

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: «Оптимизация технологии производства смолы КФ-МТ-20 на ПАО
«Тольяттиазот»»

Студент

И.Н. Федоров

(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-20 на ПАО «Тольяттиазот».

Выпускная работа состоит из пояснительной записки на 44 страницах, введения, 3 разделов, включающего 8 рисунков, 15 таблиц, заключения, списка из 24 ссылок, включающего 8 иностранных источников.

Целью работы является разработка оптимальной рецептуры получения смолы КФ-МТ-20 на ПАО «Тольяттиазот».

В ходе работы была разработана рецептура для производства карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-20 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-20 с заданными параметрами. В третьей главе разработана технологическая карта получения смолы КФ-МТ-20. Произведен расчет материального баланса процесса.

Таким образом, эти результаты приводят нас к выводу, что оптимальной технологией для получения смолы КФ-МТ-20, 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-20 resin at PJSC "Tolyattiazot".

The graduation work consists of an explanatory note on 44 pages, introduction, 3 sections, including 8 figures, 16 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-20 at PJSC "Tolyattiazot".

In the course of this work, a formulation was developed for the production of urea-formaldehyde resin KF-MT-20 at PJSC "Tolyattiazot".

We start with the statement of the problem, and then logically move on to its possible solutions. The first chapter discusses 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 chapter presents the experimental part. The purpose of the experimental part was to determine the optimal synthesis parameters to obtain KF-MT-20 resin with specified parameters. In the third chapter, a flow chart for producing resin KF-MT-20 is developed. The material balance of the process is calculated.

Overall, the results lead us to the conclusion that the optimal technology for producing KF-MT-20 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 карбамидоформальдегидных смол.....	8
1.1.1 Влияние температуры реакции.....	11
1.1.2 Влияние рН среды.....	11
1.1.3 Влияние мольного соотношения формальдегид : карбамид.....	14
1.1.4 Влияние количества ступеней конденсации.....	15
1.2 Основные характеристики карбамидоформальдегидных смол.....	17
1.2.1 Свойства и показатели качества карбамидоформальдегидных смол.....	17
1.2.2 Требования к качеству КФМТ-20.....	19
1.3 Технология получения карбамидоформальдегидных смол.....	19
2 Экспериментальная часть.....	21
2.1 Методика проведения эксперимента.....	21
2.2 Характеристика используемых компонентов.....	22
2.3 Методы оценки качества карбамидоформальдегидных смол.....	23
2.4 Проведение эксперимента и обсуждение результатов.....	25
3 Технологическая часть.....	36
3.1 Разработка технологической карты процесса.....	36
3.2 Расчет материального баланса процесса.....	37
Заключение.....	41
Список используемых источников.....	42

Введение

В настоящее время основными нефтехимическими клеями, часто используемыми в мебельной промышленности, являются формальдегид - конденсационные пластмассы. Это карбамидоформальдегид (КФ), фенол - формальдегид (ФФ), фенол - резорцинол - формальдегид (ФРФ) и меламина - формальдегид (МФ), пластмассы. Интересно отметить, что соединение с КФ-клеем дешевле, чем с ФФ-клеем

Карбамидоформальдегидная смола, один из важнейших клеев на основе формальдегидной смолы, является продуктом полимерной конденсации формальдегида с мочевиной и широко используется для производства древесных композитных плит, таких как фанера, ДСП и ДВП. Несмотря на свои преимущества, такие как быстрое отверждение, хорошие характеристики в панелях и более низкую стоимость, выделение формальдегида, происходящее либо из самой КФ-соли, либо из композитных продуктов, склеиваемых КФ-смолами, считается критическим недостатком, так как оно влияет на здоровье человека, особенно в помещениях.

Ежегодно производится более 1 млн. тонн карбамидоформальдегидной (КФ) смолы, что составляет около 80% всех аминосмола, производимых в мире. Более 70% ее расходуется лесной промышленностью на склеивание древесно-стружечных плит (61%), древесноволокнистых плит средней плотности (27%) и фанеры твердых пород (5%). Он также используется в качестве клея для декоративных ламинатов (7%). Из-за отсутствия влагостойкости КФ-клеи в основном используются для изготовления изделий из древесины, предназначенных только для внутреннего применения.

Целью бакалаврской работы является разработка оптимальной рецептуры получения смолы КФ-МТ-20 на ПАО “Тольяттиазот”.

Задачи работы:

1. Изучить физико-химические закономерности процесса получения карбаминоформальдегидных смол, химизм и механизм процесса, основные закономерности синтеза.

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

Карбаминоформальдегид (КФ), также известный как карбаминометанал, известен с 1915 года, его промышленное производство с 1928 года, и сегодня КФ составляет около 15% от общего производства терморезактивных смол [1]. КФ-смолы - это бесцветные водорастворимые смолы, которые отверждаются до бесцветной, глянцевой и компактной терморезактивной полимерной пленки. Они синтезируются на основе поэтапных реакций добавления и конденсации карбамида и формальдегида, которые могут быть осуществлены в широком диапазоне условий, позволяющих оптимизировать некоторые важные свойства смолы, такие как: гелеобразование и сухость, хрупкость, влагопоглощение, эмиссия опасного формальдегида, липкость, разбрызгиваемость и др.

КФ-смолы являются наиболее важными аминосолами, а их исключительная актуальность обусловлена низкой стоимостью, высокой реакционной способностью, растворимостью в воде, быстрым отверждением, прозрачностью пленки, невоспламеняемостью, компактностью, хорошей тепло- и электростойкостью.

УФ-смолы в чистом, модифицированном и инкорпорированном виде образуют насыпной и/или базовый материал во многих областях применения. Благодаря быстрому отверждению на компактных терморезактивных пленках, УФ-смолы нашли раннее применение в качестве адгезивов. Это адгезивное свойство также установило потенциал УФ смол в качестве связующего вещества на деревообрабатывающих предприятиях и при нанесении функциональных покрытий.

