

Proizvodnja pjenećeg polistirena u tvrtki DIOKI d.d.

ISSN 0351-1871

UDK 678.746.2

Stručni rad / Professional paper

Primljeno / Received: 8. 4. 2008.

Prihvaćeno / Accepted: 7. 7. 2008.

Sažetak

Osnovni postupak pridobivanja PS-E-a je suspenzijska polimerizacija stirena. U tom je postupku organska faza (stiren monomer) suspendirana u vodi u obliku kapljica. Stabilnost suspenzije ovisi o raznim faktorima: čistoći sirovina i aditiva, brzini polimerizacije, omjeru monomera i vode, brzini vrtnje miješalice, geometriji reaktora i dr. U radu se opisuje tehnologija dobivanja PS-E-a u DIOKI-ju jednostupnjivom polimerizacijom baziranom na tehnologiji PSTW (SAD).

KLJUČNE RIJEČI:

pjeneći polistiren
reaktor
sita
suspenzijska polimerizacija stirena
sušnica

KEY WORDS:

expandable polystyrene
reactor
screens
suspension polymerization of styrene
dryer

Expandable polystyrene production in DIOKI d.d.

Abstract

Suspension polymerization of styrene is the main process for PS-E production. In this process organic phase (styrene monomer) is suspended in water phase as droplets. Stability of suspension depends on various factors: purity of raw materials and additives, polymerization reaction rate, ratio monomer/water, mixing speed, reactor geometry and other. The paper describes production technology for PS-E in DIOKI with one step production based on PSTW technology (USA).

Uvod / Introduction

Suspenzijska polimerizacija stirena osnovni je postupak za proizvodnju pjenećeg polistirena (PS-E).

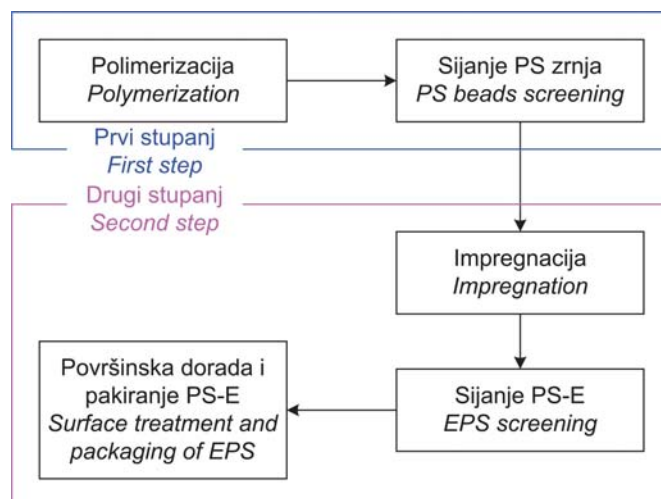
Postupak obilježava suspendirana organska faza (stiren monomer) u obliku kapljica u vodenoj fazi. Postojanost takve suspenzije uvjetovana je nizom faktora: od čistoće osnovnih sastojaka i dodataka, brzine reakcije polimerizacije, omjera monomera i vode, do brzine miješanja, geometrije reaktora i dr. S obzirom na to da se polimerizacija obavlja pri povišenoj temperaturi i s pomoću inicijatora, potpuni naziv tog postupka je suspenzijska polimerizacija slobodnim radikalima.

Dobivanje pjenećeg polistirena suspenzijskom polimerizacijom stirena / Obtaining expandable polystyrene by suspension polymerization of styrene

Suspenzijska polimerizacija je šaržni postupak koji se može podijeliti u dva stupnja:

1. polimerizacija
2. impregnacija.

