зерен. Это приводит к неравномерному распределению пластификатора вследствие капиллярного поглощения его частицами с меньшим размером пор. В результате желатинизация таких зерен происходит уже на стадии смешения, в то время как основная

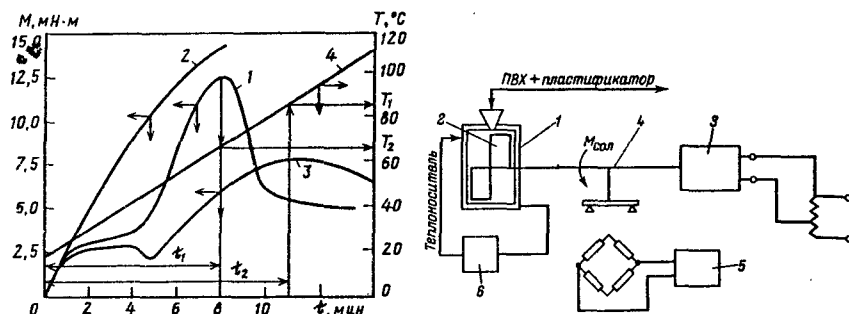


Рис. 7.6. Схема установки для определения температуры и времени поглощения пластификатора:

1 — смесительная камера; 2 — лопастная мешалка; 3 — электродвигатель постоянного тока; 4 — тензодатчик замера моментов сопротивления; 5 — электронный измерительный мост; 6 — термостат

Рис. 7.7. Зависимость момента силы M и температуры массы от времени t перемешивания смесей порошкообразных полимеров с ДОФ в соответствии 2:1:

1 — ПВХ М-64; 2 — сополимер ВХ-ВА; 3 — ПВХ С-7059М; 4 — температура массы (температура камеры 120 °C)

масса полимера поглощает пластификатор (ДОФ) при 55 – 95 °C в течение 6 – 11 мин.

Процесс поглощения пластификатора влияет и на образование в ПВХ материалах широко известных дефектов — “рыбьих глаз” (геликов). Известно, что причинами возникновения “рыбьих глаз” является морфологическая неоднородность зерен суспензионного и блочного ПВХ [12]. Установлено [9], что гелики — это неразрушенные полностью или частично зерна ПВХ, ограниченно набухшие в пластификаторе. Ограниченное набухание характеризуется наличием диффузионного фронта продвижения пластификатора к центру зерна. Монолитные зерна, а также зерна, содержащие области с характерной пористой структурой или полностью прозрачны, или имеют непрозрачные включения, образующие “ядро” гелика. В зависимости от степени набухания в пластификаторе, которую характеризует положение границы набухания, гелики имеют форму, близкую к сферической.

С помощью электронной микроскопии установлено, что геликами становятся компактные зерна с плотной упаковкой составляющих их глобул микронного уровня при различной степени упаковки глобул: от монолитных стекловидных частиц, в которых границы между глобулами практически полностью исчезли, до пористых белых, но с порами, преимущественно замкнутыми из-за образования в таких зернах монолитного поверхностного слоя толщиной до 10 мкм.

Можно предположить, что образование геликов связано с морфологической неоднородностью зерен порошка ПВХ, обусловленной “заращением” в некоторых зернах пор полимерной фазой, которое начинается с поверхности, т.е. связано с миграцией мономера в зерно и

вызвано либо развитием полимеризационного процесса на ранее сформировавшихся частицах полимера, либо опережающим ростом полимерной фазы в некоторых полимер-мономерных частицах. Последнее может иметь место вследствие неравномерного распределения инициатора в таких частицах.

Независимо от степени набухания в пластификаторе компактные зерна не разрушаются в процессе переработки, так как их распад под воздействием тепла и сдвига затруднен и они, подобно наполнителю, сохраняют свою дисперсную фазу в расплаве. В то же время наличие эластичности вследствие поглощения пластификатора делает их способными проникать через фильтрующие сетки, установленные на экструдерах и стрейнерах.

Таким образом, причиной неомогенности пластифицированного (с большой степенью достоверности можно утверждать, что и для непластифицированного) ПВХ является наличие монолитного поверхностного слоя толщиной менее 10 мкм в отдельных зернах ПВХ (в пределе — зерно стекловидное и толщина слоя равна радиусу зерна), превращающего открытую пористость в замкнутую. При этом не имеет значения степень сплошности перичеллярной оболочки (например, блочный ПВХ ее вообще не имеет).

Влияние различных типов пластификаторов на количество геликов рассмотрено в [164]. Оценку технологичности проводили на экструзионном реометре с щелевой головкой 2,5 x 25 мм при температуре 150 – 169 °C и скорости шнека 60 об/мин. В результате получили следующие данные о содержании геликов (гель/см²):

Диоктилфталат	5	Диоктиладипионат	0,2
Диизооктилфталат	1,4	Диизодециладипионат	3,4
Диизодецилфталат	5,0	Диоктилсебацат	2,8

7.4. Влияние наполнителей на технологические свойства поливинилхлоридных композиций

В современной технологии переработки полимеров существует тенденция к расширению использования разнообразных наполнителей в композиционных материалах на основе ПВХ. Применение наполнителей позволяет получать материалы с более широким комплексом свойств в сочетании с низкой стоимостью и экономией полимерного сырья [47, 61, 74, 83]. В перспективе прогнозируется опережающий рост производства наполненных ПВХ материалов для электротехнической промышленности, строительных конструкций, машиностроения, транспорта, производства товаров для быта, тары и упаковки.

Наполненные жесткие ПВХ материалы. При наполнении жесткого ПВХ можно выделить три области концентраций наполнителей: низкие — до 10–15% (мас.), средние — до 15–40% (мас.) и высокие — выше 40% (мас.) [65]. Введение уже небольших количеств наполнителя улучшает их технологические свойства, атмосферостойкость и другие показатели, не снижая основные эксплуатационные характеристики

материала [110]. Так, использование природно обогащенного мела с размером частиц 5 – 10 мкм в ПВХ композициях в концентрациях до 2% (мас.) в производстве напорных труб до 5 – 90% (мас.) безнапорных и до 9% (мас.) дренажных, а также до 13% (мас.) при получении профилей способствует повышению термостабильности, уменьшению кажущейся вязкости за счет увеличения скорости пристенного скольжения, улучшению сыпучести [115].

При средних и высоких концентрациях наполнителя реализуется основная цель их использования – снижение полимероемкости материала. Однако при этом, как правило, не удается сохранить на прежнем уровне комплекс эксплуатационных и технологических свойств. Такие материалы используются для создания изделий неконструкционного назначения. В качестве дешевых и доступных наполнителей в этом случае особенно целесообразно применять отходы производства некоторых областей промышленности, что способствует комплексному использованию сырья.

Предельные концентрации наполнителя в конкретных композиционных материалах определяются свойствами наполнителя и степенью взаимодействия его с матрицей жесткого ПВХ. Поэтому направленное изменение взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей позволяет создавать композиционные материалы с определенным комплексом технологических и эксплуатационных свойств. Из множества известных способов изменения взаимодействия матрицы полимера с поверхностью наполнителя наиболее широко применяется модификация поверхности наполнителя за счет использования аппетирующих добавок [25, 159], механохимической активизации наполнителей [26], нанесения полимерных покрытий, химически привитых к поверхности наполнителя [24]. Последний способ получил развитие в нашей стране как метод полимеризационного наполнения термопластов (норпласты) [25, 30, 71]. В норпластах при одинаковой природе полимера и полимерного покрытия на поверхности наполнителя достигается высокая адгезия матрицы полимера к наполнителю. В результате этого, как показано в [17, 20, 27, 31, 41], происходит улучшение технологических и некоторых физико-механических свойств. В частности, при наполнении изменяются реологические свойства расплавов полимеров, от которых в значительной мере зависит выбор способа переработки [42, 43]. Кривые течения наполненных композиций на основе жесткого ПВХ имеют характерный вид, когда течение ограничено снизу пределом текучести $\tau_{тек}$, сверху – критическим напряжением $\tau_{кр}$, при котором происходит срыв потока (рис. 7.8). Предел текучести и концентрация наполнителя, при которой он проявляется, зависят от взаимодействия наполнителя с матрицей жесткого ПВХ. Вероятно, с увеличением концентрации наполнителя или активации его поверхности $\tau_{тек}$ увеличивается, что выдвигает особые требования к технологии переработки. В частности, необходимо повышение температуры переработки, которое, однако, приводит к снижению допустимого времени пребывания наполненной композиции при

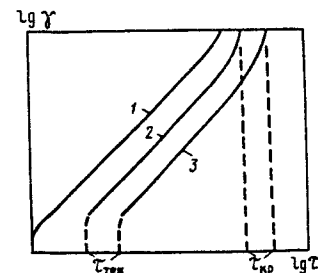


Рис. 7.8. Кривые течения ПВХ композиций без наполнителя (1), с 36% немодифицированного (2) и модифицированного (3) мела (температура 180 °C)

термомеханическом воздействии, что, в свою очередь, затрудняет процесс диспергирования и равномерного распределения наполнителя в матрице полимера.

Наполненные пластифицированные ПВХ материалы. Наполнители в зависимости от их действия на пластифицированные ПВХ материалы можно разделить на активные, т.е. улучшающие определенный комплекс свойств, и неактивные – разбавители, используемые для снижения стоимости полимерного материала без значительного ухудшения его технологических и эксплуатационных характеристик.

Наиболее широко применяемыми инертными наполнителями являются карбонат кальция, асбест, гидроксид алюминия, силикаты. Карбонат кальция – один из самых дешевых наполнителей и выгодно отличается от асбеста, талька, кремнезема, которые имеют темный цвет и обладают высокой абразивностью, а также от силикатов и глин, которые содержат кристаллизационную и гидратационную воду.

В ряде случаев для обеспечения наилучшего взаимодействия наполнителя с полимером его поверхность активируют различными способами: изменение химической природы поверхности; гидратирование и кальцинирование (прокаливание) каолина; использование наполнителей со структурой "ядро-оболочка" и др.; регулирование морфологических характеристик размолом, рассевом; получение наполнителей с использованием реакции осаждения, возгонки, разложения, гидролиза и т.д. Практически все приемы активации используются для повышения концентрации наполнителей. Теоретический предел наполнения определяется концентрацией, которая обеспечивает возможность образования достаточно прочной прослойки полимера между частицами наполнителя [48].

С целью экономии полимерного сырья и придания определенных свойств материалам наполнители используют в следующих концентрациях [167]: в жестких материалах – до 50–80 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ, в кабельных пластиках – до 80–100 мас.ч., в пленочных и листовых строительных материалах – до 300–350 мас.ч., в пластизолях – до 500 мас.ч.

В связи с особой актуальностью проблемы огнестойкости мягких ПВХ материалов необходимо выделить класс наполнителей, обеспечивающих высокий кислородный индекс и малое дымообразование. К таким наполнителям относится тригидрат алюминия, обладающий

Таблица 7.1. Наполнители для ПВХ композиций

Наполнитель	ГОСТ, ТУ	Завод-изготовитель	Количество мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ	Примечания
Мел химически осажженный	ГОСТ 8259-89	Славянский ПО "Химпром" Ленинский Х/К Тульской обл.	5-150 в пластифицированных и жестких композициях	Инертный наполнитель, способствует дымоподавлению
Мел тонкодисперсный — наполнитель для иорпластов	ТУ 6-18-38-85	То же	До 500 в пластифицированных и жестких композициях и пластизолях	То же
Мел природно обогащенный ММС-1, ММО	ГОСТ 12085-73	Щебекинский "КЕМ", Логовский меповой к-т	5-150 в пластифицированных и жестких композициях и пластизолях	
Алюминия гидроксид тонкодисперсный для ПВХ композиций	ТУ 6-48-108-88	ОЗ ВНИИОдобром, г. Саки Крымской обл.	5-150 в пластифицированных композициях	Применяется с дымоподавителями
Каолин обогащенный для парфюмерии	ГОСТ 21285-75	Просяиовский к-т Днепропетровской обл.	До 60 в пластифицированных композициях и пластизолях	
Кальция окись высокодисперсная	ТУ 6-18-197-74	Славянский ПО "Химпром"	До 150 в пластизолях	
Препараты коллоидно-графитовые сухие	ОСТ 6-08-431-75	ПО "Кировоградграфит"	До 50 в жестких и пластифицированных композициях и пластизолях	
Аэросил А-175	ГОСТ 14992-77	Калушское ПО "Хлорвинил"	До 5 в пластифицированных композициях и пластизолях	
Белая сажа БС-30, 50	ГОСТ 18308-78	Винницкий з-д им. Я.М.Свердлова	До 5 в пластифицированных композициях	
Двуокись титана	ГОСТ 9808-75	Крымское ПО "Пигмент"	До 5 в жестких и пластифицированных композициях	
Трехокись сурьмы	ТУ 6-09-3267-89	Кадамжанский горнорудный к-т	До 5 в пластифицированных композициях	

свойствами антипирена и дымоподавателя (депрессанта) [15]. Широкое использование этого соединения связано с удачным сочетанием в нем таких свойств, как технологичность при переработке, нетоксичность, негигроскопичность, отсутствие выделения едких продуктов при горении, а также низкая стоимость. Свойства этого наполнителя

обусловлены его эндотермическим разложением при температуре выше 205–220°C, а также образованием оксидной пленки на горячей поверхности. Наиболее полная информация о наполнителях приведена в [38], а выпускаемые отечественной промышленностью продукты представлены в табл. 7.1.

7.5. Технологические и рецептурные методы повышения ударопрочности поливинилхлоридных материалов

Одним из недостатков жестких ПВХ материалов является их хрупкость, поэтому постоянно совершенствуется технология получения изделий с повышенной ударной прочностью при сохранении эластичности, морозостойкости, легкости термоформования, жесткости, а также без значительного повышения стоимости.

Повышение ударной прочности может быть достигнуто получением двухосно ориентированных в процессе переработки изделий из ПВХ. Ориентация в три раза повышает ударную прочность изделий, которая сохраняется при температурах до –60 °C [118, 178]. Повышенная прочность позволяет снизить массу изделий (при изготовлении труб, например, в два раза). Фирмой "Сольвей" (Бельгия) создано и освоено специальное оборудование производительностью 3000 т/год для выпуска ориентированных гофрированных листов для крыш [178]. Фирмой "ЖМЖ Йоркшир имепериал пластикс" (Англия) с 1979 г. начат выпуск ориентированных труб на специально разработанном оборудовании [157]. Однако такие изделия можно использовать лишь в ограниченном интервале температур, так как при нагревании изменяются их размеры и утрачивается достигнутый ориентацией ценный комплекс свойств.

Более широко за рубежом используют рецептурные методы повышения ударопрочности. Так, 30–40% всех жестких ПВХ композиций перерабатывают в смесях с модификаторами ударопрочности [76]. В частности, используются специальные сополимеры на основе ВХ, перерабатываемые в ударопрочные изделия. Фирмы США, Японии, ФРГ выпускают сополимеры ВХ с этиленом [33], пропиленом [165], а также сополимеры, в которых ВХ привит на сополимеры этилена с 35–45% винилацетата [35] и акриловые эластомеры [28]. Фирма "Кема Норд АБ" (Швеция) разработала для ударопрочных изделий новую марку ПВХ (Певикон), частицы которого не имеют защитной коллоидной оболочки [188]. Однако наиболее распространенный метод связан с применением модификаторов ударопрочности в ПВХ композициях. В качестве модификаторов используют сополимеры, имеющие эластичное ядро и привитую жесткую оболочку, обладающие хорошей адгезией к ПВХ: привитые сополимеры акрилонитрила с бутадиенстиролом (АБС) и метилметакрилата с бутадиенстиролом (МБС) [69], а также эластомеры, которые сами обладают хорошей адгезией к ПВХ (хлорированный полиэтилен, сополимера этилена с 40–45% винилацетата, сополимер бутадиена с 18% акрилонитрила [144]). Эластомеры применяют для получения ударопрочных и атмосферостойких изделий. С

введением модификатора в ПВХ композицию повышаются ударопрочность изделий, их эластичность (удлинение увеличивается на 30–50%), прочность при раздире (на 25–50%), они лучше термосвариваются, но снижается модуль упругости материала (на 30%), прочность при растяжении (на 30%), теплоустойчивость (на 2–5%) [60].

Наиболее широкое применение нашли модификаторы типа МБС фирмы "Джапанс Канегафучи Хемикалс" и ее филиалов в США ("Канека техас Корп") и бельгии ("Канека Бельгиум НВ"), марок В-11А, В-22, В-28А и В-38А, которые обеспечивают получение ударопрочных ПВХ материалов с широкой гаммой свойств.

Американская фирма "Роом и Хаас" также выпускает модификаторы ударопрочности типа акрилоид БТА 702, которые сводят до минимума побеление на гнибе в процессе производства каландрованных листов из ПВХ, экструдированных листов и пленок. Модификаторы БТА 111Н2, и БТА 111Н2Р фирмы "Роом и Хаас" используют в качестве добавок в производстве бутылок и прозрачных формованных упаковок; БТА 111Н2 придает высокую ударопрочность емкостям, полученным формованием с раздувом. Эта добавка обеспечивает также гибкость, не ухудшая жесткости и других физических свойств. Для упаковки продуктов, которые могут воздействовать на физиологические свойства бутылок и листов из ПВХ (растительные масла или жидкие детергенты), фирма "Роом и Хаас" предлагает БТА 1110-П [24].

В нашей стране разработан модификатор ударопрочности, представляющий собой привитой сшитый сополимер метилметакрилата, бутадиена и стирола в соотношении 20:48:32 (Инкар-27). Технологический процесс его получения включает получение бутадиен-стирольного латекса, привитую сополимеризацию метилметакрилата и стирола, отгонку незаполимеризовавшихся мономеров, введение антиоксиданта, выделение сополимера коагуляцией раствором электролита, сушку и дробление. Инкар-27 используют для повышения ударопрочности и эластичности жестких ПВХ материалов при изготовлении ударопрочной тары для товаров бытовой химии и пищевых продуктов, труб и профилей с повышенными механическими характеристиками. По размерам зерен и плотности он мало отличается от ПВХ и поэтому равномерно распределяется в нем при смешении. Композиции на основе ПВХ с модификатором перерабатывают на том же оборудовании, что и ПВХ.

В стадии разработки находится атмосферостойкий модификатор (АТМ) для повышения ударной прочности атмосферостойких ПВХ композиций. Модификатор представляет собой привитой сшитый сополимер бутилакрилата и метилметакрилата (50:50); сополимер получают двухстадийной полимеризацией с последующим выделением из латекса распылительной сушкой.

7.6. Влияние смазок на течение поливинилхлорида

Влиянию смазок на реологическое поведение расплавов ПВХ посвящено много работ [90, 109, 121, 150, 158], в которых рассмотрен механизм действий смазок и предложено условное деление их на внутренние и внешние. Внутренние смазки хорошо совмещаются с ПВХ и снижают эффективную вязкость расплава, внешние – способствуют уменьшению адгезии полимера к поверхности металла перерабатывающих машин. Кроме того, предпринимались попытки классификации смазок по полярности их действия на физико-механические свойства материалов и синергическому действию. Однако до настоящего времени нет единого мнения о принципе действия смазок. Так, если в [90, 109, 121, 158] утверждается, что по характеру действия смазки можно разделить на три типа – внешние, внутренние и смешанные, то в [137] на основании вискозиметрических исследований показано, что ни одна из смазок не обладает ярко выраженным индивидуальным эффектом и в зависимости от содержания механизм их действия может изменяться. Так, изучение пластикации смесей на основе ПВХ на пластографе Брабендера в присутствии различных смазок при температурах от 80 до 100 °С дало основание авторам [137] утверждать, что эффект смазки проявляется при температуре, превышающей температуру плавления смазки на 50 °С.

Большой интерес представляет работа [179], в которой изучали реологическое поведение расплавов жестких ПВХ композиций со смазками, низкомолекулярным ПВХ ($M_n = 5900$), диоктилфталатом и акриловым модификатором. Показано, что до температуры расплава, равной 200 °С и названной авторами критической температурой, наибольший эффект снижения вязкости расплава достигается в присутствии 10 мас. ч. диоктилфталата. При температуре выше 200 °С влияние смазок и других компонентов на изменение вязкости расплава выражено менее отчетливо [34]. Другим важным выводом этого исследования является доказательство того, что введение в ПВХ только низкомолекулярной добавки недостаточно эффективно для снижения вязкости расплава.

Несмотря на то, что разнообразные смазки широко применяются, особенно при переработке жестких ПВХ композиций, выбор и количественное определение из соотношений до настоящего времени осуществляют эмпирически. Причиной этого является полифункциональность действия смазок на различных стадиях процесса переработки. Отсутствие исчерпывающих знаний о механизме их действия создает трудности при разработке количественных методов подбора соотношений для конкретного технологического процесса.

Смазки чаще всего представляют собой производные алифатические соединения с длиной углеродной цепи $C_{16} - C_{32}$. Такие соединения, как правило, имеют одну или несколько полярных групп, обеспечивающих их совместимость с ПВХ. Однако в ряде случаев совместимость обеспечивается за счет боковых групп, например, у низкомолекулярного

Таблица 7.2. Смазки, выпускаемые отечественной промышленностью

Наименование	ГОСТ, ТУ	Завод-изготовитель	Функция, дозировка (масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ), область применения	Температура каплеобразования, °С
Стеариновая кислота	ГОСТ 9419-78	ХК им. Вахитова, г. Казань	Внешняя; 0,2-0,5; для жестких и пластифицированных композиций	64
Стеарат кальция	ТУ 6-09-4104-75	Ставропольский завод химреактивов	Внешняя; 0,1-1,0; для жестких и пластифицированных композиций	150-175
Стеарин	ГОСТ 9413-69	Уфимский химический завод	Внешняя; 0,1-0,5; для жестких композиций	104-127
Парафин	ТУ 6-09-3637-87	Черкасский химический завод	То же	90-92
Глицерин	ГОСТ 6824-76	То же	Внешняя; 0,2-0,5; для жестких композиций	Жидкость
Пропиленгликоль		Сумгаитский ПО "Оргсинтез"	Внешняя; 0,1-0,5; для жестких композиций	" - "
Акриловый сополимер "Лакрис-95"	ТУ 6-01-1320-86	Дзержинское ПО "Оргстекло"	Внешняя; 1-5 для жестких и пластифицированных композиций	Полимер
Парциальный эфир диэтиленгликоля "лубликант К-11"	ТУ 88 ССР 192 041-84	Рубежанское ПО "Краситель"	Внутренняя; 0,1-0,5; для жестких композиций	34-40
"лубликант К-11-2"			Внешняя; 0,2-0,7; для жестких композиций	
Полиэтиленовый воск	ТУ 6-05-1516-77	Новополюцкое ПО "Полимер"	Внешняя; 0,1-0,7; для жестких композиций	ПВ-200-103
6-Бензоиламидокапроновая кислота	ТУ 6-14-22-995-86	Ивано-Франковский завод ТОС	Внешняя нетоксичная; 0,1-0,5; для жестких композиций	ПВ-300-105 75
Побочные продукты себациновой кислоты	ТУ 6-03-1401-77	ПО "Азот"	Внешняя нетоксичная; 0,1-0,5; для жестких и пластифицированных композиций	Жидкость
Полиэтиленсиклоксановые жидкости ПЭС-5	ГОСТ 13004-77	Запорожский завод "Кремний-полимер"	Внешняя; 1,5-5; для пластифицированных композиций	" - "
ПЭС-40			Внешняя; 3-5; для вязковязких пластизолов	" - "
Экстракты нефтяные, марки Б	ТУ 38-1017-14-84	ПО "Новополюцкнефтеоргсинтез"	Внутренняя нетоксичная; 0,1-0,5; для композиций	" - "
Триэтиленгликоль	ТУ 6-01-884-78 ТУ 6-01-5-88	Ангарский завод химреактивов ДПО "Капролактамы"	Внутренняя нетоксичная; для жестких композиций	" - "
Полиэфирдиэтанат (ППА-4, ППА-7)	ОСТ 6-05-433-78	Кусковский химический завод	Внешняя нетоксичная; для жестких композиций	" - "

полиэтилена [166]. Наиболее полная информация о видах смазок, их классификации, а также химическом строении приведена в [56]. Практический интерес представляют сведения о смазках, серийно выпускающихся отечественной промышленностью (табл. 7.2). Из зарубежных фирм, специализирующихся на производстве широкого ассортимента смазок, наиболее известны в нашей стране фирмы ФРГ "Хенкель" (торговое название смазок - локсидолы) и "Барлехер" (баролубы).

7.7. Прогнозирование технологичности поливинилхлоридных композиций

Рассмотренные ранее методы оценки технологичности дают возможность установить зависимость максимально допустимого времени пребывания материала в зоне энергетического воздействия от соотношений основных компонентов в ПВХ композициях. Не менее важно для надежного прогнозирования найти связь их состава с аппаратурным оформлением процесса переработки.

Устойчивая работа оборудования возможна при условии [113]

$$t_{\text{преб}} \leq t_{\text{доп}} \quad (7.1)$$

где $t_{\text{преб}}$ - время пребывания расплава ПВХ в пристенном слое (наибольшее время пребывания материала в зоне энергетического воздействия), определяемое из соотношения

$$t_{\text{преб}} = \Sigma l / v_{\text{ск}} \quad (7.2)$$

где ΣL - суммарная длина рабочих поверхностей оборудования, где происходит пристенное скольжение расплава со скоростью $v_{\text{ск}}$.

Согласно [133], пристенное скольжение с минимальной скоростью характерно для материала, уже подвергнутого эффективной пластикации:

$$t_{\text{доп}} = t_{\text{ком}} / K, \quad (7.3)$$

где $t_{\text{ком}}$ - комплексная термостабильность, определяемая по методу, приведенному на рис. 7.4; K - коэффициент запаса стабильности, зависящий от условий дальнейшей переработки и эксплуатации материала.

Рассмотрим соотношение (7.2), которое отражает связь между аппаратурным оформлением процесса (ΣL) и концентрацией внешней смазки (составом композиции), оказывающей основное влияние на величину $v_{\text{ск}}$. В случае, когда $t_{\text{преб}} \geq t_{\text{доп}}$, направленное изменение (уменьшение) времени пребывания наиболее удобно осуществлять варьированием концентрации внешних смазок, так как при этом оказывается минимальное воздействие на комплекс физико-механических свойств материала. Такой подход базируется на выводе об определяющей роли скорости пристенного скольжения в оценке перерабатываемости ПВХ композиций как одного из обобщающих параметров процесса, связывающего состав композиций с условиями переработки.

Глава 8 КОМПАУНДИРОВАНИЕ

В зависимости от требований производства отделения компаундирования и гранулирования ПВХ композиций могут включать различные стадии. На рис. 8.1 показаны основные стадии процесса компаундирования. Смолы могут транспортироваться и храниться в силосах или мешках в зависимости от планируемой производительности компаундирующей линии и числа компаундируемых ингредиентов. Существуют различные варианты разгрузки и транспортирования пластификаторов, наполнителей и добавок. Системы хранения и внутрицехового транспорта могут быть ручными, полуавтоматическими и автоматическими. Ручная система подачи компонентов (рис. 8.2) экономична при производительности до 1 т/ч, но соотношение компонентов должно быть постоянно и кратно (мешок-мешок), чтобы избежать стадии взвешивания. Полуавтоматная система экономична при производительности до 1,5 т/ч, когда предварительное взвешивание добавок сводится к минимуму (рис. 8.3) [175].

Процесс приготовления композиции включает подготовку сырья и смешение компонентов.

Подготовка сырья. Поливинилхлорид доставляют в железнодорожных или автомобильных цистернах, а также в мешках или контейнерах. В случае поступления поливинилхлорида в цистернах его выгружают в силос пневмотранспортом. При поступлении поливинилхлорида в мешках поддоны с мешками электропогрузчиком подаются в механизированную установку разгрузки мешков, состоящую из двух столов и съемного устройства. Затем мешки по транспортеру попадают в мешкорастарочную машину. Поливинилхлорид при помощи сжатого воздуха подается через шлюзовый затвор в силосы. Пустые мешки из-под поливинилхлорида прессуют в уплотнителе и пакетируют для отправки на утилизацию. Запыленный воздух от мешкорастарочной машины очищается в фильтре и выбрасывается в атмосферу.

Силос для хранения поливинилхлорида представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат объемом 150 м³, снабженный устройством постоянного измерения уровня и сигнализаторами максимального и минимального уровней заполнения. Запыленный воздух в силосе очищается фильтром и выбрасывается в атмосферу. По мере необходимости поливинилхлорид из силоса при помощи сжатого воздуха, создаваемого воздуходувкой, подается через шлюзовой затвор в промежуточную емкость. Емкость для промежуточного хранения поливинилхлорида представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный сигнализаторами максимального и минимального уровня заполнения. Запыленный воздух в промежуточной емкости очищается в фильтре и выбрасывается в атмосферу.

