

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 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Совершенствование технологии получения смолы на основе
аммиачной воды и карбамидоформальдегидного концентрата

Студент

Э.Ф. Исянова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

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

Консультант

И.Ю. Усатова

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

Тольятти 2020

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы – «Совершенствование технологии получения смолы на основе аммиачной воды и карбаминоформальдегидного концентрата». Целью работы является получение токсикологически безопасной для окружающей среды смолы, совершенствование технологического процесса ее производства.

Выпускная квалификационная работа состоит из пояснительной записки на 56 страницах, включающей 4 рисунка, 11 таблиц, списка литературы из 32 источников.

После анализа технической литературы в качестве наиболее перспективного решения была выбрана периодическая варка смолы из карбаминоформальдегидного концентрата и карбамида. Большое внимание уделяется проблеме токсичности смол на основе формальдегидсодержащих соединений и содержанию в них доли свободного формальдегида. Рассматривая технологическую схему получения смолы из карбаминоформальдегидного концентрата и карбамида периодическим способом, было установлено, что продукт, получаемый данным методом, имеет высокую долю свободного формальдегида. С помощью патентного поиска были проанализированы варианты замены сырья для получения высококачественной и низкотоксичной смолы. Исходя из этого, был выбран полиамин – продукт синтеза карбаминоформальдегидного концентрата и аммиачной воды, подходящий для получения качественных поликонденсационных смол. Был рассчитан материальный баланс синтеза карбаминоформальдегидной смолы и синтеза смолы на основе карбаминоформальдегидного концентрата и аммиачной воды, с помощью которого подобран объем реактора для синтеза получаемого продукта. Был также проведен гидродинамический расчет аппарата без внутренних устройств. Таким образом, эти результаты приводят к тому, что эффективность принимаемых решений оправдана.

Abstract

The topic of this diploma project is «Improving the technology for producing tar based on ammonia water and urea-formaldehyde concentrate». The aim of the work is to obtain a resin that is toxicologically safe for the environment, improving the technological process of its production.

The graduation qualification work consists of an explanatory note on 56 pages, including 4 figures, 11 tables, a list of 32 references.

After analyzing the technical literature, the most promising solution was the periodic cooking of the resin from urea-formaldehyde concentrate and urea. Much attention is paid to the problem of toxicity of resins based on formaldehyde-containing compounds and the content of free formaldehyde in them.

Considering the technological scheme for producing a resin from urea-formaldehyde concentrate and urea in a batch process, it was found that the product obtained by this method has a high proportion of free formaldehyde. Using a patent search, the options for replacing raw materials to produce high-quality and low-toxic resins were analyzed. Based on this, polyamine was chosen - the product of the synthesis of urea-formaldehyde concentrate and ammonia water, suitable for obtaining high-quality polycondensation resins.

The material balance of the synthesis of urea-formaldehyde resin and the synthesis of resin based on urea-formaldehyde concentrate and ammonia water was calculated, with which the reactor volume was selected for the synthesis of the resulting product. A hydrodynamic calculation of the apparatus without internal devices was also carried out.

Thus, these results lead to the fact that the effectiveness of the decisions made is justified.

Содержание

Введение.....	6
1 Теоретическая часть.....	8
1.1 Анализ существующих видов смол.....	8
1.2 Химизм получения формальдегидных смол.....	11
1.3 Отчет о патентных исследованиях.....	19
2 Технологическое оформление производства КФС.....	24
2.1 Подготовка исходного сырья.....	24
2.2 Приготовление конденсационного раствора.....	25
2.3 Щелочная и кислая конденсация карбамида с формальдегидом.....	26
2.4 Доконденсация продукта со второй порцией карбамида.....	27
2.5 Схема узла обогрева трубопроводов и аппаратов горячей водой и паром.....	28
2.6 Схема узла охлаждения рубашек аппаратов оборотной водой.....	29
2.7 Схема узла ХОВ для подачи в реакторы и мерники и на промывку оборудования трубопроводов.....	29
2.8 Схема узла сбора дренажных стоков и узел сбора некондиционной смолы.....	30
2.9 Пути модернизации существующей технологии.....	30
2.10 Экспериментальная часть.....	33
2.11 Аналитический контроль качества производства.....	36
3 Расчетная часть.....	41
3.1 Расчет материального баланса синтеза КФС.....	41
3.2 Расчет производительности стандартного реактора синтеза карбамидоформальдегидных смол в год.....	44
3.3 Материальный баланс синтеза смолы на основе NH_4OH и КФК....	47
3.4 Гидродинамический расчет аппарата без внутренних устройств	54
Заключение.....	59
Список используемых источников.....	61