Химически КФ-смолы богаты реактивными аминными, амидными, гидроксильными и карбонильными группами, которые могут входить в организованную структуру в пленке смолы. Потенциал этих функциональных групп в качестве хелатирующих центров в КФ-смолах были исследованы в некоторых новых применениях. С помощью КФ-смолы

синтезирован новый полихелат ионов металлов с хорошей антибактериальной активностью. [2,3]

1.1 Физико-химические основы процесса получения карбамидоформальдегидных смол

КФ-смолы синтезируются реакцией формальдегида и мочевины. Обычно для сырья используются гранулы карбамида технического качества (99%) и растворформалин (37%), а для регулирования уровня pH во время и в конце реакции используются водные растворы как муравьиной кислоты (20% мас.), так и гидроксида натрия (20% мас.) [4, 5].

КФС синтезируется из мочевины и формальдегида. Реакция присоединения (рис. 1) является эндотермической реакцией, в результате которой происходит метилирование или гидроксиметиллирование мочевины. Реакция присоединения начинается с депротонирования (отщепления атома водорода) мочевины формальдегидом с образованием электрофильного метилола ($-\text{CH}_2\text{OH}$), который связывается обратно на депротонированном центре на азотной группе мочевины с образованием производных метилолового мочевины. На мочеvine существует четыре возможных участка депротонирования, поэтому максимум четыре молекулы формальдегида могут вступать в реакцию с молекулой мочевины).

pH, стехиометрия, количество катализатора, температура, типы и количество модификаторов, качество реагента и время реакции входят в число параметров, которые могут влиять на синтез.

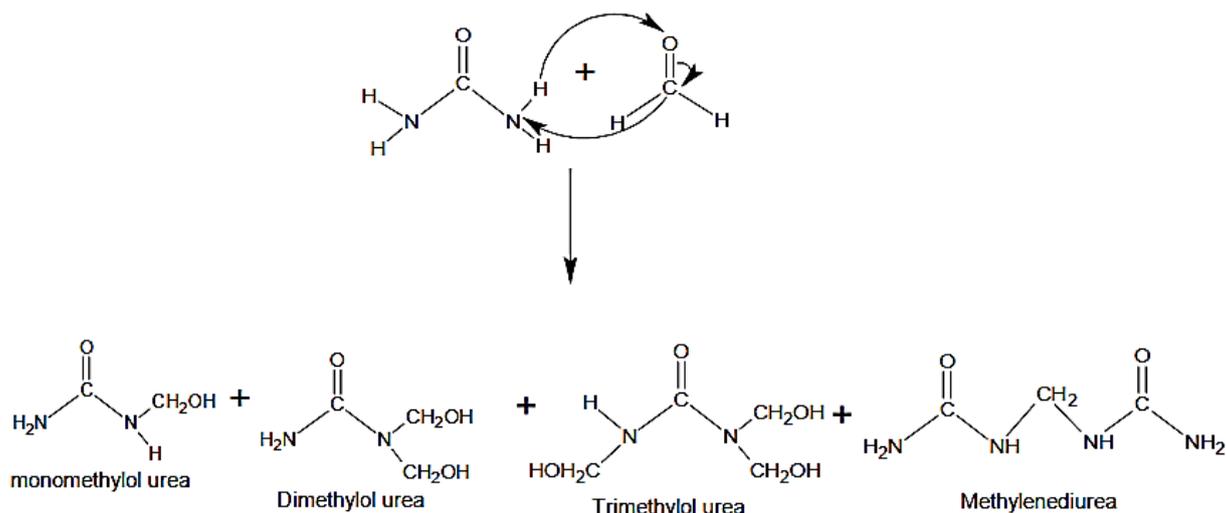


Рисунок 1 – Реакции соединения формальдегида и карбамида

Реакция конденсации следует за реакцией соединения и происходит между производными метилола и мочевины и даже между производными метилола в смоле с образованием нестабильных связей метилена (-N-CH₂-N-) и диметилена-эфира (N-CH₂-O-CH₂-N), как показано на рис. 2.

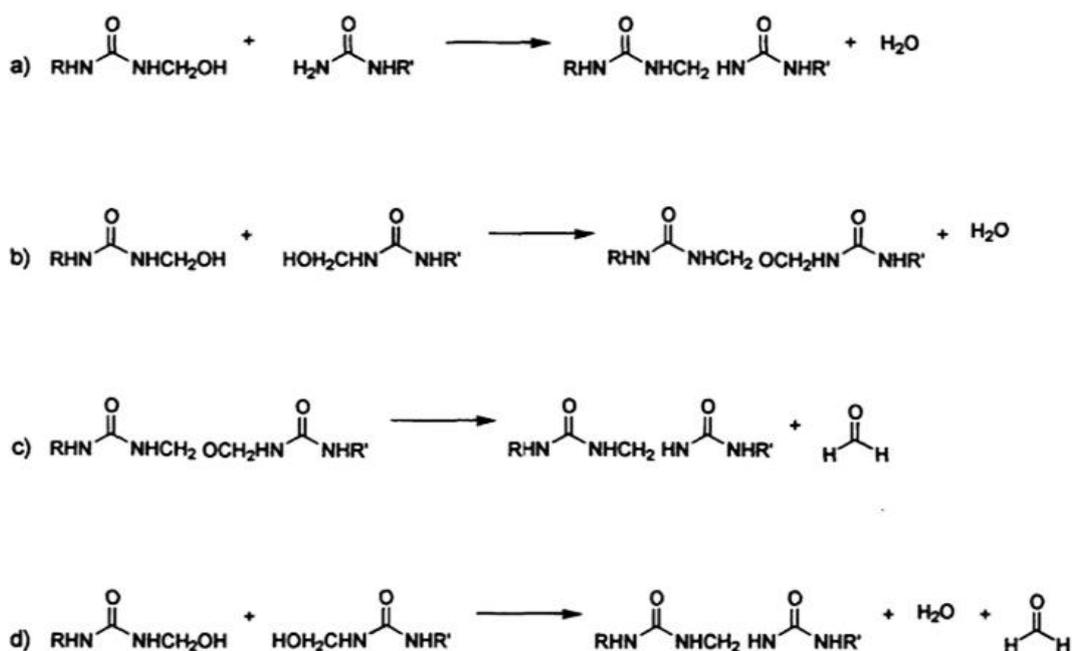


Рисунок 2 – Реакции конденсации

Конденсация представляет собой реакцию полимеризации, которая приводит к образованию полимерной структуры в КФ-смолах, в которых связи между метилолами и производными мочевины в различных степенях приводят к росту цепи и сшиванию. Во время реакций конденсации вязкость смолы увеличивается медленно, а по истечении критического времени скорость возрастает очень быстро. Это также можно рассматривать как начало процесса отверждения.