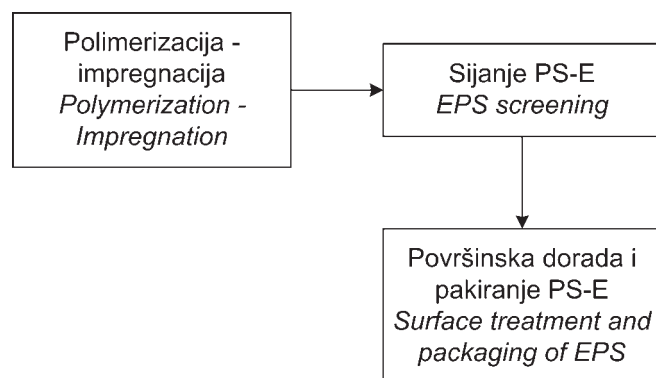
Do 2003. u DIOKI-ju je primjenjivan dvostupnjeviti proces proizvodnje, shematski prikazan na slici 1.



SLIKA 1 - Shematski prikaz dvostupnjevita procesa proizvodnje PS-E-a

FIGURE 1 - Scheme shows EPS production in two steps

Od 2006. u DIOKI-ju je uveden jednostupnjeviti proces proizvodnje, shematski prikazan na slici 2.



SLIKA 2 - Shematski prikaz jednostupnjevita procesa proizvodnje PS-E-a

FIGURE 2 - Scheme shows EPS production in one step

Polimerizacija se provodi u reaktorima dodavanjem vode, stirena i ostalih dodataka pri temperaturi od približno 90 °C.

U reaktoru se tijekom polimerizacije suspenzija mora održavati stabilnom. Osnovni je dodatak za ovaj sustav ulje-voda fini prah trikalcijska fosfata (TCP). Uz pomoć još jednog dodatka koji inicira polimerizaciju dijela stirena otopljenoga u vodi stvara molekule adsorbirane na polarnom lancu TCP-a.

Drugi dodatak na osnovi fosfata osigurava usku granulometrijsku raspodjelu PS-E-a. U ranoj fazi stvaranja zrnja tijekom polimerizacije sprječava nastanak suspenzije, odnosno ne dopušta stvaranje aglomeracije TCP-a na međufaznoj površini zrnje/voda. To uzrokuje povišenje viskoznosti polimeriziranog stirena prema većim zrnima, odnosno ne dopušta da se stvara sitnije zrnje i brži završetak polimerizacije u tim sitnim zrnima. Drugi dodatak na osnovi fosfata reagira s benzojevom kiselinom, koja se tijekom polimerizacije stvara raspadanjem inicijatora (benzoi peroksida). Omjerom benzoi peroksida i drugog fosfata može se regulirati veličina zrnja i uska granulometrijska raspodjela zrnja. Što veći udio drugog fosfata na istu količinu BPO-a, to će zrnje biti veće. Pri tome posebnu pozornost treba posvetiti da se s količinom drugog fosfata ne pretjera, jer može doći do gubitka suspenzije.¹

Kada je polimerizirano oko 67 % stirena u polistiren, tek nastalo zrnje ima gustoću približnu onoj vode. Tada se uvodi dodatak koji negativni naboj TCP-a pretvara u pozitivni i omogućuje da TCP veže polistirensku anionsku površinu na zrnju i stvori *ljusku jajeta* presvlačeći se oko čestice te na taj način povećava postojanost suspenzije.

Zahvaljujući ovom načinu stabilizacije suspenzije moguće je dobiti izvanredno ujednačeno zrnje ciljanoga granulometrijskog sastava (> 85 %). Mijenjanjem frekvencije vrtnje miješalice u reaktoru može se ciljani granulometrijski sastav zrnja pomicati prema sitnijem (povećanjem brzine), odnosno prema krupnijem zrnju (snižanjem frekvencije vrtnje miješalice).¹

Ovisno o količini inicijatora i vremenu dodavanja inicijatora tijekom polimerizacije moguće je mijenjati i molekulnu masu polistirena, koja utječe na karakteristike proizvoda. U ovoj proizvodnji maseni prosjek relativnih molekulnih masa (M_w) PS-E-a je oko 200 000. Tu je također važna i polidisperznost, i iznosi oko 2,0.

