

УДК 541.64:678.765
DOI: 10.15372/KhUR20150303

Переработка отхода производства линейного полиэтилена

В. О. КУДЫШКИН, Р. Х. МАДИЕВ, А. А. САРЫМСАКОВ, С. Ш. РАШИДОВА

Институт химии и физики полимеров АН РУз,
ул. А. Кодири, 7б, Ташкент 100128 (Узбекистан)

E-mail: persival2015@yandex.ru

(Поступила 27.08.14; после доработки 19.11.14)

Аннотация

Разработана технология переработки промышленного отхода производства линейного полиэтилена, получаемого по жидкофазной технологии полимеризации в присутствии катализаторов Циглера – Натта. Технология предусматривает разделение отхода методом центрифугирования и простой перегонки фугата с получением низкомолекулярного полиэтилена, низкокипящей фракции углеводородов (130–210 °C) и кубового остатка. Установлены основные технические характеристики и области практического применения продуктов переработки отхода.

Ключевые слова: линейный полиэтилен, отход, низкомолекулярный полиэтилен, кубовый остаток, низкокипящая фракция

ВВЕДЕНИЕ

Создание безотходных и энергосберегающих технологий путем оптимизации условий производства – одна из задач, решаемых химической технологией в интересах устойчивого развития. Исходя из этого модернизация действующих производств также должна быть направлена на уменьшение их негативного влияния на окружающую среду, в частности на сокращение объемов неиспользуемых отходов.

В последнее время катализитическая система Циглера – Натта наиболее востребована в промышленном производстве полиэтилена. Технологический процесс с ее использованием сопровождается образованием в сополимерах значительного количества низкомолекулярных фракций – восков, которые удаляют отмыкой с использованием горячего растворителя и последующим отжимом. Образующаяся при этом жидкая фракция удаляется [1].

В Узбекистане на Шуртанском газохимическом комплексе с 2002 г. производится линейный полиэтилен (сополимер этилена с бутеном-1) мощностью 125 тыс. т/год. Синтез ведется по анионно-координационному механизму в присутствии катализаторов Циглера – Натта с использованием жидкофазной технологии полимеризации SCLAIRTECH, по лицензии компании NOVA Chemicals (Северная Америка). Эта технология позволяет варьировать физико-химические и реологические показатели полиэтилена, используя последовательный режим реакторов трубчатого и автоклавного типов. Благодаря этому на одной технологической линии можно производить линейный полиэтилен высокой, средней и низкой плотности за счет регулирования содержания звеньев бутена-1 в основной полимерной цепи.

В процессе сополимеризации в растворе циклогексана образуется жидкий отход – суспензия низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) в смеси растворителей. Низкомоле-

кулярная фракция удаляется в процессе выделения основного продукта вместе с растворителем. Объемы образующегося отхода достигают 550–1100 т/год, причем доля низкомолекулярного полиэтилена в них составляет 5–40 %. Лицензионная технология предполагает сжигание этого отхода в специальных печах, однако по ряду причин этот процесс до сих пор не реализован и отход не утилизирован.

Цель настоящей работы – разработка простого способа переработки отхода низкомолекулярного полиэтилена, характеризующегося минимумом аппаратных средств [2, 3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика отхода

Отход производства, содержащий НМПЭ, представляет собой суспензию желто-коричневого цвета с резким характерным запахом. При отстаивании он расслаивается с образованием осадка желтого цвета – собственно НМПЭ. Размер частиц суспензии колеблется

от 5.7 до 200 мкм, средний размер частиц равен 37 мкм. Жидкая фракция содержит большое число различных органических соединений, в основном производных циклоалканов с температурами кипения 130–280 °C.

Описание принципиальной технологической схемы

Нами предложена простая схема комплексной технологии переработки отхода НМПЭ (рис. 1). После отгонки циклогексана отход НМПЭ поступает в емкость-накопитель 1 и далее в центрифугу сепарационного типа 2. Центрифugирование при ускорении 200–250g обеспечивает разделение отхода на фугат и осадок. Осадок через промежуточную емкость-накопитель 10 поступает в вакуум-сушильную систему 5, обогреваемую водяным паром до температуры 120 °C. Время сушки составляет 3 ч. Разрежение в сушильной камере до остаточного давления 1 мм рт. ст. создается вакуумным насосом 7. Испарения попадают в вакуум-конденсационную систему 6, а высушенный НМПЭ отправляется на упаковку.

