

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

На тему: «Разработка оптимальной рецептуры получение смолы КФ-МТ-15  
на ПАО «ТольяттиАзот»

Студент

А.В. Лапин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., И.С. Один

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

## Аннотация

Данная дипломная работа посвящена оптимизации технологии производства смолы КФ-МТ-15 на ПАО «Тольяттиазот».

Выпускная работа состоит из пояснительной записки на 45 страницах, введения, 3 разделов, включающего 6 рисунков, 12 таблиц, заключения, списка из 24 ссылок, включающего 8 иностранных источников.

Целью работы является разработка оптимальной рецептуры получение смолы КФ-МТ-15 на ПАО «Тольяттиазот»

В ходе работы была разработана рецептура для производства карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15 на ПАО «ТольяттиАзот».

Мы начинаем с постановки задачи, а затем логически переходим к ее возможным решениям. Во введении обосновывается актуальность производства карбамидоформальдегидной смолы, прописывается цель. В первой главе рассмотрены основные физико-химические закономерности процесса получения карбамидоформальдегидных смол. Рассмотрены основные стадии синтеза, влияние на процесс показателей температуры, pH среды, соотношения исходных компонентов и т.д. Во второй главе представлена экспериментальная часть. Целью экспериментальной части было определение оптимальных параметров синтеза для получения смолы КФ-МТ-15 с заданными параметрами. В третьей главе разработана технологическая карта получения смолы КФ-МТ-15. Произведен расчет материального баланса процесса.

Таким образом, эти результаты приводят нас к выводу, что оптимальной технологией для получения смолы КФ-МТ-15, соответствующей требованиям нормативной документации, является осуществление стадии щелочной доконденсации в два этапа загрузки оставшейся части карбамида.

## **Abstract**

This graduation work is devoted to the optimization of production technology of KF-MT-15 resin at PJSC "Tolyattiazot".

The graduation work consists of an explanatory note on 45 pages, introduction, 3 sections, including 6 figures, 12 tables, conclusion, a list of 24 references, including 8 foreign sources.

The aim of the work is to develop the optimal formulation for obtaining resin KF-MT-15 at PJSC Tolyattiazot.

In the course of this work, a formulation was developed for the production of urea-formaldehyde resin KF-MT-15 at PJSC Tolyattiazot.

We start with the statement of the problem, and then logically move on to its possible solutions. The first part describes the basic physical and chemical laws of the process of producing urea-formaldehyde resins. The main stages of synthesis, the influence of temperature indicators on the process, pH of the medium, the ratio of the starting components are considered. The second part presents the experimental part. The purpose of the experimental part is to determine the optimal synthesis parameters to obtain KF-MT-15 resin with specified parameters. In the third part, a flow chart for producing resin KF-MT-15 is developed. The material balance of the process is calculated.

Overall, the results lead to the conclusion that the optimal technology for producing KF-MT-15 resin, that meets the requirements of regulatory documentation, is the implementation of the alkaline pre-condensation stage in two stages of loading the remaining part of urea.

## Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Физико-химические основы процесса получения карбаминоформальдегидных смол.....	7
1.1.1 Влияние температуры реакции.....	9
1.1.2 Влияние pH среды.....	9
1.1.3 Влияние мольного соотношения формальдегид : карбамид.....	11
1.1.4 Влияние количества ступеней конденсации.....	12
1.2 Основные характеристики карбаминоформальдегидных смол.....	14
1.2.1 Свойства и показатели качества карбаминоформальдегидных смол.....	14
1.2.2 Требования к качеству КФМТ-15.....	16
1.2.3 Методы оценки качества карбаминоформальдегидных смол.....	17
1.3 Технология получения карбаминоформальдегидных смол.....	20
2 Экспериментальная часть.....	22
2.1 Методика проведения эксперимента.....	22
2.2 Характеристика используемых компонентов.....	24
2.3 Методы оценки качества карбаминоформальдегидных смол.....	25
2.4 Проведение эксперимента.....	27
2.5 Обсуждение результатов.....	32
3 Технологическая часть.....	35
3.1 Разработка технологической карты процесса.....	35
3.2 Расчет материального баланса процесса.....	36
Заключение.....	40
Список используемых источников.....	41

## Введение

Карбаминоформальдегидная (КФ) смола была разработана в 1930-х годах и широко используется в композитной промышленности. Около 90% процентов древесностружечных плит в мире производится с использованием КФ смолы.

Преимуществами КФС смолы являются ее твердость, низкая воспламеняемость, хорошие термодинамические показатели, отсутствие цвета в отвержденном полимере, приспособляемость смолы к различным условиям полимеризации.

Ожидается, что в течение ближайших пяти лет на рынке карбаминоформальдегида будет наблюдаться рост потребления около 4%. Основными факторами роста на этом рынке являются растущий спрос на недорогие, высокореактивные вяжущие вещества для ДСП средней плотности, фанеры и древесностружечных плит в мебельной, строительной и строительной промышленности.

К клееной продукции на основе карбаминоформальдегидных смол сегодня предъявляются высокие санитарно-гигиенические требования. Министерством здравоохранения РФ установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) формальдегида, отрицательно действующих на организм человека. Поэтому важной задачей становится разработка малотоксичных формальдегидных смол, позволяющих получать экологичную клееную продукцию и делать более безопасным ее производство.

Целью бакалаврской работы является разработка оптимальной рецептуры получение смолы КФ-МТ-15 на ПАО “Тольяттиазот”.

Задачи работы:

1. Изучить физико-химические закономерности процесса получения карбаминоформальдегидных смол, влияние параметров процесса на качество КФС;
2. Рассмотреть технологическую схему процесса получения КФС;
3. Изучить требования к качеству карбаминоформальдегидных смол;
4. Осуществить синтез карбаминоформальдегидной смолы при различных параметрах процесса;
5. На основе результатов экспериментальной части разработать технологическую карту процесса получения карбаминоформальдегидной смолы;
6. Произвести расчет материального баланса.

## **1 Литературный обзор**

Продукты карбаминоформальдегида (КФ) (также называемые аминопластами) представляют собой полукристаллические термосопласты, являющиеся продуктом реакции конденсации между карбамидом и формальдегидом [1]. КФ-смолы отличаются высокой прочностью, жесткостью, экономичностью и быстрым отверждением. УФ-смолы являются одними из самых быстроотвердевающих из имеющихся. При повышенных температурах они вулканизируются всего за две секунды [2].

Большая часть КФ смол используется в деревообрабатывающей промышленности, особенно в качестве клея для древесностружечных плит [2]. Популярность карбаминоформальдегидных смол в качестве основного связующего вещества для изделий из древесины обусловлена несколькими причинами, в том числе низкой стоимостью, простотой использования в различных условиях отверждения, универсальностью, низкой температурой отверждения, устойчивостью к образованию плесени, отличными тепловыми свойствами, отсутствием цвета отвержденного изделия и отличной водорастворимостью (неочищенной) смолы [3].

Основным недостатком карбаминоформальдегидных клеев по сравнению с другими термопластичными клеями для древесины, такими как фенолформальдегидные и полимерные диизоцианаты, является отсутствие влагостойкости, особенно при повышенных температурах. Кроме того, реакции образования обратных связей могут привести к выделению формальдегида [2, 3].

### **1.1 Физико-химические основы процесса получения карбаминоформальдегидных смол**

Общий синтез карбаминоформальдегидных смол можно разделить на две стадии: одну щелочную и одну кислотную.

Щелочная стадия состоит из реакции замещения, при которой формальдегид вступает в реакцию с мочевиной, образуя метилолы мочевины с разной степенью замещения метилольными группами. Этой части реакции благоприятствует более высокий рН.

В кислой стадии метилолы мочевины образуют карбамидоформальдегидные ди-, тримеры и олигомеры с более высокой степенью олигомеризации путем конденсационных реакций.

Кислотную часть можно разделить на различные стадии конденсации. Каждая стадия ограничивается повышением рН и часто сопровождается добавлением большего количества мочевины. Увеличение рН необходимо для того, чтобы остановить реакцию конденсации, а также для того, чтобы вновь добавленная мочевина смогла вступить в реакцию со свободным формальдегидом, присутствующим в реакционной смеси.