По мере продолжения конденсации формируются более стабильные метилиновые связи, и этот процесс сопровождается выделением формальдегида (рис. 2 с и d).

Широкий диапазон распределения молярной массы в КФ-смолах влияет на различные химические характеристики: вязкость, текучесть, проникновение в поверхность древесины, способность к разбавлению водой и др. Наиболее высокие молярные массы в УФ-смоле не могут быть однозначно определены, но, по оценкам, молярные массы от 100000 до 500000 г молекул⁻¹ могут успешно описывать структуру УФ-смол (рис. 4).

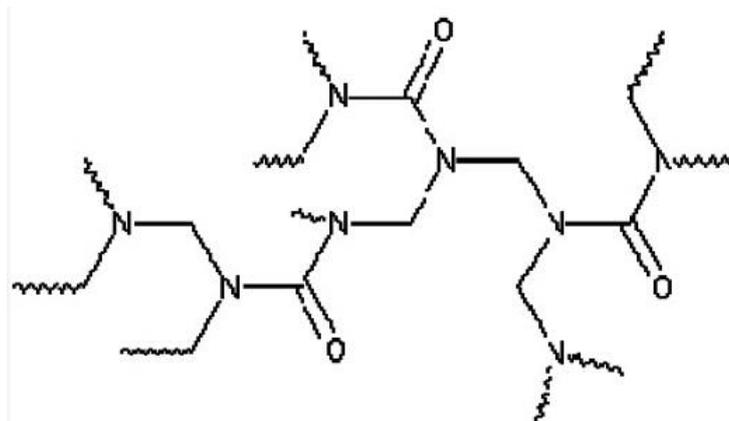


Рисунок 4 – Пример структуры КФС

1.1.1 Влияние температуры реакции

Температура является еще одним критическим фактором на стадии реакции получения КФС. Эндотермическая реакция начнется только тогда, когда будет подано достаточное количество энергии при повышенных температурах. При соответствующих температурах, превышающих пороговый уровень реакции, мочевины растворяется в формальдегиде, образуя прозрачный раствор, в котором ожидается начало реакции. Однако любое внезапное падение температуры или рН может помешать началу реакции, в результате чего мочевины выпадает в осадок как признак провала синтеза смолы [6].

В работе [1] исследовалось влияние температуры реакции на параметры синтеза. Было получено, что температура процесса также зависит от значения рН реакционной смеси, в которой происходят эти температурные изменения. Изучались изменения температуры как при рН 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 рН 8,5, но при рН 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 рН 7. При рН 7 количество веществ, превышающих по размерам димеров, увеличивалось с 9% до 55% за счет повышения температуры с 60 до 80°C.

1.1.2 Влияние рН среды

Различная область рН, необходимая для благоприятных реакций присоединения и конденсации, служит основой для общего двухступенчатого процесса, используемого при синтезе УФ-смол. В двухступенчатом процессе рН реакции снижается (становится более кислым) по истечении заданного времени, в течение которого реакция соединения считается достигшей оптимальной стадии. Снижение рН способствует

началу конденсационных реакций, а скорость конденсационных реакций увеличивается по мере снижения рН реакции.

Для различных применений КФ-смола может потребоваться различная скорость конденсации. В тех случаях, когда требуется быстрое отверждение (например, на деревообрабатывающих предприятиях), требуется быстрое протекание реакции конденсации в КУФ-смолах, и это было достигнуто с помощью двухступенчатого процесса. Однако, для применений, в которых требуется более медленное отверждение КФ смолы.

Предыдущие исследования показали, что при различных значениях рН 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 pH. Реакция Канниццаро (рис. 5) является реакцией между двумя молекулами формальдегида и водой, катализируемый как щелочью, так и кислотой, в результате которой образуются муравьиная кислота и метанол.



Рисунок 5 – Реакция Канниццаро

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

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

1.1.3 Влияние мольного соотношения формальдегид : карбамид

За счет увеличения соотношения формальдегид : карбамид для образования метиленовых 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 триметилкарбамид [7]. Это согласуется с другими исследованиями и позволяет сделать вывод о том, что мочевины не способна полностью замещать формальдегид [1].

Влияние молярного 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:Кво 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 мочевина 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 Ф: К 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 аминокрбамидоформальдегидных 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 мочевины будет добавлена в смолу, то мочевины 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/мочевины, что влияет на реакцию и, таким образом, на то, какие типы различных видов молекул КФ образуются. Свободная мочевины 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 рН, температура реакции, время реакции, соотношение формальдегида к моляру моляра и количество ступеней конденсации.

1.2.2 Требования к качеству КФМТ-20

Основные показатели качества смолы КФМТ-20 должны соответствовать требованиям, представленным в таблице 1.

Таблица 1 - Требования к качеству смолы КФ МТ-20 [9]

Наименование показателя	Норма
1. Массовая доля сухого остатка, %	66 ± 2
2. Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,25
3. Вязкость условная при 20 ± 0,5 °С по вискозиметру ВЗ-246 с соплом диаметром 4 мм, с.	40-80
4. Концентрация водородных ионов, рН	7,5-8,5
5. Время желатинизации при 100 °С, с.	40-75
6. Предельная смешиваемость смолы с водой по объему.	1:3 – 1:6

1.3 Технология получения карбамидоформальдегидных смол

Обычно производство осуществляется с помощью реактора периодического действия. Объем такого реактора обычно составляет от 20 до 40 м³. 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 карбамидоформальдегидных смол представлена на рис. 6 [10-12].

