

聚甲醛在成本和工艺上改进分析

刘海为

唐山中浩化工有限公司

[摘要]聚甲醛作为一种常见的化工材料,在各行业生产中发挥着积极作用。本文对聚甲醛在成本与工艺上的改进问题进行了详细分析,先对聚甲醛工艺与成本改进的必要性进行阐述后,介绍了聚甲醛成本与工艺改进的相关思路,之后本文采用案例分析法,立足于聚甲醛脱挥处理,介绍了一种工艺改进方法。最终结果显示,本文所介绍的相关改进工艺在技术上具有可行性,值得推广。

[关键词]聚甲醛;生产工艺;生产成本;聚甲醛脱挥

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.10.843

前言

聚甲醛是三大通用塑料,因为具有良好的物理性能、化学性能等而在各行业得到广泛应用。现代研究发现,聚甲醛有良好的自润滑性能,且该材料的加工件形变小、强度高,满足电子元件、仪表元件等行业的生产要求。但是当前巨大的市场需求进一步促进了整个行业的发展,导致行业内的竞争压力加剧,所以对于企业而言,应寻找一条降低成本、提高生产质量的合理方法,这也是本文研究的主要目的。

1. 聚甲醛改进生产工艺与生产成本的必要性

目前全世界范围内对聚甲醛的需求量不断提升,而我国聚甲醛产量也在稳步增长过程中。但是与国外相比,我国企业的聚甲醛企业存在生产水平较低等问题,在高端市场上的占有率不高,随着市场竞争加剧,需要国内相关企业通过改进生产工艺、降低生产成本等方法来探寻实现长远发展的关键点^[1]。

2. 聚甲醛的降低成本对策分析

从当前技术发展来看,降低聚甲醛生产成本的方法是多样的,尤其是碳酸钙粉末的使用有助于控制成本,值得关注。

2.1 碳酸钙粉末在塑料生产中的应用

从整个行业来看,碳酸钙粉末作为大众化填料而被广泛应用于各个行业中,同时我国碳酸钙的产量不断提升,作为一种无机粉体材料,因为具有无味、无毒等优点而成为制品常见的改质剂,具有环保、可再生等优点。我国作为世界上著名的塑料制品生产大国,其塑料制品的生产总量逐年递增,而在塑料加工中最为常见的填充材料就是碳酸钙,其在聚丙烯、聚乙烯以及聚氯乙烯等塑料生产中的应用较为常见,并且根据塑料的不同生产工艺,所添加的碳酸钙占比不同,其中最高占比可能达到70%-100%。因此在聚甲醛生产中通过合理使用碳酸钙粉末这一材料,所能节省的合成树脂

量会超过300万t,并且加工上述树脂材料可能需要使用超过1000万t以上的燃料。因此从控制成本的角度来看,在塑料加工行业每多使用1%的碳酸钙粉末材料,则可以降低约100-150元的生产成本,进而有效改善企业生产成本偏高问题,提高企业的经济效率。

2.2 碳酸钙粉末在聚甲醛上的应用

结合前文的研究可知,目前碳酸钙粉末这一材料主要应用领域为聚丙烯、聚乙烯等行业,而在工程塑料另一,碳酸钙的添加量一般被控制在10%左右,这是因为有研究认为,随着碳酸钙粉末数量的增加,可能会导致工程塑料的某些力学性能下降,所以为了能够有效解决上述问题,将会成为未来研究的重点内容^[2]。

3. 生产工艺的改进策略

从大环境来看,我国甲醇等行业产能过剩的问题一直存在,所以越来越多的甲醇生产企业需要开发下游市场,这对甲醛、二甲醚等行业发展产生严重影响。为了能够解决这一问题,开发聚甲醛产业得到社会的关注,再加之大部分企业的聚甲醛生产水平较低,导致整个行业市场出现了严重的供需矛盾问题,对功生产工艺成本进行优化则成为影响企业进一步发展的重要原因。

3.1 离子液体催化剂

该材料又被称为室温熔融盐、有机离子液体等,是指由有电中心分子且100%由阴离子和阳离子组成,室温下为液体的物质^[3]。作为一种磷杂环的有机阳离子与无机阴离子组成的盐,在室温状态下呈现出液体状态,其主要特征为“零”蒸气压,因此可以作为一种绿色环保溶剂而被广泛使用。从物理性质来看,该材料有理想的热力学稳定性,且在反应过程中的温度范围较宽,对于无机化合物能够展现出满意的溶解性与导电性,有高热稳定、污染少以及宽液程的基本特征。所以在聚甲醛生产工艺改进过程中,技术人员合理使用离子液体催化剂能够达到减少污染、改善设备腐蚀问题的目