Da bi se postigle što bolje karakteristike gotovog proizvoda (npr. bolja širljivost proizvoda, mehanička i toplinska svojstva, bolja zavarljivost i dr.), bitna je jednolika struktura ćelija. Tu je važan proces nukleacije. Jednolika distribucija nukleatora postiže se dodavanjem malih količina polietilenskog voska, koji je topiv u vrućem stirenu, a koji ulazi svojim mikroskopskim česticama u polistirensku matricu. Veća količina voska rezultira finijom ćelijastom strukturom zrna, ali tanjom stijenkom ćelije.²

Nakon približno pet sati polimerizacije stiren polimerizira u polistiren i tom prilikom kapljice suspendirane u vodenoj fazi na kraju polimerizacije postaju kuglice (zrnca) polistirena.

Nakon što je zrnje *tvrd*o (95 do 97 % stirena polimeriziralo je u polistiren), reaktor se hermetički zatvara te se pri temperaturi od oko 100 °C dodaje smjesa i-pentana i n-pentana.

I-pentan ima manju difuzivnost u polistirenu i zbog svoje strukture dulje ostaje u PS-E-u pa se može dobiti manja volumna masa PS-E-a. Ako se, međutim, dodaje u većim masenim omjerima s n-pentanom (> 35 %), može plastificirati zrnje. Obično je udio i-pentana u smjesi 15 do 25 %. Tlak tada u reaktoru poraste na oko 7 bara.

Veoma je važno da se spriječi ulazak vode u zrnje tijekom dodavanja pentana zbog njezine male molekularne mase. To je posebno izraženo pri proizvodnji samogasivog PS-E-a. Zbog toga se pentan dodaje na temperaturi višoj od staklišta (T_g) za polistiren i u relativno kratkom vremenu. Također, potrebno je pri višoj temperaturi tijekom dozrijevanja spriječiti raspadanje dodatka za samogasivost – heksabromociklododekana (HBCD) i samog lanca polistirena.

Nakon približno jednog sata temperatura se povisi do 120 °C i na toj se temperaturi suspenzija drži oko 1,5 sati. U tom se vremenu

polimerizira ostatni monomer (do ispod 500 ppm) i smjesa pentana prodire do same jezgre polimernog zrnja.

Odjeljivanje polimernog zrnja od vode / Separation of polymeric beads from water

Nakon završetka polimerizacije reaktor se hladi na temperaturu < 40 °C i iz njega se ispušta sadržaj. Tzv. *kaša zrnja i vode* dolazi u odjeljivalo zrnja i vode, odvaja se voda, zrnje dolazi u sušionik, gdje se dodatno suši i transportira u prihvatni spremnik, uz dodavanje antistatika koji omogućuje kvalitetnije sisanje PS-E-a na sitima. Sustav za odvajanje vode i sušenje shematski prikazuje slika 3.

Zrnje tada dolazi na sita, gdje se odjeljuje po tipovima. Iz svake mreže sita prosijano zrnje transportira se u posebne spremnike. Odabrani tip zrnja tada se ubacuje u miješalicu, dodaje se sredstvo za površinsku obradu, pakira u osmerokutne kartonske kutije u kojima se nalazi i troslojna vreća PE/PA/PE i otprema u skladište. Troslojna vreća sprječava izlazak pentana iz zrnja PS-E-a i na taj način proizvod može dulje stajati u skladištu, a da ne gubi pentan. Sisanje i pakiranje shematski je prikazano na slici 4.

Kvaliteta proizvedenog PS-E-a / Quality of produced PS-E

Za PS-E zadovoljavajuće kvalitete i što užega granulometrijskog sastava veoma je važno da stiren i dodatci budu tražene čistoće.