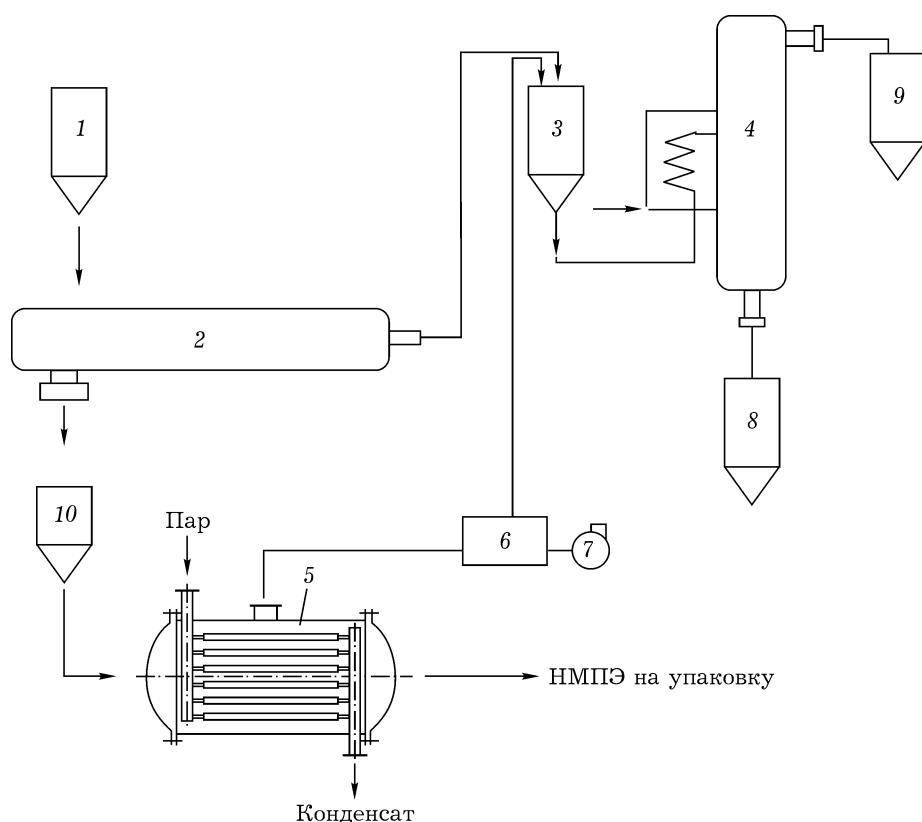


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки отхода низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ).

Фугат после центрифуги накапливается в емкости-накопителе 3, куда также поступает конденсированная смесь углеводородов из вакуум-конденсационной системы 6. Из емкости 3 смесь углеводородов подается в установку для простой перегонки 4, которая состоит из подогревателя и адиабатического испарителя. Смесь нагревается в змеевике подогревателя до температуры 220 °C. По мере повышения температуры образуется все больше паров, которые находятся в равновесии с жидкой фазой, и при температуре 220 °C парожидкостная смесь из подогревателя поступает в адиабатический испаритель. Последний представляет собой пустотелый ци-

линдр, в котором паровая фаза отделяется от жидкой. Низкокипящая фракция с температурой кипения 130–210 °C поступает в накопительную емкость 9, а кубовый остаток с температурой кипения выше 220 °C – в накопительную емкость 8.

Данная схема отработана в лабораторных условиях, установлены основные физико-химические характеристики получаемой продукции. Состав отхода, в частности содержание в суспензии НМПЭ, может значительно варьировать от партии к партии (от 5 до 40 %), поэтому отличается и соотношение выделяемых продуктов комплексной технологий: доля низкокипящей фракции растворителей

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики низкомолекулярного полиэтилена

Показатели	Значение
Низкомолекулярный полиэтилен	
Внешний вид	Воскоподобный продукт желтого цвета
Температура начала плавления, °C	56
Массовая доля летучих, %, не более	0.5
Массовая доля золы, %, не более	0.19
Низкокипящая фракция	
Внешний вид частиц	Прозрачная жидкость, без посторонних примесей взвешенных
Цвет	Бесцветный
Запах	Резкий органический
Плотность при температуре (20±2) °C, г/см ³	0.78–0.80
Температура кипения начальная T_n , °C	125
Температура кипения конечная T_k , °C	210
Содержание воды, %	0
Содержание хлористых солей, мг/дм ³	9.4
Кислотность, мг КОН/100 мл	22.2
Содержание механических примесей, %	0–0.018
Коррозия на медной пластинке	Класс 1а
Содержание меркаптановой серы, %	0.0003
Содержание общей серы, %	0.032
Термоокислительная стабильность по ASTM D 3241 1	
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	27
Летучесть по ксилюлу	4.1
Кислотное число, мг КОН/г	2.2
Кубовый остаток	
Внешний вид	Вязкая жидкость темно-коричневого цвета, возможно наличие осадка
Плотность, г/см ³	0.80–0.83
Температура кипения начальная T_n , °C	210
Температура кипения конечная T_k , °C	280