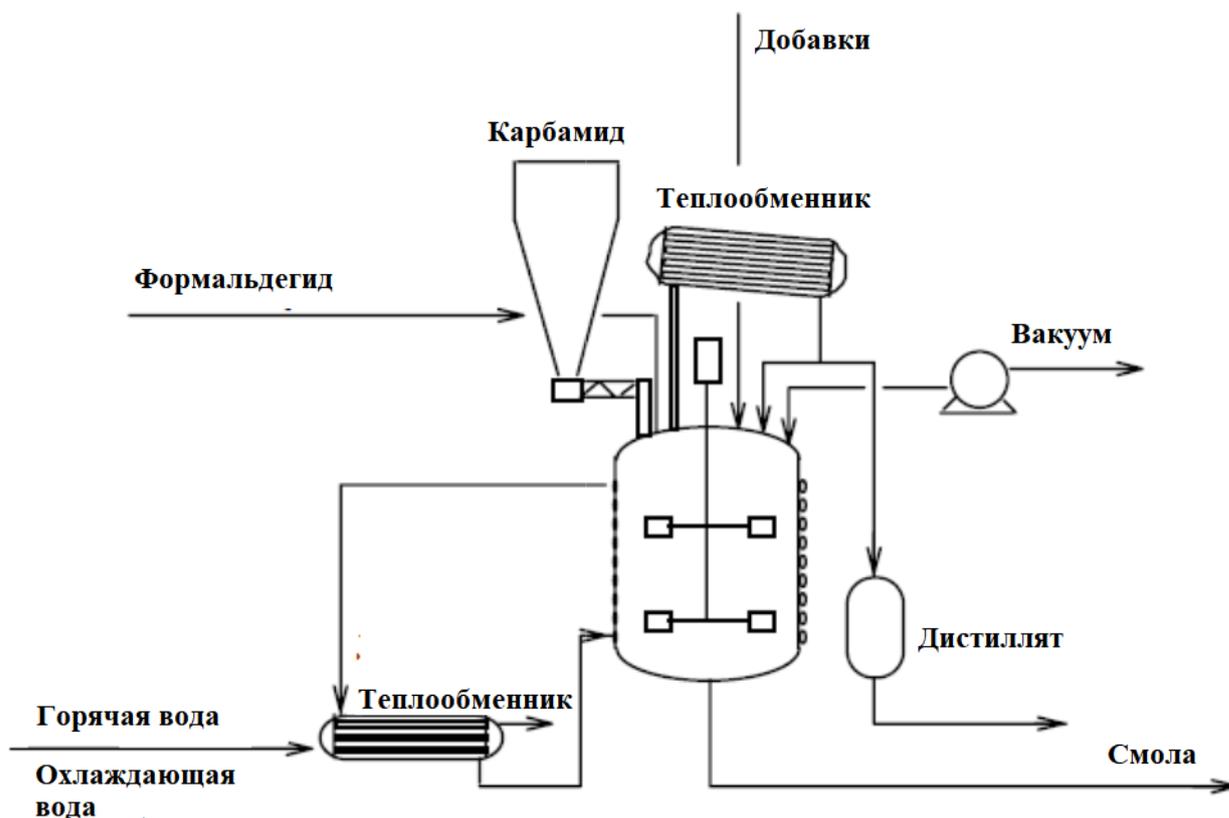


Рисунок 6 – Типичная технологическая схема получения карбамидоформальдегидных смол

1.4 Выводы по разделу

Основными контролируемыми характеристиками готовой КФС являются вязкость, рН, время желатинирования, смешиваемость с водой, сухой остаток. На качество получаемой КФС оказывают влияние такие параметры, как температура, рН 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. 7.



Рисунок 7 – 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-20 начали с подбором соотношения исходных реагентов. Критерием оценки служило соответствие полученных показателей качества смолы нормативной документации, требования которой представлены в таблице 1.

Процесс приготовления смолы КФ МТ-20 включал в себя следующие стадии:

1) щелочная конденсация карбамида с формальдегидом с мольным соотношением формальдегид: карбамид – 2,02 : 1 с целью формирования метилольных производных;

- кислая конденсация;

- стадия щелочной доконценсации со второй порцией карбамида.

Во всех опытах использовался карбамидоформальдегидный концентрат состава: формальдегида – 59,7 %, карбамида - 24,9 % воды – 15,4 %.

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

Таблица 2 – Рецепт 1

Компонент	Количество
КФК	491,86
Вода	162,65
1 порция карбамида	168,26
2 порция карбамида	177,22
Бура	0,8

2.2 Характеристика используемых компонентов

КФК, используемый в качестве сырья процесса должен соответствовать требованиям ТУ 2223-009-00206492-2007и 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-246	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°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:

$$\text{сух. ост. \%} = \frac{M - M_1}{M_2 - M_1}$$

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 палочкой 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:

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

где V_1 - объем раствора гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

V_2 - - объем раствора гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование испытуемого раствора, см³;

0,003 - масса свободного формальдегида, соответствующая 1 см³ раствора щелочи концентрации точно 0,1 моль/дм³, г;

K - коэффициент поправки;

m - масса навески смолы, г.

2.4 Проведение эксперимента и обсуждение результатов

В таблице 5-12 представлены этапы, основные показатели и параметры проведения экспериментов.

Таблица 5 - Требования к качеству смолы КФ МТ-20

Наименование показателя	Норма
1. Массовая доля сухого остатка, %	66 ± 2
2. Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,25

Продолжение таблицы 5

3. Вязкость условная при $20 \pm 0,5$ °С по вискозиметру ВЗ-246 с соплом диаметром 4 мм, с.	40-80
4. Концентрация водородных ионов, рН	7,5-8,5
5. Время желатинизации при 100 °С, с.	40-75
6. Предельная смешиваемость смолы с водой по объему.	1:3 – 1:6

Процесс приготовления смолы КФ МТ-20 включал в себя следующие стадии:

1) щелочная конденсация карбамида с формальдегидом с мольным соотношением формальдегид: карбамид – 2,02 : 1 с целью формирования метилольных производных;

- кислая конденсация;

- стадия щелочной доконценсации со второй порцией карбамида.

