

管式法工艺 LDPE 产品质量的影响因素和控制措施

王鑫 杨彦龙 (国能新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400)

摘要: 国内某煤化工公司管式法工艺高压聚乙烯 LDPE 装置, 主要生产挤出薄膜料, 产品牌号主要为 2426H、2420D。产品质量影响产品的性能, 为了提高产品的品质, 满足下游不同客户对产品性能、加工性能的需求, 该装置对产品质量控制不断的研究提升。本文就结合本装置的实际生产情况, 对产品的主要质量指标熔融指数 (MFI)、密度 (ρ)、颗粒外观的影响因素和控制措施进行阐述。

关键词: 管式法高压聚乙烯; 产品质量; 支化; 分子量

0 前言

该装置的工艺引进 Lupotech TS 高压管式法技术, 该技术以乙烯为原料, 丙醛、丙烯作为分子量调整剂, 乙烯单点进料, 过氧化物为引发剂, 采用单点进料四段反应聚合方式, 在高压状态下生产高压低密度聚乙烯均聚产品。界区来的 3MPa 乙烯经过一次压缩机和二次压缩机逐步升压至 240~300MPa, 再经预热器加热到 155~170℃后进入反应器, 过氧化物分四点注入反应器四个不同区域反应, 形成反应一峰、二峰、三峰和四峰, 生成熔融态的聚乙烯。每个温峰反应机理均为自由基聚合, 由于每个峰的反应温度不同、乙烯分压不同, 因此产品性能略有差异。反应生成的熔融态的聚乙烯通过脉冲阀排到高压产品分离器分离, 然后再经过低压产品分离器分离, 未反应的乙烯通过高循、低循冷却分离后返回到压缩机入口, 熔融态的聚乙烯产品从低压产品分离器底部经过挡板阀进入挤压机, 通过单螺杆挤压机输送到模板, 再经水下切粒机切粒并通过颗粒水冷却输送至干燥器脱水。干燥后的颗粒通过振动筛分离出大小不合格的粒子, 合格的粒子通过风送系统输送到料仓脱气包装。

1 影响产品质量的主要因素

1.1 反应温度

在乙烯自由基聚合反应中, 最高聚合速度是由链增长和链转移的速度常数控制, 根据阿仑尼乌斯方程式, 随温度的升高, 这些速度常数都升高。反应温度的高低对乙烯自由基聚合的各基元反应都有较大的影响。反应温度升高时, 其本质影响的就是速度常数, 链引发速度增快, 其他各基元反应的速度也加快, 由于链转移反应和链增长反应的活化能分别为 15 千卡/mol 和 4 千卡/mol, 速度常数与温度的关系遵循 Arrhenius 经验式,

$$k=A \cdot e^{(-E/RT)}$$

上式中, k : 速度常数; A : 指前因子, 是一个与反应物分子相互碰撞的有关的常数; R : 气体常数; E : 活化能; T : 温度^[1]。

升高温度对活化能大的影响更大, 所以链转移反应比链增长反应速度加快的幅度大, 生成的聚乙烯的平均分子量降低, 熔融指数升高; 反之, 分子量增加, 熔融指数降低。链转移又分为分子内的转移和分子间的转移, 温度升高, 会促进分子间和分子内的链转移反应, 分子间链转移反应生成支链, 分子内的链转移反应生成短支链, 短支链主要是有乙基和丁基的短支链。短支链增加, 使产品密度降低, 长支链的增加, 使产品熔融延伸性降低, 浊度升高, 使产品的光学性能下降。

1.2 反应压力

反应压力的影响是通过改变乙烯的浓度而起作用的。在超高压下乙烯被压缩成气密相状态, 压力升高, 乙烯分子之间的距离大大缩短, 单位体积内乙烯的浓度增加, 游离基与乙烯分子或活性增长链与乙烯分子的碰撞机会增加, 促进了链增长反应, 而链终止反应不受影响, 得到较少支链的长主链, 提高了聚合反应的单程转化率, 增加了产品的平均分子质量, 因此熔融指数降低, 支化度减少, 结晶度高, 密度增加。

在其他条件变化不大时, 反应压力对密度的影响起决定作用。高压聚乙烯由非线性大分子组成, 分子链上含有很多长支链和短支链, 产品密度主要取决于短支链 [即支化度 (R_b/R_p)] 的多少, 如下式:

$$R_b/R_p=K_b[R \cdot]/K_p[R \cdot][M]=K_b/K_p[M]$$

上式中, R_p 为链增长速率, R_b 为短支链, K_b 为支化反应常数, $[R \cdot]$ 为自由基浓度, K_p 为链增长反应常数, $[M]$ 为单体浓度^[2]。支化度越小, 密度越大。