Список сокращений

БОС – биологические очистные сооружения

КФК – карбамидоформальдегидный концентрат

КФС – Карбамидоформальдегидная смола

МЛФС – меламиноформальдегидная смола

ФФС – фенолформальдегидная смола

ХОВ – химически охлажденная вода

Введение

В настоящее время существует большое количество смол и полимеров, синтезированных при различных условиях их синтеза, обладающих определенными ценными свойствами.

На предприятии ПАО «Тольяттиазот» образуется более 200 тыс. т/год аммиачной воды NH_4OH , которая является побочным продуктом производства аммиака. Ее эксплуатация в качестве удобрения в сельскохозяйственной сфере деятельности в зимний период довольно затруднительна.

90% мебели изготавливается из ДСП. Формальдегид входит в состав клея при производстве ДСП, фанеры и иных материалов. В синтетических смолах, являющихся востребованными в сферах строительства и деревообработке, содержание свободного формальдегида превышает допустимый диапазон – 0,3-1% [1].

Формальдегид является веществом второго класса опасности, «обладает канцерогенным, а также угнетающим воздействием на нервную систему» [2]. «При высокотемпературном прессовании ($t > 115^\circ\text{C}$) накопление свободного формальдегида в древесном материале происходит за счет следующих процессов:

- выделение CH_2O из компонентов древесины, как результат термопревращений древесины в процессе производства;
- окисление метанола, содержащегося в формалине и готовых смолах в концентрациях, существенно превосходящих свободный ФА;
- химические реакции гидроксиметиленовых групп с образованием диметиленэфирных и метиленовых связей по мере углубления процесса конденсации;
- термогидролитические процессы в полимере» [23].

В качестве альтернативы предлагается использовать NH_4OH и КФК в качестве исходного сырья для производства поликонденсационных смол, применяемых в строительной и деревообрабатывающей промышленности, например, в производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит и фанеры.

В данной работе рассматриваются различные способы производства смол на основе формальдегида.

Целью бакалаврской работы является получение токсикологически безопасной для окружающей среды смолы, совершенствование технологического процесса ее производства.

Для реализации выше поставленных целей были сформированы следующие задачи:

- 1) Провести анализ характеристик существующих видов смол на основе формальдегидсодержащих соединений, выявить их достоинства и недостатки.
- 2) Проанализировать существующие технологии добычи формальдегидсодержащих смол.
- 3) Предложить пути совершенствования технологического процесса производства формальдегидных смол.
- 4) Произвести технологические расчеты для подтверждения эффективности предлагаемого способа оптимизации технологии.

1 Теоретическая часть

1.1 Анализ существующих видов смол

Синтетические смолы – вид высокомолекулярных соединений, продукты, образующихся в результате реакции полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных веществ. Поликонденсационные смолы на основе формальдегида в настоящее время находят важное практическое применение и имеют широкий ассортимент.

1.1.1 Фенолформальдегидные смолы (ФФС)

ФФС являются продуктами поликонденсации фенола с формальдегидом. Процесс поликонденсации осуществляется в присутствии кислых и щелочных агентов. Кислыми агентами являются HCl, H₂SO₄ и др. В качестве щелочных агентов предпочтение отдают NH₃, NaOH, Ba(OH)₂.

«ФФС обладают следующими свойствами:

- механическая устойчивость, прочность;
- коррозионная устойчивость;
- высокие электроизоляционные свойства;
- отличная растворимость в алифатических и ароматических углеводородах, хлорсодержащих растворителях и кетонах» [2].

Важнейшей особенностью ФФС является их способность в сочетании с различными наполнителями – порошкообразными, волокнообразными и листовыми – образовывать материалы с широким диапазоном свойств.