Во всех опытах использовался карбамидоформальдегидный концентрат состава: формальдегида – 59,7 %, карбамида - 24,9 % воды – 15,4 %.

Количества компонентов, загружаемых в трехгорлую круглодонную колбу, представлены в таблице 1.

Таблица 6 – Рецепт 1

Компонент	Количество
КФК	491,86
Вода	162,65
1 порция карбамида	168,26
2 порция карбамида	177,22
Тетраборат натрия (Бура)	0,8

В таблице 7-11 представлены этапы, основные показатели и параметры проведения экспериментов.

Таблица 7 – Опыт 1

Этап	Операция	Показатель	Время	Температура, °С
1	Загрузка КФК и воды		9:05	21
	Перемешивание 10 минут		9:10	20
2	Произвести отбор анализа на K_p и pH	$K_p = 1,429$ $pH = 6,9$	9:20	20
	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида		9:35	26
	Завершить загрузку и подогреть реакционную смесь до 25,0 °С		9:46	17
	Отбор пробы на K_p и pH	$K_p = 1,449$ $pH = 7,1$	9:59	25
3	Произвести нагрев реакционной смеси до 95,0 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин:			27
	начало		10:11	27
	окончание		10:59	95
4	По достижению температуры 95°С вести выдержку при заданной температуре 15 минут, произвести анализ на pH сразу и через 15 минут, норма: pH = 6,5-7,0:			
	начало	pH = 6,9	11:00	96
	окончание	pH = 6,5	11:15	95
	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °С		11:16	95
5	При 80 °С осторожной загрузкой 20 % раствора $(NH_4)_2SO_4$ довести pH реакционной массы до 5.0-5.15			
	Количество 2,5 мл	pH = 5,5	11:27	80
	Количество 0,3 мл	pH = 5,0	11:40	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 31-32 секунд.			
	вязкость	13,9	11:45	85
	вязкость	15,3	12:00	85
	вязкость	17,8	12:10	86
	вязкость	23,2	12:20	86
	вязкость	28,4	12:25	85
	вязкость	31,4	12:29	84
7	Загрузка 20% NaOH до pH = 8,0-8,5:			

Продолжение таблицы 7

	+ 3 мл	pH=7,6	12:30	84
	+ 0,4 мл	pH=8,6	12:40	84
				80
8	Загрузка 2 порции карбамида:			
	начало		12:45	76
	окончание		12:59	61
	Выдержка при 70°C 30 минут			
	начало		13:16	70
	окончание		13:46	70
	Охлаждение до 25 °С		13:47	70
9	Корректировка pH при 50 °С 20% NaOH:	pH=6,9	14:26	50
	+ 2 мл	pH=7,6	14:37	47
	+ 0,2 мл	pH=8,1	14:49	45
10	Загрузка буры после корректировки pH		14:50	45

Таблица 8 – Опыт 2

Этап	Операция	Показатель	Время	Температура, °С
1	Загрузка КФК и воды		10:31	19
	Перемешивание 10 минут		10:40	19
	Произвести отбор анализа на K_p и pH	$K_p = 1,429$ $pH = 7,0$	10:50	21
2	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида		10:56	24
	Завершить загрузку и подогреть реакционную смесь до 25,0 °С		11:05	16
	Отбор пробы на K_p и pH	$K_p = 1,450$ $pH = 7,1$	11:19	25
3	Произвести нагрев реакционной смеси с 0,1 мл NaOH до 95,0 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин:			
	начало		11:24	26
	окончание		11:57	95
4	По достижению температуры 95°C вести выдержку при заданной температуре 15 минут, произвести анализ на pH сразу и через 15 минут, норма: pH = 6,5-7,0:			
	начало	pH = 7,0	11:58	95

Продолжение таблицы 8

	окончание	pH = 6,5	12:13	95
	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °С		12:14	95
5	При 80 °С осторожной загрузкой 20 % раствора (NH ₄) ₂ SO ₄ довести pH реакционной массы до 5.0-5.15			
	Количество 2,6 мл	pH = 5,4	12:31	80
	Количество 0,1 мл	pH = 5,1	12:44	83
	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.			
	вязкость	14,2	12:49	85
	вязкость	15,9	13:05	86
	вязкость	18,4	13:15	86
	вязкость	20,3	13:20	85
7	Загрузка 20% NaOH до pH = 8,0-8,5:			
	+ 3,2 мл	pH=8,1	13:22	80
8	Загрузка 2 порции карбамида:			
	начало		13:25	78
	окончание		13:28	62
	Выдержка при 70 °С 30 минут			
	начало		13:55	70
	окончание		14:25	70
	Охлаждение до 25 °С		14:26	70
9	Корректировка pH при 50 °С 20% NaOH:	pH=7,0	14:51	50
	+ 2,3 мл	pH=8,3	15:04	48
10	Загрузка буры после корректировки pH			48

Таблица 9 – Опыт 3

Этап	Операция	Показатель	Время	Температура, °С
1	Загрузка КФК и воды		10:02	21
	Перемешивание 10 минут		10:10	22
	Произвести отбор анализа на K _p и pH	K _p = 1,428 pH = 6,9	10:20	22
2	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида		10:31	25