Модификаторы, наполнители, красители и сухие добавки в мешках, смазки в барабанах, жидкие стабилизаторы, пластификаторы и

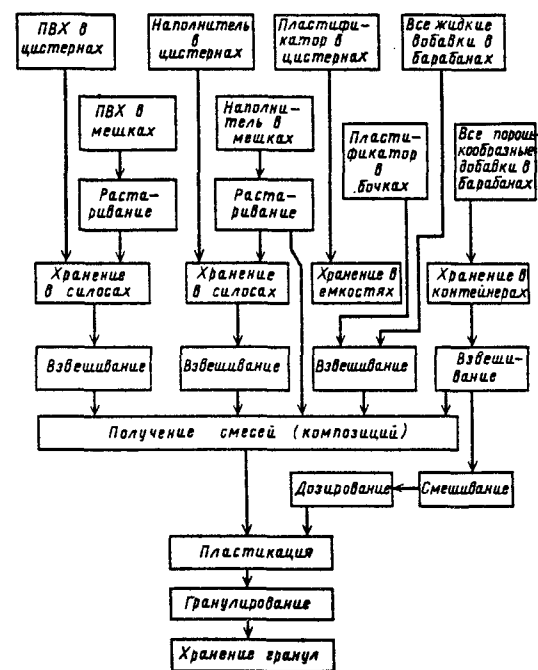


Рис. 8.1. Основные стадии компаундирования

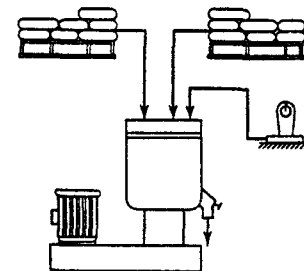


Рис. 8.2. Ручная система питания скоростного смесителя

эпоксидированное соевое масло в бочках на электропогрузчике доставляются со склада сырья. Сухие компоненты вручную загружают в расходные бункера, снабженные сигнализаторами минимального уровня заполнения. Бочки со стабилизаторами, пластификаторами, эпоксидированным соевым маслом с помощью электропогрузчика подвозят к расходным емкостям или шкафу нагрева бочек. Расходные емкости снабжены сигнализаторами максимального и минимального уровня заполнения. Опорожнение бочек с жидкими добавками и заполнение расходных емкостей осуществляется при помощи шестерчатых насосов. В зимнее время в случае необходимости бочки с эпоксидированным маслом и пластификатором перед опорожнением разогревают.

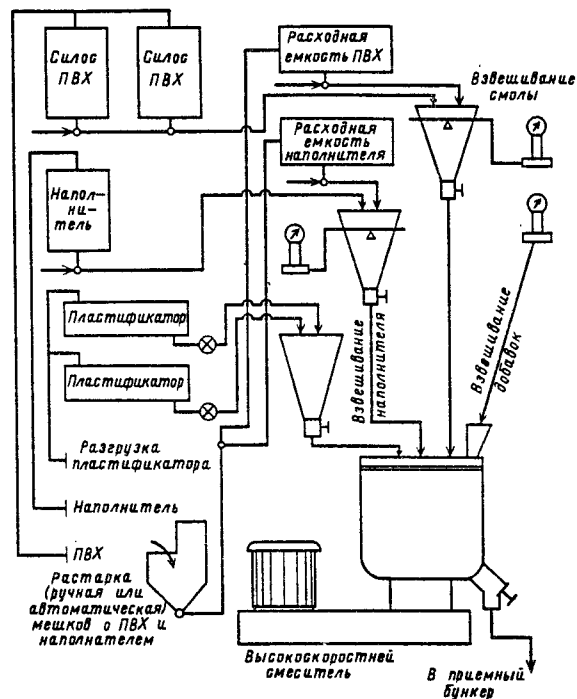


Рис. 8.3. Полуавтоматическая система дозирования ПВХ и других компонентов

Смешение компонентов проводят как правило в двухстадийном смесителе. Верхняя емкость обогревается, нижняя — охлаждается водой с температурой не выше 28 °С. Процесс смешения может происходить в автоматическом и ручном режимах. При автоматическом режиме процесс дозирования и смешения компонентов идет по программе с пульта управления.

Приготовление композиции производят в следующем порядке. Перед загрузкой сырья смеситель нагревают до 60–70 °С. На весах устанавливают требуемую дозу компонентов. При помощи шнеков дозаторов происходит подача компонентов из промежуточных емкостей и расходных бункеров на весы. Жидкие добавки дозируются из расходной емкости на весы, снабженные стабилизаторами максимального уровня заполнения. Сырье в смеситель загружают в соответствии с рецептурой при максимальной частоте вращения мешалки. Процесс смешения проводят в течение 5–10 мин при 90–115 °С. Затем композицию перегружают при минимальной скорости вращения мешалки в холодный смеситель. Охлажденная до 30–50 °С сухая композиция из смесителя при работающей мешалке по течке подается в промежуточную емкость.

Автоматическая система — наиболее экономична для высокопроиз-

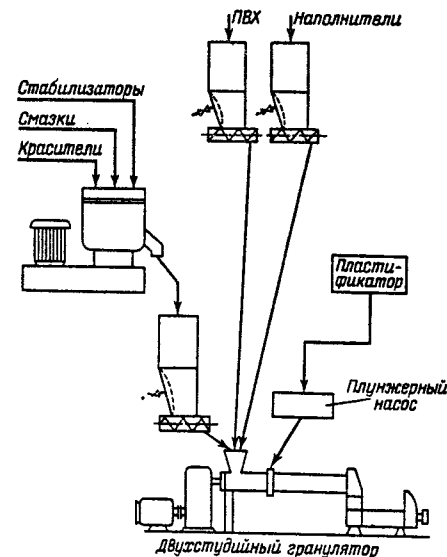


Рис. 8.4. Автоматическая система компаундирования непрерывного действия

водительного компаундирования. Ее преимущество в том, что стабилизаторы, смазки и красители автоматически взвешиваются и дозируются в смеситель периодического действия, откуда смесь через промежуточную емкость непрерывно подается в гранулятор, в который также непрерывно подаются ПВХ, наполнители и пластификаторы (рис. 8.4). Такие системы экономичны для производительности до 10 т/ч.

8.1. Физические основы пластикации в шнековых смесителях

Для повышения эффективности смешения и гомогенизации композиций в одношнековых экструдерах были разработаны шнеки, в которых ламинарное течение материала прерывается зонами поворота потока и сдвигового деформирования. Особенно часто применяют дроссельные решетки и рассекатели ("торпеды"), а также установленные на конце шнека элементы с дросселирующими зазорами, пластикационные гребенки и валковые зубчатые устройства.

Дальнейшие исследования по изменению геометрии шнека с целью интенсификации деформаций сдвига и перемешивания пластичной упруговязкой среды привели к преобразованию шнекового экструдера в планетарно-валковый пластикатор. Важнейшими отличиями пластикаторов от обычных экструдеров являются специальная конфигурация рабочего органа, которая вызывает постоянные отклонения и изменения материального потока и обеспечивает возникновение больших напряжений сдвига, а также высокая установочная мощность привода для осуществления интенсивного процесса пластикации [14].

Процессы разделения в шнековых пластикаторах. Во время диспергирования агломераты твердых ПВХ композиций должны быть разделены на отдельные частицы, а образовавшиеся частицы должны быть смочены и равномерно распределены в расплаве. Типичным примером диспергирования является окрашивание пластических масс свободными пигментами. Для отдельных (элементарных) процессов, происходящих при диспергировании (разделение, смачивание и распределение), невозможно указать временную последовательность в том смысле, что какая-то конкретная частица сначала разделяется (разрушается), возникающая при этом новая граничная поверхность затем смачивается, и, наконец, разделенная и смоченная частица распределяется в расплаве. С большим основанием можно предположить, что агломераты сначала смачиваются и только в результате ослабления сил сцепления вследствие смачивания становится возможным их разделение. Вероятно, по той же схеме в процессе распределения участвуют и более грубые (неразделенные) частицы пигмента. Следовательно, при описании процесса диспергирования надо исходить из того, что указанные три основных элементарных процесса протекают параллельно [107].

Разделение агломератов происходит под действием напряжений сдвига, возникающих при сдвиговом течении. Нагружение частиц при сдвиговом течении подробно исследовано в [176], где показано, что частицы совершают вращательное движение между отдельными слоями ламинарного потока с угловой скоростью

$$\omega = \dot{\gamma}/2. \quad (8.1)$$

Здесь величина $\dot{\gamma}$ является градиентом скорости сдвига в потоке. В результате возникающих центробежных сил частицы подвергаются воздействию нагрузки, которой, однако, для случая сдвигового течения сред с высокой вязкостью (расплавы ПВХ) можно пренебречь. Частицы вследствие различных скоростей движутся навстречу друг другу, отклоняясь от своих траекторий перед соударениями. Важное соотношение, предложенное в [176] для расчета напряжения сдвига, возникающего в частице твердого вещества в процессе сдвигового течения, имеет вид

$$\tau_t = 2,5\tau_{ж}, \quad (8.2)$$

где τ_t — напряжение сдвига в частицах твердого вещества; $\tau_{ж}$ — напряжение сдвига в расплаве, окружающем твердые частицы.

Следовательно, возникающее в частицах твердого вещества напряжение сдвига, которое после преодоления сил связи приводит к разделению частиц, прямо пропорционально напряжению сдвига в окружающей среде жидкости или расплаве. Поэтому при диспергировании в пластикаторах важно создавать в пластичной и упруговязкой среде по возможности высокое напряжение сдвига. Для простого случая ньютоновской жидкости справедливо уравнение

$$\tau_{ж} = \eta \dot{\gamma} \quad (8.3)$$

(где η — вязкость жидкости).

Энергия, которая преобразуется в текущей вязкой системе, составляет

$$E = \rho \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2. \quad (8.4)$$

Уравнение (8.3) свидетельствует о том, что напряжение сдвига, возникшее в пластической среде, тем больше, чем выше окружная скорость перемешивающего инструмента и чем меньше зазор между инструментом и стенкой корпуса машины, где реализуется сдвиговое деформирование. Из уравнения (8.4) следует, что выделяющаяся в вязкой системе энергия и, следовательно, образующееся при этом тепло возрастают пропорционально квадрату градиента скорости сдвига. Поскольку вязкость расплавов, как правило, уменьшается с повышением температуры, следует обеспечивать интенсивное охлаждение пластикаторов для того, чтобы высокий градиент скорости сдвига не приводил к чрезмерному повышению температуры материала и, следовательно, к снижению вязкости и напряжения сдвига в системе.

В случае переработки ПВХ композиций (пластичных и упруговязких систем) приходится иметь дело с неньютоновскими жидкостями, у которых вязкость является функцией не только температуры, но и напряжения сдвига. Поэтому при расчете напряжения сдвига, реализуемого в таких системах, необходимо знать кривую течения соответствующего материала, которая представляет собой функцию $\tau = f(\dot{\gamma})$ при заданной постоянной температуре. Расчет градиента скорости, возникающего в шнековой машине, — весьма сложная задача, поскольку в общем случае имеется не постоянный, а меняющийся по участкам градиент скорости сдвига. Так, в зазоре между гребнем шнека и стенкой корпуса градиент скорости максимален, а в межвитковом канале, т.е. между телом шнека и стенкой цилиндра — минимален. Градиенты скорости сдвига, реализуемые в пластикаторах, находятся в пределах от 10 до 15000 с⁻¹. В зависимости от геометрии шнека для каждой машины можно определить средние значения градиентов скоростей, для которых типичны значения в интервале от 100 до 500 с⁻¹.

Протекание во времени процесса смачивания описывается уравнением Вошберна [14]:

$$t = K^2 l^2 2\eta / (r \gamma_2 \cos \theta), \quad (8.5)$$

где t — время проникновения расплава в капилляры агломератов; K — коэффициент, характеризующий форму капилляров; l — глубина проникновения; η — вязкость жидкости для расплава; r — радиус капилляров или пор; γ_2 — поверхностное натяжение жидкости; θ — краевой угол смачивания; $\gamma_2 \cos \theta$ — так называемое напряжение смачивания.

Согласно уравнению (8.5) время, необходимое для смачивания порошка, увеличивается пропорционально квадратам коэффициента формы капилляров и глубины проникновения и, кроме того, линейно возрастает с увеличением вязкости окружающей среды. Время смачивания, наоборот, сокращается, если напряжение смачивания и радиус пор агломерата возрастают.

Таким образом, для быстрого смачивания необходимо стремиться к созданию пониженной вязкости системы. Хорошо известно, что вяз-

кость жидкости снижается при повышении температуры. Такая рекомендация противоречива, поскольку для обеспечения эффективного распределения, достигаемого при высоких напряжениях сдвига, необходимо работать при высокой вязкости и, следовательно, при низкой температуре. Из указанных тенденций следует, что нужно стремиться к некоторым оптимальным значениям вязкости и температуры переработки при диспергировании твердых веществ. Оптимальные значения η зависят от того, какой процесс в большей степени влияет на скорость диспергирования — распределение или смачивание. На описанных теоретических зависимостях основывается рекомендация, часто используемая в технологической практике: для оптимизации процесса распределения сначала задают относительно низкую температуру, а затем ее повышают для улучшения смачивания.

Диспергирование можно оценить путем наблюдения тонких прозрачных слоев при соответствующем увеличении под микроскопом.

Процессы распределения в шнековых пластикаторах. Если при разделении (измельчении) перемещение отдельных частиц необходимо лишь настолько, чтобы каждая элементарная частица могла равномерно обволакиваться окружающей средой, то процесс диспергирования (распределения) связан с перемещением отдельных частиц на относительно большие расстояния. Для этого процесса в вязких жидкостях также нужны сдвиговые усилия, поскольку значения критерия Рейнольда при течении обычно не превышают единицу. Однако силы, способные вызвать перемещение отдельных частиц, обычно намного меньше усилий сдвига, необходимых для преодоления сил связи в агломератах. Заданное значение концентрации компонентов смеси при распределении должно обеспечиваться во все уменьшающихся объемах. Частицы среды должны постоянно изменять скорость и направление (траекторию) течения, чтобы все время обгонять друг друга и перемешиваться между собой.

Для более полной характеристики процесса смешения в пластикаторах различают смешение в поперечном и продольном направлениях. Под смешением в поперечном направлении понимают эффект смешения, имеющий место в относительно тонком объемном слое, перпендикулярном оси шнека, примерно в пределах объема одного межвиткового канала шнека. Смешением в продольном направлении называют эффект смешения, оцениваемый в достаточно широких слоях массы, параллельных оси шнека и охватывающих несколько межвитковых каналов шнека, т.е. в относительно больших объемах. Эффективность продольного смешения важна при раздельном дозировании различных компонентов. Вследствие продольного смешения в шнековых машинах нивелируются в большинстве случаев неизбежные неточности и колебания дозировки.

Эффективность продольного смешения можно охарактеризовать спектром эффективных рабочих времен пребывания смеси в шнековой машине, в данном случае пропорциональным расстоянию между

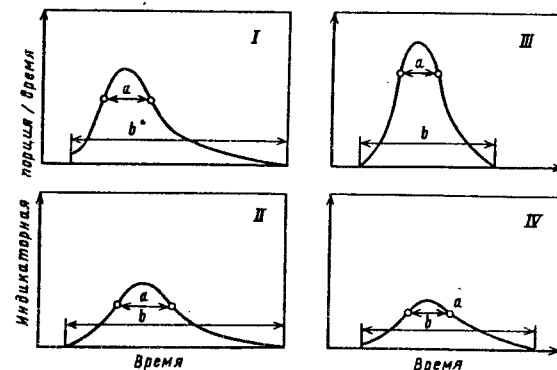


рис. 8.5. Спектры эффективных рабочих времен (времен пребывания) для шнековых машин с различным продольным смешением и самоочисткой:

1 — экструдер с плохим продольным смешением и плохой самоочисткой; 2 — экструдер с хорошим продольным смешением и плохой самоочисткой; 3 — экструдер с плохим продольным смешением и хорошей самоочисткой; 4 — экструдер с хорошим продольным смешением и хорошей самоочисткой

точками перегиба на "спектральной" кривой (рис. 8.5). Небольшое расстояние между точками перегиба на кривой отвечает низкой эффективности смешения в продольном направлении, в то время как значительное расстояние указывает на более эффективное смешение. Эффективность продольного смешения в шнековой машине зависит от ее геометрических параметров, частоты вращения шнека, вязкости материала и производительности. Что касается степени продольного смешения, то здесь нет принципиальных различий между одно- и двухшнековыми машинами. В определенных двухшнековых машинах продольное смешение может быть при соответствующих условиях таким же или даже более эффективным, чем в одношнековых.

При оценке продольного смешения в многошнековых машинах по Рдменгеру необходимо учитывать режим работы системы [130]. Рассматривая двухшнековую машину как насос коловратного типа, Рдменгер указал на то, что система может работать в условиях сплошного осевого потока ("закрытый" режим смешения) либо в условиях несплошного осевого потока, т.е. в режиме "всасывания" и "проталкивания" ("открытый" режим смешения).

В многошнековых машинах, работающих как насосная система со сплошным (уплотненным) осевым потоком, продольное смешение, естественно, невозможно. В этом случае материал транспортируется в закрытых камерах шнековой машины, как "пробка". В двухшнековых машинах, работающих в "открытом" режиме смешения, продольное смешение при определенных условиях может быть даже более эффективным, чем в одношнековых машинах [130].

В качестве характеристической величины для оценки продольного смешения можно использовать период эффективного рабочего време-

ни, за которое при определенных технологических режимах может выравниваться концентрация периодически вводимого индикаторного вещества. Эта допустимая величина периода $t_{3,p}$ является непосредственно определяемой и практически используемой количественной мерой оценки процессов продольного смещения. В качестве абсолютной величины она характеризует только данную конкретную машину и определенный рабочий режим. Безразмерным характеристическим параметром, на зависящим от размеров машины, является так называемый коэффициент продольного перемешивания M_L , который позволяет сопоставлять различные шнековые смесители и рабочие условия:

$$M_L = t_{3,p} / \bar{t} \quad (8.6)$$

(где \bar{t} — среднее время спектра эффективных рабочих времен).

Для оценки качества смещения различных материалов разработано много методик. В качестве примера можно упомянуть простой способ оценки по стадиям распределения в окрашенных ПВХ композициях. Из окрашенного пластика изготавливают прессованные пластины, которые исследуют в проходящем свете на наличие характерных полос (свилей) и различий по тону окраски [14].

Эффективное рабочее время и самоочистка. Для шнековых машин нельзя строго определять эффективное рабочее время пребывания смеси, а можно только говорить о спектре рабочих времен. Для пластикаторов, как и для шнековых машин вообще, различают четыре принципиально различных спектра эффективных рабочих времен (см. рис. 8.5). Во всех четырех случаях спектр рабочих времен шнековых машин аналогичен спектру времен контактирования в каскаде реакторов. Как уже указывалось выше, расстояние между точками перегиба на кривой характеризует так называемое продольное смещение, которое может быть реализовано в шнековой машине. Общая ширина кривой спектра, наоборот, во многих случаях в значительной степени определяется значительным "хвостом" эффективных рабочих времен. Расширение спектра за счет длительных рабочих времен не означает высокой эффективности перемешивания в продольном направлении, а указывает только на низкую способность машины к самоочистке.

Для характеристики эффективности самоочистки лучше всего использовать так называемую длительность периода самоочистки машины:

$$s = b - c, \quad (8.7)$$

где b — ширина спектра времен пребывания; c — расстояние между точками перегиба спектральной кривой.

Чем больше s , тем ниже способность машины к самоочистке. Используя среднее эффективное рабочее время \bar{t} в качестве сравнительной величины для оценки самоочистки при различных режимах работы и различном среднем эффективном времени, можно получить безразмерный характеристический параметр:

$$s/\bar{t} = (b - c)/\bar{t}. \quad (8.8)$$

Для шнековых машин параметр s/\bar{t} всегда больше единицы. Чем больше этот параметр, тем ниже эффективность самоочистки. При этом под средним эффективным рабочим временем следует понимать время, за которое половина частиц материала, охваченных спектром рабочих времен, проходит через машину. Среднее эффективное рабочее время определяется, таким образом, по спектру как абсцисса тех параллельных оси ординат линий, которые делят площадь под кривой спектра на две одинаковые части. Рис. 8.5, I, например, соответствует пластикатору с незначительным продольным смещением и низкой способностью к самоочистке. На рис. 8.5, II показана кривая, характерная для эффективного продольного смещения (также при плохой самоочистке). Кривые, представленные на рис. 8.5, III и IV имеют вид, типичный для двух пластикаторов соответственно с незначительным и большим продольным смещением при относительно хорошей способности машин к самоочистке.

Если среднее рабочее время \bar{t} нельзя определить непосредственно по спектру рабочих времен, то его можно вычислить по следующему уравнению:

$$\bar{t} = V \varepsilon \dot{v}, \quad (8.9)$$

где V — свободный объем шнековой машины; ε — степень заполнения машины; \dot{v} — объемная производительность.

Использованию уравнения (8.9) часто препятствует то, что степень заполнения машины неизвестна. Поэтому с помощью этого уравнения часто решают обратную задачу: вычисляют степень заполнения машины ε после экспериментального определения величины \bar{t} и \dot{v} .

Процессы теплообмена в шнековых пластикаторах. Подвод энергии путем внешнего обогрева корпуса и шнека имеет для процессов смещения и гомогенизации, проводимых в пластикаторах, второстепенное значение, поскольку подавляющая часть энергии, необходимая для расплавления (пластикиции) перемешиваемого материала, обеспечивается путем перехода мощности двигателя привода в теплоту трения. Это наиболее быстрый и равномерный способ повышения температуры, так как тепловая энергия образуется непосредственно в обрабатываемом материале. Во многих случаях внешний обогрев требуется только при пуске пластикатора в работу или для компенсации тепловых потерь.

Важнейшее значение для оценки пригодности шнекового пластикатора имеет эффективность системы охлаждения машины, поскольку сдвиговые деформации, необходимые для гомогенизации или диспергирования, без эффективного отвода тепла приводят к чрезмерному повышению температуры материала и ухудшению качества ПВХ материалов. Кроме того, в результате повышения температуры и связанного с этим уменьшения вязкости снижается эффективность диспергирования и гомогенизации. Обычно для того, чтобы выдерживать заданный температурный режим в шнековых пластикаторах, оказывается необходимым водяное охлаждение корпуса машины и по возможности шнека.

Тепло, которое необходимо отводить в процессе охлаждения шнекового пластикатора, вычисляют по следующему уравнению:

$$Q_{\text{охл}} = FK\Delta T, \quad (8.10)$$

где F — внутренняя поверхность цилиндра корпуса; K — коэффициент теплопередачи; T — разность между температурой материала и средней температурой охлаждающей среды.

При этом предполагается, что охлаждается только цилиндр корпуса. Коэффициент теплопередачи системы складывается из коэффициента теплоотдачи охлаждающей воды к корпусу, коэффициента теплопроводности стенки корпуса и коэффициента теплоотдачи от перерабатываемого материала к стенке цилиндра. Последний можно определить только эмпирически, так что и коэффициент теплопередачи всей системы может быть определен только экспериментальным путем. Величина K зависит от вязкости перемешиваемого материала, его смачиваемости, частоты вращения шнека, толщины пленочного слоя материала, прилипающего к поверхности стенки корпуса и периода времени обновления этого слоя [152]. Поскольку три последних фактора зависят в основном от геометрических параметров шнека, достигаемое значение K даже в одинаковых технологических процессах может быть различным в зависимости от конструкции рабочих органов пластикатора. В качестве примера можно указать, что значение K для шнекового пластикатора ZSK при водяном охлаждении материального цилиндра в зависимости от режима работы и свойств материала находится в пределах от 465 до 1160 Вт/(м²·К).

Поскольку градиент температур меняется по длине корпуса машины, уравнение (8.10) необходимо применять по участкам. Это справедливо также для расчета энергетического баланса охлаждаемого шнекового пластикатора согласно уравнению

$$Q_c + Q_{\text{тр}} = Q_m + Q_{\text{охл}}, \quad (8.11)$$

где Q_c — количество тепла, поступающее с сырьем; $Q_{\text{тр}}$ — теплота внутреннего трения, выделяющаяся в результате сдвигового деформирования материала; Q_m — количество тепла, отводимого с выходящим материалом; $Q_{\text{охл}}$ — количество тепла, отводимого при охлаждении.

Для охлаждаемого шнекового пластикатора, питаемого расплавленным материалом, уравнение (8.11) может быть записано в виде

$$\dot{G}_p(T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}) + FK\Delta T = C\tau Dn, \quad (8.12)$$

где \dot{G} — производительность шнекового пластикатора; c_p — удельная теплоемкость перерабатываемого материала; $T_{\text{вых}}$ — температура материала на выходе из пластикатора; $T_{\text{вх}}$ — температура в материале на входе в пластикатор; C — коэффициент пропорциональности; τ — напряжение сдвига в материале; D — наружный диаметр шнека; n — частота вращения шнека.

Следовательно, если Q_c и Q_m при известной удельной теплоемкости или энтальпии материала можно легко вычислить, то для определения $Q_{\text{тр}}$ должен быть известен средний градиент скорости сдвига $\dot{\gamma}_{\text{ср}}$ и кривая течения $\tau = f(\dot{\gamma})$. Для вычисления $Q_{\text{охл}}$ по уравнению (8.12)

необходимо экспериментальным путем определить значение K . Если переписать уравнение (8.12) в дифференциальной форме, то, решая его, можно по температуре T определить температуру материала $T_{\text{вых}}$, устанавливающуюся на выходе шнекового пластикатора, и, кроме того, найти распределение температуры по длине пластицирующей шнек-машины.

Производительность шнековых пластикаторов. Производительность пластикатора совершенно по-разному зависит от рабочих условий и технологии процесса. Пропускную способность можно определить по объемной производительности подачи (транспортировке), мощности привода и так называемой теплообменной способности машины.

Для определения объемной производительности по транспортировке (пропускной способности) можно применить уравнение

$$G = 0,06FHn\gamma_{\text{нас}}\epsilon, \quad (8.13)$$

где F — полезное сечение шнека; H — шаг нарезки шнека; n — частота вращения шнека; $\gamma_{\text{нас}}$ — насыпная плотность.

Уравнение (8.13) имеет тот недостаток, что к.п.д. транспортировки k и степень заполнения ϵ в большинстве случаев неизвестны и могут быть определены только опытным путем. Для расчета пропускной способности шнековых пластикаторов, работающих в открытом режиме осевого всасывания, можно использовать известное из теории одношнековых экструдеров уравнение

$$\dot{G} = \dot{G}_{\text{пр}} - \dot{G}_{\text{обр}}, \quad (8.14)$$

Вынужденный (прямой) поток $\dot{G}_{\text{пр}}$ рассчитывают по уравнению

$$\dot{G}_{\text{пр}} = \alpha F_{\text{пр}} n \rho, \quad (8.15)$$

обратный — по уравнению

$$\dot{G}_{\text{обр}} = \beta F_{\text{обр}} \rho (1/\eta)(dp/dL). \quad (8.16)$$

Дифференциал dp/dL в первом приближении можно считать линейным, поэтому

$$dp/dL = p/L. \quad (8.17)$$

В уравнениях (8.15)–(8.17) n — частота вращения шнека; ρ — плотность расплава при температуре переработки; η — вязкость расплава при температуре переработки; p — давление на конце шнека; L — длина зоны нагнетания расплава; α , β , $F_{\text{пр}}$ и $F_{\text{обр}}$ — геометрические константы машины, зависящие от глубины нарезки и профиля шнека, которые нужно определять для каждого отдельного шнекового пластикатора.

Если подставить уравнения (8.15)–(8.17) в (8.14), то получим:

$$\dot{G} = \alpha F_{\text{пр}} \rho n - \beta F_{\text{обр}} \rho p / (\eta L). \quad (8.18)$$

Уравнение (8.18) может быть применено для пластикаторов, работающих в открытом режиме, и двухшнековых машин. Вязкость для неньютоновских жидкостей следует определять из кривой течения $\tau = f(\dot{\gamma})$, что требует знания средних градиентов скоростей сдвига в машине.

В большинстве случаев пропускная способность машины ограничивается не производительностью по транспортированию, а установленной мощностью привода. Если из опытов на лабораторных машинах известны необходимые удельные энергозатраты s (кВт·ч/кг), то максимально возможная производительность может быть определена по формуле

$$G = N/s. \quad (8.19)$$

При этом N (кВт) обозначает установленную мощность привода шнекового пластикатора. Если мощность привода ограничивает производительность, то необходима уменьшенная дозировка материала при загрузке машины.

Наконец, производительность может быть ограничена эффективностью системы охлаждения пластикатора и, в частности, значением поверхности теплообмена, а также значением коэффициента K . Зависимость между производительностью, поверхностью теплообмена, значением K и достигаемой температурой материала выражается уравнением (8.12).

8.2. Оборудование для компаундирования

Одношнековые экструдеры применяют для отдельных операций компаундирования, однако их способность выполнять смешение, желатинизацию и дегазацию в одной операции ограничена. Поэтому были разработаны принципиально новые конструкции, позволяющие выполнять все стадии компаундирования. Выбор компаундирующего оборудования для ПВХ композиции обусловлен обеспечением необходимой суммарной деформации сдвига и эффективного терморегулирования. До настоящего времени применяются одношнековые одностадийные экструдеры без дегазации и одношнековые двухстадийные с дегазацией. Процесс пластикации в одношнековых экструдерах подробно освещен в литературе, наиболее полно — в [81].