Область их применения:

- склеивание столярно-строительных изделий и конструкций;
- производство древесностружечных плит, твердых и сверхтвердых древесноволокнистых плит, а также бакелированной фанеры, древесно-слоистых и бумажно-слоистых пластиков и других слоистых материалов (фенопластов);

- изготовление различных изделий: фурнитура для мебели, электротехнических деталей и многих других изделий;
- получение пластических масс, синтетических клеев, лаков, герметиков, выключателей, тормозных накладок, подшипников;
- получение в качестве связующего компонента при производстве наполненных пресс-композиций с различными наполнителями (целлюлоза, стекловолокно, древесная мука), древесноволокнистых и древесностружечных плит, пропиточных и наполнительных композиций (для фанеры, тканых и волокнистых материалов).

1.1.2 Меламиноформальдегидные смолы (МЛФС)

Это один из наиболее распространенных типов аминосмол, применяемых в производстве лакокрасочных материалов. МЛФС получают поликонденсацией меламин с формальдегидом и последующей этерификацией моноспиртами, например метанолом, н-бутанолом, изобутанолом.

В зависимости от строения и свойств их можно разделить на три большие группы:

- низкомолекулярные, этерифицированные метанолом;
- относительно низкомолекулярные, этерифицированные бутанолом с небольшим количеством свободных метилольных групп («имино»-типы);
- частично бутанолизированные смолы с разной молекулярной массой.

Применяют МЛФС как связующее в производстве аминопластов (пресспорошков, прессматериалов, декоративных бумажнослоистых пластиков, асбопластиков, искусственного мрамора), для пропитки бумаги, картона и тканей с целью придания им водостойкости и несминаемости.

1.1.3 Карбаминоформальдегидные смолы (КФС)

Среди клеящих и пропиточных материалов именно КФС пользуются наибольшей популярностью в виду их дешевизны и легкодоступного сырья для их производства.

КФС – продукты поликонденсации карбамида (мочевины) с формальдегидом. Они относятся к термореактивным смолам в виду их способности к переходу в твердое, необратимое состояние при высоких температурах. По объему выпуска КФО являются лидером среди термореактивных смол. На основе термореактивных смол получают клеевые соединения с высокой прочностью и жесткостью.

В качестве сырья для получения карбаминоформальдегидной смолы могут использоваться:

- карбамид;
- карбаминоформальдегидный концентрат;
- формалин;

По своему внешнему виду продукт представляет собой однородную суспензию белого цвета. Часто цвет может варьироваться от белого до светло-коричневого в зависимости от дополнительных включений и срока его хранения.

КФС применяют для изготовления пенопласта способом воздушного вспенивания, как связующий реагент в производстве древесно-стружечных и древесно-волокнистых плит.

Достоинства и недостатки вышеописанных формальдегидных смол приведены в таблице 1.

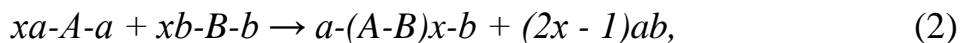
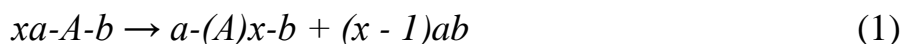
Таблица 1 – Достоинства и недостатки вышеописанных формальдегидных смол

Вид смолы	Достоинства	Недостатки
КФС	Широкое распространение в различных сферах строительства и производства	Выделение больших количеств формальдегида в процессе производства и дальнейшей эксплуатации
	Высокая реакционная способность смеси «карбамид-формальдегид»	Низкие значения прочности готовых фанерных материалов
	Низкая стоимость	Слабая водостойкость
	Практически неограниченный запас сырья для их производства	Возрастание длительности холодного подпрессования
	Высокая адгезионная способность	-
	Высокая скорость отверждения	-
	Высокие диэлектрические свойства	-
ФФС	Возможность сочетания в исходном состоянии практически со всеми материалами	Большое количество вредных отходов производства
	Доступность исходного сырья	Токсичность основных компонентов
	Простота технологических процессов синтеза	-
	Высокая водостойкость	-
	Низкая стоимость	-
МЛФС	Высокая водостойкость конечных продуктов	Выделение формальдегида в процессе переработки и эксплуатации
	Стойкость к кипящей воде	Высокая стоимость из-за дороговизны меламина
	Краткосрочное отверждение	-

1.2 Химизм получения формальдегидных смол

Синтетические смолы получают реакцией поликонденсации. Поликонденсация – это процесс образования макромолекул при соединении мономеров между собой, сопровождающаяся отщеплением простых веществ – воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т.п.