Конденсация начинается с добавления кислоты, что делает реакционную массу достаточно кислой для начала реакции. Реакция конденсации, протекающая в кислой части, приводит к появлению различных видов карбамидоформальдегидных ди-, три- и олигомеров.

Двумя различными типами связей карбамидоформальдегидных мономеров являются метиленовые и диметилен-эфирные связи. Если одна метилольная группа вступает в реакцию с аминогруппой, образуется метиленовая связь и выделяется вода. В случае, если реагируют две метилольные группы, то в результате образуется диметилен-эфирная связь, но в качестве побочного продукта также образуется вода.

Механизм двух реакций представлен на рис. 1.[4-6]

Далее параметры реакции можно изменять для того, чтобы контролировать структуру и состав образующихся молекул, например, степень ветвления молекул.

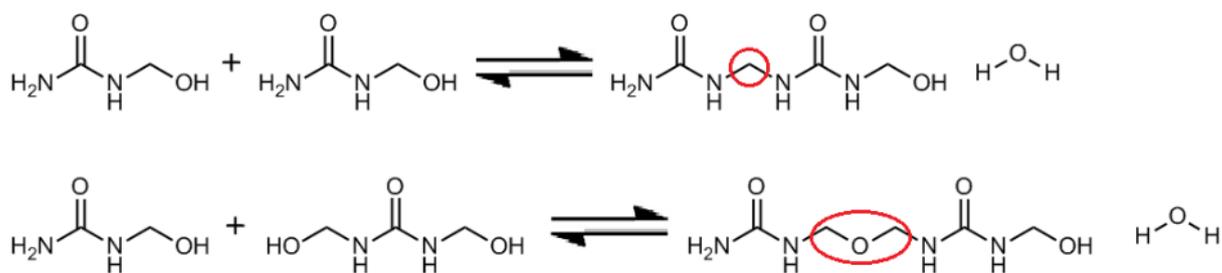


Рисунок 1 – Основные реакции процесса

Параметры, влияющие на процесс, включают в себя: pH, время реакции, температуру реакции и мольное соотношение карбамид/формальдегид на различных стадиях процесса

### 1.1.1 Влияние температуры реакции

В работе [1] исследовалось влияние температуры реакции на параметры синтеза. Было получено, что температура процесса также зависит от значения pH реакционной смеси, в которой происходят эти температурные изменения. Изучались изменения температуры как при pH 7,0, так и при 8,5. Были выбраны температуры 60, 70 и 80°C.

Температура не влияла на реакцию замещения между мочевиной и формальдегидом при pH 8,5, но при pH 7 наблюдалось увеличение количества замещенной мочевины. Количество конденсированных ди- и тримеров также увеличивалось с температурой, однако скорость гидролиза повышалась с температурой. Наиболее выраженный эффект от температуры реакции проявлялся при pH 7. При pH 7 количество веществ, превышающих по размеру димеров, увеличивалось с 9% до 55% за счет повышения температуры с 60 до 80°C.

### 1.1.2 Влияние pH среды

Предыдущие исследования показали, что при различных значениях pH формируются различные типы карбамидоформальдегидных (КФ) связей димеров. Образующиеся димеры будут влиять на свойства готовой смолы,

например, содержание свободного формальдегида можно задать, контролируя состав димеров.

КФ с метиленовыми связями образуются, если рН во время конденсации поддерживается на уровне 8 и менее. Кроме того, было показано, что метилиновые связи благоприятствуют снижению рН.

Образование КФ-димеров с эфирными связями имеет минимальный выход при рН 8, при этом, независимо от того, увеличивается или уменьшается значение рН относительно данного значения, наблюдается образование эфирных связей.

При рН 6,5-7,5 в одинаковой степени формируются вещества, содержащие как метиленовые связи, так и эфирные связи. Однако при рН 6 или ниже на одну эфирную связь формируется около 6 метиленовых связей. Это объяснялось тем, что метилолирование мочевины происходит медленнее, чем при более высоких значениях рН. Как следствие, незамещенные аминогруппы остаются в большей степени, что способствует формированию метилиновых связей.

Другие исследования показывают, что при длительном щелочном этапе при более высоких значениях рН формируется меньшее количество эфирных связей. Более того, количество эфирных групп также уменьшается, если условия реакции кислые. Считается, что это является результатом того, что эфирные связи гидролизуются в кислой среде, а вместо них образуются метиленовые связи.

Такая же закономерность была показана для более щелочных сред, и считается, что это является результатом более высокого количества муравьиной кислоты, которое вырабатывается в реакции Канниццаро при высоких значениях рН. Реакция Канниццаро (рис. 2) является реакцией между двумя молекулами формальдегида и водой, катализируемый как щелочью, так и кислотой, в результате которой образуются муравьиная кислота и метанол.

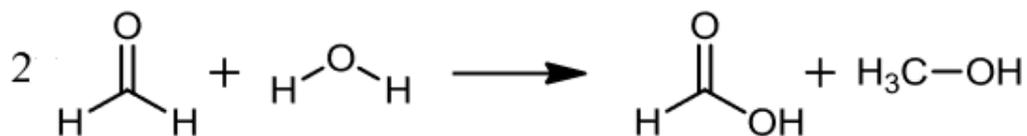


Рисунок 2 – Реакция Каннищаро

Диапазон, между которым рН может быть изменен, ограничен. Это связано с тем, что при значениях рН ниже 4,5 реакция конденсации слишком быстрая и не поддается контролю. При слишком высоких значениях рН конденсационная реакция вообще не произойдет, и рост вязкости будет отсутствовать [6].

Количество образующихся эфирных связей можно контролировать и подавлять, регулируя значение рН на стадиях конденсации. Это, в свою очередь, может привести к тому, что, регулируя значение рН во время конденсации, можно будет уменьшить свободный формальдегид.

### 1.1.3 Влияние мольного соотношения формальдегид : карбамид

За счет увеличения соотношения формальдегид : карбамид для образования метилольных групп будет доступно больше формальдегида. За счет увеличения количества метилольных групп увеличится и возможность формирования эфирных связей. Впоследствии это, вероятно, приведет к увеличению свободного формальдегида.

Кроме того, при более высоких молярных соотношениях не образуются даже следы молекул, превышающих триметилкарбамидт [7]. Это согласуется с другими исследованиями и позволяет сделать вывод о том, что мочевина не способна полностью замещать формальдегид [1].

Влияние мольного соотношения формальдегид : карбамид можно оценить в двух различных стадиях процесса:

1) либо с целью получения различных конечных молярных соотношений;

2) либо с целью сохранения различных молярных соотношений в процессе синтеза.

В первом случае, чем выше молярное соотношение, тем выше степень разветвления КФ-молекул. Чем ниже конечное молярное отношение (при большем добавлении мочевины в конце), тем меньше количество свободного формальдегида присутствует в продукте [6].

В научных исследованиях с различными молярными соотношениями во время синтеза все разные образцы имели разные молярные соотношения во время кислых стадий реакции конденсации. При достижении соответствующей вязкости к образцу добавляли мочевины так, чтобы все образцы имели одинаковые конечные молярные соотношения. Эти тесты показали, что если молярное соотношение реакционной смеси было слишком высоким, то реакция конденсации протекала слишком медленно.

При увеличении соотношения Ф:К во время синтеза степень разветвления уменьшалась. Это могло быть результатом того, что при добавлении мочевины в кислых условиях метилолирование свободной мочевины происходило медленно, а уже метилолированная мочевины сразу же принимала участие в формировании метилиновых связей. Очевидно, что большое количество формальдегида ингибирует конденсационные реакции (при условии, что значение рН не изменяется), так как ингибирует метилолирование и ветвление [3].

#### **1.1.4 Влияние количества ступеней конденсации**

Количество ступеней конденсации и их продолжительность влияют на молекулярную структуру смолы, а, следовательно, и на присущие ей свойства, например, молекулярную массу. При добавлении мочевины она разрывает некоторые из связей, уже сформировавшихся между различными КФ-мономерами. Затем мочевины вступает в реакцию с вновь высвобождающимся формальдегидом и образует метилоловые мочевины.