Червячно-осциллирующие смесители. Это одношнековые пластикаторы, рабочий орган которых дополнительно к вращению совершает осевое осциллирующее (возвратно-поступательное) движение. Винтовая нарезка шнека прерывается пазами и разделена на отдельные винтовые лопасти. В пазы канала между винтовыми лопастями входят месительные выступы, стационарно расположенные на корпусе. Взаимодействие винтовых лопастей шнека с месительными выступами корпуса при одновременном вращательном и возвратно-поступательном движениях шнека определяют характерное для данной машины движение материала, обеспечивающее его перемешивание и пластикацию (рис. 8.6). Первая машина, работающая по этому принципу, была построена в 1945 г. фирмой "Бусс" [97].

Для процессов, требующих высокой интенсивности пластикации, выбирают соответствующие рабочие органы с достаточно большим числом перемешивающих и пластицирующих элементов, небольшим углом наклона винтовых лопастей, малым ходом вала, незначитель-

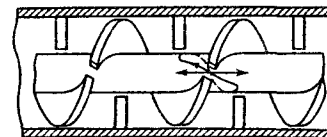


Рис. 8.6. Червячно-осциллирующий смеситель фирмы "Бусс"

ной глубиной винтовой нарезки лопастей при уменьшенных зазорах между последними и месительными выступами корпуса. Если, наоборот, необходима относительно низкая интенсивность пластикации, то используют соответственно меньшее число перемешивающих и пластицирующих элементов, большой угол наклона винтовых лопастей, увеличенный ход осциллирующего вала, повышенную глубину нарезки шнека, несколько увеличенный зазор между месительными выступами и винтовыми лопастями, а также применяют месительные элементы специальной конструкции (удлиненные пластицирующие пальцы вместо относительно коротких выступов). Перечисленные конструктивные решения используют как отдельно, так и совместно или в различных сочетаниях.

Кроме того, распределение давления (напряжений) и, следовательно, условия проведения процессов смешения и пластикации могут варьироваться в машине или ее отдельных зонах путем соответствующего выбора конструкции узлов выгрузки (зоны нагнетания). При этом иногда устанавливают дополнительные диафрагмы (кольцевые рассекатели) и секции или элементы с уменьшенной глубиной нарезки.

При неизменных геометрических параметрах рабочих органов интенсивность смешения и пластикации в определенных границах можно регулировать изменением частоты вращения шнека, производительности, противодавления (подпора) на выходе и вязкости пластицируемого материала.

При полном заполнении внутреннего рабочего объема машины можно достичь наибольшей интенсивности пластикации и, следовательно, максимально возможного к.п.д. процесса. При невысокой степени заполнения не все рабочие органы машины функционируют в полной мере, и интенсивность пластикации снижается. Поэтому червячно-осциллирующие машины загружают обычно так, чтобы обеспечить оптимальную степень заполнения зоны пластикации. Для этого используют либо загрузочные воронки, оснащенные мешалками и подпорными (запрессовывающими) шнеками и загрузочные патрубки (каналы) с подающим шнеком, либо специальные устройства гравиметрической (массовой) или объемной дозировки.

Вал шнека и корпус машины обогреваются или охлаждаются, так что задавая температурный режим, можно в определенных пределах варьировать вязкость материала и тем самым регулировать интенсивность пластикации. Корпус охватывает обогревающая рубашка, которая по длине разделена на отдельные зоны, что позволяет по участкам

независимо задавать и поддерживать различные температуры. Обычно используют перегретую под давлением воду.

Выгрузка материала происходит либо непосредственно в конце пластикатора, либо с помощью одношнекового узла разгрузки, который устанавливают под прямым углом к основной машине. Разгрузочный шнек позволяет выравнивать пульсирующую подачу материала пластикатором и создавать давление, необходимое для продавливания (экструзии) полимера через формирующий инструмент независимо от процесса пластикации.

Дополнительная одношнековая разгрузочная дозирующая машина применяется при грануляции термопластичных полимеров и оснащается специальными фильерами для штранг-грануляции, ленточной или горячей грануляции.

Если не предъявляются строгих требований к равномерности получаемого гранулята, то непосредственно к осциллирующему пластикатору можно присоединять разгрузочные устройства, которые формируют материалы в прутки (жгуты), пластинки или крошку. Так, для непосредственного питания каландра ПВХ композициями устанавливают фильеру круглого сечения, диаметр которой можно регулировать. Экструдированные через такую фильеру жгуты режут на круглые пластинки (шайбочки), которые подают на вальцы или каландр.

Для удаления летучих веществ из многокомпонентной смеси шнековый пластикатор можно оборудовать дополнительной дегазационной секцией, длина которой составляет четыре диаметра шнека. Исходное содержание летучих компонентов в материале, равное 10%, с применением вакуумирования можно снизить до остаточного содержания 0,1%. При низком содержании летучих компонентов достаточно предусмотреть дегазационное отверстие на участке вспомогательного шнека, так что дегазация происходит противотоком в месте перехода драслава из основной машины в разгрузочное устройство [14].

Валковый экструдер. Экструдер с планетарными рабочими органами является шнековым смесителем непрерывного действия, зона пластикации которого выполнена в виде планетарных валков. Такие машины используют преимущественно для подготовки композиций жесткого и пластифицированного ПВХ, а также для получения концентратов ("выпускных форм") пигментов для пластмасс (рис. 8.7).

Машину можно разделить на зоны: загрузки 1, дозирования 2, пластикации и гомогенизации 3 (рис. 8.7, а). Зона пластикации имеет центральный вал 1 (шпиндель) с нарезкой (рис. 8.7, б), выполненной с углом подъема винтовой линии 45°. В зацеплении с этим центральным шнековым валом находятся 6–12 планетарных шнеков (червяков) 2, которые в свою очередь сопрягаются с внутренней нарезкой обогреваемого снаружи цилиндрического корпуса машины 3. Когда центральный шнековый вал приводится во вращение, малые червяки планетарно обкатывают его, свободно вращаясь между корпусом машины и центральным валом. Они не имеют опор и в процессе работы свободно плавают. Каждый планетарный червяк служит как бы винтовым

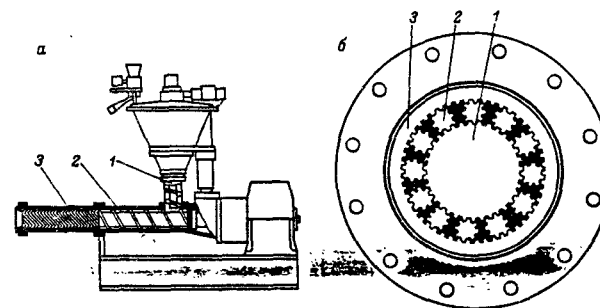


Рис. 8.7. Валково-планетарный экструдер:

а — технологическая схема (1 — зона загрузки; 2 — зона дозирования; 3 — зона пластикации); б — разрез зоны пластикации (1 — центральный вал, 2 — планетарный шнек, 3 — корпус)

насосом, поскольку его нарезка находится в зацеплении с нарезкой центрального (главного) шнека с одной стороны и внутренней нарезкой цилиндра — с другой. Перерабатываемый материал подается в осевом направлении внутрь машины коротким загрузочным шнеком, продвигается далее вперед по ходу машины и затем провальцовывается (разделяется) на тонкие слои в многочисленных зазорах зацеплений.

Если представить себе плоскостную развертку основного (центрального) шнека так, чтобы все гребни витков проходили под углом 45° и обкатку этой развертки нарезкой планетарного червяка, то будет понятно, что каждый гребень малого червяка при набегании на сопряженную с ним межвитковую впадину ответного шнека вытесняет материал в поступательном направлении под углом 45°. В результате обеспечивается хорошее транспортирование в зоне гомогенизации, а также самоочистка системы. При этом можно переходить на переработку материала другого цвета без демонтажа машины при небольшом промежуточном пробеге [14].

ПВХ композиция, которая попадает в зазор между гребнями, постоянно подвергается кратковременному локальному вальцеванию, но вследствие вращения (раскатывания) с нее быстро снимается нагрузка, и она высвобождается. Вследствие такой тонкослойной развальцовки в полимере за очень короткое время выделяется теплота, необходимая для пластикации, материал перемешивается, пластицируется и при этом гомогенизируется. В зависимости от частоты вращения основного (центрального) шнека и вальцующего узла время пребывания материала составляет от 0,5 до 2 мин.

Пластицированный и гомогенизированный материал захватывается последовательно смонтированным коротким шнеком зоны нагнетания и экструдирован через фильеры с цилиндрическими отверстиями, или формирующий инструмент другого сечения. Диаметр нагнетающего шнека примерно соответствует внутреннему диаметру цилиндра в планетарной части. Длина зоны нагнетания в зависимости от технологических задач колеблется от 2 до 4 диаметров шнека. Если

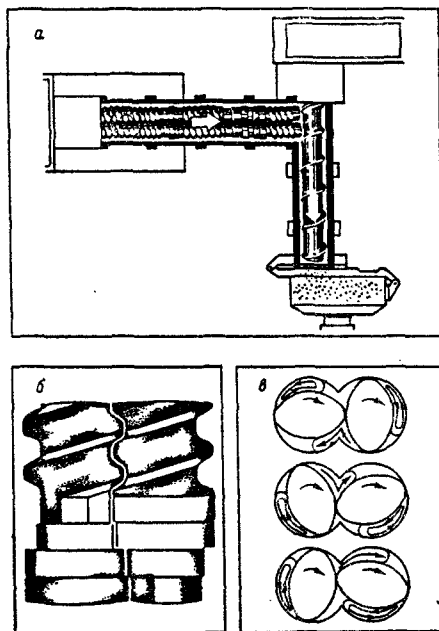


Рис. 8.8. Схема двухстадийного гранулятора:

а — комбипласт; б — набор взаимозаменяющихся смесительных элементов шнека; в — принцип действия смесительных кулачков шнека

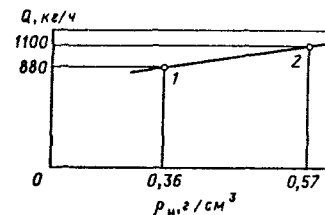
нужно проводить дегазацию перерабатываемого материала, короткий шнек зоны нагнетания может быть заменен трехсекционным шнеком. Средняя часть такого шнека выполнена как зона декомпрессии, на участке которой через отверстие в цилиндре могут выводиться летучие компоненты.

Двухшнековые экструдеры. Такие экструдеры имеют определенные преимущества перед одношнековыми машинами и широко применяются для компаундирования ПВХ. Двухшнековый экструдер позволяет поддерживать технологические параметры всего процесса, включая температуру расплава, суммарную деформацию сдвига и время пребывания в зоне термомеханического воздействия (рис. 8.8).

Укомплектовывая двухшнековые машины набором смесительных элементов, можно передать расплаву большое количество энергии в определенных местах потока. При этом осуществляют эффективное смешение компонентов с различной вязкостью, контроль сдвиговых усилий (достигая скоростей сдвига 10000 с^{-1}) с изменением направления сдвига во время процесса. Другим преимуществом двухшнековых компаундирующих экструдеров является то, что они могут работать в "голодном" режиме (с частично заполненными шнеками) без колеба-

Рис. 8.9. Зависимость производительности Q от насыпной плотности ρ_n при переработке отходов на двухшнековом экструдере:

1 — 100%-й регенерат; 2 — 28% регенерата + 72% свежей композиции



ний подачи давления в экструдере. Способность к работе с такой загрузкой облегчает дегазацию материала, при которой продукт должен проходить в открытом канале при вакуумировании.

Двухшнековые экструдеры имеют меньше усилия сжатия, поэтому при гранулировании жестких ПВХ композиций требуется меньше стабилизаторов и смазок, а это значительно снижает стоимость всей рецептуры.

Большинство двухшнековых экструдеров выполнено с противоположно вращающимися шнеками. Производительность их составляет от 50 до 700 кг/ч по жесткому ПВХ, а удельные энергетические затраты — от 0,2 до 0,5 кВт·ч/кг [89]. Применение шнеков большого диаметра ограничено трудностью отвода тепла, так как с увеличением диаметра производительность, тепло трения и деформации сдвига увеличиваются в три раза, тогда как теплопроводность пропорциональна лишь квадрату диаметра. Степень сжатия при этом не должна превышать 2,4:1.

Следует отметить, что двухшнековые экструдеры с однонаправленным вращением шнеков наиболее пригодны для перемешивания расплава, в то время как двухшнековые с разнонаправленным вращением предпочтительны для распределения в массе полимера твердых наполнителей. Другим преимуществом двухшнековых компаундирующих систем является способность легко перерабатывать отходы без потери качества (рис. 8.9). Так как каждая частица подвергается однородному нагреванию и процесс можно контролировать, до 30% отходов можно повторно перерабатывать без потери производительности.

Двухстадийные компаундирующие системы, в частности, комби-пласт фирмы "Вернер и Пфляйдерер" (рис. 8.10) совмещают преимущества смешения и контроля процесса в двухшнековых экструдерах с транспортирующей способностью одношнековых. В них операции смешения и гомогенизации отделены от дегазации, транспортирования и гранулирования. Такие двухстадийные системы эффективны для переработки как жестких, так и пластифицированных ПВХ композиций.

Материал нагревается в коротком ($L/D = 15:1$) двухшнековом экструдере 1 (частота вращения до 300 мин^{-1}) при высокой скорости сдвига без термодеструкции. Затем он транспортируется медленно вращающимся (21 об/мин) одношнековым ($L/D = 6:1$) экструдером 2. Предварительное смешение проводится в загрузочной секции двух-

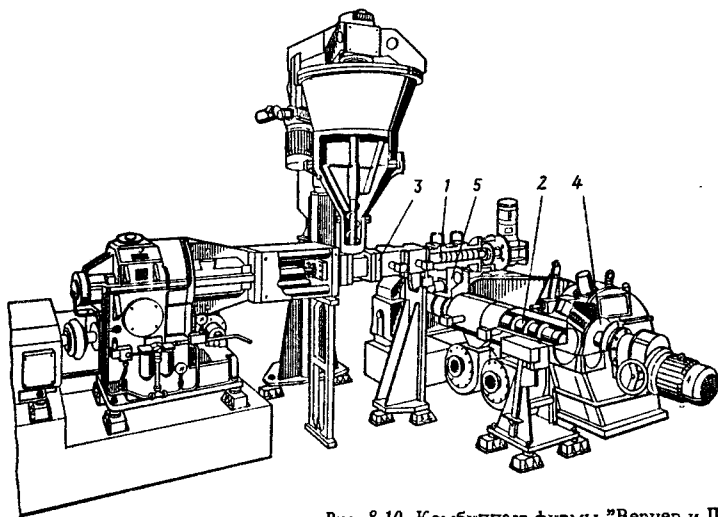


Рис. 8.10. Комбипласт фирмы "Вернер и Пфляйдерер":

1 — двухшнековый экструдер-пластикатор; 2 — одношнековый экструдер; 3 — внешний богрев; 4 — гранулятор; 5 — переходная камера

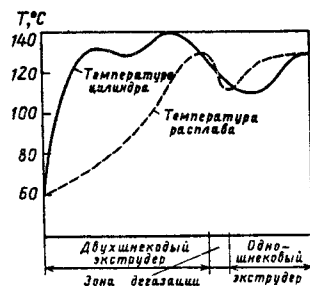


Рис. 8.11. Зависимость температуры массы от температуры цилиндра по зонам комбипласта [175]

шнекового экструдера, где шнеки с большим шагом нарезки увеличивают скорость транспортирования через три отдельные зоны цилиндра. Температура массы регулируется внешним источником тепла. Зависимость температуры массы от температуры цилиндра по зонам комбипласта приведена на рис. 8.11. Нагретый ПВХ затем проходит через две перемешивающие зоны. Используя взаимозаменяемые шнеки и смесительные элементы, можно подбирать режимы нагрева, необходимые для диспергирования добавок без их разложения. Затем материал проходит через одношнековый экструдер, который транспортирует его к головке гранулятора 4, (см. рис. 8.10). В переходной камере 5 создается вакуум для удаления летучих веществ. В одношнековой секции гранулятора, как правило, нет необходимости в повышении температуры материала, и ее цилиндр и шнек охлаждаются.

Конусный пластикатор. Компаундирующая система (рис. 8.12) для компаундирования и гранулирования мягкого ПВХ совмещает двухшнековую загрузочную секцию 1, большой вращающийся конус 2 для создания высокого сдвига и одношнековый экструдер 3. Материал в виде порошка из смесителя подается в загрузочную воронку и затем в

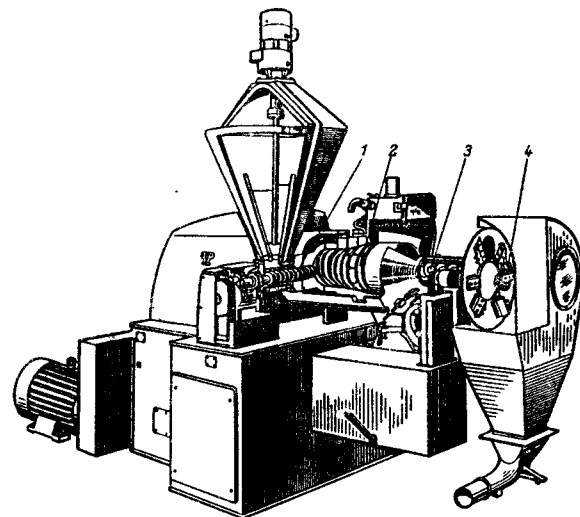


Рис. 8.12. Конусный пластикатор фирмы "Вернер и Пфляйдерер":

1 — двухшнековая загрузочная секция; 2 — конус; 3 — одношнековый экструдер; 4 — гранулирующая головка

короткий двухшнековый экструдер для транспортирования к сдвиговому конусу. Сдвиговой конус — это ребристый конический шнек, который вращается в коническом конусе или цилиндре. Диаметр конуса увеличивается в направлении потока материала, и расстояние между конусом и кожухом может изменяться от 0,3 до 0,6 мм. Когда материал находится между конусом и кожухом, он пластифицируется, желатинизируется и гомогенизируется. Так как высокий сдвиг создается вращением конуса, для нагрева материала не требуется дополнительной энергии. Это обеспечивает небольшое время пребывания материала — менее чем 25 с. Ребра на конусе раскатывают материал в сигарообразные образцы, попадающие на разгрузочный шнек, который транспортирует их через головку гранулятора 4 [14].

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ КАЛАНДРОВАНИЯ

Каландрование широко применяется в производстве многочисленных изделий из ПВХ благодаря высокой единичной мощности линий (до 40 млн. м²/год) при минимальной разнотолщинности (± 5 мкм) выпускаемых пленок. На производстве каландровых установок специализируются ведущие фирмы ФРГ ("Берсторф", "Крафттанляген"), Японии ("ИХИ"), а также Тайваня и Южной Кореи. Хотя в производстве пленочных ПВХ материалов каландрование относят к интенсивным с точки зрения капиталовложений способам переработки, это — высокопроизводительные прецизионные установки с длительным сроком службы и высоким производственным потенциалом. Каландрование используют для формования пленок из термопластов с высокой вязкостью расплава и склонных к термодеструкции. Это обусловлено способностью каландра транспортировать большие количества расплава при высоком термомеханическом воздействии и незначительном росте температуры за счет более интенсивного отвода тепла диссипации механической энергии по сравнению с экструзией [81].

При современном уровне техники на каландрах можно перерабатывать термопласты, имеющие ярко выраженную пластичную область с вязкостью расплава 10^2 – 10^3 Па·с [161]. К ним относятся прежде всего ПВХ (с пластификатором и без него), затем сополимеры ВХ и ВА, ударопрочный полистирол, АБС-пластики, хлорированный полиэтилен, иономеры, сложные эфиры целлюлозы, а также смеси из натуральных и синтетических каучуков. Кристаллизующиеся полимеры с узкой температурной областью размягчения (ПЭ, ПП и полиамиды) трудно или вообще не поддаются каландрованию [161].

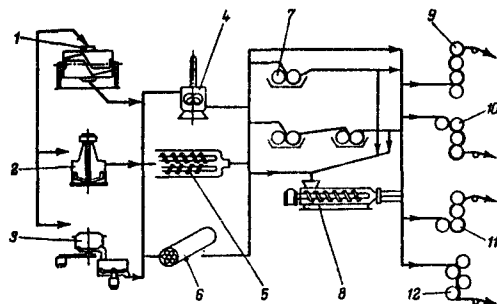


Рис. 9.1. Технологическая схема каландрования:

1 — низкоскоростной смеситель; 2 — турбинный смеситель; 3 — двухстадийный турбинный смеситель; 4 — пластикатор закрытого типа (резиносмеситель); 5 — двухшнековый экструдер; 6 — валковый планетарный экструдер; 7 — вальцы; 8 — стрейнер (червячный фильтр-пресс); 9 — I-образный каландр; 10 — F-образный каландр; 11 — Z-образный каландр; 12 — S-образный каландр

Процесс каландрования следует рассматривать как термодинамически комбинированную систему, включающую восемь технологических стадий: 1) разработка рецептуры (нахождение взаимосвязи между комплексом требований, свойствами конечного продукта и выбором компонентов); 2) смешение; 3) пластикация; 4) гомогенизация, желатинизация; 5) формования (многоступенчатый процесс вальцевания через зазоры); 6) послекаландровая обработка; 7) охлаждение; 8) намотка в рулоны. На рис. 9.1 показаны возможные схемы процессов на каландровой линии от стадии 2 до стадии 5. Комбинации отдельных элементов для каландровой линии с одним четырехвалковым каландром и с обычным расположением валков, создает 216 вариантов конструкционного комбинирования.

9.1. Производство жестких пленок

Пленки на каландре можно формовать из полимера как в высокоэластическом, так и в пластическом состоянии. Поэтому наиболее распространены два способа получения жестких ПВХ пленок: низкотемпературный ("лувитерм") и высокотемпературный.

При низкотемпературном способе используют эмульсионный ПВХ с константой Фикентчера $K_f = 70$ – 75 , что позволяет экономить термостабилизаторы за счет уменьшения термомеханического воздействия в зазорах каландра, так как практически не требуется разрушения ступенчатогоглобулярной структуры зерен полимера. При этом методе плавление (формирование макроструктуры пленок) происходит при контакте с "лувитермическим" валком (рис. 9.2). Поскольку при этом возможно выпадение крошек материала из зазоров, необходимо загружать каландр снизу и снимать пленку с верхнего валка.

Совершенствование производства и повышение скорости каландрования были достигнуты при создании пятивалковых L-образных каландров с валками из "эластичной" ковальной стали. Валки таких каландров устанавливают на многорядные цилиндрические подшипники. Лимитирующим размером конструкции при таком способе переработки является диаметр валков, так как при невращающемся запасе материала, исходя из условий дегазации, нельзя превышать определенный угол его входа. Это обусловленное технологией ограничение привело к созданию новых конструкций каландров. Так, в 1973 г. для изготовления пленки "лувитерм" впервые был построен шестивалковый каландр с так называемыми рабочими и опорными валками диаметром 700 и 450 мм [153, 192]. При такой комбинации диаметров валков был достигнут угол входа материала, который примерно соответствует углу спаренных валков диаметром по 550 мм.

При высокотемпературном способе получения жестких ПВХ пленок используется суспензионный или блочный ПВХ с $K_f = 45$ – 60 . Схема установки для производства жесткой ПВХ пленки высокотемпературным способом приведена на рис. 9.3. Принципиальным отличием (кроме отсутствия в послекаландровой линии "лувитермического"

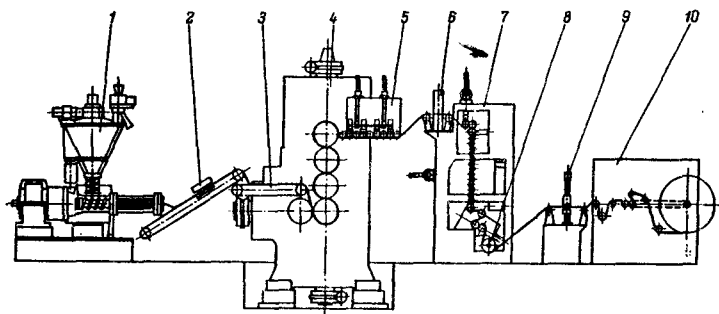


Рис. 9.2. Схема производства жесткой ПВХ пленки низкотемпературным ("лувитермическим") методом:

1 — валково-планетарный пластицирующий экструдер; 2 — металлоискатель; 3 — раскладочный транспортер; 4 — пятивалковый L-образный каландр; 5 — многовалковая станция приема пленки; 6, 9 — устройства для измерения толщины пленки; 8 — плавильный ("лувитермический") валок для отделки поверхности пленки; 10 — двухпозиционная намоточная машина

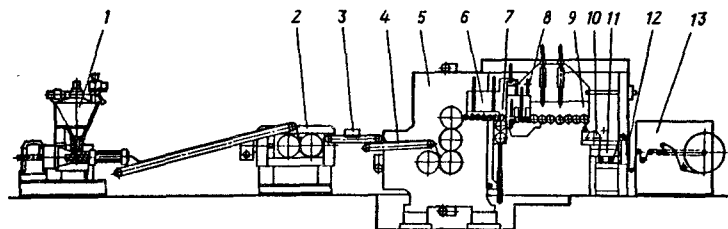


Рис. 9.3. Схема производства жесткой ПВХ пленки высокотемпературным методом:

1 — валково-планетарный пластицирующий экструдер; 2 — гомогенизирующие валцы; 3 — металлоискатель; 4 — раскладочный транспортер; 5 — четырехвалковый L-образный каландр; 6 — многовалковая станция приема пленки; 7 — устройство тиснения; 8 — приемная станция; 9 — многовалковая станция нагрева или охлаждения (узел "темперирования"); 10 — охлаждающий валок; 11 — узел продольной резки пленки с устройством для намотки Кромковых полос или их удаления отсосом; 12 — установка для измерения толщины пленки; 13 — двухпозиционная намоточная машина

валка) является то, что на каландр подается предварительно пластицированный материал, а формование полотна происходит из так называемого вращающегося запаса, находящегося в зазорах валков. Характерной особенностью высокотемпературного процесса каландрования пленок из ПВХ композиций является и то, что в каждом последующем зазоре происходит разрушение формы, полученной материалом в предыдущем зазоре. Другой особенностью процесса многократного каландрования является переход отформованного в зазоре пленочного полотна с валка на валок. Таким образом, процесс каландрования состоит из следующих элементарных стадий: вход материала в зазор между вращающимися валками; образование "запаса" в виде вращающегося жгута; формование из вращающегося жгута пленочного полотна; переход пленочного полотна в последующий зазор или на съемный валок.

Существует ряд условий, определяющих пригодность ПВХ композиций для каландрования этим методом: условие формуемости — определяет транспортирование (захват) материала в зазор, образование вращающегося запаса и формование из вращающегося жгута; условие адгезии расплава к поверхности валков — определяет переход пленочного полотна в последующий зазор; условие когезионной прочности материала — определяет переходы с валка на валок и съем пленочного полотна с последующего валка.

В процессе каландрования эти условия должны соблюдаться для достаточно широкого интервала скоростей сдвига и температур, которые вследствие диссипации механической энергии постоянно связаны. Практически это проявляется в существовании зависимости между величиной запаса, особенно в калибрующем (последнем) зазоре, и качеством получаемой пленки. Например, при низкой температуре запас "разваливается", и движение материала приобретает хаотический характер вместо направленного движения от центра к краям. В этом случае полученная пленка имеет непроплавленные "холодные" пятна, поверхностные дефекты, известные под названиями "воздушные полосы" или "серые полосы". Толщина пленки может быть неоднородной, а конечный продукт будет иметь участки с натяжениями, что приводит к низкой стабильности размеров и высокой усадке. Если же запас имеет высокую температуру, расплав прилипает к валкам каландра, пленку трудно снять с валков, она пузырится, появляются небльшие полосы на поверхности.

На практике применяются специальные методы воздействия на запас. Так, небольшое матирование валков создает дополнительное трение в зазорах и способствует упрочнению пленки (более сильное матирование будет вызывать прилипание пленки к валкам). Применяют также методы создания так называемых воздушной преграды и преграды запаса. Чтобы создать лучшую турбулентность для дегазации и чтобы запас восстанавливался сам собой, иногда используют воздушную преграду, как показано на рис. 9.4. Преграда запаса выполняет те же функции различными способами. Она обеспечивает точку сопротивления, которая вызывает обрезание кромки и ее восстановление. Преграду запаса можно сделать регулируемой, чтобы выполнять различные калибровки, ее можно также нагревать и охлаждать [173].