	Завершить загрузку и подогреть реакционную смесь до 25,0 °С		10:45	17
	Отбор пробы на Кр и рН	$K_p = 1,449$ $pH = 7,1$	10:56	25
3	Произвести нагрев реакционной смеси до 95,0 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин:			
	начало		10:56	25
	окончание		11:38	95
4	По достижению температуры 95°С вести выдержку при заданной температуре 15 минут, произвести анализ на рН сразу и через 15 минут, норма: рН = 6,5-7,0:			
	начало	$pH = 7,0$	11:39	95
	окончание	$pH = 6,6$	11:55	95
	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °С			95
5	При 80 °С осторожной загрузкой 20 % раствора $(NH_4)_2SO_4$ довести рН реакционной массы до 5.0-5.15			
	Количество 2,6 мл	$pH = 5,5$	12:16	80
	Количество 0,1 мл	$pH = 5,0$	12:30	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.			
	вязкость	13,7	12:35	85
	вязкость	15,1	12:50	86
	вязкость	17,3	13:00	85
	вязкость	19,2	13:05	85
	вязкость	20,6	13:09	84
7	Загрузка 20% NaOH до рН = 8,0-8,5:			
	+ 3,3 мл	$pH=8,6$	13:10	83
8	Загрузка 2 порции карбамида:		13:19	77
	Выдержка при 70 °С 60 минут с добавлением в начале 0,4 мл NaOH:			
	начало		13:45	70
	окончание		14:45	70
	Охлаждение до 25 °С			
9	Корректировка рН при 50 °С 20% NaOH:	$pH=7,3$	15:22	50
	+ 1,9 мл	$pH=8,1$	15:39	46
10	Загрузка буры после корректировки рН		15:45	45

Таблица 10 – Опыт 4

Этап	Операция	Показатель	Время	Температура, °С
1	Загрузка КФК и воды		10:15	21
	Перемешивание 10 минут		10:32	22
2	Произвести отбор анализа на K_p и pH	$K_p = 1,429$ $pH = 7,0$	10:42	22
	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида		10:50	22
	Завершить загрузку и подогреть реакционную смесь до 25,0 °С		11:08	16
3	Отбор пробы на K_p и pH	$K_p = 1,450$ $pH = 7,2$	11:21	25
	Произвести нагрев реакционной смеси до 95,0 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин:			
	начало		11:22	26
	окончание		11:59	95
4	По достижению температуры 95°С вести выдержку при заданной температуре 15 минут, произвести анализ на pH сразу и через 15 минут, норма: pH = 6,5-7,0:			
	начало	pH = 6,9	12:00	95
	окончание	pH = 6,5	12:15	95
	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °С		12:16	95
5	При 80 °С осторожной загрузкой 20 % раствора $(NH_4)_2SO_4$ довести pH реакционной массы до 5.0-5.15			
	Количество 2,5 мл	pH = 5,5	12:38	80
	Количество 0,15 мл	pH = 5,1	12:49	82
	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 26-27 секунд.			
	вязкость	14,1	12:55	85
	вязкость	16,4	13:10	86
	вязкость	18,6	13:20	86
	вязкость	22,3	13:30	85
	вязкость	24,9	13:34	85
7	Загрузка 20% NaOH до pH = 8,0-8,5:			
	+ 3,4 мл	pH=8,5	13:40	83

Продолжение таблицы 10

8	Загрузка 2 порции карбамида:		13:49	77
	Выдержка при 70 °С 30 мин:			
	начало		14:10	70
	окончание		14:40	70
	Охлаждение до 25 °С			
9	Корректировка рН при 50 °С 20% NaOH:	рН=7,0	15:11	50
	+ 2 мл	рН=8,3	15:19	48
10	Загрузка буры после корректировки рН			

Таблица 11 – Опыт 5

Этап	Операция	Показатель	Время	Температура, °С
1	Загрузка КФК и воды		9:01	20
	Перемешивание 10 минут		9:11	20
	Произвести отбор анализа на К _p и рН	К _p = 1,428 рН = 7,1	9:25	21
2	При температуре 24-25,0 загрузить первую порцию карбамида		9:34	25
	Завершить загрузку и подогреть реакцию смесь до 25,0 °С		9:49	17
	Отбор пробы на К _p и рН	К _p = 1,450 рН = 7,0	10:05	25
3	Произвести нагрев реакционной смеси до 95,0 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин:			
	начало		10:10	26
	окончание		11:01	95
4	По достижению температуры 95°С вести выдержку при заданной температуре 15 минут, произвести анализ на рН сразу и через 15 минут, норма: рН = 6,5-7,0:			
	начало	рН = 7,0	11:02	95
	окончание	рН = 6,7	11:17	95
	Охлаждение реакционной массы до 80,0 °С		11:18	95
5	При 80 °С осторожной загрузкой 20 % раствора (NH ₄) ₂ SO ₄ довести рН реакционной массы до 5.0-5.15			
	Количество 2,5 мл	рН = 5,6	11:36	80
	Количество 0,2 мл	рН = 5,0	11:47	82
	Саморазогревом довести реакционную смесь до температуры 85,0 °С.			

Продолжение таблицы 11

6	По достижению температуры 85,0 °С произвести отбор горячей пробы на вязкость, набор осуществлять до фактического показателя 26-27 секунд.			
	вязкость	15,0	12:00	85
	вязкость	17,9	12:15	84
	вязкость	19,4	12:25	86
	вязкость	24,6	12:35	85
	вязкость	27,5	12:38	85
7	Загрузка 20% NaOH до pH = 8,0-8,5:			
	+ 3,5 мл	pH=8,4	12:39	83
8	Загрузка 2 порции карбамида:		13:05	77
	- загрузка 116,96 г		13:25	
	Выдержка при 70 °С 30 мин при добавлении 0,4 мл NaOH	pH=7,5	13:55	70
	- загрузка 60,2 г		14:25	70
	Выдержка при 60°С 20 мин		14:35	60
	Охлаждение до 25 °С		14:55	60
9	Корректировка pH при 50 °С 20% NaOH:	pH=6,7	15:17	50
	+ 2,4 мл	pH= 8,2	15:31	47
10	Загрузка буры после корректировки pH		15:37	46

Параметры полученной в ходе экспериментов 1-5 смолы представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристики готовой смолы