По мере увеличения количества ступеней будет добавляться большее количество мочевины, которая разрушает более крупные структуры и, как

следствие, реакционная смесь становится более однородной. Это означает, что при увеличении числа ступеней конденсации индекс полидисперсности (ИПД) уменьшается.

Значение ИПД зависит от разницы молекулярного веса молекул в образце. Чем больше разрыв значений молекулярного веса, тем выше значение ИПД. Это связано с тем, что молекулы разного размера по-разному влияют на адгезионные свойства смолы.

Мелкие молекулы лучше смачивают поверхность и обеспечивает хорошую адгезию. С другой стороны, более крупные молекулы обладают способностью образовывать переплетения с другими полимерными цепочками. Эти переплетения обеспечивают достаточно сильную когезию, чтобы склеивающиеся молекулы держались вместе.

Когезия - это способность идентичных или похожих молекул удерживать друг друга, адгезия - это способность разных молекул удерживать друг друга. Сочетая хорошие когезионные и адгезионные свойства, клей может хорошо прилипать к двум поверхностям, и в то же время иметь достаточную прочность в пределах клеевой линии. Таким образом, достаточно высокий показатель ИПД означает оптимальное сочетание адгезионной и когезионной способностей, что, в свою очередь, гарантирует хорошее сцепление. При снижении количества ступеней конденсации, ИПД будет увеличиваться, а вместе с ним и возможность хорошей адгезии.

Содержание свободного формальдегида также зависят от количества и продолжительности этапов конденсации. Содержание свободного формальдегида при уменьшении числа этапов конденсации, при увеличении их продолжительности.

Снижение свободного формальдегида в результате увеличения этапов конденсации может быть объяснено тем, что при увеличении количества конденсаций соотношение моль  $\Phi : K$  уменьшалось на каждой стадии. Это

означает, что количество метилольных групп, добавляемых на молекулу мочевины, будет уменьшаться на каждой стадии.

Добавленная мочевины также разрушает более крупную структуру. Метилольные группы на этих структурах, а также на вновь образовавшихся метилольных карбамидах имеют больше шансов на реакцию с аминогруппой вместо другой метилольной группы. Следовательно, это приведет к появлению большего количества метильных связей и меньшего количества эфирных связей, что может привести к более низкому содержанию свободного формальдегида.

## **1.2 Основные характеристики карбамидоформальдегидных смол**

### **1.2.1 Свойства и показатели качества карбамидоформальдегидных смол**

Клеящие свойства КФ-смолы основаны на нескольких вариантах взаимодействий. Метилольные группы, которые обычно взаимодействуют и образуют как ковалентные связи, так и водородные связи с аминокислотами или другими метилольными группами других мономеров, могут одинаково хорошо взаимодействовать и образовывать водородные связи с гидроксильными группами древесной подложки. КФ-смолы содержат также аминогруппы, способные образовывать водородные связи с гидроксильными группами деревянной основы.

Однако вклад в адгезию по водородным связям в некоторой степени уменьшается, так как сама смола содержит как доноров водородных связей, так и акцепторов и поэтому будет взаимодействовать с самой собой. Как следствие, уменьшение суммарной энергии системы в действительности не так велико, как в теории, и поэтому адгезия между клеем и деревянной подложкой становится слабее, чем можно было бы ожидать вначале.

Адгезия между клеем и основой увеличивается с возрастанием количества метилольных групп. Это, однако, не удивительно, так как они участвуют в образовании водородной связи.

Увеличивающееся разветвление может ухудшить адгезию между основой и смолой. Однако меньшие молекулы будут иметь большее значение смачивания поверхности и, таким образом, для адгезии к ней. Большие и более разветвленные молекулы будут более важны для сцепления; это может означать, что разветвленные структуры важны для адгезии.

Формальдегид является токсичным и канцерогенным веществом, которое, например, раздражает и вызывает коррозию кожи и глаз, и основная проблема всех аминокформальдегидных смол заключается в том, что они выделяют формальдегид с течением времени. Для защиты как людей, производящих клей, так и потребителей, обращающихся с ним, выбросы формальдегида должны быть как можно более низкими.

Выбросы формальдегида можно разделить на три различные стадии: свободный непрореагировавший остаточный формальдегид в клее, который может диффундировать; свободный формальдегид может также вырабатываться в процессе горячего отверждения смолы, в результате чего неустойчивые молекулы разлагаются; и, наконец, свободный формальдегид, который может вырабатываться с течением времени по мере старения смолы [1,6].

Формальдегид, выделяемый в процессе горячего отверждения, может частично переходить обратно в вещества, содержащие связи метиленового эфира. При нагревании эти эфирные мосты разлагаются в результате гидролиза и образуют формальдегид [6-8]. Считается, что свободный формальдегид, выделяемый при старении КФ-смол, является результатом того, что молекулы, содержащие, например, метилол-группы и диметилэфирные связи, разлагаются в результате гидролиза.

Однако, если свободная мочевиная добавлена в смолу, то мочевиная будет улавливать свободный формальдегид, образующийся на всех

различных стадиях, и связывать его со смолой, тем самым уменьшая выбросы формальдегида. Обычно это делается путем добавления мочевины в конце производства. При добавлении большего количества мочевины в конце производства смолы изменяется соотношение формальдегид/мочевина, что влияет на реакцию и, таким образом, на то, какие типы различных видов молекул КФ образуются. Свободная мочевина будет реагировать не только со свободным формальдегидом, но и с метилольными группами самой смолы. Так как именно метилольные группы образуют поперечные связи в процессе отверждения, добавление мочевины снизит адгезионные свойства смолы. Это означает, что производитель должен пожертвовать некоторыми адгезивными свойствами, чтобы снизить выделение формальдегида [8].

Другой способ решения проблемы выделения формальдегида заключается в перепроектировании синтеза КФ-смолы, чтобы избежать производства веществ, содержащих метиленовые эфирные связи. Это включает в себя вышеупомянутые методы варьирования различных параметров реакции, таких как pH, температура реакции, время реакции, соотношение формальдегида к моляру моляра и количество ступеней конденсации.

### **1.2.2 Требования к качеству КФМТ-15**

Основные показатели качества смолы КФМТ-15 должны соответствовать требованиям ТУ 6-06-12-88, представленным в таблице 1.

Таблица 1 – Требования к качеству смолы КФМТ-15 [9]

Показатель	Значение
Вязкость (ВЗ-246), 4 мм	50-80 с
Содержание нелетучих компонентов, % (120 мин при 105°C)	64-68%
Содержание свободного формальдегида	не более 0,15 % мас.
pH	7,5-8,5
Время желатинизации (100°C)	50-70 с
Смешиваемость с водой до момента коагуляции	1 : (2-10) об.
Предел прочности	1,6 МПа

### 1.2.3 Оценка качества карбамидоформальдегидных смол

#### *Исследование структуры*

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) может использоваться и для определения структурных свойств химических соединений. Принцип, лежащий в основе метода, заключается в том, что при воздействии магнитного поля на конкретные ядра их спин адаптируется и выравнивается по магнитному полю. Затем молекулы подвергаются воздействию электромагнитных волн, что вызывает изменение спина по мере поглощения ядрами электромагнитных волн.

В зависимости от химической среды, которую испытывают различные ядра, они будут поглощать электромагнитные волны различной длины волны, это называется резонансом. Когда электромагнитные волны отключаются, ядра снова адаптируются и выравниваются по магнитному полю и, таким образом, посылают сигнал при изменении их вращения, и это изменение в сигнале обнаруживается. Оценивая различные сигналы, посылаемые из образца, можно определить молекулярную структуру. Поскольку интенсивность обнаруженных сигналов напрямую соответствует количеству ядер с различными спинами, можно определить относительное количество каждого типа ядер. Знание, например, относительного количества конечных групп и структурных единиц позволяет определить

степень полимеризации и, следовательно, молекулярный вес полимерных соединений.

#### *Исследование размеров частиц*

Вытеснительная хроматография метод, с помощью которого можно определить относительные размеры и распределение молекул по размерам. Принцип, лежащий в основе метода, заключается в том, что молекулы разного размера будут взаимодействовать с частицами в разной степени и, таким образом, молекулы могут быть разделены в зависимости от их гидродинамического объема.