Таким образом, одним из наиболее важных технологических аспектов каландрования является регулирование температуры расплава. Дело в том, что при высоких скоростях каландрования (более 40 м/мин) даже в пластифицированных ПВХ композициях тепло, образующееся в расплаве в результате диссипации механической энергии, превышает тепловой поток от валка к полимеру. Учитывая большую массу валков и, как следствие этого, большую тепловую инерцию системы их термостатирования, выход на стабильный режим зависит и от условий теплообмена с воздухом производственного помещения. Наряду с другими необходимыми условиями получения ПВХ пленок высокого качества являются поддержание в производственных поме-

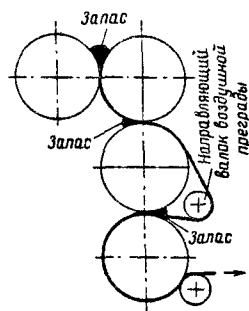


Рис. 9.4. Схема получения высококачественной пленки с использованием воздушной преграды

щениях стабильного температурного режима при отсутствии конвективных потоков или принудительное нагревание (инфракрасными лучами) или охлаждение сжатым воздухом зазора между вторым и третьим валками каландра.

9.2. Производство пластифицированных пленок

Для производства пластифицированных ПВХ пленок используют ПВХ с $K_f = 60-65$ и содержанием пластификатора 10–50%, а также ПВХ с $K_f = 70-75$ и содержанием пластификатора 30%. Наиболее распространенные конструкции каландров — четырехвалковые F-формы, Z- и S-формы (рис. 9.1) [88]. Валки каландров изготавливают методом двухспойного литья, они имеют отбеленную поверхность и сердцевину из чугуна с шаровидным графитом. Их устанавливают на многорядных цилиндрических подшипниках качения.

Время пребывания материала на каландре определяется суммарным (общим) углом охвата ($\Sigma\alpha$) валков. Поэтому при переработке ПВХ композиций с низкой термической стабильностью наиболее предпочтительно Z-образное расположение валков, дающее $\Sigma\alpha = 360^\circ$. Для F- и S-форм $\Sigma\alpha$ достигает соответственно 540 и 630°.

Z-образная конструкция имеет существенный недостаток — свободный прогиб каждой пары валков. Поскольку для компенсации прогиба можно было использовать только наклонное положение четвертого валка, то и условия пластикации в соответствующих зазорах не оптимальными, что отрицательно влияло на качество поверхности пленки.

Для исключения этих недостатков на основе Z-образных каландров в конце 50-х годов были разработаны S-образные каландры [16], в которых пленку снимали с третьего валка, который был смонтирован на станине нерегулируемым. Однако и эта конструкция не устраивала из-за большого прогиба валков. Кроме того, третий валок должен был сильно нагреваться, так как он влиял на два зазора. Это приводило к трудностям при съеме и высокой усадке пленок.

В середине 60-х годов был внедрен четырехвалковый F-образный каландр для переработки мягких ПВХ композиций. При съеме пленки

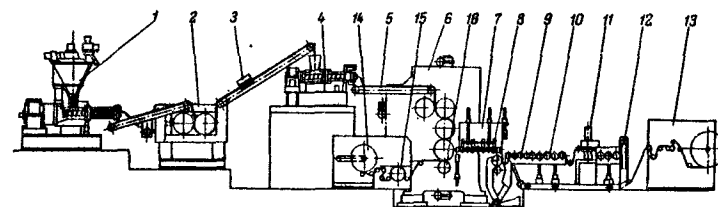


Рис. 9.5. Технологическая схема производства пластифицированной ПВХ пленки:

1 — пластифицирующий валково-планетарный экструдер; 2 — гомотенизирующие (смесительные) валцы; 3 — металлоискатель; 4 — стрейнер; 5 — поворотное загрузочное устройство; 6 — четырехвалковый каландр F-, Z-, S- или L-формы; 7 — многовалковая приемная станция; 8 — узел тиснения; 9 — роликовый транспортер; 10 — узел "темперирования" (нагревания или охлаждения); 11 — установка для измерения толщины пленки; 12 — световой экран; 13 — двухпозиционная намоточная машина; 14 — двухпозиционный накопитель; 15 — тормозное устройство; 16 — сжимающий валок

с нижнего валка такого каландра исключается образование налета на пленке (загрязнение ее газообразными продуктами, выделяющимися при каландровании). Технологическая схема производства пластифицированной ПВХ пленки приведена на рис. 9.5.

9.3. Методы снижения разнотолщинности пленок

Распорные усилия, возникающие при каландровании в зазорах между валками, вызывают прогиб, который компенсируется благодаря использованию бомбирования валков, изменения их положения (наклона) и устройству контраизгиба (рольбендинг).

Влияние бомбирования на линию изгиба. Профиль бомбирования бочки валка обычно составляет 140° и эффективно компенсирует прогиб (разнотолщинность) только для одного распорного усилия. Очевидно, что прогиб валков y является функцией распорных сил q , т.е. $y = f(q)$ (рис. 9.6). Линия изгиба при этом соответствует параболы четвертого порядка [122].

Влияние положения валков (наклона) на линию изгиба. При регулировании наклона смещение валков ограничивается относительно друг друга центральной линией (рис. 9.7). Благодаря этому зазор между валками на концах бочек больше, а в центре он остается неизменным. Увеличение зазора Δh можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta h = \sqrt{C^2 + D^2} - D. \quad (9.1)$$

Влияние наклона на размер зазора видно из рис. 9.7. В зависимости от положения наклона изменяется зазор, который является функцией наклона, т.е. $\Delta h = f(C)$. Линия изгиба, которая достигается за счет наклона осей, является параболой второго порядка:

$$y = \Delta h (1 - 2x/l)^2. \quad (9.2)$$

Следовательно, она не совпадает с линией изгиба валков в результате действия нагрузки в зазоре (парабола четвертого порядка). Например,

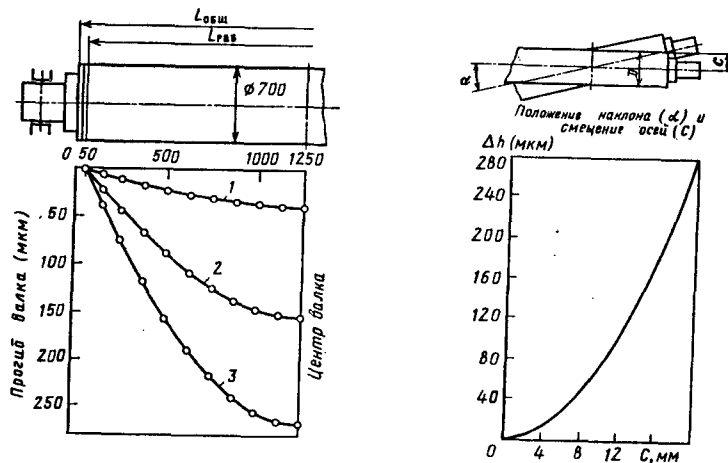


Рис. 9.6. Линии изгиба вала при воздействии распорных усилий величиной 100 (1), 400 (2) и 700 Н/мм (3)

Рис. 9.7. Изменение зазора Δh в зависимости от регулирования наклона C [122] (валок диаметром 700 мм)

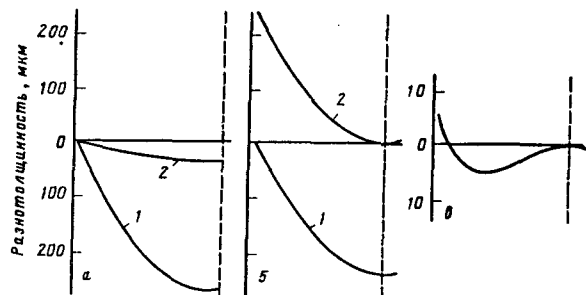


Рис. 9.8. Разнотолщинность пленки (а) после компенсации линии изгиба бомбированием 70 мкм и регулирования наклона ($C = 19,5$ мм):

а: 1 — дефекты пленки без компенсации линии изгиба; 2 — компенсация разнотолщинности бомбированием; б: 1 — компенсация разнотолщинности бомбированием; 2 — дефекты пленки после регулирования наклона валков

противоположный валок имеет бомбирование 70 мкм. Чтобы обеспечить минимальную разнотолщинность, выбирают оптимальное значение наклона — 19,5 мм (рис. 9.8). Несмотря на оптимальный наклон, в пленке сохраняется остаточный дефект разнотолщинности до 5 мкм. Профиль толщины пленки (рис. 8.9) имеет вид профиля круглой траверсы (рис. 9.9).

Влияние контризгиба на разнотолщинность пленки. В этом случае за пределами опор на валок воздействуют силы, которые вызывают изгиб, а зазор по краям бочек остается неизменным, тогда как в

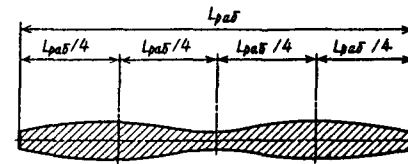


Рис. 9.9. Профиль толщины пленки (сечение по ширине)

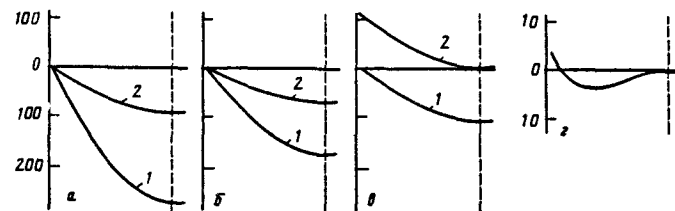


Рис. 9.10. Разнотолщинность пленки (а) после компенсации линии изгиба за счет бомбирования, рольбендинга, регулирования наклона:

а: 1 — дефекты пленки без компенсации линии изгиба; 2 — компенсация разнотолщинности бомбированием; б: 1 — компенсация разнотолщинности бомбированием; 2 — рольбендинг; в: 1 — бомбирование + рольбендинг; 2 — регулирование наклона валков

центре он становится меньше. Изменение зазора можно рассчитать по следующей формуле:

$$h = F a l^2 / (8 E I), \quad (9.3)$$

где E — модуль упругости материала вала; I — момент инерции вала.

Эта линия изгиба, так же как и прогиб в положении наклона, является параболой второго порядка. Следовательно, компенсация изгиба за счет контризгиба тоже невозможна без дефекта. Бомбирование, регулирование наклона и рольбендинг, даже в оптимальном сочетании, также не устраняют разнотолщинность (рис. 9.10).

В качестве примера рассмотрим валок с диаметром бочки $D = 700$ мм, длиной бочки $l = 2500$ мм, бомбированием 200 мкм, смещением осей $C = 12,9$ мм, давлением рольбендинга $F = 140$ бар и плечом рычага $a = 900$ мм. Соответствующий профиль вала хотя и может компенсировать дефект, но это эффективно только для одной рабочей точки.

Кроме математически обусловленного дефекта профиля, смещение осей и рольбендинг имеют другие недостатки, в частности, регулирование наклона ограничено, так как разное вытягивание краев пленки приводит к ухудшению ее качества из-за различного расстояния относительно приемного вала. Кроме того, за счет регулирования наклона прогиб можно компенсировать только в одном направлении, а выравнивание бомбирования при низких распорных давлениях невозможно. С помощью системы рольбендинг можно выравнивать

Линейная сила, Н, мм	Дефект пленки, мкм		
	без компенсации	бомбирование (200 мкм)	бомбирование (200 мкм) + регулирование наклона
100			
400			
700			

	бомбирование (700 мкм) + регулирование наклона	бомбирование (200 мкм) + регулирование наклона + рольбендинг	бомбирование (300 мкм) + ВК - валок
100			
400			
700			

Рис. 9.11. Разнотолщинность пленки после различных методов компенсации

изгиб в обоих направлениях, но величина усилия ограничена допустимой нагрузкой на опоры и допустимыми напряжениями в валке.

Компенсирование прогиба с помощью высокотемпературного калибровочного (ВК) валка фирмы "Кюстер". Валок ВК позволяет устранить разнотолщинность из-за разных линий изгиба и предотвратить ухудшение качества пленки из-за неравномерной вытяжки при регулировании наклона, так как отклонения толщины пленки, обусловленные систематическими дефектами, можно полностью компенсировать, поскольку линия изгиба валка ВК по всей зоне распорных сил точно соответствует прогибу, который вызван нагрузкой в зазоре. Это достигается благодаря тому, что линейная сила получает опору непосредственно там, где она воздействует на поверхность валка. На примере валка диаметром 700 мм и длиной 2500 мм была рассчитана разнотолщинность пленки при использовании различных компенсирующих устройств для распорных сил от 100 Н/м до 700 Н/мм (рис. 9.11).

Валок ВК (рис. 9.12) состоит из вращающегося барабана 1, неподвижной оси с траверсой 2, опоры траверсы в барабане 3, двух торцевых уплотнений 4 и двух продольных уплотнений, которые ограничивают полукруглую напорную камеру 5. В напорной камере с помощью давления масла создаются усилия, которые противодействуют распорной нагрузке в зазоре:

$$F = p_K A_K; A_K = D_K L_K.$$

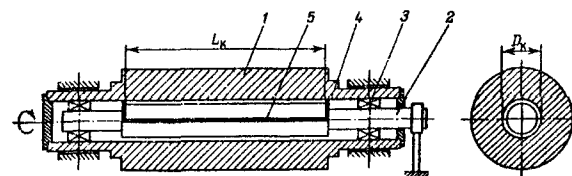


рис. 9.12. Схема валка ВК:

1 — вращающийся барабан; 2 — неподвижная ось с траверсой; 3 — опоры траверсы в барабане; 4 — торцевые уплотнения; 5 — продольные уплотнения

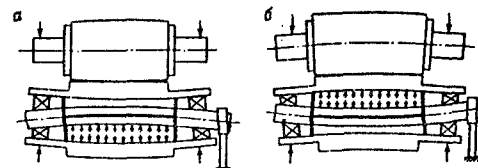


Рис. 9.13. Принцип действия двухкамерного валка ВК:

а — давление в нижней камере; б — давление в верхней камере

Эти силы компенсируют собственный прогиб валка ВК, являющийся результатом нагрузки в зазоре и прогиба противоположного валка (рис. 9.13).

В двухкамерном валке ВК поверхность прогибается в двух направлениях: в направлении зазора и от зазора между валками. При малых линейных давлениях за счет "негативного" прогиба (от зазора) можно компенсировать бомбирование противоположного валка. С помощью валка ВК можно компенсировать как малые, так и высокие нагрузки в зазорах при оптимальной линии изгиба.

Внутри валка под углом 180° расположены две напорные камеры, в каждую из которых давление может подаваться отдельно. Давление в нижней камере вызывает "негативный" прогиб (от зазора между валками) (рис. 9-13, а). Этот принцип работы обеспечивает работу при малых распорных силах. Давление в верхней камере означает изгиб в направлении к зазору между валками и обеспечивает работу при высоких линейных силах (рис. 9.13, б).

При использовании S-образных каландров очень велик прогиб противоположного валка, так как он не опирается на другие валки, как это имеет место в F или L-образных каландрах. У F- или L-образных каландров прогиб противоположного валка очень большой и является результатом разности распорных сил между зазорами валков 2-3 и 3-4. Валок ВК целесообразно устанавливать на место четвертого валка каландра, так как именно здесь осуществляется калибрование пленки [22].

9.4. Производство слоистых пленочных материалов

В кожгалантерейной, автомобильной, обувной и швейной промышленности, а также для оборудования жилых помещений (линолеум, пленка и др.) широкое применение находят слоистые (ламинированные) материалы. В качестве основы для ламинирования применяют закрытые ткани или ткани с открытыми петлями из натуральных или синтетических волокон или их смеси, нетканые материалы, трико, бумагу, фольгу, пластмассовые пленки, уже снабженные слоистым покрытием [86]. Для производства слоистых материалов используется несколько методов, наиболее распространенные — ламинирование на каландрах и нанесение покрытий на специальных установках — "Бекаленс" фирмы "Берсторфф". Каландровые линии имеют, как правило, в комплекте оборудование, которое позволяет проводить линейное ламинирование. В этом случае используют адгезивы, обеспечивающие хорошее смачивание расплавом ПВХ нитей ткани.

Чтобы пленка быстро не охлаждалась и не задерживала поток расплава, поступающий в промежутки между нитями, целесообразно предварительно нагревать ткань. Ламинирование может выполняться на последнем валке каландра в зазоре или против нижнего валка, а также с помощью специальной сжимающей валковой установки сразу после каландра.

Ламинирование в зазоре. Ламинирование ткани или пленки в последнем зазоре не требует сложного приспособления, но приводит к разрушению запаса в зазоре и, таким образом, снижает производительность установки. Тем не менее такой способ ламинирования все еще используется, в частности на некоторых старых установках. Однородность нанесения поливинилхлоридной пленки на ткань этим методом труднее контролировать, чем другими. Однако имеются специальные виды искусственных кож, для которых необходимо глубокое пропитывание, что и обеспечивает этот способ.

Дублирование с использованием ламинирующего валка. Ламинирование против последнего каландрового валка с помощью резинового отжимного валка применяется значительно чаще. Недостаток этого метода — частые замены резинового валка, который подвергается воздействию высокой температуры. Подобно ламинированию в зазоре в этом методе тканевый субстрат выполняет функции транспортера, вынося пленку с каландра.

Ламинирование сжимающим валком. Сжимающий валок устанавливается на значительном расстоянии от того места, где пленка покидает последний валок, из-за требований теплоизоляции резиновых валков и подшипников. Однако в этой точке пленка теряет большую часть своего тепла, и расплав может не проникнуть в ткань. В этом случае трудно достичь требуемой адгезии. Чтобы преодолеть эту проблему, применяются различные методы: ткань нагревают с помощью инфракрасных установок или наносят ламинирующие адгезивы либо на пленку, либо на ткань перед пропуском через сжимающий валок.

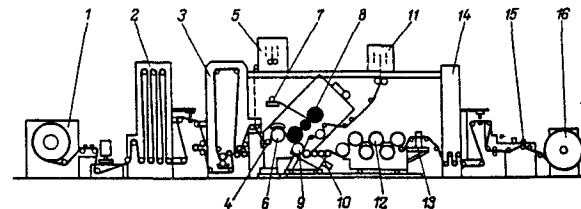


Рис. 9.14. Схема установки "Бекалекс" для покрытий:

1 — устройство размотки с узлами склеивания и сшивания ткани; 2, 14 — накопители; 3 — устройство для нанесения адгезива с воздушно-циркуляционной печью; 4 — ширитель ткани; 5, 11 — устройства для размотки; 6 — валок предварительного нагрева; 7 — узел питания каландра; 8 — валки каландра; 9 — устройство для каширования тиснения; 10 — приемное устройство; 12 — узел нагрева и охлаждения; 13 — устройство для измерения толщины; 15 — узел обрезки кромок; 16 — узел намотки

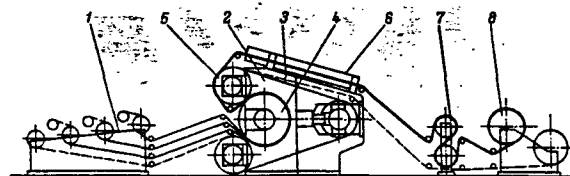


Рис. 9.15. Схема установки "Аума" для производства покрытий для пола:

1 — размоточная станция; 2 — машина "Аума"; 3 — прижимная лента; 4 — нагревательный барабан; 5 — передний направляющий валок; 6 — обогреваемый транспортер; 7 — устройство для равномерного обогрева и охлаждения; 8 — намоточное устройство

Такой способ ламинирования часто используется в установках, которые представляют собой пленочные каландры, модифицированные для покрытия ткани. При такой технологии используются субстраты, которые могут разлагаться при прямом контакте с горячими валками каландра. Таким образом, пленка и субстрат должны двигаться вместе, желательно при минимальном натяжении. В большинстве случаев ткань должна выполнять роль транспортера пленки, поэтому необходимы поддерживающие валки на пути ламинированной ткани к намоточному устройству. Ткань основы оказывает амортизирующее влияние при намотке, что нивелирует влияние разнотолщинности на образование "поршневых колец" и упрощает контроль намотки.

Нанесение слоистых покрытий на установках "Бекаленс" фирмы "Берсторфф". Этот метод имеет следующие преимущества: выбросы в атмосферу вредных веществ в 6–8 раз ниже, чем при использовании промазки из-за отсутствия растворителей; возможность производства широкого ассортимента комбинированных материалов из ПВХ композиций с широким интервалом вязкости расплава, в том числе высоконаполненных; возможность ламинирования тканей с открытыми петлями, а также чувствительных к нагреванию и растяжению; возможность производить пленки шириной до 3500 мм при высоких скоростях ламинирования и малых потребностях в энергии и произ-

Таблица 9.1. Типы искусственных кож и линолеума из ПВХ

Материал изделия	Материал основы	Масса, 1 м ² , г
Искусственная кожа для одежды	Натуральные и синтетические ткани, трико, нетканые материалы	100—250
Искусственная кожа для сумок, обуви, автомобилей	То же	250—800
Обои, книжные переплеты	Бумага	100—200
Настилы для полов	Войлок, джут, стеклохолст	800—1200
Ленточные транспортеры	Специальные ткани	800—1600
Футеровки для ирригационных каналов	Стеклохолст	1000—1400
Изделия типа "сэндвич"	Натуральные и синтетические ткани	600—1000
Вентиляционные трубы	Решетчатые стеклоткани	600—800
Надувные палатки	Стеклоткани	850
Крыши теплиц	Решетчатые стеклоткани	300
Гидроизоляционные материалы для кровли	Решетчатые стеклоткани, петлевые стеклоткани	1000—1800
Брезент для грузовиков	Стеклоткани	600—700
Силосы	— " —	950
Надувные палатки и тенты, плоские несущие системы, кровли больших палаток	— " —	750—1250
Палатки, крыши для кемпинга, палубы для лодок	Стеклополиамидные ткани	250—600
Легкие защитные брезенты, свертывающиеся жалюзи, "маркизы"	То же	350
Подложки для ковров	Тафтинговые, войлочные, игольно-пробивные ковровые покрытия полов	1000—2000
Облицовка багажника автомобиля	Войлочные, игольнопробивные ковры	1000—2000

водственных площадях; возможность предварительной обработки закрытых синтетических тканей адгезивами.

Технология ламинирования по рассматриваемому методу включает стадии пластикации, дегазации и экструзионного формования, проводимые на валково-планетарном экструдере, с последующим нанесением покрытия на установку, показанной на рис. 9.14. В трехвалковом каландре 8 получают пленку с небольшим допуском по толщине. Это достигается за счет применения рабочих и опорных валков различного диаметра, минимального запаса и невысокого давления в зазоре между валками. Регулирование давления в зоне контакта с основой позволяет осуществлять пенетрацию пленки в материал подложки, что обеспечивает высокую адгезионную прочность, а также способствует получению плотной и гладкой поверхности. Для нанесения покрытий на очень чувствительные к растяжению ткани, например тонкое трико.

близко к каландру расположено устройство размотки 5, откуда оно коротким путем поступает в зазор кашировальной установки. При помощи устройства 11 могут быть изготовлены изделия типа "сэндвич" ткань—пленка—ткань.

Изготовление покрытий для пола и стен. Широко распространен метод изготовления покрытий для пола из ПВХ на машинах "Аума" фирмы "Берсторфф" (рис. 9.15). Перед заправкой в машину и пленка-основа (подложка) и покрывная пленка предварительно нагреваются с помощью нагревательного барабана, а затем свариваются в зоне сжатия. При использовании прижимного вала получается гладкая и высококачественная поверхность. Для снижения усадки покрытия проходят через обогревающий и охлаждающий каналы. В табл. 9.1 перечислены типы искусственных кож и линолеума из ПВХ.

9.5. Управление каландровыми установками

Для управления производственным процессом каландрования используют ручной, полуавтоматический и автоматический режимы. Ручной режим служит для настройки и ухода за установкой. Полуавтоматический режим применяют для вывода установки на режим при разработке новых рецептов. После включения рабочей кнопки все мгновенно настроенные заданные значения собираются в блоке памяти и снабжаются номером рецептуры. Автоматический режим служит для работы с действующей рецептурой. На отдельных участках с помощью ручного обслуживания возможны кратковременные необходимые корректировки. После проведения корректировок процесс продолжается.

Для автоматизации управления каландровых линий с устройствами для пластикации и последующей обработки пленки после каландра созданы многочисленные системы. В качестве центральной она имеет систему управления с программируемой памятью, с процессорами связи и различными микропроцессорными системами типа спутников, которые позволяют решать специальные задачи по регулированию процесса [161].

К системе ввода и вывода данных присоединены все элементы обслуживания и сигнализации, а также все регулирующие звенья. Над адаптером связи установлен микрокомпьютер, который позволяет визуально наблюдать за результатами. С центральным процессором связана система автоматического контроля толщины и профиля. В качестве другого "спутника" подключен регулятор температуры для различных систем пластицирующего экструдера, валков каландра и валков для последующей обработки пленок.

Основные параметры процесса определяются как фактические значения и подаются на процессор. Эта обратная связь дает отражение процесса, которое используется для регулирования, контроля и протоколирования. Относящиеся к ним заданные значения являются одновременно контрольной спецификацией для производства: число

оборотов, момент вращения, температура валков и экструдера, вальцев, стрейнера, скорость транспортных лент, степень заполнения на вальцах и в первом зазоре каландра, частота колебаний и скорость загрузочного устройства, производительность каландра, продольный и поперечный профили пленки, давления предварительного напряжения и изгиба валков каландра, давление тиснения и диаметр валков для тиснения, путь пленки и длина намотки.

Быстрые изменения программ работы благодаря автоматизированному выходу на режим вместе с широким контролем производства снижают время на остановку машин и уменьшают брак. Для осуществления такой автоматизации имеются следующие средства:

регистрация с помощью современной техники механических и электрических параметров процесса;

техника управления привода (электродвигателей) с электроникой для изменения числа оборотов;

управление технологическим процессом с помощью программируемых в блоках памяти систем управления;

накопление данных, их обработка и наглядная демонстрация с помощью ЭВМ.

Таким образом, автоматизация управления каландровыми установками имеет следующие преимущества: оптимальное качество продукции при малом расходе сырья и при сокращении обслуживающего персонала, непродолжительное время на перестройку, благодаря чему уменьшается время простоев, повышается производительность.

Глава 10

ЭКСТРУЗИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В области переработки пластмасс экструзией наметилась общая тенденция увеличения производительности экструзионных линий и установок на 35–40% по сравнению с существующими. Модернизация экструзионного оборудования создает возможности для такого увеличения, а также способствует повышению качества выпускаемой продукции. Важное значение в модернизации узлов экструзионных линий имеет совершенствование основного агрегата – экструдера.

Листовальные линии комплектуются экструдерами различных типов в зависимости от состава перерабатываемой ПВХ композиции и предъявляемых к листам требований. Применяются экструдеры одношнековые, двухшнековые с цилиндрическими и коническими червяками, двухстадийные экструдеры (тандемы) с одним или двумя червяками на каждой стадии, дисковые, планетарные, конические, валковые [89].

Универсальных рекомендаций по выбору экструдеров нет. Перспективным считается создание последовательных схем, из которых

наибольшее значение имеет каскад. В каскаде для каждой технологической стадии – дозирования, предварительного смешения, пластикации и т.д. – создаются оптимальные конструкции. Исследования по определению эффективности работы экструдеров показали, что большинство из них работает с коэффициентом полезного действия 45–75%. При этом к.п.д. экструдера обычно определяется как отношение теоретической мощности, требуемой для пластикации, к действительной потребляемой. Показано, что большая часть энергии расходуется на привод червяка и на поддержание заданного теплового режима в цилиндре экструдера. Потери энергии составляют в среднем 39% от потребляемой, при этом 75% составляют потери на нагрев и охлаждение цилиндра. Мощность, необходимая для формования, составляет всего 5% всей мощности и не является решающим фактором. Наиболее низкий к.п.д. был получен при малых скоростях шнека, так как при этом необходим дополнительный нагрев цилиндра, компенсирующий малый тепловой эффект от деформации сдвига.

Другим источником потерь является неполная нагрузка двигателя, но изменение скорости оказывает все же небольшое влияние на к.п.д. На производительность экструдера влияет также и геометрия шнека. Исследования показали, что шнеки с мелкой глубиной нарезки обеспечивают более стабильный уровень качества изделий вследствие меньших пульсаций производительности. На стабильность процесса влияют вязкость и плотность перерабатываемого материала: с увеличением вязкости производительность экструдера возрастает. Но вязкость, в свою очередь, зависит от температуры, поэтому повышение производительности может быть достигнуто снижением температуры: небольшим увеличением вязкости расплава путем понижения температуры на 5–6 °С можно добиться стабилизации процесса.

На стабильность процесса влияет и давление в формующей головке. При изменении давления в головке изменяется поток расплава и соответственно время пребывания материала в экструдере. При переработке разных ПВХ материалов на одном экструдере без смены шнека колебания производительности могут быть устранены либо снижением температуры, либо повышением давления в головке.