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические характеристики резинобитумной мастики, полученной на основе битума, низкомолекулярного полиэтилена и кубового остатка

Показатели	Значение
Условная прочность, МПа ($\text{кгс}/\text{см}^2$), не менее	0.2 (2.0)
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	100
Условное время отверждения при 25 °C, ч, не менее	14
Теплостойкость, °C, не менее	100
Водопоглощение в течение 24 ч, % по массе, не более	2
Водонепроницаемость при давлении 0.03 МПа ($\text{кгс}/\text{см}^2$), ч, не менее	72
Глубина проникания иглы при 25 °C, 0.1 см	25–35
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	80–95
Выдержка испытаний на гибкость	На поверхности образца трещин нет

изменяется в пределах 52–33 %, кубового остатка – от 43 до 27 %. При этом их соотношение остается практически неизменным (55 : 45 мас. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При переработке отхода НМПЭ получаются три новых вида продукции – низкомолекулярный полиэтилен, низкокипящая фракция растворителей и кубовый остаток. Качественные характеристики продукции представлены в табл. 1.

Низкомолекулярный полиэтилен и кубовый остаток, получаемые по данной технологии, использованы для производства резинобитум-

ной мастики, которая применяется для гидроизоляции бетонных и металлических поверхностей. При этом НМПЭ играет роль пластификатора. Кубовый остаток в производстве резинобитумной мастики применяется в качестве растворителя, что обеспечивает формирование прочной и пластичной структуры мастики и технологичность ее применения. Физико-химические характеристики резинобитумной мастики, полученной на основе битума, НМПЭ и кубового остатка, приведены в табл. 2.

Низкокипящая фракция отхода НМПЭ испытана на предмет возможного использования в лакокрасочной промышленности в качестве заменителя растворителя Нефрас. По

ТАБЛИЦА 3

Физико-механические характеристики алкидных эмалей, полученных с использованием низкокипящей фракции отхода

Показатели	Значение при разбавлении		Метод испытаний
	низкокипящей фракцией	Нефрасом	
Время высыхания до степени 3, ч	7	8	ГОСТ 19007
Твердость пленки по ТМЛ, у. е.	0.15	0.15	ГОСТ 5233
Блеск, %:			
через 24 ч	56	54	ГОСТ 896
через 5 сут	56	49	ГОСТ 896
Прочность пленки при ударе, см	50	50	ГОСТ 4765
Адгезия, балл	1	1	ГОСТ 15140
Эластичность пленки при изгибе, мм	1	1	ГОСТ 6806
Стойкость пленки к статическому воздействию:			
воды, ч	2	2	ГОСТ 9.403
моющего средства, мин	15	15	ГОСТ 9.403
трансформаторного масла, ч	48	48	ГОСТ 9.403

ряду характеристик (см. табл. 1): внешний вид, содержание механических примесей, плотность, температура вспышки в закрытом тигле, летучесть по ксиололу, кислотное число, – низкокипящие фракции полностью соответствуют растворителю типа Нефрас С₄ 130/210. Для установления возможности их использования в производстве эмалей и красок на основе пентафталевых лаков получены и испытаны образцы красок.

Видно (табл. 3), что физико-механические свойства эмалей при введении испытуемого растворителя не ухудшаются. Кроме того, показатель “Блеск”, измеренный после 5 сут, снижается в меньшей степени, чем при использовании Нефраса.

Также следует отметить, что физико-химические характеристики низкокипящей фракции практически соответствуют требованиям, предъявляемым к дизельному топливу, благодаря чему она может быть использована в технологическом цикле производства дизельного топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по разработанной технологии из промышленного отхода выделено три продукта – собственно низкомолекулярный полиэтилен, низкокипящая фракция растворителя и кубовый остаток, определены пути практического применения. Предложенная нами технология может иметь широкое применение с целью получения полезных продуктов используемых в других производствах. Одновременно обеспечивается полная переработка отхода, повышается КПД и экономическая эффективность основной технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Веселовская Е. В., Северова Н. И., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Карасев А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. Сополимеры этилена. Л: Химия, 1983. 224 с.
- 2 Способ выделения компонентов из суспензии низкомолекулярного полиэтилена в органических растворителях: Заявка ГАР 2011 0317. С08F 6/12. Узбекистан; заявл. 20.07.11; опубл. Расмий ахборотнома 2011. № 8. с. 23. Решение о выдаче патента от 19.06.14.
- 3 Физико-химия полимеров. Синтез, свойства, применение: Межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Изд-во Твер. гос. ун-та, 2013. Вып. 19. С. 313.