由上式可以看出, 单体浓度越高, 则支化度越小; 而反应压力越高, 则单体浓度也越高。压力的增加,

导致了分子内的链转移反应相对地受到抑制,减少了短支链的生成,从而提高了产品的密度,降低了产品的冲击强度。

1.3 调整剂丙醛、丙烯

链转移剂是用来控制聚合物分子量,加入链转移剂可允许反应压力升高,降低聚合物的支化度。丙醛的链转移常数为 0.33,丙烯的链转移常数为 0.0122。丙醛进料量增加,分子量降低,使聚乙烯的熔融指数升高;反之,熔融指数降低。丙烯不但起链转移剂的作用,还会与乙烯共聚使产品的短支链增多,由丙烯可得到数量增长的乙烷基,丙烯可形成相对稳定的烯丙基 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\cdot$, 该基团引发一个新聚合物链的速度较慢,从而有可能通过对链的引发或终止,形成某些乙烷基端基 $\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot$ ^[3]。丙烯进料量增加,分子量降低,短支链增多,使聚乙烯的熔融指数升高,密度降低;反之,则熔融指数降低,密度升高。该装置在 2018 年 9 月 21 日引入丙烯,链转移剂使用“丙醛+丙烯”,产品密度从 $0.9250\text{g}/\text{cm}^3$ 降低至 $0.9235\text{g}/\text{cm}^3$ 。

1.4 挤压造粒输送系统

挤压造粒输送系统影响聚乙烯产品质量的颗粒外观,主要是颗粒的拖尾、色粒、拉丝。

1.4.1 拖尾产生的主要原因

切刀的安装精度。刀盘的平面度、刀间隙、刀盘与模板垂直度对切粒外形有很大的影响,不仅会使切刀使用寿命变短,而且会导致颗粒拖尾。切刀变钝。切刀使用一段时间后,切刀长时间和模板、聚乙烯树脂摩擦,在物料、模板、水腐蚀、粒子冲击等的情况下可能会造成切刀变钝,切刀变钝是造拖尾的主要原因^[4]。熔融指数过高。开车过程中丙醛浓度过高,熔融指数较高,树脂流动性好,此时如果颗粒水、筒体水温高,则粒子冷却不及时,导致粒子有较多的尾巴,在生产不同牌号的树脂时颗粒水温度、筒体水温度、模头温度等参数应及时调整。

1.4.2 拉丝料产生的主要原因

拉丝料主要是在送料过程中产生的,由于 LDPE 的熔融范围为 $106\sim 112^\circ\text{C}$ 左右,在送料的过程中,特别是弯头多的送料管线,粒子和送料管线摩擦,管线温度升高,弯头处管壁磨薄,出现局部凹陷,内壁不光滑,很容易产生拉丝。

1.4.3 色粒(主要有黑粒和黄粒)产生的主要原因

黑粒主要是在反应器发生分解后,再次开车时产

生;若环境空气质量较差,沙尘、煤尘等杂质会通过脱气系统进入产品中也会形成黑粒;黄粒主要在停车大检修结束后的刚开车阶段产生,停车时一般低压分离器要存留一定量的聚乙烯树脂,为下次开车时试挤压机备用,大检修时一般低压产品分离器要放空,低压产品分离器内进入空气后,在温度较高的状态下聚乙烯树脂被氧化形成黄粒。

2 主要产品质量熔融指数、密度、颗粒外观的控制措施

2.1 熔融指数(MFI)的控制

熔融指数与聚乙烯链长度成反比,随分子量的增加,熔融指数降低,反之亦然。熔融指数随温度的降低,压力的升高,调整剂浓度的降低而降低。在正常工艺条件下主要用调整剂丙醛、丙烯控制熔融指数,丙醛、丙烯的注入流量由反应压力、温度、产品密度及所需要的熔融指数决定。丙醛是丙烯分子量调节能力的 8~10 倍。在反应压力、温度确定的条件下,熔融指数调节的主要依据如下:

2.1.1 乙烯进料量

根据生产牌号乙烯进料量和丙醛的比例,确定丙醛的注入量。该装置不同牌号乙烯进料和丙醛的比例见表 1。随原料乙烯中杂质含量变化,尤其甲乙烷含量的变化(该装置甲、乙烷含量指标小于 800ppm),要相应的调整丙醛的注入量;根据粘壁峰的不同,丙醛的注入量注入量也要微调。例如:如果一峰粘壁严重,一峰的转化率最高,一峰生产的料指数低,低指料比例下降,丙醛注入量比平时的比例要稍微低一点。

表 1 乙烯进料和丙醛的比例

牌号	2420D	2426H
丙醛比例 (kg/t PE)	0.8~1.1	1.5~1.7

2.1.2 模头压力

在生产牌号确定的情况下,挤压机模头压力的范围也是固定的,随模头滤网的堵塞情况、新旧模板的不同,模头压力也会轻微变化。影响模头压力的参数有 MFI、挤压机转速、模头温度、模板温度、颗粒水温度、筒体温度、高分温度,一般情况模头温度、模板温度、颗粒水温度、筒体温度、高分温度恒定,影响模头压力的主要参数就是 MFI 和挤压机转速。如果