10.1. Экструзия плоских пленок и листов

В настоящее время большинство машиностроительных фирм специализируются главным образом на производстве линий на базе одношнековых экструдеров. Современный одношнековый экструдер общего назначения имеет отношение длины к диаметру $L/D = 25$ и привод, рассчитанный на оптимальную приспособляемость одношнекового экструдера для переработки наиболее распространенных ПВХ композиций. Существующий в настоящее время способ моделирования, основанный на концепции энергетического подобия, позволяет проектировать типоразмерные серии одношнековых экструдеров на основе технологических и технических данных отработанной опытной модели.

Установлено, что при удачной конструкции шнеков, самих экструдеров в целом, специальной конструкции охлаждающих элементов наличие трех- и пятивалковых каландров позволяет достигать для экструдеров с диаметром шнека 254 мм производительности листовальных линий до 1800 кг/ч. Однако увеличение производительности (начиная уже с 1500 кг/ч) является экономически спорным из-за большого расхода материала на наладку линии [89]. Успешное применение таких линий возможно только при условии переработки крупных партий полимеров при исключении частых остановок линий на переналадку. Основной областью, в которой сосредоточены усилия конструкторов одношнековых экструдеров, остается конструкция шнека. Но сначала необходимо рассмотреть конструкции загрузочных устройств.

Для улучшения гомогенности расплава и обеспечения высоких напряжений сдвига разработаны конструкции цилиндра со штифтами и шнек с многозаходной нарезкой. Цилиндрические штифты установлены радиально в цилиндре экструдера, причем глубина их установки может регулироваться с помощью резьбы. В местах расположения штифтов нарезка шнека прерывается, образуя паз длиной 1,5D. С обеих сторон от паза располагается многозаходная нарезка такой же длины. Эта конструкция предназначена для переработки порошкообразных ПВХ композиций и эластомеров.

Для повышения точности поддержания температуры цилиндра разработан специальный метод, сущность которого заключается в том, что цилиндр оснащается элементами обогрева и охлаждения, при комбинированном использовании которых можно поддерживать температуру в узком интервале. Эксперименты показали, что колебания температуры в системе нагрев – охлаждение в пределах 2,2 °C вызывают колебания температуры стенок цилиндра на 0,27 °C.

Увеличения производительности экструдеров на 25% и более без изменения качества изделия можно достичь с помощью специального устройства, устанавливаемого перед цилиндром, с помощью которого материал поступает в цилиндр с оптимальной температурой. В этом случае цилиндр имеет рубашку охлаждения для регулирования отвода тепла, и основными контролируемыми параметрами являются температура материала на выходе цилиндра, а также температура и расход охлаждающего агента. При использовании такой схемы температура материала практически не зависит от частоты вращения червяка.

Для гомогенизации расплавов полимеров, удаления твердых частиц, выравнивания поля скоростей перед формирующим инструментом устанавливают фильтрующее приспособление – решетки и сетки различных конструкций. Сетки сконструированы как непрерывно действующие агрегаты или в виде фильтров с большой площадью и длительным сроком службы или в виде устройства для смены сит, которые позволяют проводить смену сеток без остановки производства. Такие фильтры необходимы при получении одно- и двухосно-ори-

ентированных пленок, так как в этом случае предъявляются высокие требования к чистоте и гомогенности расплава.

Разработки плоскощелевых головок направлены на создание симметрично расположенных каналов течения зон дросселирования, рассчитанных с помощью ЭВМ. Эти головки в комбинации с адаптером пригодны также для получения соэкструдированных пленок и листов и позволяют перерабатывать композиции в большом интервале вязкости.

Основным критерием оценки качества пленки или листа является допуск по толщине, которую можно измерить контактным или бесконтактным способом с помощью радиоактивного или ИК-излучения. Недопустимые отклонения от заданной толщины поперек направления съема компенсируются преимущественно вручную или автоматически путем изменения зазора головки (регулирования щели) или путем регулирования подпорной балки.

Охлаждающие валки на установках для получения пленок. Охлаждающие валки для пленок толщиной до 1 мм работают со скоростью съема до 120 м/мин и рассчитаны на скорость до 250 м/мин. Создаются валки, рассчитанные на скорость до 250 м/мин для повышения экономичности процесса. Для фиксации краев пленок на охлаждающем валке с целью уменьшения боковых поджимов вместо воздушных сопел на установках используют точечные электроды. По такому же принципу с помощью проволоки, натянутой поперек ширины полотна, пленку вблизи линии входа на охлаждающий валок прижимают к поверхности валка электрическим разрядом. Пневматическая линия благодаря этому становится излишней.

В случае низковязких пластифицированных ПВХ композиций существует опасность образования вследствие разрядов небольших воронок на поверхности пленки. Несмотря на хорошее регулирование головки, отклонений размеров по толщине пленки избежать полностью нельзя. Даже незначительное превышение толщины в соответствующем месте намотки пленки ведет к образованию так называемых "поршневых колец". Поэтому установки оснащены устройством для выравнивания пленки. Боковое выравнивание пленок можно производить двумя методами: или экструдер относительно следящих устройств смещают вбок на ± 50 мм, или пленку пропускают через прямоугольную раму, оснащенную роликами, которая в точке пересечения диагоналей может поворачиваться на регулируемое расстояние поперек направления съема. Имеются также установки, с помощью которых можно использовать обе возможности [147].

Для контроля оптических свойств прозрачных пленок установки снабжают смотровыми экранами, оснащенными лампами, которые можно снабжать счетчиком "рыбьих глаз". При превышении допустимого уровня "рыбьих глаз" срабатывает оптический или звуковой сигнал.

Возврат краевых полос. Стремление к экономичному производству привело к разработке способа прямого возврата краевых полос в

экструзионный процесс. Для этого можно использовать два способа. По первому кромки можно снимать, передавать в воронку и далее в зону питания или в переходную зону экструдера. Другим методом является уплотнение и гранулирование кромочных полос в холодном состоянии. Полученные при этом частицы подаются затем в загрузочную воронку экструдера.

Намотчик. Главным критерием при получении высококачественных пленок является сохранение требующейся силы натяжения полотна. Этот показатель до сих пор на большинстве установок измеряется еще с помощью качающегося валика, регулирующих показателей которого, прежде всего для тонких пленок, в верхнем интервале скоростей недостаточно. Поэтому установки оснащают очень легко движущимися валками, опорное давление которых измеряется почти без помех, и, таким образом, гарантируется почти постоянная сила натяжения.

В зависимости от поставленной задачи для намоточных валков используют различные приводные системы. Самым распространенным является принцип центральной намотки, прежде всего для относительно толстых пленок, причем напряжение намотки можно регулировать постоянно. Чтобы предотвратить телескопирование намотки пленки, эти установки оснащают прижимными роликами, давление которых можно регулировать.

Разработаны также комбинированные намотчики, которые могут работать по принципу как центральной, так и контактной намотки или путем их комбинирования. В этом случае намотка нового рулона проводится через контактный валок. После съема готового рулона новый рулон становится в рабочее положение, тогда центральный привод включается на рабочее напряжение и контактный валок отклоняется. Зазор между рулонами и контактным валком поддерживается постоянным с помощью фотоэлемента, сила натяжения определяется центральным приводом.

Новые установки для повышения экономичности оборудованы программируемыми автоматизированными устройствами для продольной резки, с помощью которых любая ширина резки набирается через кодовый переключатель и на одном месте намотки можно получать несколько рулонов пленки различной ширины. Полностью автоматизированное устройство для смены рулонов включается, когда достигнут заданный метраж или определенная масса рулона.

Для повышения экономичности производственных процессов экструзионные установки автоматизируют. Их можно обслуживать и контролировать с помощью автоматических приборов управления и регулирования с центральной ЭВМ. Автоматизированы могут быть подача материала, формование, а также транспортирование пленок.

Для подачи материала из бункера к экструзионной воронке используют механические и пневматические транспортирующие установки, которые включаются от реле загрузки. Если производительность экструдера регулируется дозированием подачи материала, можно использовать ленточные дозирующие весы, шнеки и насосы, а также

виброжелоба. Автоматизированные установки для транспортирования сырья в настоящее время широко используются в промышленности.

Измерение толщины. При экструзии, как уже было сказано, особенно важным является постоянство толщины пленки. С помощью автоматизации стремятся поддерживать минимальным диапазон допусков, так как отклонения приводят к снижению прочности пленок, а разные скорости охлаждения толстых и тонких участков — к анизотропии оптических и механических свойств.

Для предотвращения разнотолщинности нужно использовать точно, быстро и непрерывно работающие устройства для измерения толщины. Подобные установки в настоящее время работают преимущественно по безконтактному принципу с изотопными или ИК-измерителями. Лучи, исходящие из измерительной головки, движутся поперек направления съема, при прохождении через пленку ослабляются и достигают приемника, расположенного под пленкой. Снижение интенсивности излучения является мерой толщины пленки. Установку необходимо калибровать для каждого материала.

Значения толщины пленки, отклоняющиеся от заданного, являются исходным сигналом для процессов регулирования. Поскольку причины отклонения толщины могут быть различными, то и для корректировки используют разные приемы. Анализ измеренных значений с помощью ЭВМ показывает, имеют ли место зависящие от времени колебания толщины поперек направления съема. Колебания толщины могут быть обусловлены неравномерной подачей материала шнеком экструдера, что объясняется неудачной геометрией шнека или неверным регулированием температуры по длине цилиндра. Большие различия в насыпной массе материала также могут вызвать колебания толщины, обусловленные временными изменениями давления массы материала. Поэтому давление можно использовать как основной параметр для регулирования дозирования, числа оборотов шнека и скорости вытяжки.

Регулирование толщины с помощью головки. Разнотолщинность пленки поперек направления вытяжки возникает обычно в результате неравномерного течения расплава через сопло, что может быть обусловлено неправильным выбором размеров каналов, сечения, большими допусками при изготовлении, различиями в вязкости потока расплава или колебаниями температуры вдоль стенок по пути течения. Разнотолщинность уменьшают, воздействуя на поток расплава путем механического регулирования зазора между щеками или с помощью термического воздействия на различные секторы канала сечения.

В плоскощелевой головке для механического регулирования зазора в щели используют температурные болты. Для автоматического регулирования толщины пленки измеренные значения с каждого участка толщиномеров направляют в ЭВМ, а затем определяют тепловое расширение для каждого температурного болта. Если пленка на одном участке слишком толстая, то болт расширяется, прижимается к соот-

ветствующему элементу щели головки и в этой зоне уменьшает зазор. Поскольку все болты постоянно и равномерно охлаждаются потоком воздуха, то после уменьшения мощности нагрева болты снова сжимаются и открывают зазор головки [147].

Еще один метод достижения равномерности потока расплава в плоскощелевой головке основан на том, что участки головки с более высокой температурой оказывают меньшее сопротивление потоку за счет снижения эффективной вязкости. Расход расплава в этой зоне увеличивается, а пленка становится толще. Существует прямая связь между температурой одного сектора сопла и толщиной пленки в этом месте. С помощью дифференцированного нагрева головки при равномерном зазоре между щеками путем регулирования температуры головки можно добиться такого допуска толщины пленки, которого вручную может добиться только очень опытный оператор при больших затратах времени. При проявлении толстых или тонких участков пленки в соответствующем секторе головки изменяется температура. Накопленные в ЭВМ значения, измеренные в одном поперечном проходе, сравнивают со значениями следующего прохода. Отклонения соответствующих значений указывают на зависимость от времени колебания толщины, которые корректируются преимущественно за счет изменения числа оборотов шнека или скорости вытяжки.

Экструзия листов. Строгого разграничения между экструзией пленок и листов нет, за исключением того, что при получении экструзии листов толщиной более 800 мкм после экструдера используют каландры различной конструкции в зависимости от состава ПВХ композиций, требуемых толщины и ширины листов. Это касается прежде всего диаметра валков и угла обхвата листового полотна. Большой диаметр валков требуется при производстве листов большой ширины, чтобы предотвратить прогиб листового полотна. Угол обхвата зависит от расположения валков. Например, при обычном линейном расположении валков в каландре он составляет $2 \times 180^\circ = 360^\circ$, а при расположении валков под прямым углом — $2 \times 90^\circ = 180^\circ$. Улучшение входа полотна расплава из головок в зазор между валками достигается благодаря тому, что нижний валок относительно среднего валка отклоняется на угол $\approx 45^\circ$. Этим предотвращается вытягивание кромки пленки нижней губой головки и образование полос. Особенно важно это при получении высокопрозрачных листов [147].

10.2. Получение поливинилхлоридных пленок экструзией с раздувом

Получение тонких термопластичных пленок экструзией с раздувом находит широкое применение при переработке полимеров. Этим методом за рубежом производят большую часть пленок из полиолефинов, поливинилхлорида и поливинилиденхлорида. Этим способом получают рукавные двухосно-ориентированные ПВХ пленки, физико-механические характеристики которых превосходят показатели плоских пленок [7, 8].

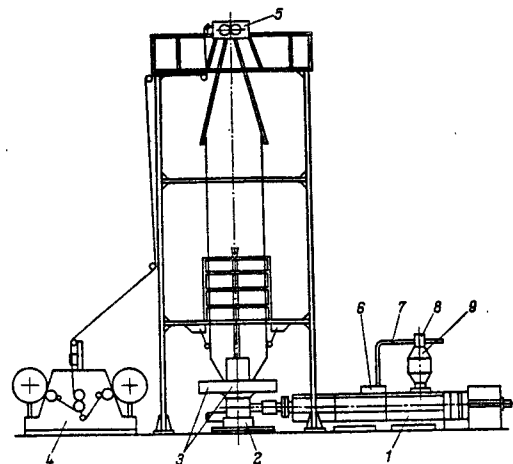


Рис. 10.1. Схема технологической линии для производства рукавных ПВХ пленок:
1 — экструдер; 2 — кольцевая головка; 3 — система воздушного охлаждения; 4 — узел намотки;
5 — вытяжные валки; 6 — нижний бункер; 7 — трубопровод; 8 — промежуточная вакуум-камера; 9 — основной бункер

Как схематически показано на рис. 10.1, при экструзии с раздувом расплав полимера выдавливают через кольцевую головку 2 и вытягивают вверх вытяжным устройством 5. В головку подают воздух, раздувающий рукавную (трубчатую) заготовку. Для быстрого охлаждения горячего рукава и отверждения его на некоторой высоте применяют так называемое воздушное кольцо 3. Затем раздутый отвержденный рукав сплющивают, пропуская его через прижимные валки вытяжного устройства 5. Последние приводятся во вращение от двигателя с переменной частотой вращения, что позволяет получать необходимое осевое усилие для вытягивания пленки вверх, а также способствует поддержанию внутри раздутого рукава постоянного давления, намного превышающего атмосферное. Давление внутри рукава регулируют, изменяя количество воздуха, подаваемого в головку. При экструзии пленок ориентация макромолекул полимера определяется двумя технологическими параметрами: скоростью вытяжки и скоростью охлаждения. Однако при экструзии с раздувом важен еще один параметр, который может сильно влиять на ориентацию макромолекул ПВХ — давление воздуха внутри рукава (точнее, разность давлений по обе стороны тонкой пленочной оболочки).

Процесс экструзии с раздувом рассмотрен с позиций механики жидкостей в [174] и теории продольных течений — в [131]. Расплав полимера, выходящий из головки, течет под действием механического напряжения в направлении вытяжки. Но в процессе экструзии с раздувом трубчатая заготовка полимера вытягивается в двух направлениях — продольном и поперечном, поэтому экструзию с раздувом следует рассматривать как двухосное продольное течение.

Эксперименты по двухосному однородному растяжению полимеров при раздуве рукава [142] показали, что продольная вязкость уменьшается с ростом скорости деформации. Однако однородное двухосное растяжение реализуется при строго определенном соотношении между радиусом рукава и толщиной пленки. Обеспечить однородное двухосное растяжение в процессе экструзии с раздувом крайне трудно (если вообще возможно) из-за того, что распределение толщины пленки по высоте рукава заранее неизвестно. Из проведенных исследований можно сделать следующие важные выводы: скорость растяжения материала изменяется в направлении движения пленочного рукава; при изменении скорости растяжения эффективная продольная вязкость может увеличиваться, уменьшаться или оставаться постоянной в зависимости от природы материала и рассматриваемого интервала скоростей деформации; продольная вязкость материала снижается с повышением температуры.

Важными аспектами технологии получения рукавных пленок являются деформация полимера и процесс теплопередачи. При этом необходимо учитывать влияние силы тяжести материала, так как процесс получения рукавных пленок в промышленности в большинстве случаев проводят при экструзии расплава в направлении снизу вверх и сверху вниз. При этом сила тяжести пленки уравновешивается увеличением сил поверхностного натяжения расплава или гравитационные силы компенсируются тянущим усилием валков приемного устройства.

При рассмотрении баланса сил и энергии принимаются следующие допущения: толщина пленки достаточно мала, так что неоднородностью профиля скорости течения в поперечном направлении можно пренебречь; градиенты скорости деформации в выбранной (текущей) точке рукава можно вычислять так же, как двухосного (биаксиального) растяжения плоской пленки; силами поверхностного натяжения, инерции и трения пленочного рукава с воздуха можно пренебречь ввиду их малости по сравнению с напряжением, действующим на материал в продольном направлении при вытяжке пленки; теплопередачей между внутренней поверхностью рукава и находящимся в нем воздухом можно также пренебречь; охлаждение рукава происходит в основном за счет излучения и конвекции; тепловыделением от трения рукава о воздух можно пренебречь. Таким образом, можно сделать вывод о том, что из материалов, имеющих меньшую эффективную продольную вязкость, получают рукава, диаметр которых меньше, чем при экструзии полимеров с более высокой эффективной продольной вязкостью [87].

Если десятилетие назад основным видом выпускаемых рукавных пленок были пленки толщиной 0,05–0,25 мм, то в настоящее время появилась потребность в пленках толщиной 0,3 мм и более для гидроизоляции и антикоррозионной защиты, толщиной 0,02 мм и менее для упаковки. Незаменимыми стали термоусадочные, растягивающиеся пленки. Использование новых видов пленок весьма эффективно. Так,

по данным фирмы "Дау Хемикал" (США) 1 т тонких пленок эквивалентна 2–3 т бумаги [2]. Композиции на основе ПВХ широко применяются в производстве растягивающихся пленок для упаковки, пакетирования грузов на поддонах, высвобождая дефицитные бумагу, картон, древесину. Значителен экономический эффект от использования толстых пленок – основного изоляционного материала при сооружении гидротехнических объектов. Тонкие ПВХ пленки (0,01–0,03 мм) перспективны для упаковки продуктов, улучшают условия их расфасовки, транспортирования и хранения.

10.2.1. Получение рукавных пленок толщиной 0,3 мм и более

Экструзионные пленки толщиной от 0,3 мм и более из ПВХ применяются в гидромелиорации для защиты водоемов и каналов от фильтрации воды в грунт, в антикоррозионных покрытиях – как основа изоляционных лент для последующего нанесения адгезива.

Технологический процесс производства пленки методом экструзии с раздувом включает подачу сырья в экструдер, подготовку расплава и его фильтрацию, формование заготовки, формообразование пленочного полотна, его охлаждение, прием и намотку [2]. Перечисленные стадии являются типичными для всех видов пленок. Процесс производства широких (более 600 мм) толстых пленок отличается от процесса получения обычных и тонких рукавных пленок (толщиной 0,03–0,3 мм) степенью раздува, диаметром формирующей головки, а также более интенсивными системами охлаждения рукава. При переработке наполненных полимерных композиций (например, норпластов) существенное отличие имеется и в технологии подготовки расплава.

Загрузочный бункер. При переработке гранулированного полимерного материала бункер представляет собой емкость, установленную на экструдере и оснащенную уровнем, устройствами для подсушки гранул и загрузки их в бункер. Устройство загрузки гранул в бункер (при отсутствии внутрицеховой подачи сырья) состоит (см. рис. 10.1) из промежуточной вакуум-камеры 8 с трубопроводом 7 для забора гранул из нижнего бункера 6. После загрузки перерабатываемого материала в нижний бункер режим работы – автоматический. Материал за счет создаваемого в вакуум-камере разрежения поступает в промежуточную емкость и затем в основной бункер 9. Заполнение бункера является сигналом для прекращения подачи гранул.

При переработке порошкообразных композиций бункер оснащается устройствами принудительной подачи материала в экструдер. Электромеханический привод загрузочного шнека в данном случае должен быть выполнен на основе асинхронного двигателя в сочетании с вариатором для бесступенчатого регулирования скорости вращения шнека.

Для переработки высоконаполненных композиций фирмой "Фаррел Вридж Л.Т.Д." (Великобритания) выпущена технологическая линия,

где установлен загрузочный бункер, в котором производится смешивание и дегазация материала. Порошкообразный материал уплотняется в загрузочном бункере и затем подается в смесительную камеру. Перемешивание материала производится ротором, имеющим регулируемый привод вращения. В переходе от смесителя к экструдеру осуществляется дегазация материала [73].

Экструдеры. В линиях для производства толстых пленок используют в основном одношнековые прессы, конструкция и основные элементы которых подробно описаны в [64]. Однако следует отметить, что для переработки высоконаполненных композиций, порошкообразных материалов применяются каскадные экструдеры и одношнековые прессы с многозаходным профилем.

Бесступенчатое независимое регулирование скорости вращения шнеков, выделение таких технологических операций, как плавление полимера, смешение расплава и создание в нем давления, позволяют управлять такими параметрами процесса, как механическая и термическая однородность расплава полимера, что существенно влияет на качество пленки и производительность линии. При переходе от одной стадии процесса к другой в каскадном экструдере легко осуществлять вакуумирование расплава.

Система формирования пленки. Система формирования включает фильтр расплава, формующую головку, устройства для охлаждения пленки, контроля и регулирования ее толщины и ширины. Для толстых пленок, ширина сложенного рукава которых составляет 600 мм и более, используют формующие головки с центральным подводом расплава и винтовым распределителем, позволяющим применить устройство для внутреннего охлаждения рукава с автоматическим регулированием ширины и толщины пленки. Показанная на рис. 10.2 система формования

толстых пленок состоит из формующей головки 1, наружного 2 и внутреннего 3 устройств охлаждения пленки и автоматического контроля и регулирования ширины пленки. Расплав полимера из экструдера поступает в полость формующей головки, где по винтовым каналам равномерно распределяется по периметру формующей щели головки. После выхода расплава из головки производится его раздув воздухом, подаваемым от вентилятора 8 по каналам а во внутрь рукава; воздух из рукава отсасывается вентилятором 9 по каналам б. Количество подаваемого и отсасываемого воздуха регулируется устройством автоматического регулирования ширины пленки, состоящим из регулятора 5, исполнительного механизма 7 и датчиков диаметра рукава 6. Наружная поверхность пленочного рукава охлаждается воздухом, подаваемым через кольцо вентилятором. Вытяжка рукава осуществляется вытяжными валками 4.

10.2.2. Получение тонких рукавных пленок

При производстве пленок толщиной 0,01–0,03 мм методом экструзии с раздувом выдвигаются дополнительные требования к исходному сырью, технологическому процессу и оборудованию. Это и является причиной создания специализированных линий для производства тонких полимерных пленок. Такие линии выпускают фирмы "Рейфенхойзер" (ФРГ), "Орликон-Бюс" (Швейцария), "Амут", "Фиалп", "Дольчи" (Италия) и др. [80].

ПВХ композиции для производства тонких пленок должны обладать высокой гомогенностью и иметь достаточно высокие значения коэффициента продольной вязкости. Технологический процесс производства пленки толщиной 0,01–0,03 мм имеет следующие основные отличия от процесса экструзии традиционных пленок: более тонкая фильтрация расплава; высокие скорости деформирования расплава полимера в формующем зазоре головки и в зоне раздува рукава; повышение диспропорции степеней вытяжки в продольном и поперечном направлениях; необходимость укладки в рулон значительного количества эластичного полотна; повышенная склонность тонкого пленочного полотна образовывать складки при транспортировании; повышенные требования к точности поддержания заданных технологических параметров (производительности, скорости вытяжки, температуры, однородности свойств). Эти особенности требуют точного определения и регулирования таких технологических параметров процесса (дополнительно к традиционным), как минимальные колебания температуры расплава на входе в головку; степень раздува и вытяжки пленочного рукава для каждой рецептуры, точность поддержания заданных температур в зоне начала и конца складывания пленочного рукава, а также при намотке.

Проведение процесса связано также с необходимостью поиска режимов формования пленки, обеспечивающих повышенную жесткость полотна, ужесточения требований к точности конструкции

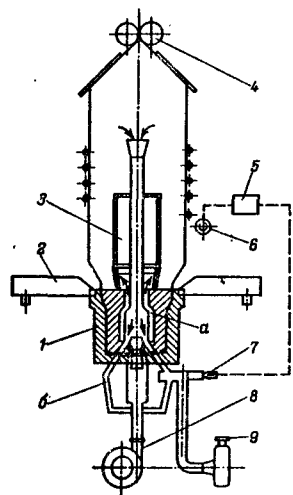


Рис. 10.2. Система формования рукавной пленки с автоматическим регулированием ширины:

1 — формующая головка; 2 — наружное охлаждающее устройство; 3 — внутреннее охлаждающее устройство; 4 — вытяжные валки; 5 — регулятор давления; 6 — датчик диаметра рукава; 7 — исполнительный механизм; 8, 9 — вентиляторы

головки и охлаждающего кольца, повышения класса точности их при конструировании и изготовлении.

Экспериментальными исследованиями, приведенными фирмой "Дау Хемикал" (США), установлено, что для ПВХ степень раздува, как правило, изменяется в 2–3 раза (в зависимости от толщины пленки), а величина зазора – в пределах 0,7 мм. Высота линии отверждения полимера на рукаве обычно поддерживается равной 3–5 диаметрам формирующей щели головки [2].

Для раскладки утолщений по ширине рулона при производстве пленок используется вращение системы формования (головки и устройства охлаждения) или приемного устройства (вытяжных валков совместно со складывающим устройством).

Что касается выбора оптимальной технологической схемы производства тонких пленок, то в основном используется направление экструзии снизу вверх и сверху вниз. Итальянские, швейцарские и большинство немецких фирм отдают предпочтение способу экструзии снизу вверх. Однако такими известными фирмами, как "Рейфенхайзер", "Виндмеллер" и "Хольшер" (ФРГ), "Дольчи" (Италия), а также фирмами США и Канады выпускаются линии с направлением экструзии сверху вниз. Эта схема при производстве тонких пленок более приемлема, так как они в основном производятся на экструдерах с диаметром шнека 45, 60 и 90 мм и шириной рукава до 1500 мм. В этом случае высота зоны рукава от головки до вытяжных валков не превышает 4,5 м.

Схема сверху вниз позволяет более устойчиво вести процесс формирования пленки, так как отсутствуют неравномерные тепловые потоки нагретого от экструдера окружающего воздуха. При этом улучшаются условия обслуживания (заправка и намотка пленки находится вне зоны выделения вредных веществ), более надежно и просто решается вопрос раскладки разнотолщинности в процессе намотки пленки (более простая конструкция приемного устройства узла вращения и намотки пленки). Недостатком является сложность регулирования расстояния от головки до вытяжных валков, необходимого в соответствии с требованиями технологического процесса для выбора оптимальных температурных режимов при формообразовании и складывании пленки. Однако этот недостаток можно легко устранить, изменив конструкцию устройств охлаждения и стабилизации положения пленочного рукава, или же путем оптимизации указанного расстояния для заданных диаметров рукава.

10.3. Литье под давлением

Переработка ПВХ методом литья под давлением связана с определенными трудностями, так как полимер характеризуется низкой термостабильностью, высокой вязкостью расплава и близостью температуры формования к температуре деструкции. Поведение композиций при переработке определяется рядом параметров, связанных как с характеристиками полимера (средняя молекулярная масса, молеку-

лярно-массовое распределение, плотность и т.д.), так и с характером взаимодействия полимера со стабилизаторами, пластификаторами, смазками и др.

Важным этапом при разработке литьевых композиций является оценка их перерабатываемости. Существующие методы такой оценки сводятся к определению реологических свойств и области температур и давлений, в пределах которой возможно формование данного материала. Методы оценки перерабатываемости литьевых композиций ПВХ дают возможность получать данные о характеристиках, ответственных за поведение композиций при переработке (термостабильность, вязкость, текучесть, температурный предел переработки), а также определять физико-механические показатели образцов из испытываемых композиций с выявлением зависимостей механических показателей от технологических параметров литья.

При переработке ПВХ методом литья под давлением используют одношнековые литьевые машины, на которых можно получать практически любые изделия, в том числе толстостенные и крупногабаритные. В нашей стране выпускают литьевые машины с объемом впрыска 8, 16, 32, 63, 125, 250, 500 и 1000 см³ [46]. Однако для переработки ПВХ отечественные машины практически не применяются и для этих целей используется зарубежное оборудование, имеющее ряд конструктивных особенностей, учитывающих специфику технологических свойств ПВХ. В частности, они снабжены узлом пластикации, обеспечивающим равномерную и щадящую гомогенизацию материала. По длине шнека можно выделить три зоны: зону подачи, имеющую 40% длины, сжатия – 40% и впрыска – 20% [77]. Шнеки с малой длиной компрессии практически не пригодны для переработки жесткого ПВХ, поскольку в этом случае расплав быстро перегревается, а степень сжатия не должна превышать 1,5–2,5 [185]. Для обеспечения заданной температуры по зонам необходимо, чтобы отношение длины шнека к диаметру было не менее 15–20.