В процессе поликонденсации могут участвовать однородные и разнородные молекулы. В общем виде эти реакции изображены следующими схемами 1-2:



где a, b – функциональные группы;

A, B – остатки реагирующих молекул;

ab – низкомолекулярный продукт.

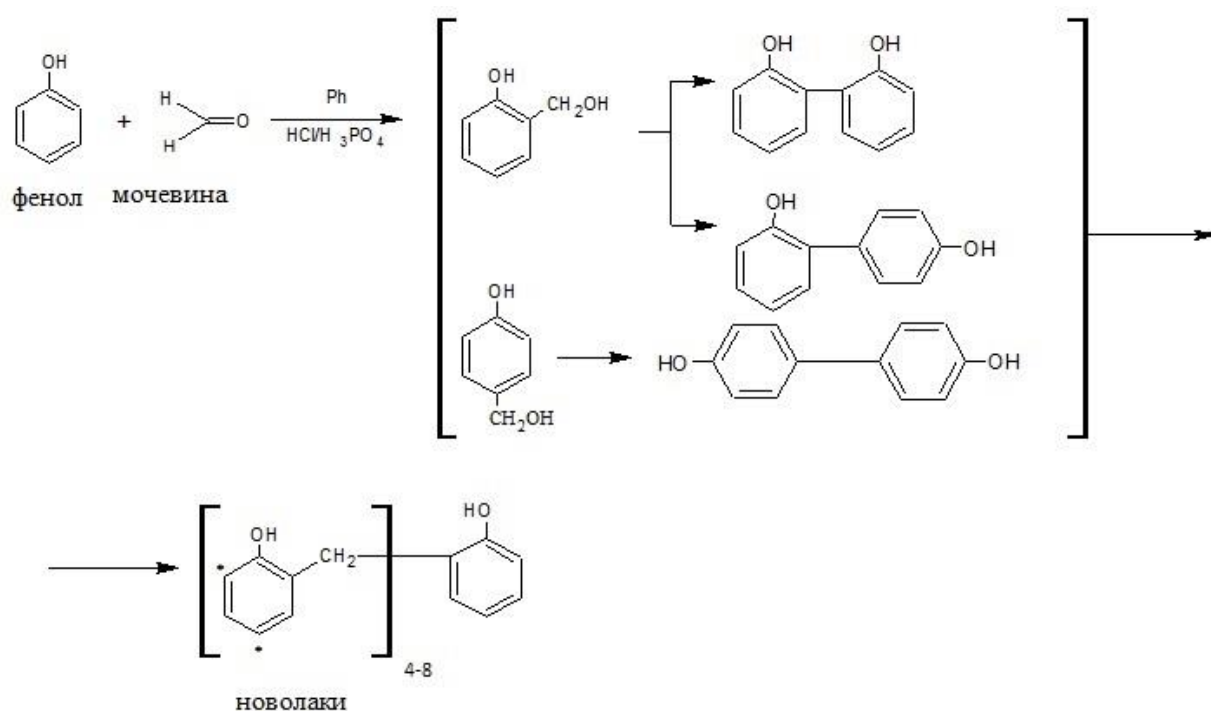
Реакция поликонденсации имеет ряд особенностей:

- элементарный состав звена полимера отличается от состава исходного мономера;
- мономерные звенья должны содержать взаимодействующие между собой функциональные группы;
- поликонденсация является многостадийным процессом, в результате которого образуются полимерные цепи различной длины, т.е. продукт полидисперсен;

1.2.1 Химизм получения ФФС

Фенолы – соединения бензольного ряда, в которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными группами. При реакции фенола с формальдегидом могут быть получены как термопластичные (новолачные), так и терморективные смолы в зависимости от соотношения исходных компонентов. При соотношении фенол:формальдегид в пределах 1:1 - 1:2 получают терморективные смолы, при избытке фенола - термопластичные.