Процедура начинается с растворения пробы в определенном растворителе, создающем так называемую подвижную фазу. Затем подвижная фаза с образцом будет прокачана через колонку. Колонна заполнена частицами, которые называются стационарной фазой. Как было сказано выше, молекулы будут в разной степени взаимодействовать с частицами стационарной фазы. Малые молекулы будут больше взаимодействовать со стационарной фазой, поскольку более мелкие молекулы имеют доступ ко всем порам и неровностям поверхности частицы. Крупные молекулы не могут взаимодействовать с неподвижной фазой и будут просто скользить между частицами. Это приводит к тому, что более мелкие молекулы будут удерживаться в колонках дольше, чем более крупные молекулы,

Сравнивая время удерживания образцов с известным молекулярным весом, можно определить относительный молекулярный вес.

Различные фракции образца можно определить путем измерения разницы в индексе преломления или с помощью УФ-спектроскопии. Результаты могут быть интерпретированы и оценены различными способами, что позволяет извлечь большое количество информации.

#### *Оценка вязкости*

Вискозиметр с падающей сферой является быстрым способом определения вязкости. Измерение с помощью вискозиметра Höppler

выполняется путем пропускания сферы вертикально через жидкость и измерения времени, необходимого для прохождения определенного расстояния. Принцип, лежащий в основе этого метода, заключается в том, что время, которое потребуется сфере для прохождения определенного расстояния в горизонтальной трубе, будет зависеть от вязкости жидкости, которая содержится в трубе. Чем больше вязкость, тем больше времени понадобится сфере для прохождения расстояния. Зная определенные свойства сферы, такие как радиус и плотность, можно рассчитать вязкость жидкости с помощью уравнения:

$$mg = 6\pi\vartheta r\eta \quad (1)$$

где  $m$  - масса частицы;

$g$  - гравитационное ускорение;

$\eta$  - вязкость жидкости;

$r$  - радиус частицы;

$\vartheta$  - скорость частицы.

Ротационный вискозиметр – прибор, в котором твердый внутренний цилиндр вращается внутри полого внешнего цилиндра, содержащего жидкость. При движении внутреннего цилиндра жидкость срезается. Чем выше вязкость, тем выше сопротивление срезающим усилиям, а при более высоком сопротивлении требуется большая мощность от двигателя для поддержания той же скорости вращения. Измеряя требуемую мощность, можно определить вязкость.

### *Смачиваемость*

Измерение угла контакта выполняется, среди прочего, для определения смачиваемости. Непосредственно измерять поверхностные напряжения твердых тел невозможно, вместо этого измеряется контактный угол жидкости на поверхности. Измерение выполняется путем нанесения капельки воды на поверхность отвержденного клея. Измеряя контактный угол между капелькой и клеем, можно сделать выводы о поверхностном натяжении клея. Если поверхностное натяжение клея значительно меньше по сравнению с подложкой, то общий прирост энергии при нанесении будет больше и, таким образом, смачивание будет происходить легче. Схему измерений можно увидеть на рисунке 3.

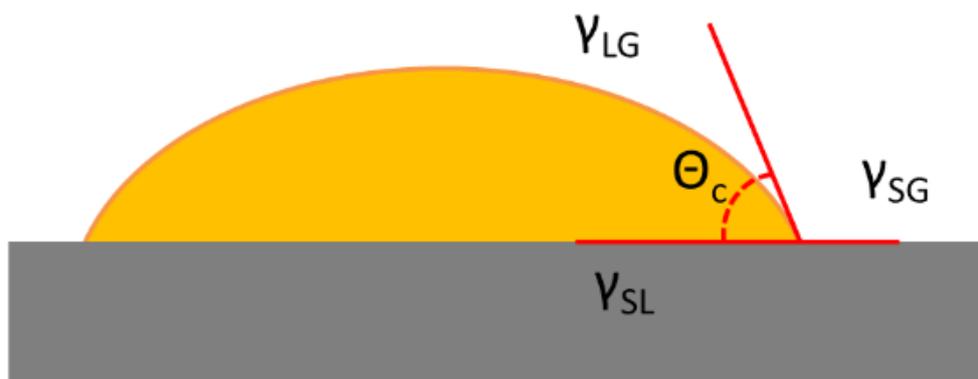


Рисунок 3 - Схематическое изображение измерения угла контакта

### **1.3 Технология получения карбаминоформальдегидных смол**

Обычно производство осуществляется с помощью реактора периодического действия. Объем такого реактора обычно составляет от 20 до 40 м<sup>3</sup>. Реактор оснащен системами нагрева и охлаждения для контроля температуры. Реакторы также имеют устройства непрерывного ввода сырья процесса: карбамида, формальдегида, кислоты, основания и других добавок.

Технологическая схема получения карбаминоформальдегидных смол представлена на рис. 4 [10-12].

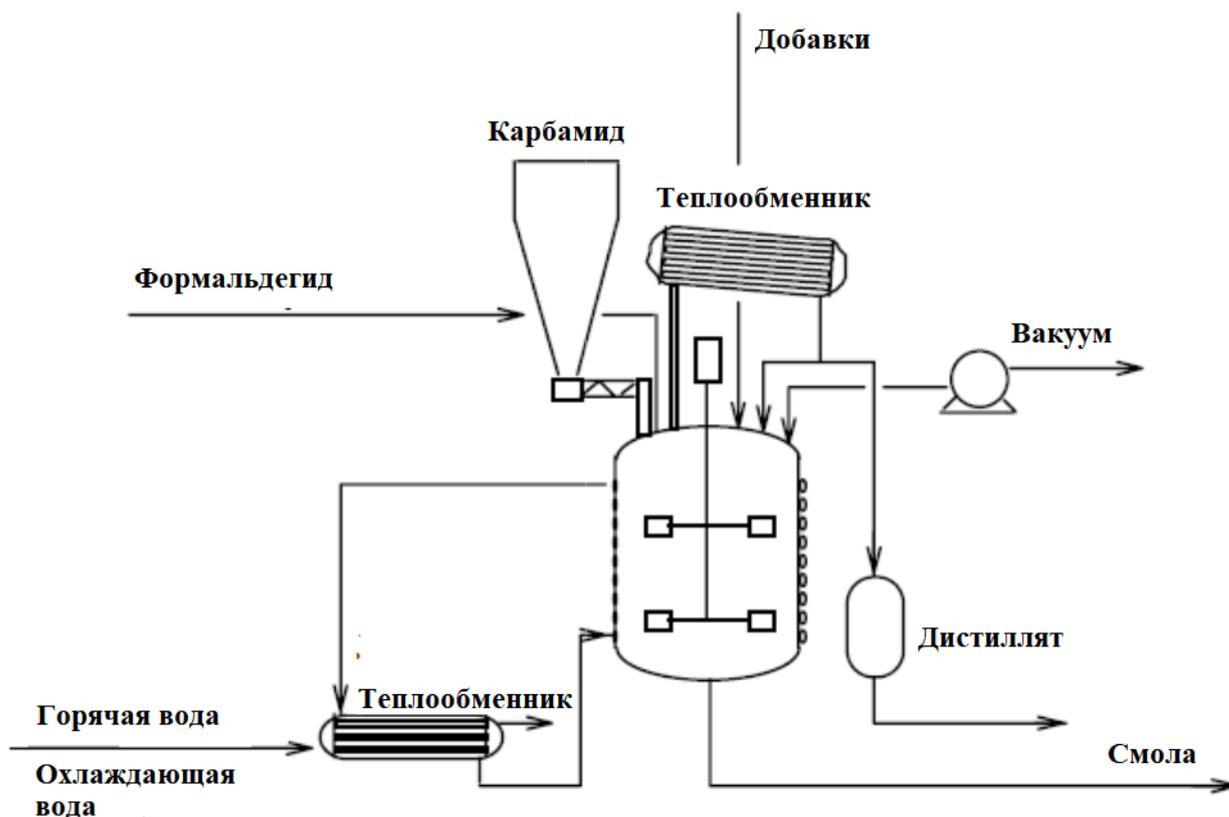


Рисунок 4 – Типичная технологическая схема получения карбаминоформальдегидных смол

Выводы к разделу 1:

Основными контролируемыми характеристиками готовой КФС являются вязкость, pH, время желатинирования, смешиваемость с водой, сухой остаток. На качество получаемой КФС оказывают влияние такие параметры, как температура, pH реакционной смеси и соотношение исходных реагентов. Следовательно, в процессе синтеза важно обеспечить требуемые параметры процесса.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Методика проведения эксперимента

Установка получения карбаминоформальдегидных смол представляет собой круглодонную колбу, оснащенную обратным холодильником и перемешивающим устройством. Один выход колбы остается открытым на протяжении эксперимента для загрузки дополнительного количества компонента. Температура процесса поддерживается за счет нагрева водяной баней и контролируется термометром.