Гомогенность расплава зависит не только от усилия сжатия, создаваемого шнеком, но и от высоты профиля резьбы на конце шнека. При высоте профиля резьбы на конце шнека больше оптимальной гомогенность расплава в зоне впрыска ухудшается. В том случае, когда глубина нарезки небольшая, расплав перегревается. Зависимость высоты профиля резьбы на конце шнека от его диаметра приведена на рис. 10.3 [75]. Зазоры между концом шнека, длина которого составляет $2\div 3,5D$ в выдвинутом положении, и соплом в зависимости от диаметра шнека составляет 0,2–2,0 мм [162]. Конец шнека выполняется в виде конуса с углом 17°; скос на торце делается под углом 32° [75].

При литье ПВХ не используют отсекатели обратного потока, которые могут создавать "застойные" зоны и приводить к образованию пригаров [23].

Литье жестких ПВХ композиций. Для достижения необходимых текучести и физико-механических свойств изделий при литье жестких ПВХ композиций температура по зонам поддерживается в пределах

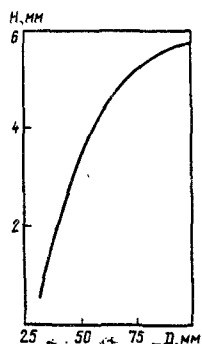


Рис. 10.3.

Рис. 10.3. Зависимость высоты профиля резьбы H на конце шнека от его диаметра D в литьевых машинах для литья жесткого ПВХ

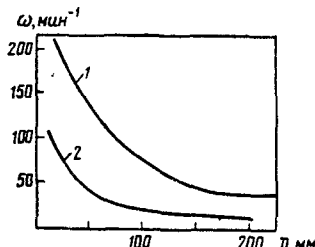


Рис. 10.4.

Рис. 10.4. Зависимость частоты вращения шнека ω от его диаметра при литье жесткого ПВХ с контактом Фикентчера 61 (1) и 51 (2)

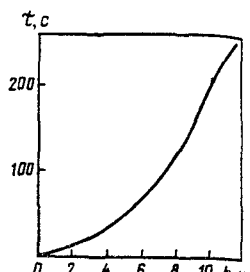


Рис. 10.5. Зависимость продолжительности охлаждения τ от толщины стенки изделия h , полученного из жесткого ПВХ литьем под давлением

150–195 °С. При температуре выше 195 °С усиливается термодеструкция полимера ("химическое" течение), что приводит к возникновению пространственных структур, затрудняющих течение агрегатов макромолекул и снижающих качество изделий [77]. Оптимальные температурные режимы для конкретных композиций устанавливают экспериментально.

Эффективность литьевых машин для переработки жесткого ПВХ определяется тем, насколько точно удастся регулировать давление впрыска и поддерживать необходимое давление литья. В отличие от полистирола и полиолефинов расплав жесткого ПВХ характеризуется более высокой вязкостью, а следовательно, и более высоким максимальным давлением для заполнения формы, которое составляет до 250 МПа [46]. Для предотвращения тепловой усадки изделия в форме в процессе охлаждения также необходимо поддерживать давление, величина которого определяется экспериментально.

При литье жесткого ПВХ 3/4 всей энергии расходуется на пластификацию, т.е. на вращение шнека. Потери энергии вследствие теплоизлучения и теплопроводности компенсируются за счет нагрева пластицирующего цилиндра. Зависимость скорости вращения шнека при литье жесткого ПВХ от его диаметра и молекулярной массы полимера приведены на рис. 10.4 [75].

Основным параметром, определяющим производительность литьевой машины, является время охлаждения в форме. Исследования [78] показали, что оптимальной температурой формы можно считать 40–60 °С. При этом продолжительность охлаждения зависит от толщины стенки сформированного изделия (рис. 10.5) [75].

Литье пластифицированных ПВХ композиций. Наиболее широкое распространение в настоящее время получили методы литья пластикатов для изготовления деталей обуви. Для этого рядом зарубежных фирм созданы многопозиционные литьевые агрегаты карусельного типа. Например, применяемый для изготовления низа обуви метод прямого литья под давлением ПВХ композиций дает возможность увеличить производительность труда, сократить производственный цикл, улучшить товарные и эксплуатационные свойства обуви. Он экономически эффективен, является безысходным и открывает большие возможности для автоматизации обувного производства. Переработка ПВХ пластиката производится при следующих параметрах:

Температура зон экструдера, °С	Температура зон экструдера, °С
I 175–180	Давление на пуансон, МПа 2,5
II 180–185	Температура колодок, °С 80–90
III 180–185	Температура охлаждающей
IV 175–180	жидкости, °С 12–14
Высота подъема пуансона, мм 2	Время такта, с 18–20

Движение стола с пресс-формами, заполнение их пластикатом производится автоматически от пульта управления. При переработке ПВХ пластиката каждые 35–40 с изготавливается одна пара обуви.

10.4. Автоматизация управления процессами экструзии

Применение ЭВМ для управления процессом экструзии на первый план выдвигает вопросы автоматического определения важнейших свойств получаемого экструдата и определяющих их технологических параметров. Поскольку процесс экструзионного формования ПВХ может быть разделен на три стадии – пластикация композиций, формование экструдата и его охлаждение, то контроль процесса должен осуществляться на всех трех стадиях и рассматриваться как система со многими переменными, к которым можно отнести производительность, температуру, давление и вязкость перерабатываемого материала. Указанные параметры зависят от таких регулируемых величин, как количество тепла, подводимого к цилиндру, силы трения, скорости вращения шнека. На регулируемые переменные влияют так называемые "нарушаемые" переменные: колебание мощности, температура окружающей среды, изменение свойств перерабатываемого материала. Управление скоростью шнека осуществляется путем регулирования частоты вращения двигателя, а контроль его температуры особенно необходим в экструдерах с большим диаметром червяка.

Система контроля температуры. В процессе экструзии важное значение имеет снижение допусков на размеры экструдированных пленок и листов и, следовательно, снижение расхода полимерного материала. Это достигается путем использования точных систем контроля температуры.

Наибольшее распространение в настоящее время получили регуляторы типа ПИД (пропорционально-интегральные регуляторы на твер-

дых элементах). Основным ограничением таких регуляторов является невозможность компенсировать термическое запаздывание, возникающее в результате изменения параметров процесса. Следующим шагом в развитии системы контроля является использование предупреждающего контроля. В этом случае контроль осуществляется двумя термодарами, одна из которых смонтирована в нагреватель, а другая — в цилиндр экструдера. Регулятор учитывает выходные сигналы от этих термодаров, предсказывает изменение температуры и заранее производит ее корректировку. Все эти операции проводятся автоматически. Предупреждающий контроль температуры компенсирует изменения температуры цилиндра в процессе экструзии и позволяет поддерживать ее с точностью до 1 °С. Корректировка температуры регулятором проводится путем сравнения текущих показаний термодара с заданными, после чего вырабатывается сигнал для каждого нагревателя. Кроме того, в память регулятора вводятся ограничительные значения температуры для отключения нагревателя.

Указанных недостатков ПИД регуляторов лишена каскадная система регулирования температуры, которая действует следующим образом. Сигнал от датчика температуры, установленного на поверхности цилиндра, поступает в пропорционально-интегральный регулятор, где сравнивается с заданной температурой. В случае превышения заданной температуры регулятор подает сигнал на включение соленоидного клапана, управляющего подачей охлаждающей жидкости в систему охлаждения контролируемой зоны цилиндра. При отклонении показаний датчика температуры, установленного вблизи внутренней поверхности цилиндра, от заданной температуры ПИД регулятор выдает сигнал на изменение заданной температуры. Аналогичная команда подается ПИД регулятором при уменьшении разности температур наружной и внутренней поверхности цилиндра в результате повышения температуры полимера под действием сил сдвига. Каскадная система обеспечивает точное поддержание температуры и быстрое ее регулирование.

Аналогичное регулирование температуры осуществляется в системе, где датчики температуры соединены со счетным устройством и компаратором, которые при сравнении сигналов обоих датчиков вырабатывают корректирующий сигнал для обогрева цилиндра.

Для измерения температуры расплава полимеров помимо термометров сопротивления применяют бесконтактные термометры ИК-излучения, основной частью которых является заворачивающийся в стенку цилиндра корпус с прозрачным для ИК-излучения окном в торце. Проходящее через окно ИК-излучение по световоду из стеклянного волокна подается на детектор, где превращается в пропорциональный температуре сигнал.

В настоящее время для контроля температуры материала и цилиндра экструдера все большее применение находят микропроцессоры.

Система контроля производительности. Для расчета производительности экструдеров разработан прибор, позволяющий быстро и непре-

рывно измерять вязкость полимерных материалов в широком интервале скоростей сдвига (подробно об этом см. в гл. 7). Прибор состоит из последовательно расположенных в общем центральном канале трех или четырех капилляров, имеющих разный диаметр, но одинаковые отношения длины к диаметру. Диаметр последующего капилляра больше, чем предыдущего. В состав прибора входит также устройство для подачи расплава с постоянной объемной скоростью, датчик давления (для измерения перепада давления на каждом капилляре), датчик температуры. При продавливании расплава через систему капилляров измеряют потери давления и рассчитывают зависимость вязкости от скорости сдвига.

Система контроля геометрических размеров листовых и пленочных материалов. Для измерения толщины применяют радиометрические контактные, ИК- и пневматические устройства. Среди радиометрических следует отметить устройства, в которых используют изотопы ("Прометей"-147) в качестве источника излучения. Их достоинством является значительное изменение интенсивности даже при небольшом изменении толщины. При использовании ИК-устройств следует учитывать зависимость их показаний от вида и концентрации применяемого в материале красителя.

Для измерения ширины разработаны фотоэлектронные устройства, достоинством которых является то, что при переходе на выпуск изделий другой ширины сохраняется неизменность положения датчика и приемника.

Для автоматического контроля и регулирования толщины пленок и листов, экструдированных через плоскощелевую головку, можно использовать устройство, обеспечивающее автоматическое измерение толщины и сравнение ее с заданным значением. При наличии большой разницы между ними происходит вращение регулируемых болтов для перемещения профилирующих губок головок. Устройство отличается простотой конструкции. Регулирование толщины изделия может осуществляться с помощью датчика давления, установленного в адаптере между цилиндром и головкой экструдера. В зависимости от давления материала частота вращения электродвигателей привода охлаждающих и тянущих валков изменяется таким образом, чтобы толщина экструдата была стабильной.

Система управления с помощью компьютеров и средств программирования включает датчик толщины изделия, каретку для перемещения датчика по ширине листа, станцию управления, состоящую из компьютера, системы связи оператор-компьютер и печатающего устройства, регистрирующего выходные данные и изменение программы.

Для анализа процесса экструзии оператор использует семицветный видеомагнитофон. Электрические сигналы от датчика поступают в преобразователь и далее в виде цифровых данных — в компьютер, который сравнивает их с заданными оператором предельными значениями толщины. При отклонении этих значений компьютер выдает

корректирующий сигнал в контрольную схему привода перемещения изделия.

Система автоматического регулирования. Система автоматического регулирования на базе ЭВМ с помощью датчиков периодически через короткие промежутки времени измеряет значения параметров экструзии, выполняя при этом две задачи: следит, чтобы отклонения параметров от заданных значений находились в допустимых пределах (при установившемся режиме); контролирует процесс экструзии при переходе его из одного установившегося состояния в другое. При этом все необходимые вычисления значений изменяющихся параметров осуществляются ЭВМ на основе алгоритмов, моделирующих процесс. Необходимо только задать производительность экструдера и максимально допустимую температуру гомогенизации.

Система контроля и регулирования параметров процесса экструзии с использованием микропроцессоров, предложенная фирмой "Барбер Кольман" (Англия), использует магнитные ленты, которые регистрируют и удерживают в памяти основные технологические параметры [147]. Сигнал от схемы контроля через монитор поступает на центральный пульт оператора, где с помощью цветного кода фиксируется информация о ходе процесса экструзии. Система контроля фиксирует и регулирует температуру, давление, скорость вращения шнека, а также регулирует степень сжатия материала, время пребывания, давление и температуру расплава.

С целью повышения производительности процесса экструзии может быть использован способ автоматического управления путем изменения скорости вращения шнека экструдера в зависимости от давления в экструдере и расхода массы. Поочередно изменяют температуру формирующей головки, температуру цилиндра и скорость вращения шнека до максимально возможных значений в зависимости от изменения обобщающего показателя качества перерабатываемого материала.

Наиболее эффективно применение микропроцессоров для автоматизации процессов литья под давлением. В этом случае ЭВМ должна выполнять более общие задачи: хранить в памяти оптимальные технологические параметры, планировать производство, вести учет и статистику и т.д. Эффективность применения микропроцессоров повышается при использовании их для оптимизации процесса в целом. Это возможно только тогда, когда будет разработана математическая модель экструзии, т.е. будут известны взаимозависимости технологических параметров. Отсутствие таких моделей является первым ограничением в применении микропроцессоров. Второе ограничение имеет экономическую основу: применение микропроцессоров должно давать экономический эффект за счет экономии сырья, сокращения потерь рабочего времени, брака и т.д. [89].

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ

11.1. Технология спекания поливинилхлорида

Переработка поливинилхлорида методом спекания (синтерирования) получила наибольшее распространение для изготовления микропористого материала, используемого главным образом в качестве сепараторов для свинцовых аккумуляторов. Сепараторы, получаемые этим методом, носят название "мипласт". В нашей стране производство мипластовых сепараторов составляет $\approx 86\%$ всего выпуска микропористых сепараторов.

Технологический процесс получения мипластовых сепараторов состоит из следующих стадий: подготовка сырья, нанесение с помощью формирующего устройства тонкого слоя порошка ПВХ требуемого профиля на движущуюся металлическую ленту, спекание порошка в туннельной печи и резка на пластины (рис. 11.1). При необходимости спеченный материал перед резкой промывают для удаления ионов хлора и высушивают.

На стадии подготовки сырья порошок ПВХ увлажняют и просеивают. В ряде случаев при переработке эмульсионного ПВХ увлажнению предшествует термообработка (оплавление) порошка для улучшения его формуемости и свойств спеченного материала. Термообработку ПВХ выполняют либо на ленточной машине, аналогичной по конструкции машине для спекания, либо в двухстадийном смесителе, где полимер саморазогревается на первой стадии и охлаждается на следующей. В результате термообработки частиц ПВХ уменьшается количество поглощаемого пластификатора, снижается удельная поверхность порошка с 4 до $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$, а минимальный размер пор изменяется от 0,007 до 2,3 мкм [59, 62]. Эти данные свидетельствуют о плавлении латексных частиц в зерне ПВХ. Анализ кривых распределения частиц порошка по размерам показал, что после термообработки доля фракций с размером частиц менее 3 мкм уменьшается с 35 до 10–25%, оптическая плотность водной суспензии снижается с 1,2 до 0,2–0,7, остаток на сите 0063 увеличивается до 3–20%. Эти данные, а также результаты электронной и оптической микроскопии свидетельствуют о том, что наблюдаемые эффекты обусловлены прилипанием мелких частиц к более крупным. Очевидно, такое прилипание объясняется склонностью порошка к образованию агрегатов частиц [29] и инициируется спеканием латексных частиц. Прилипание частиц порошка друг к другу сопровождается образованием агломератов неправильной формы на ленточной машине и сферической формы в смесителе. Анализ микрофотографий показывает, что исходный порошок содержит 4% агломератов, а термообработанный на ленточной машине – 16%.

Незначительная усадка частиц порошка, уменьшение доли мелкой фракции и образование устойчивых агломератов изменяют структуру

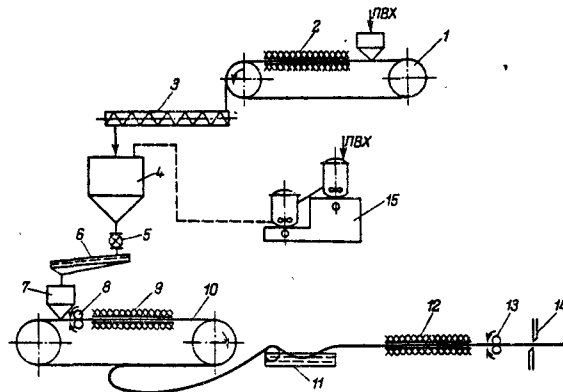


Рис. 11.1. Принципиальная схема производства мипластовых сепараторов:

1 — ленточная машина; 2 — туннельная печь; 3 — шнековый транспортер; 4 — бункер-наполнитель; 5 — секторный питатель; 6 — рассев; 7 — бункер-дозатор; 8 — формующее устройство; 9 — туннельная печь; 10 — ленточная машина; 11 — устройство для промывки; 12 — устройство для сушки; 13 — тянущее устройство; 14 — устройство для резки; 15 — двухстадийный смеситель

порошка и его суммарную усадку. Снижение объема прошка увеличивает его насыпную плотность. С уменьшением доли мелкой фракции и возрастанием насыпной плотности порошок становится более "жестким". Свойства порошка ПВХ зависят и от температуры термообработки. С повышением температуры до 80 °С свойства порошка изменяются незначительно, при температуре выше 100 °С порошок излишне агломерируется. Оптимальная температура термообработки составляет 80–100 °С.

Структурные превращения в порошке непосредственно влияют на его технологические свойства. При формовании недостаточно термообработанного ПВХ, так же как и при формовании исходного порошка, наблюдается образование дефектов в ребрах и их "недоформление"; излишняя термообработка увеличивает количество отсевов, обуславливает возникновение поперечных складов в отформованном слое и ухудшает потребительские свойства сепараторов.

Усадка ПВХ, термообработанного в оптимальном режиме, в первый период спекания меньше усадки исходного полимера, а возрастание прочности спеченного материала начинается раньше (рис. 11.2). Это обусловлено, очевидно, тем, что термообработка, изменяя структуру порошка, вносит предварительный вклад в усадку. В то же время в одинаковых условиях деформирования (при формовании) более плотная упаковка частиц термообработанного порошка обеспечивает их большее сжатие в зоне контакта [1]. Вследствие этого время спекания частиц порошка до достижения определенного уровня прочности уменьшается, а эксплуатационные свойства сепараторов улучшаются.

Суспензионный ПВХ не нуждается в термообработке, так как при этом способе полимеризации довольно большой размер получающихся

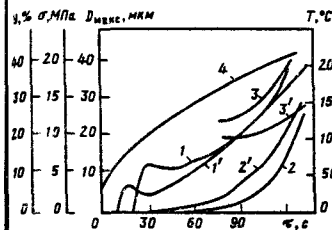


Рис. 11.2. Зависимость усадки U (1, 1'), разрушающего напряжения при растяжении σ (2, 2') и максимального диаметра пор D (3, 3') сепараторов от времени спекания τ :

1–3 исходный ПВХ; 1'–3' — ПВХ, термообработанный в неподвижном слое; 4 — изменение температуры ПВХ при спекании

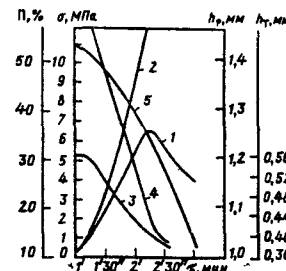


Рис. 11.3. Зависимость прочности σ поперек (1) и вдоль ребра (2) толщины h_r тела (3) и ребра h_p (4), пористости P (5) сепаратора из ПВХ от времени спекания τ (250 °С, режим динамический)

зерен определяется размером капли мономера; к тому же наиболее мелкие частицы ПВХ теряются при его выделении центрифугированием.

Второй важной подготовительной стадией является увлажнение ПВХ порошка. Недостаточная влажность влечет за собой неудовлетворительное дозирование и плохое качество формования: запыленность формующего валика, рыхлую упаковку зерен в сформованном слое, адгезию мипласта к ленте. Излишнее увлажнение приводит к ухудшению сыпучести порошка при дозировании, возрастанию максимального диаметра пор сепараторов (объемная пористость, однако, при этом возрастает), а в дальнейшем — и к разрывам по телу сепараторов. Оптимальная влажность ПВХ порошка перед формованием — 0,22–0,30%.

Обязательной стадией подготовки ПВХ является просев порошка. При просеве разрушаются агрегаты частиц ПВХ, образовавшиеся при его хранении и транспортировании и приводящие к неоднородностям в сформованном слое и дефектам в спеченном материале. Просев осуществляется, как правило, с использованием сеток с размером ячеек 120–160 мкм. Размер ячеек сетки при просеве позволяет в некоторой степени регулировать дисперсность перерабатываемого ПВХ, а следовательно, и свойства спеченных материалов.

На свойства спеченных материалов заметным образом влияют условия формования: скорость формования, трение валика относительно ленты, диаметр формующего валика и др. Увеличение диаметра формующего валика и уменьшение скорости формования приводят к более плотной упаковке зерен ПВХ при формовании, а это, в свою очередь, вызывает уменьшение пористости (при заданном уровне прочности) и снижение максимального диаметра пор спеченного материала.

Спекание ПВХ порошка проводят в туннельной печи при 150–190 °С за счет тепла, передаваемого излучением от верхних и нижних грею-

щих плит туннельной печи. Для выравнивания и увеличения тепловой поглощающей способности поверхности ленты, обращенной к греющим плитам, производят ее чернение. С целью повышения равномерности прогрева порошкообразного ПВХ при спекании и улучшения свойств сепараторов можно использовать в качестве теплоносителя топочный газ. С этой же целью предлагается проводить нагрев ПВХ током высокой частоты [58] или ультразвуком [98].

На рис. 11.3 представлены зависимости изменения основных свойств сепараторов во времени (режим динамический). Видно, что с увеличением времени степень спекания порошка быстро увеличивается, что проявляется в росте прочности, эластичности, усадки (уменьшении толщины тела и ребра сепаратора). При этом возрастает электросопротивление, т.е. уменьшается эквивалентное сечение электролита в теле сепаратора, увеличивается максимальный диаметр пор. Возрастание максимального диаметра пор, образующихся на участке сопряжения тела и ребра, обусловлено, очевидно, неоднородностью усадки в теле и ребре сепаратора. По этой же причине прочность сепаратора при испытании поперек ребер значительно ниже прочности вдоль ребер. Результаты исследования механизма процесса спекания ПВХ порошка свидетельствует о том, что площадь шейки контакта частиц полимера при спекании увеличивается пропорционально времени нагрева: сечение шейки спекаемыми частицами линейно зависит от времени спекания. Линейный характер этой зависимости показывает, что процесс спекания порошкообразного ПВХ подчиняется общим закономерностям спекания сферических частиц и может быть описан уравнением Я.И.Френкеля [13]:

$$d^2 = 3/2(1/\eta)a\gamma\tau,$$

где d — диаметр шейки контакта частиц полимера; η — вязкость полимера; a — диаметр частиц полимера; γ — поверхностное натяжение полимера; τ — время нагрева.

Влияние температуры спекания на свойства сепараторов аналогично влиянию времени спекания. Повышение температуры спекания вызывает увеличение максимального диаметра пор и уменьшение пористости (при неизменной прочности поперек ребер сепараторов). Сепараторы, полученные при низкой температуре спекания, характеризуются большей степенью окрашенности полимера (при равной прочности). Это связано, очевидно, с тем, что энергия активации процесса дегидрохлорирования ПВХ ниже энергии активации вязкого течения ПВХ при 160–190 °С (100 кДж/моль по сравнению с 150 кДж/моль). Таким образом, при низких температурах спекания доминируют процессы деструкции ПВХ (элиминирование HCl и образование сопряженных двойных связей), а при высоких — спекание.

11.2. Требования к дисперсности поливинилхлорида для получения пористых материалов

Дисперсность ПВХ порошка, являясь геометрической характеристикой, во многом определяет его физические свойства, а также свойства получаемых спеченных материалов. Так, насыпная плотность при переходе от грубодисперсных порошков к высокодисперсным резко уменьшается, что связано с увеличением вклада сил аутогезии по отношению к силам тяжести [1, 29]. С повышением дисперсности увеличивается способность к деформированию порошка, и, наоборот, грубодисперсные порошки создают более устойчивые структуры. Это различие проявляется при формовании порошка и позволяет разделить их на "мягкие" и "жесткие" в зависимости от внутреннего напряжения при формовании порошка. В тех случаях, когда внутреннее напряжение становится сравнимым с давлением, оказываемым свободно катящимся по порошку валика, происходят поднятие валика и сдвиг сформованного слоя порошка (образуются так называемые "струпы"). "Жесткость" порошков накладывает ограничения на возможности их использования при прокатке тонких слоев.

С повышением дисперсности порошка происходит увеличение его усадки (при постоянном времени спекания) (рис. 11.4), причем характер этого изменения аналогичен изменению насыпной плотности, степени уплотнения и "жесткости". Важно, однако, отметить, что хотя высокодисперсные порошки характеризуются большей усадкой по сравнению с грубодисперсными (для одинакового времени спекания), благодаря значительно большему числу контактов отдельных частиц рост прочности во времени у этих порошков опережает увеличение усадки и ухудшение порометрических характеристик. При равной прочности сепараторы из высокодисперсных порошков оказываются лучшими по всем показателям. Уменьшение времени спекания до заданной прочности при переходе к высокодисперсным порошкам позволяет уменьшить степень деструкции ПВХ, и это дает возможность получить сепараторы с меньшим содержанием ионов хлора.

Из рис. 11.5 видно, как изменение требований к сепараторам существенно меняют и требования к гранулометрическому составу ПВХ: если при прочности $\sigma = 4,5$ МПа для достижения максимального диаметра пор 30 мкм медианный диаметр не должен превышать 28 мкм, а содержание фракции более 63 мкм не должно быть более 7%, то при прочности в 6 МПа и том же пределе диаметра пор медианный диаметр должен быть не более 23 мкм, фракции более 63 мкм не должно быть более 2%. Аналогичный результат имеет место и для пористости. Дисперсность порошка нельзя, однако, увеличивать неограниченно, так как с повышением дисперсности ухудшается его технологичность: снижается текучесть, появляются неполностью оформленные ("клеваные") ребра сепараторов. Таким образом, для получения качественных сепараторов необходимо уменьшение объемной медианы и сужение распределения по размерам частиц. С учетом этих требований была разработана специальная марка ПВХ, позволяющая получать

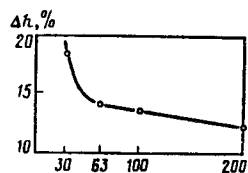


Рис. 11.4. Зависимость усадки Δh порошка при спекании от его дисперсности (на оси абсцисс указана верхняя граница каждой фракции порошка)

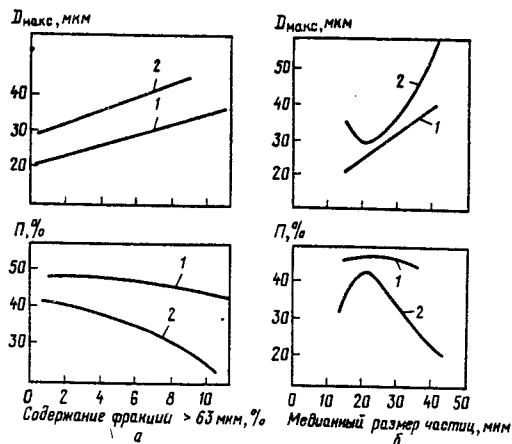


Рис. 11.5. Зависимость максимального диаметра пор D и пористости P сепараторов от содержания фракции более 63 мкм (а) и медианного размера частиц ПВХ (б) при разрушающем напряжении при растяжении $\sigma = 4,5$ (1) и 6,0 МПа (2)

мипластовые сепараторы с толщиной тела 0,3 мм, электросопротивлением менее 0,20 Ом·см² и максимальным диаметром пор, определяемым по пропитке водой, не более 30 мкм.

Немаловажным фактором, влияющим на спекаемость ПВХ порошка, является состояние его поверхности. ПВХ, полученный полимеризацией в эмульсии, обладает хорошей спекаемостью, тогда как суспензионный ПВХ даже при высокой дисперсности спекается плохо. Для улучшения спекаемости к суспензионному ПВХ добавляют эмульсионный в количестве 5–50% [99]. В ряде случаев [100, 101] получение суспензионного и эмульсионного ПВХ проводят в одном реакторе. Добавка эмульсионного ПВХ улучшает спекаемость суспензионного полимера и смачиваемость получаемых сепараторов, однако пластины имеют низкие механические характеристики. Спекаемость может быть улучшена при использовании в процессе полимеризации солей сульфоновых кислот, являющихся эмульгаторами эмульсионного процесса. Лучшие результаты по спекаемости ПВХ и механическим свойствам пластин из него получены при использовании в качестве эмульгаторов сульфоновых кислот вместо их солей [102], однако при этом снижается термостабильность ПВХ, ухудшаются сыпучесть порошка, его дозируемость и возникает коррозия на деталях оборудования для переработки ПВХ. Избегать коррозии оборудования при переработке ПВХ,

полученного с использованием сульфокислоты, удается путем нейтрализации ее органическими соединениями с четвертичным атомом азота [103], которые можно вводить как в процессе полимеризации, так и на стадии выделения ПВХ. Пластины с хорошими механическими свойствами и низким электросопротивлением удается получить при добавлении в полимеризационную смесь кислот (серной, фосфорной), а также при обработке ПВХ после центрифугирования [104]. Для полного заполнения пор электролитом сепараторная пластина должна хорошо смачиваться. Это достигается применением при суспензионной полимеризации эмульгаторов ионогенной и неионогенной природы.