На рисунках 1-2 представлены схемы реакций поликонденсации фенола с формальдегидом.



* – возможные места присоединения метиленовых групп

Рисунок 1 – Поликонденсация фенола с формальдегидом в кислой среде

«В процессе конденсации изомеры диоксифенилметана реагируют с формальдегидом и фенолом, образуя сложную смесь изомеров и полимергомологов.

В зависимости от соотношения фенола и формалина образуются либо термопластичная смола – новолак, либо неплавкие, желатинирующие продукты. Новолачные смолы получают только при избытке фенола, при избытке же формалина образуются неплавкие продукты.

Получение из новолака термореактивных пресс-композиций (пресс-композиция состоит из смолы, наполнителя, красителя и других добавок) основано на реакции новолака с производным формальдегида - уротропином» [3].

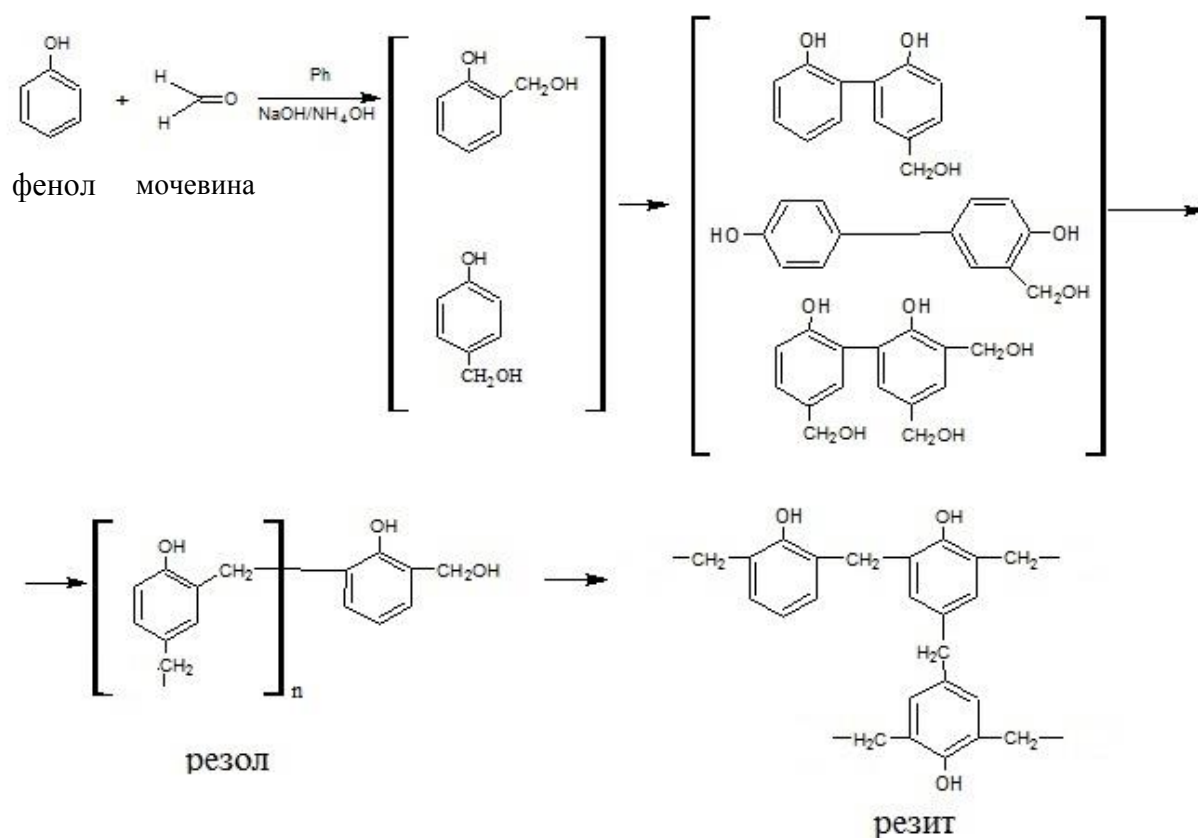


Рисунок 2 – Поликонденсация фенола с формальдегидом в щелочной среде

«При щелочном катализаторе получают резольные термореактивные смолы с трехмерной структурой. Процесс поликонденсации проходит в две стадии в зависимости от условий. Вначале получается