Показатель	№1	№2	№3	№4	№5
Вязкость, с	81	61	72	69	65
Время желатинизации, с	54	60	66	55	56
Сухой остаток, %	66,4	66,1	66,7	66,2	66,4
Смешиваемость смолы с водой по объему	1:3	1:5	1:5	1:4	1:4
Свободный формальдегид, %	0,28	0,28	0,26	0,28	0,26
pH	8,0	8,1	8,0	8,1	8,0

Согласно данным таблицы 12 образец №1 не соответствует требованиям, приведенным в табл. 1, по показателям вязкости и содержания

свободного формальдегида. Смешиваемость образца №1 с водой находится на нижней границе нормы. В первом опыте начальное мольное соотношение формальдегид:карбамид составило 2,02 к 1 с сохранением конечного соотношения 1 : 1,12. Данный вариант показал относительно не плохие результаты, но значение вязкости готовой смолы находилось на неприемлемо высоком уровне – 81 сек. В первую очередь это связано с тем излишним набором вязкости (31-32 сек) на стадии кислой конденсации. Данный параметр необходимо скорректировать в следующем опыте

В опыте № 2 решено было снизить значение вязкости горячей пробы, набираемой на стадии кислой конденсации до 20-21 секунды. Полученный результат показал низкое значение вязкости и смешиваемости с водой. Готовая смола получилась «недоваренной», о чем так же свидетельствует увеличенное время желатинизации (60 сек) и высокое содержание свободного формальдегида – 0,28%. Необходимо увеличить набираемую на стадии кислой конденсации вязкость, но при этом учесть ошибки опыта №1. Для снижения свободного формальдегида и уменьшения показателя смешиваемости в готовой смоле было принято решение в следующем опыте увеличить время доконденсации со второй порцией карбамида.

Так в опыте №3 при сохранение всех остальных параметров время выдержки со второй порцией карбамида увеличили с 30 до 60 минут. Данный подход не оправдал себя, так как положительным моментом стало только некоторое снижение содержания свободного формальдегида. Существенно увеличилась вязкость и время желатенизации, показатель смешиваемости смолы с водой не изменился. Проанализировав три проведенных эксперимента, мы пришли к выводу, что единственным вариантом остается увеличение вязкости на стадии кислой конденсации, так как вышеописанные показатели преимущественно зависят только от этого параметра. Набор вязкости на стадии кислой конденсации решили проводить до значения 26-27 секунд

Образец №4 был получен при проведении набора вязкости на стадии кислой конденсации до 26 сек. Параметры смешиваемости, вязкости, времени желатенизации и сухого остатка имели, в этом случае, самые оптимальные значения. Содержание свободного формальдегида составило – 0,28%. Данный параметр удалось снизить в опыте №5, где итоговый результат был достигнут за счет примененной в ходе ведения процесса дробной загрузки второй порции карбамида как это рекомендовано в работе [24]. Показатели качества готовой смолы после эксперимента №5 имели самые оптимальные значения. Полученный образец был повторно проанализирован спустя 2 суток, как это рекомендовано в работе [24]. В этом случае содержание свободного формальдегида в образце 5 составило уже 0,23% при сохранение всех остальных показателей практически неизменными (вязкость – 64, время желатенизации – 56 сек, pH – 8,0). Таким образом образец №5 полностью соответствовал требуемым показателям, а лабораторная карта его получения принята как базовая

2.5 Выводы по разделу

В экспериментальной части представленной работы описывается синтез КФ МТ-20 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 13.

Таблица 13 – 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 95,0 °С со скоростью 1,5-2 °С в мин..
9.	По достижению температуры 95°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 82,0 °С
11.	При 82 °С осторожной загрузкой 20 % раствора (NH ₄) ₂ SO ₄ 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.
13.	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.
14.	Вторую порцию карбамида загружаем частями Первая часть 2/3 от порции. Вторая часть оставшаяся 1/3. 1. Загружаем вторую часть второй порции Выдержка при 70°С 30 минут 2. Загружаем вторую часть второй порции Выдержка при 60°С 20 минут
15.	После выдержки ставим реактор на полное охлаждение
16.	По достижению температуры 55,0 °С производить анализ на вязкость и рН. При необходимости корректировать до нормы рН=8.0-8.5.

Продолжение таблицы 13

17.	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
18.	По достижению температуры 30,0 °С производить слив смолы.

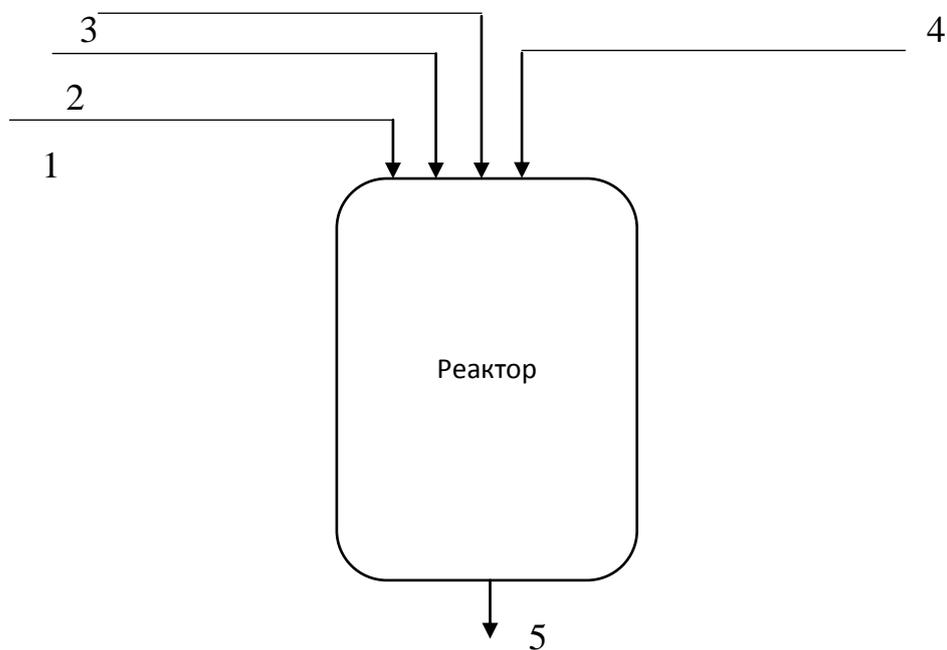
3.2 Расчет материального баланса процесса

Исходные данные для расчета материального баланса:

1. Массовые соотношения компонентов реакционной смеси представлены в таблице 15.