标,进而降低整个生产工艺的总成本。

3.2 工艺对比

现阶段,企业在生产三聚甲醛等材料中主要采用了硫酸法,而三聚甲醛作为聚甲醛树脂的关键单体原料,与甲醛相比具有易于运输、毒性小的优点,该技术早在20世纪四十年代开始就已经得到了论证与推广,在提高生产质量中发挥着重要作用。因此我国大部分的聚甲醛厂家都在使用该技术合成三聚甲醛,但是传统工艺下所使用的催化剂具有腐蚀性强的特征,并且生产过程中可能造成严重的环境污染,再加之三聚甲醛的转化率不满意,导致材料的生产成本偏高,这已经成为不容忽视的问题。

而针对上述问题,采用离子液体法则可以解决常规硫酸法的弊端,例如传统的硫酸法在合成三聚甲醛中需要将粗甲醛蒸发脱水将其体积浓缩至60%~65%,最终在酸性催化剂的作用下形成三聚甲醛。而离子液体法则有效解决了上述问题,可以选择粗醛为主要原材料,随着催化剂的使用可以拓展原材料浓度的适应性,进而减少了其中的甲醛浓缩工艺。从工艺对比结果中可以发现,在采用传统生产方法时三聚甲醛的反应转化率约为15%~18%,远远达不到要求,但是在采用离子液体催化剂的方法后,三聚甲醛的转化率超过35%,生产效率更高,满足了提高生产水平的目的。

4. 聚甲醛脱挥工艺优化方案

4.1 工艺改进背景

某公司于2010年引进了万吨级聚甲醛生产装置,在经过几年的生产工艺改进后,其生产质量显著提升,但是与国外龙头企业相比较,该企业的甲醛释放量一直处于劣势地位,尤其是随着产品储存时间的延长,甲醛释放问题越严重,对生产工艺进行改进已经成为该企业工作的重点内容。

从生产工艺来看,现有的生产工艺中恒量粉料在经过连续混合机处理后掉进安装在双螺杆挤出机的入口的强制加料器内,经搅拌机处理后将聚甲醛粉料推进挤出机的第一段。挤出机各个筒段可根据生产工艺要求对进行加热,配合远程调控装置可以精准调控温度变化。挤出机螺杆温控经专用系统油泵提供循环导热油的方法实现快速升温,在现场温控方法的基础上可以有效避免温度出现明显波动。

而在挤出机的1-3段,聚合物粉料会产生一系列的加热、压缩以及熔化等现象,当温度提升至170℃以上时,物料中的不稳定部分开始出现受热分解等反应。同时受到绝压真空环

境的影响,可以将熔融体中的未反应三聚甲醛、脱性气体以及甲醛等抽走。在经过反应挤出机后,熔体彻底融合,此时经过捏合区可实现连续捏合,此时聚合物输送过程中的所做出的减压操作方法可以加快热分解反应,并在短时间内清除其中的惰性组分。聚物理疗在温度控制下脱盐水并冷却,循环脱盐水同时可作为动力输送介质,水环由离心泵强制循环,此时聚合物造粒过程会导致少部分三聚甲醛与甲醛等释放。

4.2 工艺改进优化思路分析

通过对当前聚甲醛脱挥工艺的描述中可以发现,聚甲醛挥发分残留量较低,一般被控制在2%~5%的范围内,而当前生产工具中的双螺杆推出机负责扩散传质脱挥,并且其脱挥效果受到界面面积、真空度以及温度等因素的影响。而从当前的生产工艺下应该注意的是,温度由聚合物物性等因素影响,所以在生产过程中不能将温度设置的过高,且真空度已经采用了低真空的模式,所以想要在温度以及真空度等方面进行改进还存在一定的困难。为了结局而上述问题,可以通过增加界面面积等方法实现优化。

4.3 工艺改进方案分析

4.3.1 改进挤出机螺纹元件组合方式

从装置结构来看,在改进前脱气口与捏合块元件之间的输送距离较长,共设有7块输送螺纹元件,物料在经过捏合块的处理后无法及时做真空脱气,因此需要在脱挥口位置添加脱挥助剂。同时随着输送管段距离的延长,则会进一步影响脱挥助剂的清除效果,所以在当前工艺中,本文将两组螺纹元件中前移,分别为120/60组件与160/180组件,这种改进方法的优点就是可以充分增加物料融入互混段的长度,减少捏合后的输送距离,有助于提升脱气效果。同时在设计中,可将一组捏合块后移至脱气口前端位置,这种设计方法的功能是强化前螺杆的剪切力,在加工过程中可以促进气泡破裂,并增强脱挥效果。

4.3.2 改进挤出系统

4.3.2.1 喷嘴结构的改进

在本次研究中发现,聚甲醛聚合物挥发组分通常小于等于10%,而这个反应过程主要依赖第一个脱气口前添加脱挥助剂。因此为强化此阶段的效果,本文对喷头结构进行改进,改进后可以经旋转背帽调整弹簧背压参数,进而根据生产需求控制物料喷入的压力,在聚甲醛脱挥过程中在流量一定的情况下通过及时调整压力可以进一步优化助剂进入挤出机的