Лабораторная установка получения карбаминоформальдегидной смолы представлена на рис. 5.



Рисунок 5 – Лабораторная установка получения смолы

Отборы проб осуществлялись с помощью стеклянных пипеток, палочек в мерные стаканы 50-100 мл.

Работу по определению оптимального способа получения смолы марки КФ МТ-15 начали с подбором соотношения исходных реагентов. Критерием оценки служило соответствие полученных показателей качества смолы нормативной документации, приведенной в таблице 1.

За базовое конечное мольное соотношение приняли отношение формальдегида к карбамиду равное 1 : 1,12. Из литературных источников мы знаем, что процесс получения карбаминоформальдегидных смол складывается из 3 основных этапов, а именно:

- первая стадия щелочной конденсации с мольным соотношением формальдегид : карбамид - 2 : 1 с целью формирования метилольных производных;
- кислая конденсация;
- стадия щелочной доконденсации со второй порцией карбамида.

В связи с этим мы отработали два мольных соотношения карбамида, в которых на первой стадии используется соотношение формальдегид – карбамид (2,1-2,05) – 1. При данном начальном соотношении реакция протекает с более контролируемой скоростью.

Во всех опытах использовался карбаминоформальдегидный концентрат с концентрацией в нем: формальдегида – 59,7 %, карбамида - 24,9 % воды – 15,4 %.

Количества компонентов, загружаемых в трехгорлую круглодонную колбу, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Рецепттура

Компонент	Количество, г
КФК	461,84
Вода	147,71
1 порция карбамида	160,72
2 порция карбамида	228,94
Тетрабораат натрия (Бура)	0,8

## 2.2 Характеристика используемых компонентов

КФК, используемый в качестве сырья процесса должен соответствовать требованиям ТУ 2223-009-00206492-2007 и характеризоваться показателями качества, изложенными в таблице 3.

Таблица 3 – Требуемые показатели качества КФК [13, 14]

Показатель	Значение
Массовая доля общего карбамида	24,5-25,5 %
Массовая доля общего формальдегида	59,5-60,5 %
Мольное соотношение формальдегид : карбамид	4,6 – 5,0
Содержание уроновых производных	0-12%
Вязкость ВЗ-24б	не более 80 с
Массовая доля сухого остатка	не более 0,5 %
рН	7,0-9,0
Массовая доля метилольных групп	25 %
Буферная емкость	не более 15 мл

Карбамид, производимый ПАО «ТольяттиАзот», изготавливается согласно требованиям действующего технологического регламента и соответствует требованиям ГОСТа 2081-92 Е. В таблице 4 представлены основные характеристики производимого карбамида высшего сорта.

Таблица 4 – Физико-химические характеристики гранул карбамида высшего сорта [15, 16]

Показатель	Значение	Единица измерения
Содержание азота, не менее	46,2	% мас.
Содержание биурета, не более	1,4	% мас.
Содержание влаги, не более		
- при высушивании	0,3	% мас.
- по методу Фишера	0,6	% мас.
Фракционный состав:		
- гранулы 1-4 мм, не менее	94	% мас.
- гранулы 2-4 мм, не менее	-	% мас.
- гранулы 0-1 мм, не более	5	% мас.
- гранулы более 6 мм, не более	отс.	% мас.
Прочность гранул	0,3	кгс/гранула

### 2.3 Методы оценки качества карбамидоформальдегидных смол.

Оценка качества смол осуществляется в соответствии с требованиями ГОСТов [17-19]

Внешний вид смолы определяют визуальным просмотром испытуемой пробы в проходящем свете в пробирке П1-16-150ХС по ГОСТ 25336-82 при  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ .

*Определение сухого остатка:*

Определение сухого остатка карбамидоформальдегидной смолы заключается в выдержке 2 г смолы, помещенной в заранее прокаленный стакан, в сушильном шкафу при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. После чего прокаленную смолу помещают в эксикатор с хлористым кальцием и охлаждают в течении 45 мин. После чего стакан со смолой взвешивают.

Сухой остаток (% мас.) определяют по формуле:

$$\text{сух. ост. \%} = \frac{M - M_1}{M_2 - M_1} \quad (2)$$

где: M – масса стаканчика с навеской КФС после сушки, г;

$M_1$  – масса пустого стаканчика, г;

$M_2$  – масса стаканчика с крышкой и навеской КФС до сушки, г.

*Определение времени желатинизации:*

50 г КФС с температурой 20°C тщательно перемешивают в течении 5 минут с 2,5 мл 20% раствора хлористого аммония.

2 г полученного раствора взвешивают в пробирке, помещают в кипящую водяную баню и интенсивно перемешивают стеклянной полочкой до момента текучести раствора. Таким образом, временем желатинизации является временной промежуток между погружением образца в водяную баню и моментом потери им текучести.

*Определение смешиваемости с водой:*

Для определения данного показателя 50 мл в КФС постепенно при перемешивании с помощью бюретки добавляют воду. На первом этапе воды добавляют 50% от количества воды, предположительно необходимого до достижения предела смешиваемости. На следующих этапах воды добавляют 10 %.

Добавление воды в КФС производится до момента образования помутнения, которое не проходит в течение 30 сек.

*Определение свободного формальдегида*

Определение свободного формальдегида осуществляется на установке автоматического титрования БАТ-15.

Массовую долю свободного формальдегида можно найти по формуле:

$$\% \Phi = \frac{(V_1 - V_2)}{m} \cdot k \cdot 0.003 \cdot 100 \quad (3)$$

где  $V_1$  - объем раствора гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$V_2$  - – объем раствора гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование испытуемого раствора, см<sup>3</sup>;

0,003 – масса свободного формальдегида, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора щелочи концентрации точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, г;

K – коэффициент поправки;

m – масса навески смолы, г.

## 2.4 Проведение эксперимента

В таблице 5-8 представлены этапы, основные показатели и параметры проведения экспериментов.

Таблица 5 – Опыт 1

Этап	Операция	Показатель	Время	t, °С
1	2	3	4	5
1	Загрузка КФК и воды		10:05	21
	Перемешивание 10 минут		10:10	22
	Произвести отбор анализа на K <sub>p</sub> и pH	K <sub>p</sub> = 1,433 pH = 7,0	10:20	22
2	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида		10:25	24
	Завершить загрузку и подогреть реакционную смесь до 25,0 °С		10:32	15
	Отбор пробы на K <sub>p</sub> и pH	K <sub>p</sub> = 1,449 pH = 7,0	10:51	25
	+0,1 мл NaOH 20%	pH = 7,6	10:59	26
3	Произвести нагрев реакционной смеси до 90 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин:			
	начало		11:00	26
	окончание		11:42	90
4	По достижению температуры 90°С вести выдержку при заданной температуре 20 минут, произвести анализ на pH сразу и через 20 минут, норма: pH = 6,5-7,0:			
	начало	pH = 7,1	11:42	90
	окончание	pH = 6,7	12:02	91
	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °С		12:03	80
5	При 80 °С осторожной загрузкой 20 % раствора (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> довести pH реакционной массы до 5.0-5.15		12:17	80
	Количество 3 мл	pH = 5,2	12:17	80
	Количество 0,1 мл	pH = 4,9	12:26	83