полимер с небольшой молекулярной массой (700-1000), называемый резолом. Резольная, или бакелитовая, смола — твердая, хрупкая, стекловидная аморфная масса красно-коричневого цвета (или янтарного). Полимер растворяется в спирте, ацетоне, бензоле, становится вязко-текучим при 90 °С, поэтому применяется для получения клеев, лаков, различных изделий.

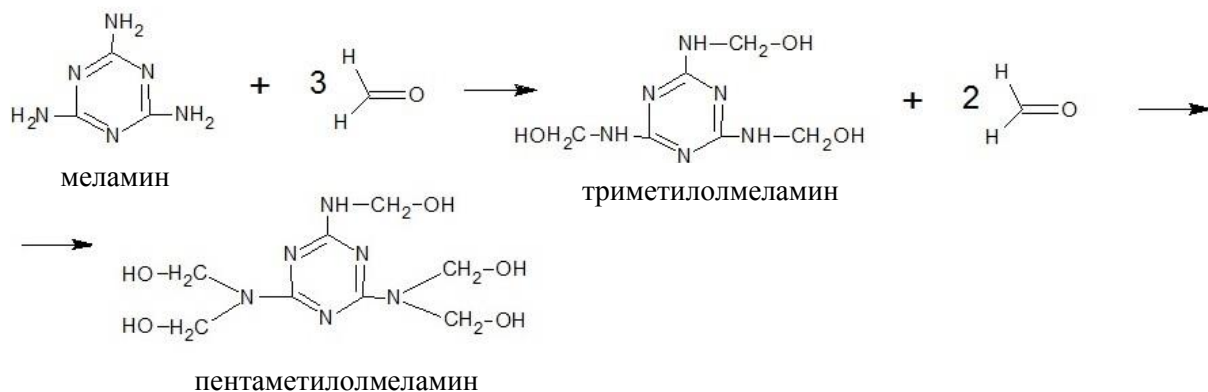
При нагревании смолы процесс поликонденсации возобновляется: происходит образование полимера пространственной структуры. Такой полимер неплавок и нерастворим, носит название «резит». Пространственную структуру можно представить как «сшитые» между собой макромолекулы при помощи метиленовых мостиков.

С увеличением количества формальдегида повышается вязкость, скорость отверждения, увеличивается выход смолы, уменьшается количество свободного фенола.

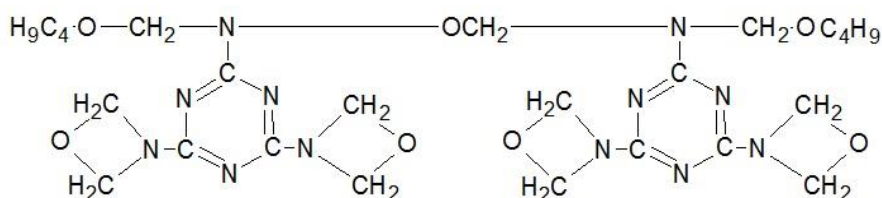
Эффективным катализатором является гидроксид натрия, но его применение вызывает необходимость нейтрализовать щелочь, которая остается в смоле и влияет на ее окраску, водостойкость и диэлектрические свойства» [3].