Тонкие пластины с хорошими эластичностью и прочностью получают из сополимеров с винилацетатом [105], сополимером этилена с винилацетатом [103], диэтилгексилакрилатом [104]. При этом получают пластины с небольшим размером пор и низким электросопротивлением. В формовочную композицию можно также вводить термостабилизаторы, пигменты, наполнители для улучшения сыпучести (диоксид кремния, графит, древесная мука, асбест, стеклопорошок, тонкоизмельченный силикат).

Глава 12 ПЛАСТИЗОЛИ

Поливинилхлоридные пластизоли представляют собой гетерофазные дисперсии пастообразующих сортов поливинилхлорида в пластификаторе с добавками стабилизаторов, наполнителей, красителей и других компонентов, а после термообработки — поливинилхлоридный пластикат. Благодаря техническим и экономическим преимуществам пластизольной технологии по сравнению с другими видами технологий получения изделий и покрытий из пластифицированного ПВХ во всем мире наблюдается резкий рост производства пластизолов различного назначения [184].

Многообразие способов переработки пластизолов в изделия и покрытия обуславливает их широкое применение во многих отраслях народного хозяйства: в автомобилестроении в качестве антикоррозионных, уплотняющих, абразивостойких, противосумных и изоляционных покрытий; в консервной промышленности в качестве уплотняющих мастик; в медицинской промышленности для изготовления деталей медицинских инструментов; в производстве товаров народного потребления для изготовления детских игрушек, перчаток, обуви, стеклосетки; в производстве строительных материалов для изготовления линолиума, обоев и т.д.

Для достижения оптимальных условий переработки пластизоли даже при низком содержании пластификатора должны обладать низкой вязкостью в отличие от других марок, которые должны иметь

высокую вязкость при высоком содержании пластификатора. Некоторые марки должны обладать высокой способностью к формированию, другие — очень низкой температурой плавления. Ряд продуктов, получаемых из пластизолов, должны иметь высокие показатели адгезионной прочности. Все эти параметры должны гарантироваться качеством исходного ПВХ (или сополимеров), а также других функциональных добавок.

Ассортимент ПВХ для пластизолов включает эмульсионные и микросуспензионные марки. Пластизолы с низкой вязкостью предпочитают получать суспензионной полимеризацией с высокой вязкостью — эмульсионной. ПВХ, из которого получают пластизолы с очень низкой вязкостью, должен иметь средний диаметр частиц не менее 1 мкм, для пластизолов с высокой вязкостью — от 0,1 до 0,2 мкм [141]. Для эмульсионного ПВХ максимальный размер частиц ограничен значением 1 мкм, а средний — около 0,8 мкм. В микросуспензионном процессе используют частицы со средним диаметром 0,2–3 мкм [184].

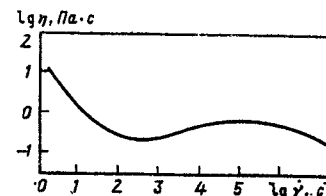
Рассмотрим гидродинамическую модель образования дисперсии ПВХ в пластификаторе в зависимости от размера частиц. Известно, что смешение порошков с жидкостью в смесителях осуществляется за счет потоков жидкости, профиль которых зависит от конструкции смесителя и формы мешалки [86]. Известно также, [67], что разделяющая частицы порошка гидродинамическая сила пропорциональна квадрату радиуса частиц, а молекулярные силы притяжения частиц пропорциональны первой степени их радиуса. Из этого следует, что существует такой диаметр частиц, для которого гидродинамическая сила, возникающая при диспергировании, больше силы притяжения. Однако с увеличением размера частиц появляется возможность их коагуляции на дальнем расстоянии, которая обусловлена наличием вторичного потенциального минимума на потенциальной кривой взаимодействия двух частиц и качественно отлична от коагуляции частиц в глубоком первичном потенциальном минимуме [67]. Вероятно поэтому легкая диспергируемость пастообразующих марок ПВХ обусловлена возможностью образования периодических коллоидных структур [36] во внешнем силовом гидродинамическом поле по следующему механизму:

1) в процессе смешения ПВХ с пластификатором в зависимости от распределения частиц по размерам возможно образование агрегатов двух типов: цепочечных и гроздеобразных [62];

2) если число частиц дисперсной фазы ПВХ в единице объема, достигнутая при смешении скорость сдвига, а также время смешения выше нижних пределов, то концентрация образующихся агрегатов будет достаточной для формирования периодической коллоидной структуры ограниченного объема, в которой составляющие ее агрегаты фиксированы относительно друг друга во вторичных потенциальных минимумах;

3) если не выполняется хотя бы одно из трех условий п. 2, то образующаяся система будет обладать склонностью к седиментации или расслоению.

Рис. 12.1. Кривая текучести модельной системы пастообразующий ПВХ: ДОФ = 60:40



Исходя из простых соображений, можно предположить, что прочность образовавшейся в процессе смешения ПВХ с пластификатором структуры будет пропорциональна как числу агрегатов в единице объема, так и прочности "связей" между агрегатами. Рассмотрим типичную кривую текучести модельной системы (рис. 12.1). Из рисунка видно, что эффективная вязкость системы с повышением скорости сдвига вначале уменьшается, т.е. наблюдается аномальная вязкость, обусловленная разрушением структуры и ориентацией ее обломков вдоль направления потока [82]. С достижением определенной скорости сдвига вязкость системы начинает расти, т.е. наступает дилатансия. Согласно [68] можно предположить, что возникающие при течении нормальные напряжения сдвига будут в противовес касательным напряжениям стремиться ориентировать цепочечные агрегаты перпендикулярно направлению потока. Когда длинные оси агрегатов составляют с направлением потока угол в 45°, тогда силы "натяжения и удлинения", действующие на агрегаты со стороны жидкости, достигнут максимума, что приведет к разрыву агрегатов. Очевидно, что действие нормальных напряжений сдвига, стремящихся ориентировать агрегаты перпендикулярно потоку, должно привести к повышению эффективной вязкости системы.

Управлять реологическими свойствами пластизолов можно не только путем изменения гранулометрического состава пастообразующего ПВХ. В частности, в [12] сделана интересная попытка проанализировать процесс смешения твердых ингредиентов (ПВХ, наполнителей, термостабилизаторов) в смеси жидких функциональных добавок (пластификаторов, разбавителей, ПАВ и др.) с точки зрения термодинамического равновесия. Авторы этой работы исходили из предположки о том, что изменение коагуляционной структуры пластизола при смешении и хранении является следствием перераспределения жидких компонентов на поверхности твердых, протекающего в направлении установления термодинамического равновесия. На основании этого в процессе изготовления пластизолов должны соблюдаться следующие условия: во-первых, необходимо рассчитать количество каждого из жидких компонентов, которые нужно подать на поверхность каждого из твердых для достижения равновесного состояния; это количество пропорционально лиофильности, характеризуемой теплотой смачивания. Во-вторых, необходим такой порядок дозирования жидких компонентов, при котором их расчетные количества предвзвешенно не смешиваются между собой, а подаются на поверхность твердых в порядке убывания значений удельных теплот смачивания.

Очевидно, что этой первой жидкости достаточно для образования нескольких слоев молекул на поверхности порошка.

Экспериментальная проверка показала, что у образцов пластизолов, полученных с учетом состояния термодинамического равновесия, наблюдается меньший рост вязкости при хранении, чем у образцов, изготовленных по традиционной технологии. Следует отметить, что разница в поведении образцов уменьшается при увеличении интенсивности (скорости сдвига и продолжительности) смешения ингредиентов. Вероятно, напряжение сдвига при интенсивном перемешивании уже в процессе смещения пластизоля способствует термодинамически выгодному распределению жидких компонентов по поверхности твердых. Таким образом, установлена связь между динамикой старения пластизолов и перестройкой граничных слоев на поверхности твердых компонентов, обусловленной избирательной адсорбцией их поверхности.

В зависимости от вязкости пластизоли делятся на низковязкие с вязкостью 2–10 Па·с и высоковязкие – с вязкостью 80–180 Па·с. Метод получения как низковязких, так и высоковязких пластизолов состоит в тщательном диспергировании и перемешивании компонентов в определенном соотношении и в определенной последовательности при 18–25 °С.

12.1. Технологический процесс получения низковязких пластизолов

Технологический процесс состоит из следующих стадий: прием и подготовка сырья; приготовление собственно пластизоля, т.е. получение пасты, ее диспергирование, приготовление и вакуумирование пластизоля; разлив и хранение пластизоля.

Низковязкий пластизоль имеет следующий состав:

Поливинилхлорид микросуспензионный марки МС-6602-С	Пастообразующий ПВХ
Поливинилхлорид суспензионный марки С-6402-Н	Экстендер
Пластификатор диоктилфталат	Дисперсионная среда
Триоксид сурьмы	Антипирен
Олеокс	Смазка антиадгезионная
Полиметилсиксановая жидкость марки ПМС-40	Поверхностно-активное вещество (ПАВ)
Фталат свинца двухосновной	Термостабилизатор
Ортофосфорная кислота	Регулятор вязкости
Пигмент красный	Краситель

Для приготовления пасты в предварительный смеситель 1 (рис. 12.2) загружают часть диоктилфталата, двухосновной фталат свинца, триоксид сурьмы, краситель красный "С" и содержимое перемешивают 30–40 мин при 18–26 °С. Из предварительного смесителя паста насосом прокачивается через бисерную мельницу 2 в накопитель пасты 3. Температура пасты на выходе из бисерной мельницы должна состав-

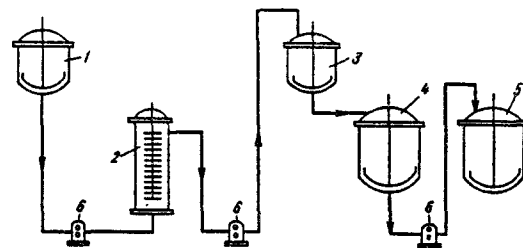


Рис. 12.2. Принципиальная технологическая схема получения низковязких пластизолов:
1 — предварительный смеситель; 2 — бисерная мельница; 3 — накопитель пасты; 4 — основной смеситель; 5 — вакуумизатор; 6 — насосы битумные

лять 20–40 °С, а в накопителе пасты поддерживается температура 18–26 °С.

Для приготовления пластизоля в смеситель 4 загружают остаток диоктилфталата, олеокс, полиметилсиксановую жидкость, ортофосфорную кислоту, пасту и перемешивают в течение 30 мин. Далее в смеситель дозируют в течение 60 мин поливинилхлорид МС-6602-С и в течение 30 мин поливинилхлорид С-6402-Н. По окончании загрузки содержимое смесителя перемешивается в течение 30 минут. Температура приготовления пластизоля 18–26 °С. Из смесителя насосом 6 пластизоль перекачивается в вакуумизатор 5, где вакуумируется в течение 1,5–2 ч при 18–26 °С. Готовый пластизоль затаривается в бочки с двойным полиэтиленовым вкладышем и автопогрузчиком вывозится на склад готовой продукции. Пластизоль хранится на складе при температуре 20–25 °С.

12.2. Технологический процесс получения высоковязких пластизолов

Технологический процесс включает стадии приема и подготовки сырья, приготовления пасты, приготовления собственно пластизоля и его затаривания. Состав высоковязкого пластизоля следующий:

Поливинилхлорид эмульсионный марки ПВХ ЕП-6602-С	Пастообразующий ПВХ
Диоктилфталат	Дисперсионная среда
Иветон-25	Структурообразователь
Препараты коллоидно-графитовые сухие (графит)	Смазка
Каолин обогащенный для парфюмерной промышленности	Наполнитель
Углерод технологический марки К-354	Краситель
Уайт-спирит	Разбавитель
Полиэтиленполиамин	Адгезионная добавка

Технологический процесс получения пасты состоит из смешения компонентов и гомогенизации пасты. В смеситель пасты 1 (рис. 12.3) загружают диоктилфталат, уайт-спирит, иветон-25, краситель. Содержимое смесителя охлаждается за счет холодной воды, подаваемой в

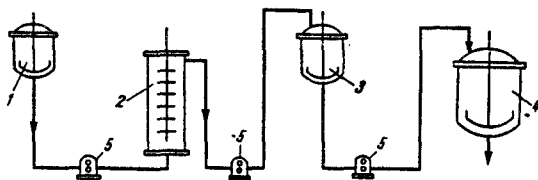


Рис. 12.3. Принципиальная технологическая схема получения высоковязких пластизоль: 1 — смеситель пасты; 2 — бисерная мельница; 3 — накопитель пасты; 4 — основной смеситель; 5 — насосы битумные

рубашку смесителя. После окончания процесса смешения паста передается на стадию гомогенизации в бисерную мельницу 2, где диспергируется до размера частиц 5–20 мкм; температура пасты после бисерной мельницы 20–40 °С. Затем паста насосом закачивается в накопитель пасты 3, в котором поддерживается температура 18–26 °С за счет подачи холодной воды в рубашку.

Для приготовления пластизоля в основной смеситель 4 загружают пасту, полиэтиленполиамин и при работающей мешалке — каолин. После окончания дозирования содержимое смесителя перемешивается в течение 20 мин. Затем в смеситель загружают ПВХ ЕП-6602-С в течение 1 ч. После окончания загрузки содержимое смесителя перемешивается в течение 20 мин. Температура пластизоля поддерживается 18–26 °С с помощью холодной воды, подаваемой в рубашку смесителя.

Переработка пластизоль в различные изделия происходит при нагревании с большой скоростью повышения температуры. При этом вязкость золь сначала снижается, затем, пройдя минимум, повышается до потери текучести. Температура, при которой золь теряет текучесть и превращается в гель, называется температурой желатинизации. При дальнейшем нагревании гель сначала становится хрупким, потом при повышении температуры его прочность постепенно повышается, а поверхность становится глянцевой. Температура, при которой прочность геля достигает определенного уровня, называется температурой плавления [68]. Снижение начальной вязкости пластизоля при повышении температуры соответствует уменьшению вязкости пластификатора (дисперсионной среды).

Явление желатинизации можно объяснить набуханием частиц ПВХ и постоянным снижением доли "свободного" пластификатора, определяющего текучесть золь. Пластификатор, абсорбированный частицами ПВХ, увеличивает их объем, и в итоге частицы начинают соприкасаться. В таком состоянии они еще не образуют монолитную структуру, поэтому физическая прочность геля отсутствует и он представляет собой "непрочную замазку". Этот этап характеризуется тем, что абсорбированный пластификатор находится на поверхности частиц. По мере повышения температуры процесс диффузии ускоряется, что приводит к выравниванию концентрации пластификатора во всем объеме. Однако и в этом состоянии частицы ПВХ сохраняют границы

раздела, что не обеспечивает достаточной прочности геля. Для достижения высокой прочности необходима монолитизация матрицы с межмолекулярным взаимодействием проходных цепей или их подвижных фрагментов. Поскольку ПВХ обладает некоторой кристаллическостью, то кристаллические участки выполняют роль мостиков, увеличивающих прочность образующейся физической сетки.

Рассмотренный механизм монолитизации пластизоля свидетельствует о том, что температура плавления зависит от вида пластификатора (его сольватирующей способности), типа ПВХ [185], присутствия других добавок и почти не зависит от концентрации пластификатора. Следует отметить, что процессы желатинизации оказывают основное влияние на условия длительного хранения пластизоль — их жизнеспособность, а плавление — на получение изделий с заданными свойствами.

Глава 13

НАПРАВЛЕНИЯ РАЗРАБОТОК ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И УТИЛИЗАЦИЯ ИХ ОТХОДОВ ЗА РУБЕЖОМ

Современный этап научно-технического прогресса определяется уровнем развития электроники, робототехники, медицины, авиационной и космической техники, химии, биотехнологии и др. Для этих отраслей требуется создание ПВХ материалов с уникальным комплексом свойств: термо- и атмосферостойких, огнестойких, с низким дымовыделением при горении, тепло- и морозостойких, электропроводящих, прозрачных, с низким поверхностным электросопротивлением, высокой гомосовместимостью в сочетании со стойкостью к γ -излучению и т.д. В то же время традиционные способы модификации ПВХ путем совмещения полимера с различными добавками на стадии переработки в значительной мере уже исчерпаны.

13.1. Жесткие поливинилхлоридные материалы

В промышленно развитых странах доля ПВХ, перерабатываемого в жесткие изделия различного назначения, составляет 50–60% от общего объема производства [4]. По-видимому, эту долю можно считать оптимальной при сложившейся ситуации с нефтяным сырьем, технологией получения ПВХ, перерабатывающим оборудованием, экономическими и другими факторами. Стабилизировалась и номенклатура основных изделий из ПВХ с характерной для каждой страны структурой потребления. Наиболее интенсивно развивается тенденция к использованию значительной части производимого в мире ПВХ в строительных конструкциях: в США — до 65%, в Западной Европе — до 50%. Большая часть ПВХ идет на производство труб, фитингов (в США — 45%, в Западной Европе — 27%), облицовочных материалов (в

США – 8%, в Западной Европе – 12%) и оконных профилей (удельная доля в общем выпуске оконных рам в ФРГ – 48%, в Австрии – 40%, в Швейцарии – 25%, в Великобритании – 15%) [66].

Увеличение производства высококачественных поливинилхлоридных изделий конструкционного назначения способствовали новые достижения в области создания улучшенных специальных марок полимера, композиций ПВХ и высокоэффективных способов получения изделий. Новые марки ПВХ для изделий конструкционного назначения сложной формы (пультов управления, корпусов ЭВМ, фитингов для труб и т.п.) представляет собой низкомолекулярный полимер с улучшенными реологическими свойствами. Текучесть их расплава на 50% выше, чем у стандартных типов ПВХ, что позволяет существенно повысить производительность литьевых машин и улучшить свойства готовых изделий. Поскольку новые марки ПВХ дешевле стандартных, ожидается высокий прирост потребления ПВХ для производства литьевых изделий, в частности в США – до 20% в год. О выпуске новых марок ПВХ сообщают большинство ведущих фирм мира: "Гудрич Хемикалс", "Джоргия Гулф" (США), "Хьюлс", "Дейче Сольвей Верне" (ФРГ) и др. [145].

Анализ марочного ассортимента жестких материалов выявил следующие четко выраженные тенденции: за период 1960–1980 гг. расширение ассортимента происходило не за счет появления новых марок материала, а за счет более направленного применения каждой новой марки [66]; за период с 1980 г. по настоящее время созданы материалы с новым комплексом свойств, значительно расширяющие сферу применения "старого" полимера. Например, были разработаны ПВХ композиции конструкционного назначения со стекловолокном для изделий с высокой теплостойкостью (100–110 °С по сравнению с 74 °С для стандартных композиций), уменьшенной ползучестью, хорошей химической стойкостью и уменьшенной горючестью, а также относительно легкой перерабатываемостью (литьем под давлением в корпусе и опорные плиты вакуумных насосов и экструзией в трубы и профили). Свойства ПВХ композиций, армированных стекловолокном, приведены ниже (в числителе – для литья, в знаменателе – для экструзии):

Плотность, кг/см ³	1,29–1,59/1,29–1,45
Содержание стекловолокна, %	10–30/10–20
Прочность при растяжении, МПа	56–98/54,6–66,5
Модуль упругости при изгибе, МПа	3206–8750/3150–4550
Ударопрочность по Изоду с надрезом, кг·см/см	0,7–8,5/7–7,7
Температура начала тепловой деформации, °С	110–86/102–85
Относительный спиралевидный поток, см	52–105/Не нормируется
Воспламеняемость UZ-94Д	0–5/0–5

Такие композиции под названием "Фиберлок" с содержанием стекловолокна от 10 до 30% рекламирует с 1987 г. фирма "Гудрич Хемикалс". Их стоимость на 20–40% больше стоимости неармирован-

ных композиций, однако высокий уровень свойств изделий из этих композиций оправдывает их применение [145].

Дальнейшее совершенствование ПВХ материалов строительного назначения связано со снижением их себестоимости. Эта задача решается при улучшении или по крайней мере без ухудшения эксплуатационных свойств изделий путем вспенивания, гофрирования, армирования рубленными волокнами с одновременной их ориентацией, использования отходов ПВХ, а также применением соэкструзии. Увеличивается число фирм, рекламирующих изготовленные соэкструзией профили, панели и трубы из вспененного ПВХ [111]. Так, в 1987 г. поставщиком труб из вспененного ПВХ стала фирма "Нейл Апрон" (США); ее новая экструзионная линия дает 31% экономии материалов. Организовано производство плит из вспененного ПВХ с внешним тонким покрытием из монолитного ударопрочного и атмосферостойкого ПВХ фирмами "Кадилак Пластикс" (США), "Симона унд Гебрюдер Комерминг Нунштоф верке" (ФРГ). Их изделия имеют ударную прочность, в 10 раз превышающую прочность изделий из обычного ПВХ.

При производстве дренажных труб в качестве вспененного внутреннего слоя используют отходы ПВХ. Другим примером экономии полимерного материала и снижения себестоимости является армирование ПВХ рубленными волокнами (например, целлюлозными) с одновременной их ориентацией [116]. Достигается снижение себестоимости труб на 20% при значительном улучшении их свойств, которые приведены ниже (числитель – армированные трубы, знаменатель – неармированные):

Толщина стенки, мм	1,9/2,4
Диаметр, мм	11/11
Расширение под давлением внутри трубы, %	
0,2 МПа	2/2
0,4 МПа	2,5/5
0,6 МПа	3/9
0,8 МПа	4/12
Давление разрушения, МПа	2,57/1,57

Прочность армированной стенки трубы на 66% выше прочности неармированной, несмотря на меньшую толщину; это позволяет значительно уменьшить материалоемкость изделий. Трубы, армированные ориентированными волокнами, обладают также повышенным сопротивлением ползучести, что является решающим при использовании труб при повышенных температуре и давлении.

В 1987 г. фирма "Упонор" (Финляндия) рекламировала новый тип дренажных труб из ПВХ, которые на 30–50% дешевле, чем обычные ПВХ трубы такой же твердости. Наружная сторона трубы гофрирована, внутренняя – гладкая. Такая форма трубы позволяет экономить ПВХ при их производстве. Трубы выпускаются с внутренним диаметром 180, 225 и 300 мм. Получение труб, прокладка и подгонка их не требует особых условий. Разработана технология литья фитингов с теми же характеристиками [171].

13.2. Эластичные поливинилхлоридные материалы

Для придания ПВХ материалам эластичности без применения низкомолекулярных пластификаторов используют способы смешения с различными смолами, сополимеризации и прививки [194]. В качестве примера первого способа можно привести смешение ПВХ с термопластичным полиуретаном. Сополимеры этилена с винилацетатом (ЭВА) применяют в качестве внутренних нелетучих и неэкстрагируемых пластификаторов или атмосферостойких модификаторов ударопрочности ПВХ. Для полной совместимости с ПВХ содержание винилацетата должно составлять >60%. Эти сополимеры очень мягкие и липкие и поэтому трудно поддаются переработке на обычном для ПВХ оборудовании. Для этих же целей используют и хлорированный полиэтилен (ХПЭ). Нитрилбутадиеновый каучук (частично сшитый), является распространенным модификатором пластифицированного ПВХ для улучшения его маслостойкости.

Чтобы реализовать такие свойства ЭВА, как отличная стойкость к агрессивным средам, тепловому старению и УФ излучению, для получения достаточно дисперсного продукта требуется прививка ВХ. Большинство привитых сополимеров содержат 45% ВА, который только частично совместим с ПВХ, что исключает получение прозрачных изделий.

Известные марки ХПЭ, используемые в качестве модификаторов ПВХ, содержат 36 и 42% хлора и достаточно хорошо совместимы с ПВХ. Так, ХПЭ с 36% хлора применяется в качестве модификатора ударопрочности непластифицированного ПВХ, с 42% хлора – пластифицированного. В этом случае ХПЭ представляет собой как бы армированный ПВХ, так как ПВХ действует как активный наполнитель в матрице ХПЭ. Вследствие гетерогенной природы этих композиций их физические характеристики гораздо ниже по сравнению со стандартным пластифицированным ПВХ с такой же твердостью.

Бутадиен-нитрильный каучук существенно улучшает маслостойкость пластифицированного ПВХ, но его применение ограничено очень высокой вязкостью, отсутствием пластифицирующего эффекта и относительно низкими термостабильностью и светостойкостью. Его используют в качестве добавки к пластифицированным ПВХ рецептурам в количестве, ограниченном максимальной вязкостью, которая может быть допущена в данном процессе.

Хотя частичная несовместимость, характерная для этих материалов, имеет положительный эффект, когда это касается морозостойкости, но обуславливает и недостатки, касающиеся технологичности, прозрачности, физических свойств, необходимости в дорогостоящем процессе прививки.

Перечисленные выше ограничения в отношении сополимеров ЭВА могут быть преодолены путем модификации. Винилацетат частично заменяют третьим мономером путем введения второго типа полярной группы в молекулу, который в 3,5 раза эффективнее с точки зрения

совместимости с ПВХ, чем ВА. Это позволяет получать тройные сополимеры этилена, содержащие ≈50% ВА, полностью совместимые с ПВХ. В результате получают ПВХ материалы относительно твердые и совершенно нелипкие. Их поставляют в виде хорошо сыпучих гранул, которые можно без труда смешивать со всеми гомо- и сополимерами ВХ [111].

Благодаря высокой совместимости с ПВХ и ингредиентами ПВХ композиций тройные сополимеры этилена могут применяться различными способами. Их можно вводить, например, в качестве добавки в рецептуру, содержащую ПВХ и ДОФ, которая заменяет часть пластификатора. В результате этого повышаются масло- и химическая стойкости, поскольку уменьшается доля пластификатора и увеличивается доля полимера. Кроме того, получаемые в результате этого композиции имеют незначительно более высокую вязкость, чем смеси ПВХ с пластификатором, т.е. достигаемая масло- или химическая стойкость не зависит от способности оборудования перерабатывать высоковязкие композиции.

Поскольку тройные сополимеры являются эффективными пластификаторами, то можно получать эластичные продукты без собственно пластификаторов. В таких рецептурах типичное соотношение ПВХ: тройной сополимер составляет 1:1. Получаемые композиции имеют твердость по Shore (A) около 80, отличную химическую стойкость и стойкость к старению. Если использовать соответствующие стабилизаторы, то композиции могут быть прозрачными. Тройные сополимеры для этой цели получают сополимеризацией ВХ с этиленом, винилацетатом, эфирами акриловой кислоты и другими мономерами.

Известен способ прививки винилхлорида на сополимер этилена с винилацетатом, используемый в промышленности, однако при этом способе трудно получить прозрачный материал [194]. Кроме этого, существует способ [95, 96] прививки винилхлорида на термопластичный полиуретан, который растворяют ВХ, а затем ВХ подвергают радикальной полимеризации. Эластичные материалы получают без добавления пластификатора, поэтому они не мигрируют, обладают хорошей маслостойкостью и стойкостью к термостарению.

В результате исследований, направленных на создание непластифицированного мягкого ПВХ для медицинских целей, японским ученым удалось получить прозрачный мягкий материал "Эсмэдэйка" путем прививки к сополимеру винилацетат-этилен винилхлорида и этилена, а в случае необходимости также акрилового сополимера [129].

13.3. Утилизация отходов поливинилхлорида

В производствах по переработке ПВХ промышленные отходы используют в направлениях рециклизации и изготовления вторичного сырья и изделий. Безвозвратные отходы, образующиеся на некоторых стадиях производства, не превышают 1–2% и после переработки (агломерации) в водонерастворимые формы подвергаются захоронению вместе с тарой из-под сырья.

Наиболее остро проблема утилизации изделий из ПВХ встает в связи со значительным увеличением объема выпуска упаковочных ПВХ материалов одноразового пользования (пленки, бутылки, емкости и др.). К 1995 г. в нашей стране на эти цели будет использоваться около 50 тыс. т ПВХ материалов. Наиболее рациональная структура использования ПВХ по мнению зарубежных специалистов должна быть следующей: 10% — для изделий со сроком службы до 1 года, 90% — для продукции с длительным сроком службы (5–8 лет). В нашей стране практически отсутствует опыт использования вторичного ПВХ сырья из бытовых отходов, поэтому целесообразно рассмотреть достижения в этой области Франции и ФРГ [114].