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
	Саморазогревом довести реакцию смесь до температуры 85,0 °С.		12:32	85
6	По достижению температуры 85,0 °С произвести отбор горячей пробы на вязкость, набор осуществлять до фактического показателя 30 секунд.			
	вязкость	13,3	12:32	85
	вязкость	15,9	12:52	86
	вязкость	18,6	13:05	86
	вязкость	23,9	13:15	86
	вязкость	28,6	13:20	85
	вязкость	29,7	13:21	85
7	Загрузка 20% NaOH до pH = 8,0-8,5: + 4,5 мл	pH=8,6	13:22	85
8	Загрузка 2 порции карбамида Выдержка при 70 °С 30 минут		13:22	81
	начало		13:49	60
	окончание		14:19	60
9	Корректировка pH при 50 °С 20% NaOH: + 2,5 мл	pH=6,9 pH=7,8	14:52 15:02	50 49
	+ 0,2 мл	pH=8,3	15:10	46
10	Загрузка буры после корректировки pH		15:20	44

Таблица 6 – Опыт 2

Этап	Операция	Показатель	Время	Температура, °С
1	2	3	4	5
1	Загрузка КФК и воды		11:02	21
	Перемешивание 10 минут		11:12	23
	Произвести отбор анализа на К <sub>p</sub> и pH	K <sub>p</sub> = 1,433 pH = 7,1	11:22	23
2	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида		11:27	25
	Завершить загрузку и подогреть реакцию смесь до 25,0 °С		11:40	16
	Отбор пробы на К <sub>p</sub> и pH	K <sub>p</sub> = 1,450 pH = 7,6	11:53	25

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
3	Произвести нагрев реакционной смеси до 90 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин:			
	начало		11:55	26
	окончание		12:39	90
4	По достижению температуры 90°С вести выдержку при заданной температуре 20 минут, произвести анализ на рН сразу и через 20 минут, норма: рН = 6,5-7,0:			
	начало	рН = 6,9	12:40	91
	окончание	рН = 6,6	13:00	90
	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °С		13:00	90
5	При 80 °С осторожной загрузкой 20 % раствора (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> довести рН реакционной массы до 5.0-5.15			
	Количество 3 мл	рН = 5,2	13:17	80
	Количество 0,05 мл	рН = 5,0	13:29	84
	Саморазогревом довести реакционную смесь до температуры 85,0 °С.			
6	По достижению температуры 85,0 °С произвести отбор горячей пробы на вязкость, набор осуществлять до фактического показателя 20-21 секунд.		13:34	85
	вязкость	14,0	13:34	85
	вязкость	15,8	13:50	86
	вязкость	18,0	14:00	85
	вязкость	20,3	14:09	85
7	Загрузка 20% NaOH до рН = 8,0-8,5:			
	+ 4 мл	рН=8,0	14:10	85
8	Загрузка 2 порции карбамида		14:15	82
	Выдержка при 70 °С 30 минут			
	начало		14:30	60
	окончание		15:00	60
9	Корректировка рН при 50 °С 20% NaOH:		15:24	50
	+ 2,5 мл	рН=7,9	15:24	50
	+ 0,1 мл	рН=8,3	15:36	44
10	Загрузка буры после корректировки рН			

Таблица 7 – Опыт 3

Этап	Операция	Показатель	Время	t, °C
1	2	3	4	5
1	Загрузка КФК и воды		9:05	19
	Перемешивание 10 минут		9:10	19
	Произвести отбор анализа на $K_p$ и pH	$K_p = 1,433$ $pH = 7,1$	9:20	20
2	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида		9:35	25
	Завершить загрузку и подогреть реакционную смесь до 25,0 °C		9:48	15
	Отбор пробы на $K_p$ и pH	$K_p = 1,450$ $pH = 7,6$	10:01	25
3	Произвести нагрев реакционной смеси до 90 °C со скоростью 1,5-2 °C в мин:		10:07	27
	начало		10:07	27
	окончание		10:51	90
4	По достижению температуры 90°C вести выдержку при заданной температуре 20 минут, произвести анализ на pH сразу и через 20 минут, норма: $pH = 6,5-7,0$ :			
	начало	$pH = 7,0$	10:52	90
	окончание	$pH = 6,8$	11:12	90
	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °C		11:13	90
5	При 80 °C осторожной загрузкой 20 % раствора $(NH_4)_2SO_4$ довести pH реакционной массы до 5.0-5.15			
	Количество 2,8 мл	$pH = 5,5$	11:24	80
	Количество 0,3 мл	$pH = 5,0$	11:33	84
	Саморазогревом довести реакционную смесь до температуры 85,0 °C.			
6	По достижению температуры 85,0 °C произвести отбор горячей пробы на вязкость, набор осуществлять до фактического показателя 40 секунд.			
	вязкость	14,3	11:35	85
	вязкость	16,3	11:50	86
	вязкость	18,9	12:00	85
	вязкость	24,9	12:10	85
	вязкость	31,3	12:20	85
	вязкость	38,9	12:25	85
7	Загрузка 20% NaOH до $pH = 8,0-8,5$ :			
	+ 4 мл	$pH=7,8$	12:26	85
	+ 0,5 мл	$pH=8,7$	12:38	80
8	Загрузка 2 порции карбамида		13:41	78

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5
	Выдержка при 70 °С 30 минут			
	начало		13:52	60
	окончание		14:22	60
9	Корректировка рН при 50 °С 20% NaOH:		14:39	50
	+ 3 мл	рН=8,1	14:46	49
10	Загрузка буры после корректировки рН		14:50	47

Таблица 8 – Опыт 4

Этап	Операция	Показатель	Время	t, °С
1	2	3	4	5
1	Загрузка КФК и воды		10:12	20
	Перемешивание 10 минут		10:22	20
	Произвести отбор анализа на К <sub>p</sub> и рН	К <sub>p</sub> = 1,432 рН = 7,1	10:32	20
2	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида		10:46	24
	Завершить загрузку и подогреть реакционную смесь до 25,0 °С		10:58	15
	Отбор пробы на К <sub>p</sub> и рН	К <sub>p</sub> = 1,450 рН = 7,4	11:15	25
3	Произвести нагрев реакционной смеси до 90 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин:			
	начало		11:19	25
	окончание		12:01	90
4	По достижению температуры 90°С вести выдержку при заданной температуре 20 минут, произвести анализ на рН сразу и через 20 минут, норма: рН = 6,5-7,0:			
	начало	рН = 7,0	12:01	90
	окончание	рН = 6,7	12:21	90
	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °С		12:22	90
5	При 80 °С осторожной загрузкой 20 % раствора (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> довести рН реакционной массы до 5.0-5.15			
	Количество 3 мл	рН = 5,1	12,39	80
	Саморазогревом довести реакционную смесь до температуры 85,0 °С.			

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5
6	По достижению температуры 85,0 °С произвести отбор горячей пробы на вязкость, набор осуществлять до фактического показателя 40 секунд.			
	вязкость	13,9	12:51	85
	вязкость	15,6	13:10	84
	вязкость	19,4	13:20	86
	вязкость	25,3	13:30	85
	вязкость	27,4	13:33	85
	вязкость	30,6	13:35	85
7	Загрузка 20% NaOH до pH = 8,0-8,5:			
	+ 4 мл	pH=7,6	13:35	85
	+ 0,3 мл	pH=8,2	13:45	80
8	Загрузка 2 порции карбамида			
	- загрузка 76,31 г		14:10	
	Выдержка 20 мин при 70°С	pH=6,6	14:30	70
	-загрузка 152,63 г + 0,5 мл NaOH 20%	pH=7,5	14:50	
	Выдержка при 60 °С 30 минут			
	начало		15:05	60
	окончание		15:35	60
9	Корректировка pH при 50 °С 20% NaOH:	pH=7,1	15:53	50
	+ 3 мл	pH=8,1	16:07	47
10	Загрузка буры после корректировки pH			

## 2.5 Обсуждение результатов

Параметры полученной в ходе экспериментов 1-5 смолы представлены в таблице 9.

Согласно данным таблицы 9 все образцы не соответствуют требованиям, приведенным в табл. 1, по показателю свободного формальдегида.