1.2.2 Химизм получения МЛФС

Химизм процесса получения формальдегидных смол на основе меламина сводится к образованию метилольных производных 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина и последующей их поликонденсации и бутанолизации. При взаимодействии меламина с CH_2O в щелочной или нейтральной среде атомы H_2 каждой из трех аминогрупп замещаются метилольными группами, образуя от моно- до пентаметилолмеламина:



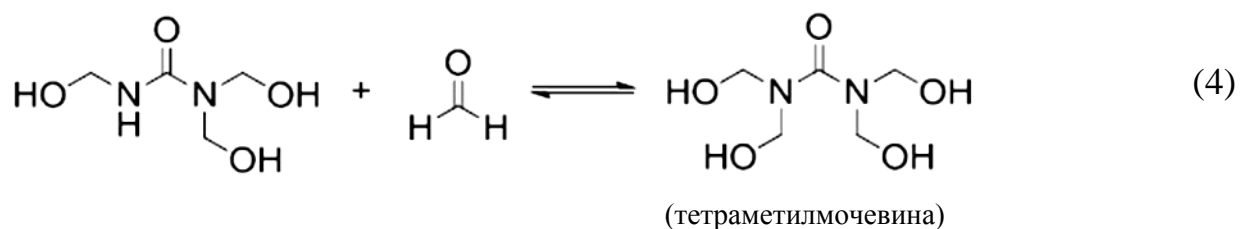
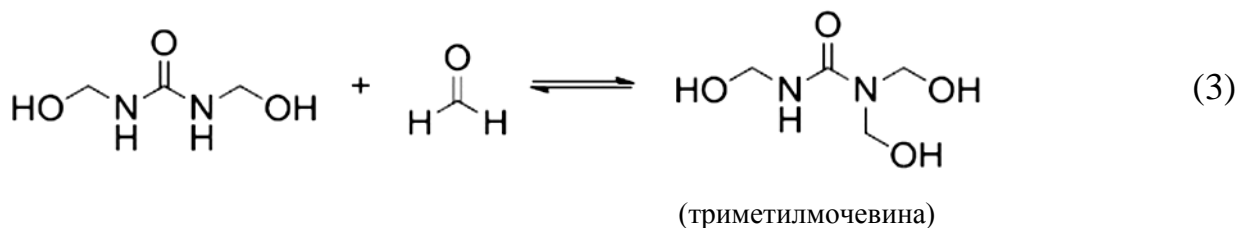
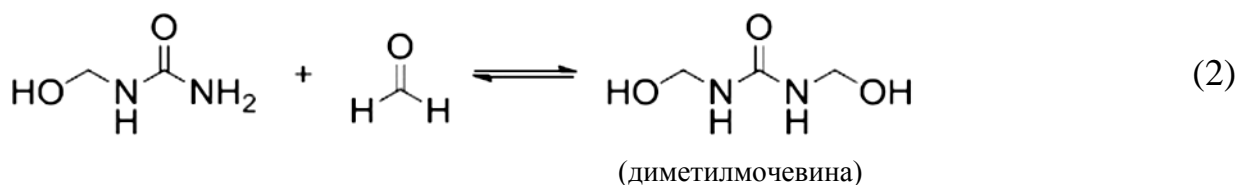
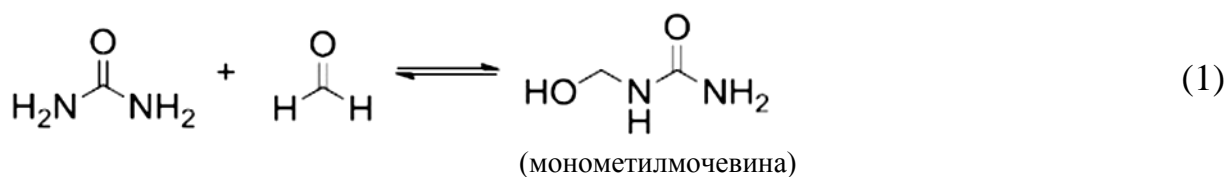
После стадий бутанолизации и поликонденсации пентаметилолмеламина образуется МЛФС следующего строения:



1.2.3 Химизм получения КФС

Получение КФС является многостадийным процессом. Их направление обусловлено условиями проведения реакции – концентрацией водородных ионов, соотношением исходных веществ, температурой и продолжительностью реакции.