Stiren mora biti čist, bez nečistoća koje mogu biti čak u ppb količinama, a nepoznatog podrijetla (od proizvođača ili kontaminacija tijekom transporta) te mogu utjecati na postojanost suspenzije i ciljani granulometrijski sastav zrnja. Ostali dodatci moraju biti prema specifikaciji dobivenoj od provjerenih dobavljača.³

Reaktori moraju biti specijalne građe, da bi se u njima mogla obavljati suspenzijska polimerizacija s dobivanjem proizvoda ciljanoga granulometrijskog sastava. Reaktor mora imati specijalnu miješalicu s promjenjivom frekvencijom vrtnje, specijalne zadržake miješanja (*baffle*) i mora biti elektropoliran.³

Da bi ciklus polimerizacije trajao malo manje od 12 sati, sustav grijanja/hlađenja reaktora mora biti efikasan. Zbog toga se umjesto pare za zagrijavanje, odnosno vode za hlađenje upotrebljava smjesa etilenglikol/voda (EGW). To je posebno važno pri hlađenju šarže do ispod 40 °C u ljetnim mjesecima, kada je šaržu nemoguće brzo ohladiti. Zato se upotrebljava pothlađena smjesa EGW-a (do -10 °C). U proizvodnom pogonu postoji sustav grijanja/hlađenja reaktora s EGW-om. Za pothlađeni EGW služi kompresor u kojem se kao medij za pothlađivanje upotrebljava amonijak.³

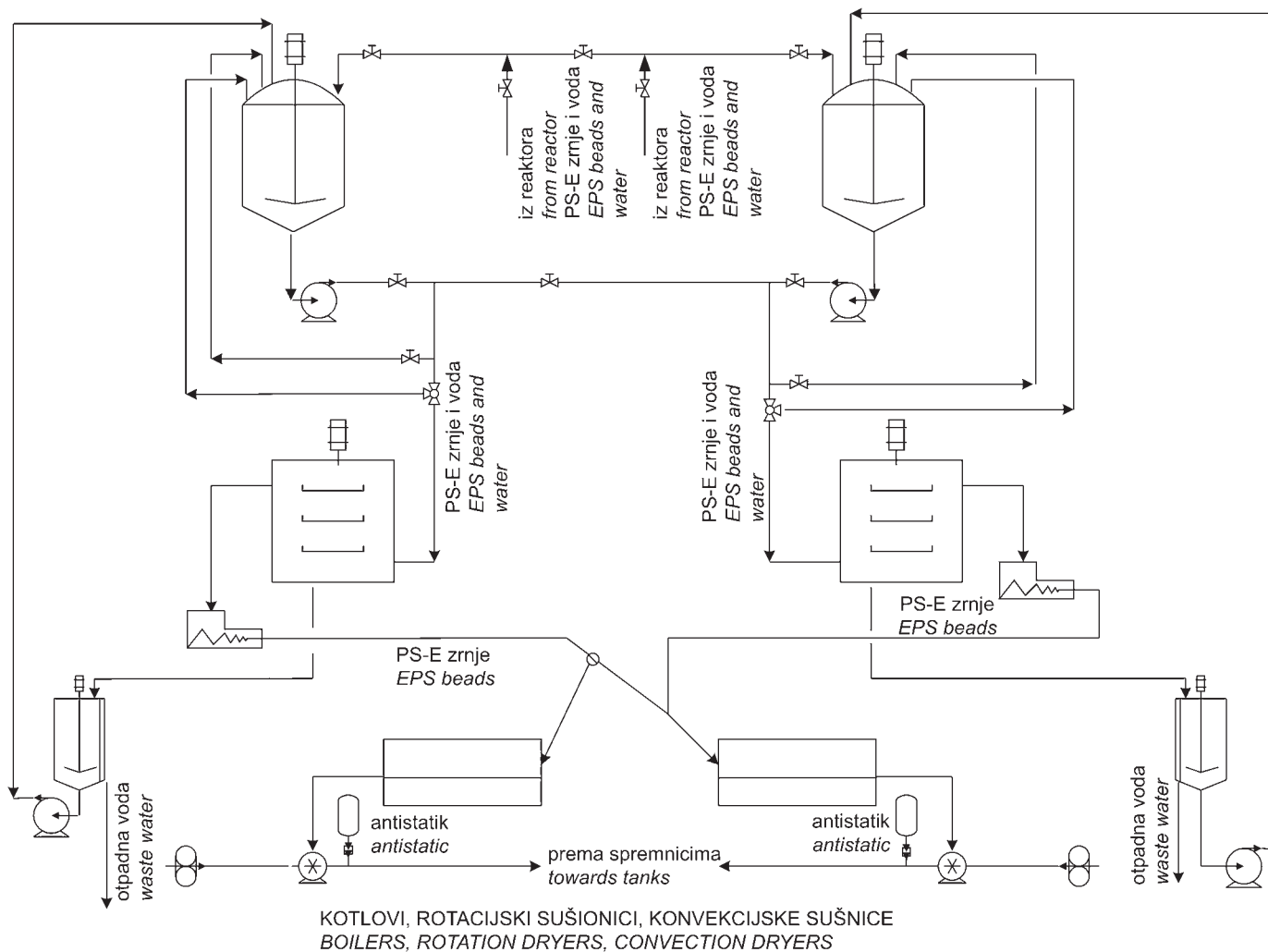
Proizvodnja je računalno vođena. U kontrolnoj sobi nalazi se računalo kojim se u svako doba svaki dio pogona može vidjeti, pokriven raznim alarmima, od signala za pravodobno djelovanje tijekom polimerizacije, grijanja ili hlađenja, odstranjivanja vode, sušenja, transporta zrnja, sisanja, miješanja gotovog proizvoda s površinskim dodatkom, do signalizacije u slučaju proboja stirena, pentana ili amonijaka u pogonu. Primjer slike s monitora prikazan je na slici 5.