雾化过程，进而确保助剂均匀分布在物料中，并达到提升处理效果的目标^[4]。

4.3.2.2 参数控制要求

针对挤出机连续脱挥工艺，技术人员应通过动量平衡与能量平衡的角度出发精准预测挥发分，此时将物料视为聚合物与挥发分的二元系统，针对每一个脱挥系统的扩散，则可以按照公式（1）的相关内容展开计算。

$$m \frac{w_i}{z} + pAD_s \frac{w_i}{z^2} + pk_i S(w_i - w_e) = 0 \quad \text{公式 (1)}$$

在公式（1）中，A为流通面积，其单位为“m²”，受气泡量与排气面积等因素决定；S为溶液-蒸汽界面面积；w_e为挥发分平均质量分数；w_i为挥发分质量分数；p代表聚合物局部密度；k_i为传质系数，单位为“m/s”；D_s为轴向扩散系数；m为聚合物的局部质量流速；z为时间参数。

在公式（1）的基础上，宏观稳态挥发分质量平衡方程的表达式如公式（2）所示。

$$m(w_0 - w_i) = pk_m S_m (w_0 - w_e) \quad \text{公式 (2)}$$

公式（2）中，w₀为挥发分的初始质量分数，其他数据解释与公式（1）相同。

根据公式（1）与公式（2）的相关内容可知，在外界环境不断的情况下，为了能够进一步改善挥发分量，则需要增加界面面积，而本次研究中的界面面积则为膜表面积与熔体池表面积之间的和。

4.4 改进效果分析

4.4.1 检测方法

为了判断上文介绍的相关工艺手段的改进效果，本文通过实验进行计算，整个计算过程中所借鉴的技术原理为：在222℃的恒温加热环境下，聚合物粉末在绝对压力下保持1小时的时间可以用于检测聚合物的重量损失情况。

4.4.2 测量步骤

称取10g的样品用热水冲洗三次后用甲醇洗涤。经肖氏玻璃漏斗做真空过滤之后，在强制对流烘干机中维持80℃的温度干燥聚合物，连续处理3小时后，在湍流混合物中均化混合物。检测称重瓶的质量，将数据精准至0.0001g后再向称重瓶中添加180mg的稳定化粉末，检测样本质量。采用同样方法制备好其他两个样本，将小瓶放置在真空箱中，盖上真空盖后拧紧螺母，油浴后将其加热至222℃，维持7分钟后打开真空泵静止60分钟，之后移开加热块冷却至室温，检测重量^[5]。

4.4.3 结果分析

本次研究中改进前后的最终结果如图1所示。

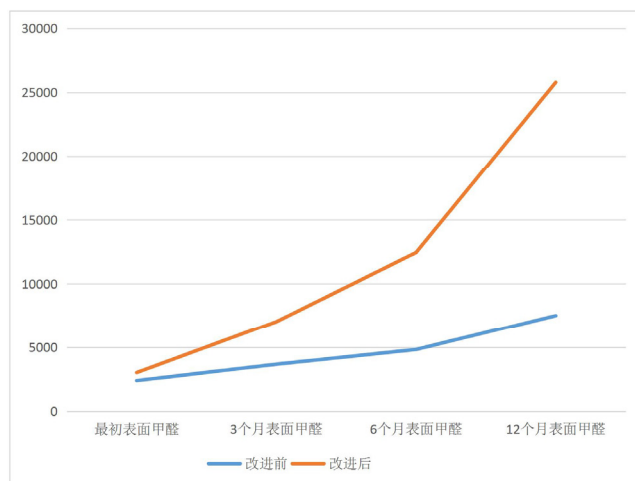


图1 改进结果分析

从图1所介绍的改进结果中可以发现，在经过本文对生产工艺的优化之后，可以显著提升甲醛释放量，且随着时间的推移，其释放量的变化越明显，证明整改生产过程中产品的质量有明显提升，达到了预期效果。

结束语

在当前化工生产中，寻找一种有助于提升聚甲醛生产质量、降低成本的方法具有极高的经济价值，本文所介绍的相关改进工艺在技术手段上具有可行性，能够达到降低生产总成本的目标，值得进一步推广。同时案例企业的实践经验也证明，在对其生产工艺进行不断改造升级之后，可以提升表面甲醛释放量，对于提高整个聚甲醛生产工艺的意义重大，对于相关企业生产具有一定的指导作用，因此值得做进一步推广。

参考文献

[1] 彭月亮. 甲醛浓缩工艺及操作探讨[J]. 广东化工, 2021, 48 (16): 230-231.

[2] 何欣语. 聚甲醛生产中聚合工艺发展现状及制备影响因素[J]. 化工管理, 2021 (07): 158-159.

[3] 阳知乾, 刘建忠, 沙建芳, 等. 高性能聚甲醛纤维的研发与应用实践[J]. 高科技纤维与应用, 2021, 46 (01): 48-56.

[4] 牟玉强, 马立莉, 于祺, 等. 聚甲醛生产现状概述[J]. 化学工程与装备, 2021 (01): 211-212.

[5] 韩元培, 冷栋云, 何志强. 聚甲醛生产中甲醛工艺的优化与选择[J]. 化肥设计, 2019, 57 (05): 13-15+34.