2. Расчет производится исходя из объема стандартного реактора с перемешивающим устройством, равного 3 м³.

Схема материальных потоков процесса получения карбамидоформальдегидных смол представлена на рис. 8.



1 – КФК, 2 – Карбамид, 3 – Вода; 4 – Бура; 5 – КФМТ-20

Рисунок 8 – Схема материальных потоков реактора получения карбамидо-формальдегидной смолы

Таблица 14 – Рецептатура смолы КФМТ-20

Компонент	Содержание, W,% мас.
КФК	49,15
Вода	16,25
Карбамид (1 порция)	16,81
Карбамид (2 порция)	17,71
Бура	0,08

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:

$$V_{pc} = V_p \cdot \varphi, \quad (1)$$

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 карбамидоформальдегидных смол составляет $\rho_{см} = 1270 \text{ кг/м}^3$. Тогда масса готовой смолы КФМТ-20:

$$M_{\text{КФМТ-20}} = V_{pc} \cdot \rho_{см} \quad (2)$$

$$M_{\text{КФМТ-20}} = 2,4 \cdot 1270 = 3048 \text{ кг}$$

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

$$M_i = \frac{M_{\text{КФМТ-20}} \cdot W_i}{100} \quad (3)$$

Тогда:

- КФК

$$M_{\text{КФК}} = \frac{3048 \cdot 49,15}{100} = 1497,96 \text{ кг}$$

- Вода

$$M_{\text{вода}} = \frac{3048 \cdot 16,25}{100} = 495,36 \text{ кг}$$

- Карбамид (1 порция)

$$M_{\text{к-д 1}} = \frac{3048 \cdot 16,81}{100} = 512,43 \text{ кг}$$

- Карбамид (2 порция)

$$M_{\text{к-д 2}} = \frac{3048 \cdot 17,71}{100} = 539,72 \text{ кг}$$

-Бура

$$M_{\text{бура}} = \frac{3048 \cdot 0,08}{100} = 2,54 \text{ кг}$$

Вторая порция карбамида загружается в два этапа. Первый этап:

$$M_{\text{к-д 2,1}} = 1/3 \cdot M_{\text{к-д 2}} \quad (4)$$

$$M_{\text{к-д 2,1}} = \frac{1}{3} \cdot 539,72 = 179,9 \text{ кг}$$

Второй этап:

$$M_{\text{к-д 2,2}} = \frac{2}{3} \cdot 539,72 = 359,8 \text{ кг}$$

Материальный баланс процесса получения карбамидоформальдегидной смолы согласно разработанной рецептуре представлен в таблице 16.

Таблица 15 – Материальный баланс процесса

Приход	кг	% мас.	Расход	кг	% мас.
КФК	1497,96	49,15	КФМТ-20	3048	100
Вода	495,36	16,25			
Карбамид (1 порция)	512,43	16,81			
Карбамид (2 порция), в т.ч:	539,72	17,71			
- 1 этап	179,9				
- 2 этап	359,8				
Бура	2,44	0,08			
Итого:	3048	100	Итого:	3048	100

3.3 Выводы по разделу

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 $2,4 \text{ м}^3$.

Заключение

В представленной бакалаврской работе разработана рецептура для производства карбаминоформальдегидной смолы КФМТ-20 на ПАО «ТольяттиАзот».

В работе рассмотрены основные физико-химические закономерности процесса получения карбаминоформальдегидных смол. Рассмотрены основные стадии синтеза, влияние на процесс показателей температуры, рН среды, соотношения исходных компонентов и т.д. Оптимальными являются температура процесса 82°C, рН среды 8 и соотношение формальдегид : карбамид 2,02 : 1.

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

Целью экспериментальной части было определение оптимальных параметров синтеза для получения смолы КФМТ-20 с заданными параметрами. Щелочная конденсация карбамида с формальдегидом с мольным соотношением формальдегид: карбамид – 2,02: 1

В результате эксперимента можно сделать вывод о том, что оптимальной технологией для получения смолы КФМТ-20, соответствующей требованиям нормативной документации, является осуществление стадии щелочной доконденсации в два этапа загрузки оставшейся части карбамида.

Разработана технологическая карта получения смолы КФМТ-20.

Произведен расчет материального баланса процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Thomas R, Vijayan P, Thomas S (2011) Recycling of Thermosetting Polymers, their Blends and Composites. Recent Development in Polymer Recycling: 121-153.
2. Nishat N, Ahmad S, TansirAhmad R (2006) Synthesis and characterization of antibacterial polychelates of urea-formaldehyde resin with Cr (III), Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) metal ions. Journal of applied polymer science 100(2): 928-936
3. Qu P, Li Y, Huang H, Wu G, Chen J, et al. (2020) Foamed urea-formaldehyde microspheres for removal of heavy metals from aqueous solutions. Chemosphere 241: 125004.
4. Rochmadi PA, Hasokowati W (2010) Mechanism of Microencapsulation with Urea-Formaldehyde Polymer. American Journal of Applied Sciences 7(6): 739-745.
5. Li T, Cao M, Liang J, Xie X, Du G (2017) New mechanism proposed for the base-catalyzed urea-formaldehyde condensation reactions: A theoretical study. Polymers 9(6): 203.
6. Bliznakov ED, White CC, Shaw MT (2000) Mechanical Properties of Blends of HDPE and Recycled Urea-Formaldehyde Resin. J ApplPolymSci 77: 3220-3227.
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. ГОСТ 14231-88. Смолякарбамидоформальдегидные.
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.