Таблица 9 – Характеристики готовой смолы

Показатель	№1	№2	№3	№4
Вязкость, с	67	54	79	64
Время желатинизации, с	57	64	54	55
Сухой остаток, %	66,5	66,1	67,0	66,8
Смешиваемость смолы с водой по объему	1:3	1:5	1:2	1:3
Свободный формальдегид, %	0,19	0,21	0,19	0,17
pH	8,3	8,3	8,1	8,1

В первом опыте начальное мольное соотношение формальдегид: карбамид составило 2,1 к 1 с сохранением конечного соотношения 1 : 1,12. Данный вариант показал относительно не плохие результаты, но значение времени желатенизации и свободного формальдегида готового продукта находилось несколько выше ожидаемого. Здесь же отметим, что стадия кислой конденсации прошла быстро, что может стать проблемой для регулирования процесса при масштабировании в промышленном реакторе. Необходимо сделать процесс более управляемым. Было принято решение снизить начальное мольное соотношение формальдегид: карбамид до 2,05 к 1 с сохранением конечного -1: 1,12.

В опыте № 2 решено было снизить значение вязкости горячей пробы, набираемой на стадии кислой конденсации до 20-21 секунды. Полученный результат показал низкое значение показателя смешиваемости смолы с водой и высокое время желатинизации. Готовая смола получилась недоконденсированной, о чем так же свидетельствует и самое высокое из полученных результатов содержание свободного формальдегида – 0,21%. Необходимо увеличить набираемую на стадии кислой конденсации вязкость.

В опыте №3 набираемую на стадии кислой конденсации вязкость увеличили до 40-41 секунды. Результат показал снижение свободного формальдегида и времени желатинизации. Высоким оказалось только значение вязкости готовой смолы – 79 сек. На основе двух предыдущих

экспериментов мы предположили, что оптимальным значением вязкости на кислой стадии может находиться в пределах 29-30 секунд.

Действительно наиболее близким к требуемым показателям оказался образец №4. Он был получен при проведении набора вязкости на стадии кислой конденсации до 30 сек. Параметры смешиваемости, вязкости, времени желатенизации и сухого остатка имели, в этом случае, самые оптимальные значения. Содержание свободного формальдегида так же было самым низким. Это было достигнуто за счет примененной в ходе ведения процесса дробной загрузки второй порции карбамида как это рекомендовано в работе [24]. Содержание свободного формальдегида в процессе хранения смолы непрерывно изменяется [24]. Полученный образец был повторно проанализирован спустя 2 суток, как это рекомендовано в упомянутой выше технической литературе. В этом случае содержание свободного формальдегида в образце 4 составило уже 0,14% при сохранение всех остальных показателей практически неизменными (вязкость – 65, время желатенизации – 56 сек, рН – 8,1).

Таким образом образец №4 полностью соответствовал требуемым показателям, а лабораторная карта его получения принята как базовая.

Выводы к разделу 2:

В экспериментальной части представленной работы описывается синтез КФ МТ-15 при различных параметрах процесса. Каждый полученный образец смолы был исследован согласно соответствующим методикам. Проведена оценка качества полученных образцов, на основании которой выбраны оптимальные параметры процесса синтеза.

### 3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Разработка технологической карты процесса

Принятая технологическая карта процесса синтеза карбамидоформальдегидной смолы представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Технологическая карта

№	Действия технологического персонала
1	2
1.	Дозировка реактора.
2.	Проверить наличие и количество сыпучих сырьевых компонентов (Карбамид 1 и 2 порция, бура).
4.	Произвести отбор анализа на Кр и рН, нормы: Кр = 1.428-1.4320, рН = 6.7-7.6
5.	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида.
6.	Завершить загрузку и подогреть реакционную смесь до 25,0 °С.
7.	Произвести отбор анализа на Кр и рН, нормы: Кр = 1.4480-1.4500, рН = 7.0-7.5, провести корректировку 20% NaOH до значения рН = 7.7-7.8.
8.	Произвести нагрев реакционной смеси до 90,0 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин.
9.	По достижению температуры 90°С вести выдержку при заданной температуре 15 минут, произвести анализ на рН сразу и через 15 минут, норма: рН = 6.5-7.0.
10.	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °С
11.	При 80 °С осторожной загрузкой 20 % раствора (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> довести рН реакционной массы до 5.0-5.1. Саморазогревом довести реакционную смесь до температуры 85,0 °С.
12.	По достижению температуры 85,0 °С произвести отбор горячей пробы на вязкость, набор осуществлять до фактического показателя 28-30 секунд.
14.	По достижению нужного показателя вязкости аппаратчик синтеза 5 разряда загружает в реактор 20% NaOH и после перемешивания производит отбор пробы на рН, норма: рН = 8.0-8.5.
15.	Вторую порцию карбамида загружаем частями 1 часть 2/3 От порции: 2 часть оставшаяся 1/3 1. Загружаем первую часть второй порции карбамида, Выдержка при 70 °С – 20 минут; В это время довести рН реакционной среды до значения рН =7.0-7.5. 2. Загружаем вторую часть второй порции карбамида Выдержка при 60 °С 30 минут Проверяем показатель смещиваемости и вязкость после выдержки
16.	После выдержки ставим реактор на полное охлаждение

## Продолжение таблицы 10

1	2
17.	По достижению температуры 50,0 °С производить анализ на вязкость и рН. При необходимости корректировать до нормы рН=8.0-8.5.
19.	По достижению температуры 35,0 °С производить анализ на вязкость и рН. При необходимости корректировать до нормы рН=8.0-8.5. После корректировки рН загружаем буру и продолжаем охлаждать реактор до температуры 25 °С
20.	По достижению температуры 25,0 °С начинаем производить слив смолы.

### 3.2 Расчет материального баланса процесса

Исходные данные для расчета материального баланса:

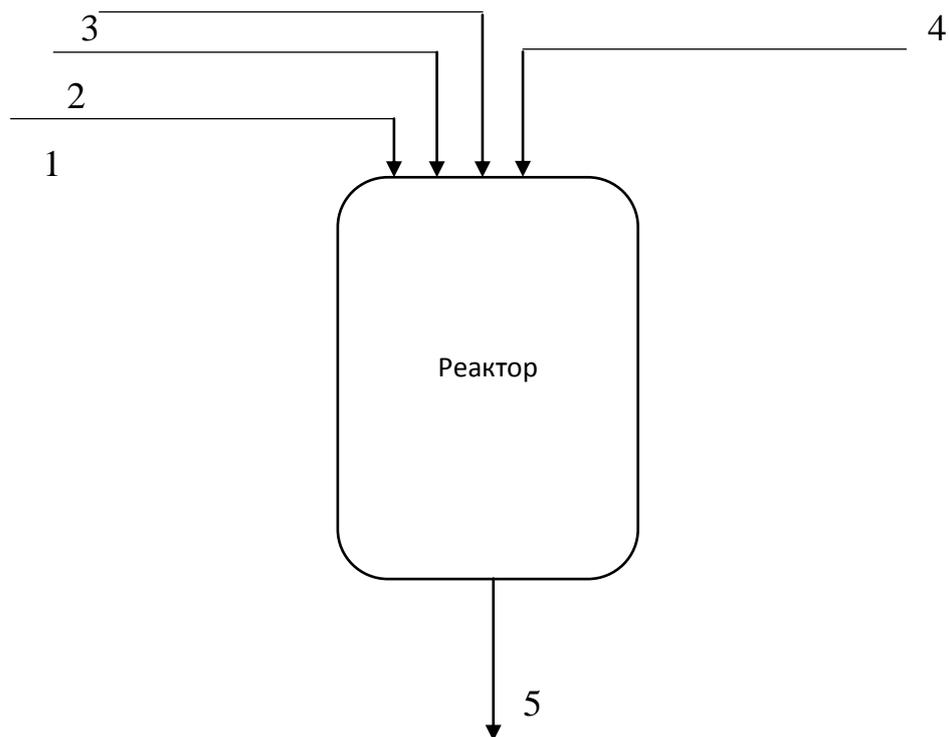
1. Массовые соотношения компонентов реакционной смеси представлены в таблице 11.

2. Расчет производится исходя из объема стандартного реактора с перемешивающим устройством, равного 3 м<sup>3</sup>.

Таблица 11 – Рецептuru смолы КФМТ-15

Компонент	Содержание, W, % мас.
КФК	46,18
Вода	14,77
Карбамид (1 порция)	16,07
Карбамид (2 порция)	22,90
Бура	0,08

Схема материальных потоков процесса получения карбаминоформальдегидных смол представлена на рисунке 6.