转速恒定,模头压力变化熔融指数有可能发生变化,一般就要进行调整丙烯、丙醛的注入量。

2.1.3 化验室分析 MFI 结果

MFI 的调节要三者综合起来提前预判调节,丙醛注入量调整后在 10min 左右可以看出变化,最好在取样前 15min 完成丙醛的调整。

2.2 密度 (ρ) 的控制

管式法工艺高压聚乙烯的密度主要由短支链的数量和平均分子量决定,短支链的形成是分子内链转移的产生,与链增长同时进行。用红外光谱仪和 ^{13}C 核磁共振波谱仪测定,高压聚乙烯的短支链结构中含乙基、正丁基、正戊基、2-乙基己基和 1,3-二乙基^[4]。其中,乙基和正丁基占主导地位,若是加入丙烯做分子量调整剂,乙烯与丙烯共聚的高压低密度聚乙烯,还有部分的甲基^[5]。短支链越多密度越低,短链支化随压力升高而降低,随温度的升高而增加。降低压力,单体浓度降低,分子内链转移反应相应增加,短链分支增加。温度上升促进分子内链转移,短链分支增加。可以使用 0.5~5.0% 的丙烯^[3],将丙烯作为链转移剂,可将其短链分支(甲基)导入分子内,增加短链分支,降低密度。在工艺参数范围内提高反应器压力,保持一定的分子量,此时长、短支链支化度降低,密度增加,同时为了保持密度不变,还的加入一定量的丙烯增加支化度降低密度。丙烯的注入流量由反应压力、温度及所需要的熔融指数、密度决定。在该高压聚乙烯装置的实际生产过程中摸索可知,反应压力调整 10MPa,产品密度变化 $0.0007\text{g}/\text{cm}^3$ 左右;生产牌号 2426H 料,聚合反应四峰运行丙烯注入量在 $200\text{kg}/\text{h}$ 左右时,产品密度在 $0.9229\sim 0.9235\text{kg}/\text{cm}^3$ 之间。

2.3 颗粒外观的控制

①拖尾:在实际生产中应控制好颗粒水温度,通过摸索发现每种生产牌号因其熔融指数、密度等性能不同都有其对应水温设定值。颗粒水温过低,熔融态的聚乙烯在水室内被切刀切粒时,产品会出现凝固,在高速旋转的切刀作用下,聚乙烯颗粒的切口出现龟裂的可能性增大,切口的龟裂口在颗粒水冲刷下,分解成细小碎料,从而造成粉尘,也加快了切刀的磨损。水温过高,熔融态树脂容易产生拖尾料,所以为控制好拖尾问题应根据实际生产适当降低颗粒水温度 $1\sim 3^\circ\text{C}$,适度提高筒体水温度,保证其外观质量。同时模板与切刀间距对拖尾产生也有较大影响,装置通过摸索,整理出了提高切刀寿命减少拖尾的措施,包

括模板平面度、切刀装配、刀间隙、进刀周期等参数对切刀寿命的影响;通过控制线下刀盘的平面度偏差 0.04mm 、刀间隙 0.1mm 、刀盘与模板垂直度 0.02mm 等保证安装精度;根据水箱粉末量及时进刀,单次进刀距离小于 0.02mm ;利用停车检修机会使用刀口尺检验模板平面度,发现异常时及时修理或更换,有效解决了粒料拖尾的问题;

②拉丝:降低送料风机出口温度、提高送料量、输送管道弯头更换为新型耐磨弯头、增加产品输送末端除尘设备等都可以避免或减少成品中拉丝物;

③色粒:反应器发生分解后,开车前充分置换吹扫反应器;大检修或长时间停工期间做好低分罐氮气或乙烯保护,放空之前提前降低分罐的温度,检修结束后及时的用氮气或乙烯置换保压,防止聚乙烯树脂被氧化;对风送系统脱气风机出入口滤网进行定期更换,尤其在沙尘天气要加大更换频数;升级改造脱气风机入口过滤器为自洁式过滤器。

3 结束语

管式法工艺高压聚乙烯产品质量影响因素有很多,最主要的还是反应压力、反应温度、调整剂的类型和比例、以及挤压造粒输送系统,在控制产品质量时要综合考虑,在实际生产中要不断的优化工艺条件,合理对工艺常数进行设置调整,才能产出高质量的高压聚乙烯产品,满足下游不同客户的需求。本文重点分析了对管式法高压聚乙烯产品质量的影响的因素,结合本装置探讨了相关的控制措施,希望为高压聚乙烯产品质量的控制提供参考与借鉴意义。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011 (05):90.
- [2] 闫琬峰. LDPE 高透明专用树脂的开发 [J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(06):35.
- [3] 洪定一. 塑料工业手册. 聚烯烃 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999:369-378.
- [4] 吕海蛟. 高压聚乙烯装置切粒故障产生的原因及对策 [J]. 化工管理, 2021(03):132-133.
- [5] 郭晓东, 宋江坤. 管式法工艺 LDPE 密度的控制方法 [J]. 合成树脂及塑料, 2019, 37(03):40-43.

作者简介:

王鑫 (1990-), 男, 毕业于中国石油大学 (北京), 本科, 助理工程师, 现任职于国家能源新疆化工有限公司, 主要从事高压低密度聚乙烯生产工作。