U slučaju normalnog rada postrojenja, procesom se upravlja automatski. Na posebnim monitorima u svakom se trenutku može, odabirom pojedinog dijela pogona, vidjeti u detalje svaki ventil, svaki podatak potreban za normalan rad.

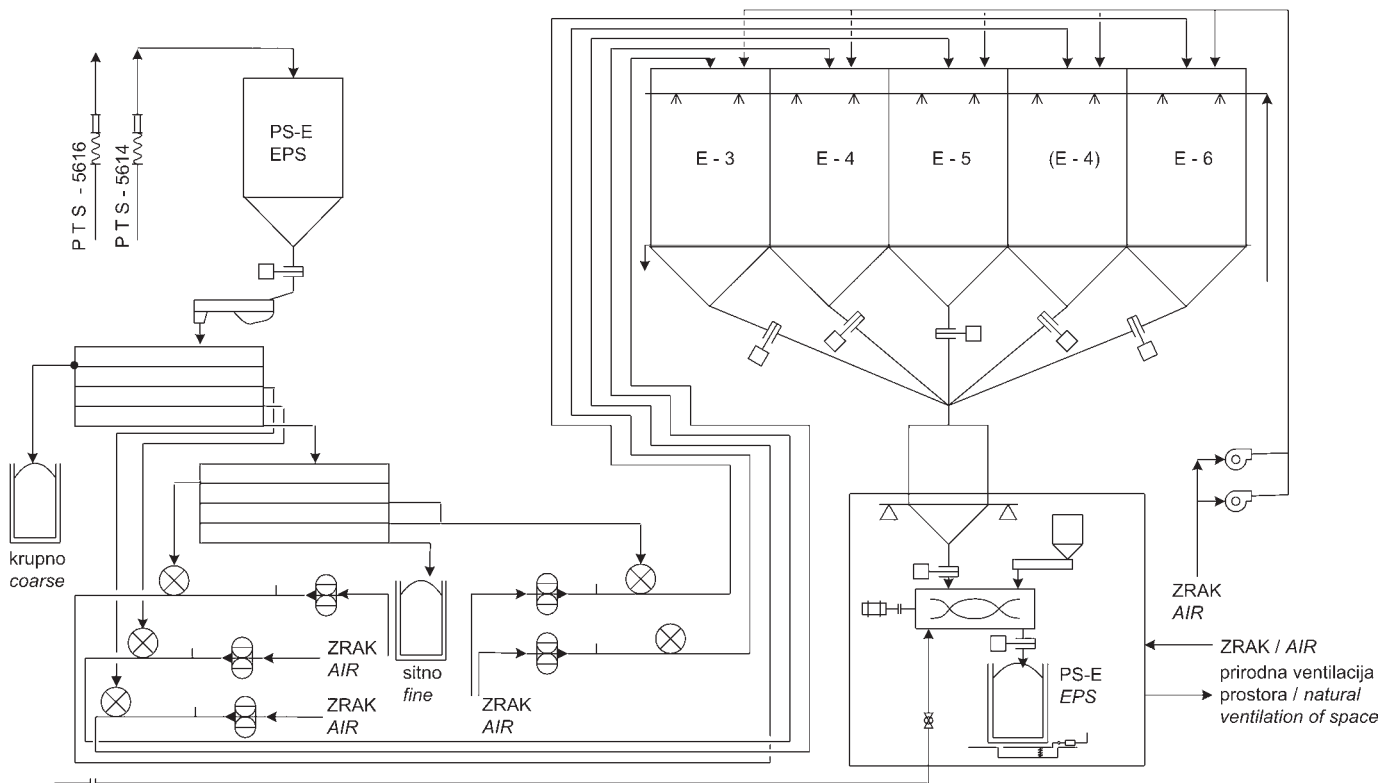
U slučaju potrebe za kontrolom rada unatrag godinu dana, uz pomoć računala se može ući u *prošlost* svih događaja u danom vremenu.

Unatoč automatiziranosti dio rada u pogonu odvija se fizički. To se prije svega odnosi na dopremu u pogon, vaganje dodataka te njihovo šaržiranje u reaktor.