Утилизация ПВХ тары. В 1984 г. после шести лет деятельности, завершившейся потерей около 25 млн французских франков, консорциум "Грепп", занимавшийся переработкой использованной ПВХ тары, приостановил свою деятельность. Полагали, что конец деятельности консорциума означает конец утилизации ПВХ вторсырья. Все оказалось иначе, а постоянно растущее количество использованной ПВХ тары превратилось в источник сырья: то, что не смогли сделать крупные компании, осуществили компании поменьше, используя инфраструктуру, унаследованную от своих предшественников. Эта инфраструктура состояла из городских служб, занимающихся сбором использованной ПВХ тары, и из ассоциации изготовителей тары и поставщиков полимеров — "Геком".

Во Франции почти вся пластиковая тара для безалкогольных напитков изготавливается из ПВХ. На установках по переработке тары ПВХ тару отделяют от стеклянной потоком воздуха. Остающиеся частицы постороннего материала удаляют вибрацией, ПВХ тару измельчают в хлопья размером 0,8–1,5 мм.

Для расширения рынка сбыта этих хлопьев необходимо повысить их насыщенную плотность и чистоту. На фирме "Микроник" после промывки и центрифугирования хлопья измельчают до состояния тонкодисперсного порошка и сушат. Примеси, например, полиэтилентерефталат, из которого также изготавливают тару, в процессе измельчения не разрушаются, их впоследствии можно отделить просеиванием. После просеивания получали порошкообразный ПВХ с размером частиц менее 500 мкм (50–60% от общего содержания), с размером частиц менее 1 мм (30–40%) и порошок, включающий все остальные частицы (~10%), а также примеси, попадающие из ПВХ тары из-под масла, полиэтилентерефталат и др. Порошок с размером частиц до 500 мкм поставляют переработчикам, использующим его в качестве сырья для производства таких изделий, как профили, соэкструдированные трубы (внутренний слой) и покрытия для полов (внутренний слой). Порошок с размером частиц до 1 мм почти полностью перерабатывают в профили с коротким сроком службы, применяемые для упаковки. Оставшийся порошок используют в качестве модификатора материалов для дорожных покрытий.

По данным Министерства охраны окружающей среды Франции сбор

ПВХ тары предусматривает расходы в сумме 1180 франков за тонну, для переработки этих отходов в хлопья требуются дополнительные затраты порядка 800 франков. С учетом необходимости сбора и уничтожения ПВХ тары цена 1200 франков за тонну, выплачиваемая фирмой "Геком" за ПВХ хлопья, представляется разумной. Фирма "Геком" продает хлопья по цене рынка сбыта, которая ниже цены 1200 франков за тонну, которую платит сама "Геком", однако благодаря росту спроса на это сырье и накоплению опыта она надеется выйти на неубыточные цены [114].

Возможность утилизации отходов должна учитываться уже на стадии проектирования изделий из ПВХ. Поэтому многослойные (соэкструдированные) изделия имеют еще один слой, называемый "экологическим" или "отходным". Материал, использованный в этом слое и формирующий основу изделия, представляет собой отходы в виде смеси различных материалов. По мере накопления опыта по процессам соэкструзии и вспенивания однослойные изделия, такие как дренажные трубы, заменяют на многослойные, в которых вспененный внутренний слой состоит из ПВХ вторсырья. Это обеспечивает снижение массы дренажных труб (что облегчает их установку) при сохранении требуемой прочности, и сокращение расхода материалов.

Претерпевают конструкционные изменения и другие изделия, для того, чтобы можно было утилизировать эти изделия без особых затруднений. Например, бутылки из ПВХ для негазированных вод производят из прозрачного ПВХ, используя для этого совместимые стабилизаторы. Пустая бутылка без пробки содержит всего один посторонний материал — этикетку. При использовании для фиксации этикетки водорастворимого клея она может быть легко отделена от ПВХ в процессе утилизации вторсырья.

Утилизация энергии и сырья в процессе сжигания отходов. В процессе сжигания происходит разделение компонентов на горючие и негорючие. Горючие компоненты можно утилизировать повторно в виде энергии, негорючие — в качестве сырья. ПВХ на 43% состоит из фракции горючих углеводородов, получаемых из топлива, и на 57% из негорючей фракции Cl, получаемой из NaCl. В ФРГ были предприняты первые попытки утилизации негорючих отходов с помощью процесса сжигания.

Крупные города Европы сжигали свой бытовой мусор еще до XIX в. Когда площади для захоронения отходов сократились, основным движущим фактором стало сокращение объема (на 90%) сжигаемого мусора. После нефтяного кризиса 1973 г. тепло, высвобождающееся при сжигании бытового мусора, стали утилизировать. Установки сжигания мусора стали строить вблизи ТЭЦ и сооружений, требующих подачи тепла. Пар передают на ТЭЦ, где его превращают в электроэнергию и горячую воду, которая подается для обогрева крупных зданий. В ходе этого процесса горячую фракцию углеводородов, содержащуюся в ПВХ вторсырье бытового мусора, можно утилизировать повторно в виде энергии. Для ПВХ численное значение теплотворной способности

составляет 18,9 МДж/кг, что несколько выше соответствующей характеристики древесины или бумаги.

Интервал температуры сжигания мусора составляет 800–1000 °С, при этом негорючий мусор [30% (мас.)] состоит не только из железа, стекла, кирпича, фарфора, но и включает кадмий, ртуть, серу, хлор и т.д. Хлор, содержащийся в поваренной соли, овощах, бумаге и ПВХ, в процессе сжигания превращается в значительной степени в соляную кислоту. Поэтому независимо от присутствия ПВХ в бытовом мусоре городов необходимо принимать меры защиты окружающей среды в процессе сжигания мусора. Получаемую при сжигании мусора соляную кислоту можно использовать для восстановления тяжелых металлов (в особенности ртути и кадмия), высвобождающихся в ходе того же процесса [132]. Так, соляную кислоту нейтрализуют едким натром и в итоге получают соль. После очистки эта соль может быть утилизирована в электрохимическом процессе, в ходе которого производят хлор. Используя этот хлор в производстве ПВХ, производственники замыкают цепь, обеспечивающую полную утилизацию фракции негорючих материалов, входящей в состав ПВХ [148].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.
2. Ануфриев В.А., Пегухов А.Д., Сенатов В.А., Зеерлин В.Г. Линия для производства рукавных и комбинированных полимерных пленок. Обз. инф. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1982. 42 с.
3. Барамбойм Н.Н. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1971. 384 с.
4. Белякова Л.К., Чуркина И.Б., Заламеева Г.А., Пишин Г.А. Переработка ПВХ в жесткие материалы и изделия различного назначения. Обз. инф. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 40 с.
5. Бернхардт Э. Переработка термопластических материалов: Пер. с нем./Под ред. Г.В.Виноградова, М.: Гос.науч.-техн. изд. хим. лит-ры, 1962. 747 с.
6. Блюменталь М.Г., Сафулин Д.М. //Пласт. массы. 1978. № 9. С. 47–49.
7. Богданов В.В. Методы исследования технологических свойств пластмасс: Учеб. пособие. Л.: Ленингр. ун-т, 1978. 176 с.
8. Виноградов Г.В., Прозоровская Т.В. //Пласт. массы. 1964. № 5. С. 50–57.
9. Вишневская И.Н., Пишин Г.А., Захарова З.С. и др. О природе "рыбьих глаз" в пластифицированном ПВХ. Тезисы докл. науч.-техн. конф. Дзержинск: НИИТЭХИМ, 1986. 28 с.
10. Вредные вещества в промышленности: Справочник. Т. 3. Л.: Химия, 1977. 444 с.
11. Борт Д.Н., Рылов Е.Е., Окладнов Н.А. //Высокомогл. соед. 1965. А 7. № 1. С. 50–54.
12. Гузеев В.В., Березов Л.В., Мозжухин В.Б. и др. //Высокомогл. соед. Т. 9 А. № 12. С. 2607.
13. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.
14. Геррманн Х. Шнековые машины в технологич.: Пер. с нем./Под ред. М.Л.Фридмана. Л.: Химия, 1975. 230 с.
15. Головченко Н.И., Китайгора Е.А., Мозжухин В.Б. и др. Огнестойкие ПВХ-композиции с пониженным дымо- и газовыделением. М.: НИИТЭХИМ, 1984. С. 12–14.
16. Голуб И.Г., Теплов Б.Ф., Овчинников Ю.В. //Пласт. массы. 1977. № 1. С. 68.
17. Горбунова Е.В., Феев Ю.С., Горшков В.С. и др. //Пласт. массы. № 10. 1981. С. 12–14.
18. Горский Б.З., Пахаренко В.А. //Хим. пром. Украины. 1969. № 6. С. 14–15.
19. Горшков В.С., Мягков М.А., Сироткина Н.А. и др. //Пласт. массы. 1972. № 10. С. 40–42.
20. Гришин А.Н., Зеерева Ю.А. и др. //Пласт. массы. 1983. № 9. С. 15–16.
21. Гузеев В.В., Ежов В.С., Фафиков М.Н. и др. //Пласт. массы. 1979. № 6. С. 30–31.
22. Глухов Е.Е., Клас С.И. //Пласт. массы. 1960. № 5. С. 22–25.
23. Гусев Л.С., Шаргородский А.М., Савельев А.П. и др. Сборник трудов НИИсантехники. Общ. "Знание": Л., 1972. С. 10–14.
24. Ениколопов Н.С., Вольфсон С.А. //Пласт. массы. 1980. № 11. С. 9.
25. Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокшенова Л.А. //Композиционные полимерные материалы и их применение. Тезисы докл. I Всесоюз. конф. Ташкент, АН СССР, АН УзССР. 1980, т. 1, с. 22.
26. Заводчикова Н.И., Лапугко Б.Н., Вишневская И.Н. и др. //Состояние исследований и перспективы развития технологии получения и переработки поливинилхлоридных материалов. Тезисы докл. Всес. науч.-техн. конф. Дзержинск: НИИ полимеров, 1986. 30 с.

27. Зверева Ю.А., Попов В.А., Гузеев В.В. и др. // ДАН СССР. 1980. Т. 252. № 5. С. 1174 — 1176.
28. Зелингер Н. // Сб. Пражского химико-технологического института. 1976. С. 24, 53 — 75.
29. Зимон Л.Д., Андрианов Е.И. Аутогезия сыпучих материалов. М.: Металлургия, 1978. 288 с.
30. Иванчев С.С., Ениколопов Н.С., Полозов Б.В. и др. // Высокомол. соед. 1981. Т. А23. № 9. С. 2064 — 2070.
31. Иванчев С.С., Гольдман А.Я., Ениколопов Н.С. и др. // ДАН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1223 — 1225.
32. Ильин С.И. Новые способы производства поливинилхлоридных пленок. М.: Легкая индустрия. 1980. 176 с.
33. Калинина Г.Е., Ельяшевич А.И., Лейтман М.И. и др. Состояние и тенденции развития производства и применения сополимеров олефинов. Обз. иф. Сер. Полимеризационные пластмассы. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 35 с.
34. Калинин Э.Л., Марам Е.И., Саковцева М.Б. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 47 — 48.
35. Кальтвассер Г. Проблемы повышения ударной вязкости ПВХ. Обз. иф. Вып. 12. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 34 с.
36. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. С. 181.
37. Каргин В.А., Соголова Т.И. Структура и механические свойства полимеров. М.: Наука, 1979. С. 312 — 315.
38. Кац Г.С., Милевский Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Пер. с англ. / Под ред. П.Г.Бабаевского. М.: Химия, 1981. 736 с.
39. Константинов В.Н., Тимергалаев Р.Г., Воскресенский В.А. // Пласт. массы. 1975. № 12. С. 34 — 36.
40. Курев Е.М., Малышев Л.Н. // Пласт. массы. 1975. № 11. С. 73 — 74.
41. Курта С.А., Чуйко А.А., Хабар Н.В. и др. // Высокомол. соед. Т. А27. № 6. 1985. С. 1262 — 1268.
42. Лапутько Б.Н., Малкин А.Я. // Пласт. массы. 1990. № 5. С. 57 — 59.
43. Лапутько Б.Н., Попов В.А., Гузеев В.В. и др. // Высокомол. соед. 1985. Т. Б27. № 10. С. 752.
44. Лапутько Б.Н., Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реологические свойства ПВХ. Обз. иф. М.: НИИТЭХИМ, 1983. 39 с.
45. Лапутько Б.Н., Савельев А.П., Пишин Г.А. // Пласт. массы. 1990. № 3. С. 79 — 81.
46. Лапшин В.В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. М.: Химия, 1974. 270 с.
47. Липатов Ю.С. Физическая химия напoлиеиных полимеров. М.: Химия, 1977. 303 с.
48. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972. 424 с.
49. Максимова Т.В., Геоздев И.В., Новокшенова Л.А. и др. // Сб. науч. трудов НПО "Пластик". Переработка напoлиеиных материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1982. С. 20 — 28.
50. Маленко К.С., Шкуро В.М., Быдаков А.В. // Оборудование для пластмасс и резины. Серия ХН-2. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1976. 40 с.
51. Малкин А.Я., Фридман М.Л. // Пласт. массы. 1976. № 8. С. 23 — 28.
52. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. С. 52 — 67.
53. Малышев Л.Н., Штаркман Б.П. // Пласт. массы. 1971. № 5. С. 18 — 24.
54. Малышев Л.Н., Карпачева Л.И., Федосеева Г.Т. и др. // Пласт. массы. 1972. № 1. С. 52 — 54.
55. Малышев Л.Н., Карпачева Л.И., Заварова Т.Б. // Пласт. массы. 1975. № 3. С. 64 — 65.
56. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979. 272 с.
57. Минскер К.С., Малышев Л.Н., Карпачева Л.И. и др. // Пласт. массы. 1972. № 9. С. 52 — 55.
58. Мирзаизов Н.Х. Микропористые листовые материалы с улучшенными свойствами

- на основе поливинилхлорида. Дисс. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им Д.И.Менделеева, 1985.
59. Морозов И.В., Стрелкова Л.Д., Шатица А.К. и др. // Пласт. массы. 1990. № 3. С. 60 — 61.
60. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты: Пер. с англ. / Под ред. Ю.К. Годовского. М.: Химия, 1979. 440 с.
61. Николаев А.Ф., Тризнов В.Л., Вишнякова Л.В. и др. // Пласт. массы. 1973. № 8. С. 17 — 19.
62. Оболенова Е.С., Роговина Л.З., Дмитриева Н.А. и др. // Коллоид. ж. 1974. Т. 36. С. 984.
63. Оболенская Л.И. Пластифицирующие устройства. Обз. иф. Сер. Переработка пластмасс. М.: НИИТЭХИМ, 1976. 38 с.
64. Петухов А.Д., Сенатов В.А. Оборудование для производства полимерных пленок. Обз. иф. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1978. 50 с.
65. Пишин Г.А., Савельев А.П., Пичугина С.В. и др. // Пласт. массы. 1988. № 3. С. 19 — 20.
66. Пишин Г.А., Воронкова И.А., Белякова Л.К. // Пласт. массы. 1989. № 12. С. 6 — 8.
67. Овербек Д. Наука о коллоидах: Пер. с англ. / Под ред. Г.Р.Кройта. Т. 1. М.: Издательство, 1955. 171 с.
68. Рейнер М. Реология: Пер. с англ. М.: Наука, 1965. 181 с.
69. Полимер-полимерные композиции. Обз. иф. Сер. Полимеризационные пластмассы. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 63 с.
70. Попова З.В., Тихова Н.В. // Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Е.Н.Зильбермана. М.: Химия, 1968. 288 с.
71. Попов В.А., Гузеев В.В., Зверева Ю.А. и др. // Высокомол. соед. 1984. Т. А26. № 12. С. 2489 — 2495.
72. Попов В.А., Фридман М.Л., Абрамов В.В., Ениколопан Н.С. Реологические и технологические свойства напoлиеиных полимерных материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 38 с.
73. Промышленность полимерных, мягких кровельных и теплоизоляционных материалов. Вып. 9. М.: ВНИИЭСМ, 1979. 32 с.
74. Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. М.Ричардсона. М.: Химия, 1980. 472 с.
75. Раум Б., Нойдерт Р., Брюкман Х. Литье жесткого ПВХ: Пер. с нем. Обз. иф. Вып. 1. М.: НИИТЭХИМ, 1987. 36 с.
76. Ронкин Г.М. Современное состояние производства и применение хлорированных полиолефинов. Обз. иф. Вып. 1 (3). М.: НИИТЭХИМ, 1979. 78 с.
77. Савельев А.П., Малышев Л.Н., Брагинский В.А. и др. // Пласт. массы. 1973. № 6. С. 56 — 59.
78. Савельев А.П., Брагинский В.А., Зубарева Н.А. // Пласт. массы. 1971. № 6. С. 28 — 31.
79. Северс Э.Г. Реология полимеров: Пер. с англ. / Под ред. А.Я.Малкина. М.: Химия, 1966. 200 с.
80. Смирнов Г.П. // Хим. пром. за рубежом. 1980. № 2 (206). С. 69 — 81.
81. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров: Пер. с англ. / Под ред. Р.В.Торнера. М.: Химия, 1984. 630 с.
82. Трапезников А.А. // Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. 301 с.
83. Телешов В.А., Точин В.А. // Пласт. массы. 1984. № 7. С. 10 — 12.
84. Тиниус К. Пластификаторы: Пер. с нем. / Под ред. Е.Б.Тростянской. М.: Химия, 1964. 915 с.
85. Толстая С.В. // Вестник АН СССР. 1978. № 11. С. 70 — 75.
86. Четфилд Х.В. Лакокрасочные покрытия: Пер. с англ. М.: Химия, 1968. С. 128.
87. Хуфхагель В.К., Леман Р., Манкель К.Х. Производство искусственных кож: Пер. с нем. / Под ред. С.И.Коистантиновой, А.А.Касьяновой, Н.Ю.Водолага и др. М.: Легпромбыт-издат, 1986. 247 с.
88. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров: Пер. с англ. / Под ред. Г.В.Виноградова, М.Л.Фридмана. М.: Химия, 1979. 368 с.

89. Чижов Ю.П., Гулин Г.В. Листовые материалы и оборудование для их производства. Обз. иф. Сер. Переработка пластмасс. М.: НИИТЭХИМ, 1988. 41 с.
90. Шаргородский А.М. //Пласт. массы. 1974. № 3. С. 33 - 35.
91. Шаргородский А.М., Журкин Ю.М., Богданов В.В. и др. Подготовка и смешивание композиций/Под ред. В.А.Брагинского. Л.: Химия, 1973. 35 с.
92. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
93. Штаркман Б.П., Курев Е.М., Малышев Л.Н. //Пласт. массы. 1967. № 6. С. 58 - 61.
94. Яхно О.М., Дубовицкий В.Ф. Основы реологии полимеров. Киев: Высшая школа, 1976. 153 с.
95. Пат. 37019 Японии, 1983.
96. Пат. 403121 Японии, 1983.
97. Пат. 944727 ФРГ, 1949.
98. Заявка 2156893 Франции, 1973. В29 F 5/00.
99. Пат. 2127654 Японии, 1990.
100. Пат. 2337361 Франции.
101. Пат. 2393814 Бельгии.
102. Пат. 2310431 ФРГ. C08 F 3/30.
103. Пат. 3018922 ФРГ. C08 L 51/06.
104. Пат. 3334667 ФРГ. C08 F 6/24.
105. Пат. 216244 ГДР. C08 F 259/04.
106. Andreas J. //Kunststoffe. 1985. № 8. S. 75 - 79.
107. Apel K. //Einfärben von Kunststoffen, VDJ Bildungsverk Düsseldorf, 1968. 365 s.
108. Bustwtd J., Lundqvist J. //Vinyl Technology. 1980. V. 2. N 4. P. 209 - 211.
109. Berger R. //Plaste und Kautschuk. 1972. B. 19. N 2. S. 113 - 118.
110. Bilogan W. //Kunststoffe. 1980. B. 70. N 6. S. 337.
111. Beckmann J. //3-rd Inter. Conf. PVC' 87. Brighton, 1987. B. 21. S. 25 - 30.
112. Collins E.A., Metzger A.A. //Polymer Eng. and Sci. 1976. V. 16. N 4. P. 240 - 245.
113. Chauffoureaux J.C., Dehennau C., Rijckevorsel J. //Flow and thermal stability of Rigid PVC. New York, November, 1977. 16 P.
114. Claerbout J. //Conservation and Recycling. 1987. V. 10. N 2/3. P. 185 - 190.
115. Domininghaus H. //Gummi-Fasern-Kunststoffe. 1984. B. 37. N 8. S. 386.
116. Dufont D. //Rev. Icn. Cantch. Plast. 1986. N 600. P. 63 - 65.
117. Europ. Plast. News. 1971. V. 4. N 12. P. 60.
118. Emfaly Plastymanul S.Q. 1979. N 215. P. 21 - 23.
119. Eberhard G. //Plast und Kautschuk. 1975. B. 22. N 1. S. 37 - 39.
120. Ehrmann G., Robens G., Wagner M.H. //Kunststoffe. 1974. B. 64. N 9. S. 463 - 469.
121. Frederiksen O. //J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. N 1. P. 69 - 72.
122. Funger B. //Vortrag am 15.06. 1989 in Krefeld des Symposiums der Firma Ednard Hüsters Krefeld. 25 S.
123. Jörlich E. //Kunststoffe. 1987. N 10. S. 1073 - 1076.
124. Giegrich V. //Plastverarbeiter. 1974. B. 25. N 3. S. 145 - 150.
125. Hufnagel W. //Plastverarbeiter. 1967. B. 18. N 9. S. 579 - 590.
126. Hufnagel W., Doboczky Z. //Plastverarbeiter. 1966. B. 17. N 2. S. 61 - 67.
127. Heibel F., Schimmel P. //Plaste und Kautschuk. 1977. B. 24. N 6. S. 411 - 415.
128. Hufnagel W., Bentel P. //Plastverarbeiter. 1969. B. 20. N 3. S. 149 - 158.
129. Hosogava V. //Kobunsi naho. 1983. V. 32. N 2.
130. Herrmann H. //Chem. Ing. Techn. 1966. S. 25 - 29.
131. Han C.D., Park L.Y. //J. Appl. Polym. Sci. 1975. N 19. P. 3257.
132. Hubbert V. //Chem. Ing. Tech. 1984. V. 56. N 10.
133. Jnesch V.V. //Plaste und Kautschuk. 1976. B. 23. N 12. S. 901 - 905.
134. Japan Chem. Week. 1986. V. 27. N 13. P. 45.
135. Japan Chem. Week. 1985. V. 26. N 1334. P. 6.
136. Japan Chem. Animal. 1983. V. 12. P. 76.

137. Jones D.R., Hawkes J.C. //Plastics Inst. 1967. V. 35. N 120. P. 775 - 778.
138. Judson E., Rager S. //Polymer Eng. and Sci. 1967. V. 7. N 1. P. 45 - 49.
139. Jehudan E. //J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. N 5. P. 1625 - 1626.
140. J. Macromol. Sci. Phys. 1977. V. 14. N 1. P. 29 - 86.
141. J. Vinyl. Technol. 1980. V. 2. N 3. P. 160 - 164.
142. Joye D.D., Pochlein G.W., Denson C.D. //Trans. Soc. Rheol. 1973. N 17. P. 287.
143. Kleinhe E. //Plast. Technol. 1985. N 8. P. 75 - 79.
144. Kacir L., Marhis M. //Eur. Plast. News. 1978. V. 5. N 2. P. 37 - 38.
145. Kosin Winner //Plastverarbeiter. 1986. B. 37. N 10. S. 238, 243 - 245.
146. Kessel B. //3-rd Int. Conf. PVC87. Brighton. 1987. B. 21. S. 1 - 4.
147. Kunststoffe. 1985. N 9. S. 33 - 35.
148. Kunststoffe. 1986. N 21. S. 22 - 23.
149. Lufzel G. //Kunststoffe. 1987. N 10. S. 1088 - 1091.
150. Legros J., Deligny J. //Chimie etindustrie. 1970. V. 3. N 10. P. 1201 - 1207.
151. Lyngnai-Jorgensen J. //Polym. Eng. and Sci. 1974. V. 14. N 5. P. 342 - 351.
152. Lindt J.T. //Polym. Eng. and Sci. 1976. V. 16. P. 284 - 291.
153. Lehken L.P. //Verlag Berliner Union. 1968. 15 S.
154. Modern Plast. Int. 1985. V. 15. N 11. P. 52.
155. Modern Plast. Int. 1986. V. 16. N 1. S. 10.
156. Modern Plast. Int. 1985. V. 15. N 11. P. 54.
157. Modern Plast. Int. 1980. V. 10. N 12. P. 50.
158. Marshall B.J. //Brit. Plastics. 1969. V. 42. N 8. P. 70 - 74.
159. Morell S.H. //Plast. and Rubber Process and Appl. 1981. V. 1. N 2. P. 179 - 186.
160. Menges G., Müller J. //Plastverarbeiter. 1966. B. 17. N 7. S. 398 - 402.
161. Mahn H., Orth H., Roitzsch K., Wöckener W. //Plastverarbeiter. 1967. N 9. S. 609 - 618.
162. Naetsch H., Nicholaus W. //Plastverarbeiter. 1967. N 9. S. 609 - 618.
163. Peter V. //Offic plast et caontch. 1981. B. 28. N 285. S. 40 - 43.
164. Pazur A.S. //J. of Vinyl Technology. 1983. V. 9. P. 40.
165. Plast. Eng. 1978. V. 34. N 1. P. 62.
166. Pukazsky B. //Müanyag es gumi. 1969. V. 6. N 8. P. 302 - 308.
167. Plast Technol. 1977. V. 23. N 8. P. 97.
168. Polym. Eng. and Sci. 1972. V. 12. N 3. P. 199 - 203.
169. Polym. Eng. and Sci. 1978. V. 18. N 10. P. 824 - 832.
170. Plast World. 1987. V. 45. N 5. P. 72.
171. Plast. Peohnal. 1987. V. 33. N 10. P. 102.
172. Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. N 8. P. 2033 - 2050.
173. Periberg S.E., Burneff P.A. //Encyclopedia of PVC. Nass. Leonardz. 1977. V. 3. P. 1861.
174. Petric C.J.S. //Rheol. Acta. 1973. N 12. S. 92.
175. Rice P., Adam U., edited by A. Whelan, J.L. Chaff //Developments in PVC Production and Processing. London, 1977. 235 p.
176. Raasch J. Beanspruchung und Verhalten suspendierter Feststoffteilchen in Scherströmungen hoher Zähigkeit. //Dissertation T.H.Karlsruhe. 1961. 272 S.
177. Richter G., Engel H. //Plaste und Kautschuk. 1980. N 10. S. 565 - 569.
178. Sellier A.J. //Plast. Eng. 1974. V. 30. N 11. P. 20 - 24.
179. Siegluff C.L. //Polym. Eng. Sci. 1969. V. 9. N 2. P. 81 - 85.
180. Shah L. //SPE J. 1973. V. 29. N 4. P. 65 - 70.
181. Shulz S., Bornemann J. //Plastverarbeiter. 1975. B. 26. N 3. S. 146 - 148.
182. Stapfer C.H. //Plast. Eng. 1977. N 12. V. 33. P. 35 - 37.
183. Schramm G. //Kunststoffe. 1968. B. 58. N 10. S. 607 - 702.
184. Sarvetnik H. //Plastisols and Organasols/Ed. by N.J. Van Nostrand Reinhold Comp., 1972. 232 p.
185. Shubert W., Helge S. //Plaste und Kautschuk. 1967. B. 14. N 8. S. 552 - 556.

186. Saffert R. //Kunststoffe Plastics. 1979. N 4. S. 32 - 37.
187. Toelcke G.A., Madonia H.J., Gogos C.G., Biesenberger J.A. //Polym. Eng. and Sci. 1967. V. 7. N 4. P. 318 - 323.
188. Toaka A. //Japan. Plast. 1972. V. 23. N 2. P. 25 - 28.
189. Vursen G.J. //Kunststoffe. 1969. B. 59. N 3. S. 180 - 182.
190. Vursen G.J., J.L.C. Dyhers //Kunststoffe. 1974. B. 64. N 26. S. 292 - 296.
191. Vymasal Z., Czako E. //Plasty a Kaučuk. 1974. Roc. 11. C. 1. S. 331 - 333.
192. Wöckener W. //Kunststoffe. 1976. N 12. S. 22.
193. Wöckener W. //Plastverarbeiter. 1974. N 25. S. 22.
194. Zudsi T., Ogawa X. //Chemical Industry. 1984. V. 35. N 1. S. 40 - 53.

Научное издание

Ульянов Владимир Михайлович,
Рыбкин Эдуард Петрович,
Гуткович Александр Давыдович,
Пишин Георгий Алексеевич

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Редактор Г.М. Медникова
Художественный редактор Л.А. Леонтьева
Технический редактор А.Л. Шелудченко
Корректор О.Б. Русакова

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающей технике

ИБ № 2816

Подписано в печать 07.01.92. Формат 60х88 1/16. Бумага офсетная № 2
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,64
Усл.кр.-отт. 17,89. Уч.-изд.л. 19,37. Тираж 5000 экз. Заказ 366 . С. 4

Ордена „Знак Почета“ издательство „Химия“
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2

Московская тип. № 9
Министерство печати и массовой информации РСФСР
109033, Москва, Волоцкая ул., 40