1 – КФК, 2 – Карбамид, 3 – Вода; 4 – Тетраборат натрия; 5 – КФМТ-15

Рисунок 6 – Схема материальных потоков реактора получения карбамидо-формальдегидной смолы

При этом необходимо учитывать, что вторая порция карбамида загружается в реактор в два этапа: на первом этапе загружается 1/3 часть второй порции; на втором – оставшиеся 2/3 частей.

Объем реакционной смеси, загружаемой в реакционный аппарат, может быть рассчитан из следующей зависимости:

$$V_{pc} = V_p \cdot \varphi, \quad (4)$$

где  $V_p = 3 \text{ м}^3$  - объем реакционного аппарата синтеза смолы;

$\varphi = 0,8$  – поправка на запас объема реакционного аппарата.

$$V_{pc} = 3 \cdot 0,8 = 2,4 \text{ м}^3$$

Усредненная плотность карбаминоформальдегидных смол составляет  $\rho_{см}=1270$  кг/м<sup>3</sup>. Тогда масса готовой смолы КФМТ-15:

$$M_{КФМТ-15} = V_{рс} \cdot \rho_{см} \quad (5)$$

$$M_{КФМТ-15} = 2,4 \cdot 1270 = 3048 \text{ кг}$$

Для расчета содержания отдельного компонента ( $M_i$ ) реакционной смеси используется формула (6):

$$M_i = \frac{M_{КФМТ-15} \cdot W_i}{100} \quad (6)$$

Тогда:

- КФК

$$M_{КФК} = \frac{3048 \cdot 46,18}{100} = 1407,57 \text{ кг}$$

- Вода

$$M_{вода} = \frac{3048 \cdot 14,77}{100} = 450,19 \text{ кг}$$

- Карбамид (1 порция)

$$M_{к-д 1} = \frac{3048 \cdot 16,07}{100} = 489,81 \text{ кг}$$

- Карбамид (2 порция)

$$M_{к-д 2} = \frac{3048 \cdot 22,90}{100} = 697,99 \text{ кг}$$

-Бура

$$M_{бура} = \frac{3048 \cdot 0,08}{100} = 2,44 \text{ кг}$$

Втора порция карбамида загружается в два этапа. Первый этап:

$$M_{к-д 2,1} = \frac{1}{3} \cdot M_{к-д 2} \quad (7)$$

$$M_{\text{к-д } 2,1} = \frac{1}{3} \cdot 697,99 = 232,66 \text{ кг}$$

Второй этап:

$$M_{\text{к-д } 2,2} = \frac{2}{3} \cdot 697,99 = 465,33 \text{ кг}$$

Материальный баланс процесса получения карбамидоформальдегидной смолы согласно разработанной рецептуре представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Материальный баланс процесса

Приход	кг	% мас.	Расход	кг	% мас.
КФК	1407,57	46,18	КФМТ-15	3048	100
Вода	450,19	14,77			
Карбамид (1 порция)	489,81	16,07			
Карбамид (2 порция), в т.ч:	697,99	22,90			
- 1 этап	232,66	7,63			
- 2 этап	465,33	15,27			
Бура	2,44	0,08			
Итого:	3048	100	Итого:	3048	100

Выводы к разделу 3:

На основании результатов экспериментальной части в работе составлена технологическая карта процесса, которая отражает последовательность проведения промышленного синтеза и применяемые параметры процесса.

Произведен расчет материального баланса процесса на загрузку исходных компонентов, равную 2,4 м<sup>3</sup>.

## Заключение

В представленной бакалаврской работе разработана рецептура для производства карбамидоформальдегидной смолы КФМТ-15 на ПАО «ТольяттиАзот».

В работе рассмотрены основные физико-химические закономерности процесса получения карбамидоформальдегидных смол. Влияние на процесс температуры, pH среды, соотношения исходных реагентов и т.д. Оптимальными являются температура процесса 80°C, pH среды 8 и соотношение формальдегид : карбамид на первой стадии процесса 2 : 1.

Показана принципиальная технологическая схема процесса получения карбамидоформальдегидных смол. Процесс синтеза осуществляется в цилиндрических реакторных аппаратах, оснащенных перемешивающим устройством, а также системами нагрева и охлаждения для контроля температуры.

Экспериментальную часть по определению оптимального способа получения смолы марки КФ МТ-15 из карбамидоформальдегидного концентрата проводили при мольном соотношении на первой стадии формальдегид – карбамид (2,1-2,05) – 1. Критерием оценки качества получаемой смолы служило соответствие полученных показателей качества с требованиями нормативной документации.

В результате эксперимента можно сделать вывод о том, что оптимальной технологией для получения смолы с заданными качествами является осуществление стадии щелочной доконденсации в два этапа загрузки оставшейся части карбамида.

Разработана технологическая карта получения смолы КФМТ-15.

Произведен расчет материального баланса процесса.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kumar, R.N. Studies in the process optimization and characterization of low formaldehyde emission urea-formaldehyde resin by response surface methodology. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007. - P. 2709-2719.
2. Que, Z. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin / *Building and Environment*, 2007. – P. 1242-1249.
3. J. Kibrik, Oliver Steinhof, Gunter Scherr, Werner R. Thiel, and Hans Hasse On-Line NMR Spectroscopic Reaction Kinetic Study of Urea-Formaldehyde Resin Synthesis *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 12602 – 12613.
4. Fink Johannes Karl. *Reactive polymers fundamentals and applications // A concise guide to industrial polymers.* – 2005. P. 241-275.
5. Hahnenstein, I.; Albert, M.; Hasse, H.; Kreiter, C. G.; Maurer, G. NMR Spectroscopic and Densitetric Study of Reaction Kinetics of Formadehyde Polymer Formation in Water, Deuterium Oxide, and Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 440 – 445
6. Щеголев В.П. *Высокомолекулярные соединения, применяемые в деревообрабатывающей промышленности: конспект лекций.* Ленинград : РИО ЛТА, 1974. 122 с.
7. Jones F.N., Ramachandran P.S. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 1997. № 77. P. 389.
8. Suurpere, A., Siimer, K. and Christjanson, P. Characterisation of urea-formaldehyde resins by their rheological behaviour during storage. In *Proc. Baltic Polymer Symposium.* Tallinn, 2001, 294–299.
9. ТУ 6-06-12-88. Смола КФ-МТ-15 / УралХимПласт, 2005.
10. Николаев, А. Ф. *Технология пластических масс [Текст] / А. Ф. Николаев.* – Л.: «Химия», 1977. – 368 с.

11. Осипова, Г.В. Химия и физика полимеров: учеб. пособие: ч. 2: / Г.В. Осипова, Г.Н. Беспалова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2012. – 92 с.
12. Book: Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. Ch.5 Urea/Formaldehyde Resins, 2018.
13. ТУ 2223-009-00206492-2007. Карбаминоформальдегидный концентрат КФК-85. Технические условия. ОАО "Тольяттиазот". 2007.
14. Временный технологический регламент производства КФК-85 мощностью 147 тыс. тонн в год / ПАО «ТольяттиАзот», 2009 г.
15. ПОСТОЯННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ производства карбамида мощностью 960 тыс. тонн в год поставки фирмы "Снампрожетти" Италия / ПАО «ТольяттиАзот», 1999 г.
16. ГОСТ 2081-92 Е. Карбамид. Технические условия. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
17. ГОСТ 29327-2017 (ISO 8989:1995) Пластмассы. Смолы фенольные жидкие. Определение смешиваемости с водой. - М.: Стандартиформ, 2018. - С. 7.
18. ГОСТ 20907—2016. СМОЛЫ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ЖИДКИЕ. Технические условия. – М. : Стандартиформ, 2017. – С. 23.
19. ГОСТ 14231-88 «Смолы карбаминоформальдегидные. Технические условия. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2003. – С. 8.
20. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
21. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.
22. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
23. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.

24. Синтетические смолы в деревообработке. Ю.Г. Доронин, М.М. Свиткина, С.Н. Мирошниченко – М.: Лесная промышленность, 1979. – 208 с