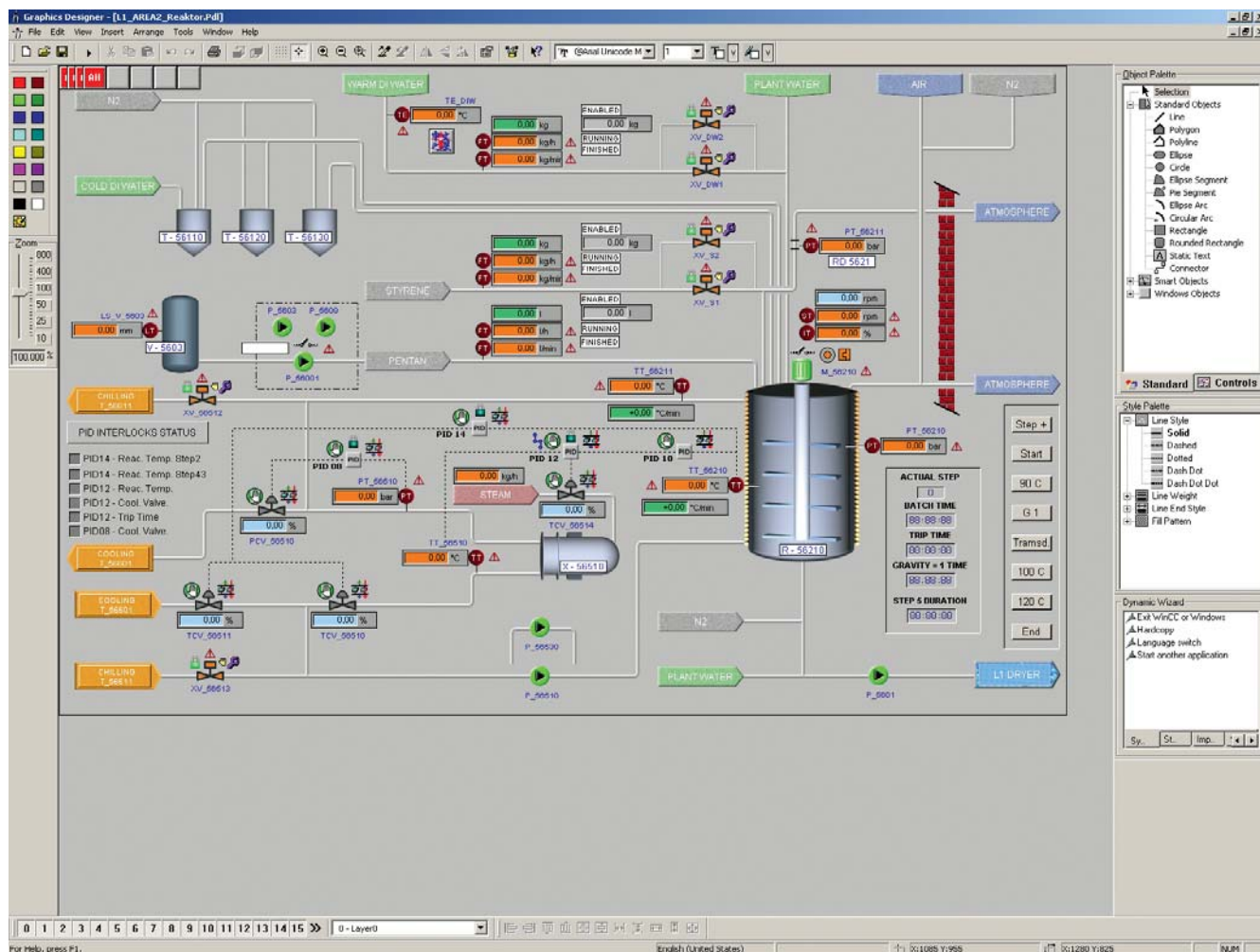
Pogon proizvodi četiri glavna tipa PS-E-a i njihove samogasive verzije:



SLIKA 3 - Odvajanje vode i sušenje
FIGURE 3 - Water separating and drying



SLIKA 4 - Sijanje, transport i pakiranje
FIGURE 4 - Screening, transporting and packaging



SLIKA 5 - Primjer shematskog prikaza dijela pogona na monitoru glavnog računala
 FIGURE 5 - One part of the plant on the computer screen

- E-3, odnosno E-3F – granulacija od 1,5 do 2,2 mm
- E-4, odnosno E-4F – granulacija od 1,0 do 1,5 mm
- E-5, odnosno E-5F – granulacija od 0,7 do 1 mm
- E-6, odnosno E-6F – granulacija od 0,5 do 0,7 mm

Godišnji kapacitet proizvodnje je oko 14 000 tona PS-E-a, što je znatno manje od potreba za PS-E-om na tržištu Hrvatske i država bivše Jugoslavije. Glavni proizvod je E-4F (oko 65 % od ukupne

proizvodnje) i uglavnom se upotrebljava za pravljenje izolacija u građevinskoj industriji. Udio tipa E-5F je oko 25 %, dok ostatak od oko 10 % otpada na ostale tipove.

LITERATURA / REFERENCES

1. PSTW: *Operations Manual*, 2006.
2. Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*. HKDI, Zagreb, 1997.
3. PSTW: *Basic Design*, 2006.

DOPISIVANJE / CONTACT

Vladimir Matijašić, dipl. ing.
 DIOKI d.d.
 Žitnjak bb
 HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia
 Tel.: +385-1-24-83-000, faks: 385-1-24-73-64
 E-adresa: vladimir.matijasic@dioki.h