Химизм получения мочевиноформальдегидных смол представлен реакциями 1-4:



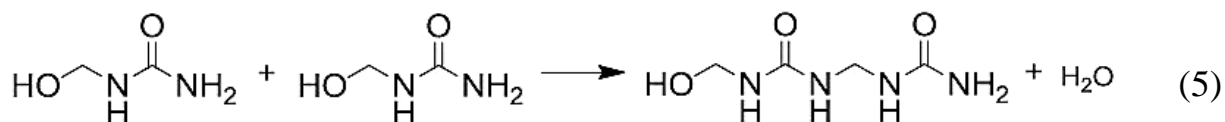
В водном растворе эти реакции имеют обратимый характер и протекают до установления равновесия. Наиболее стабильны метилольные группы в нейтральной и щелочной среде при избытке свободного CH_2O .

Метилолмочевинны детерминируют растворимость КФС в воде. Данные структурные соединения образуют водородные связи, вызывающие ассоциацию молекул КФС, увеличение молекулярной массы и увеличение ее вязкости.

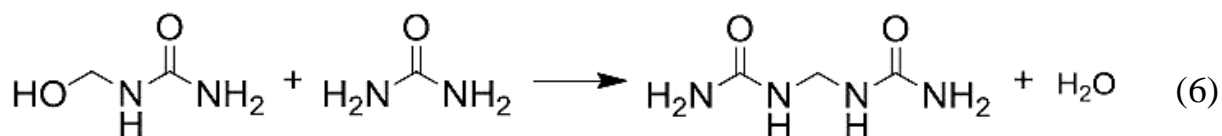
После обозначения необходимой массовой доли метилольных групп в растворе значение рН реакционной смеси уменьшается, что ускоряет процесс реакционной конденсации. В кислой среде происходят реакции поликонденсации, при которых наблюдается взаимодействие метилольных групп между друг другом и мочевиной, при этом растет структура цепи, формируются структуры и увеличивается вязкость.

После набора необходимой массовой доли метилольных групп в растворе, понижают величину рН реакционной смеси, что ускоряет реакцию конденсации. В кислой среде протекают реакции поликонденсации, при которых осуществляется взаимодействие метилольных групп между собой и мочевиной, при этом наблюдается наращивание цепи, формирование структуры и рост вязкости. Самыми значимыми реакциями конденсации для получения КФС являются:

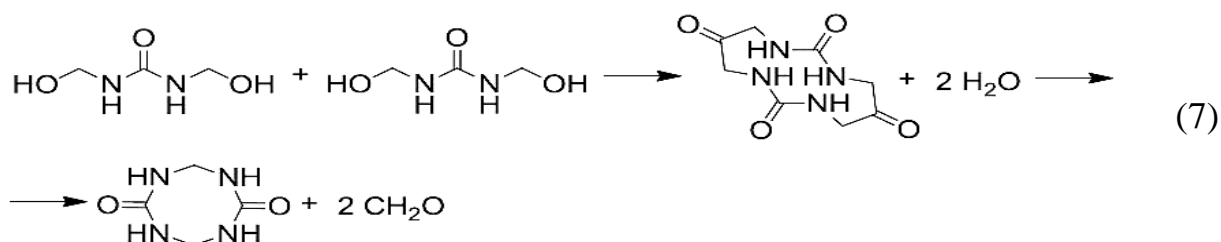
- 1) Поликонденсация монометилольных соединений мочевины с образованием метиленовых связей и выделением воды (5):



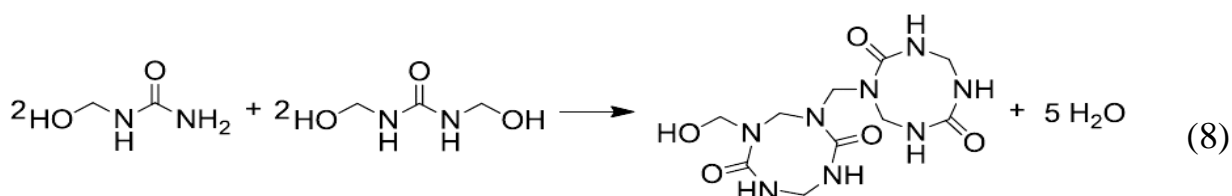
- 2) Поликонденсация монометилломочевины с мочевиной с образованием метиленовых связей с выделением воды (6):



- 3) Поликонденсация диметиллолмочевины с образованием диметиленэфирных связей с выделением воды и формальдегида (7):



- 4) Поликонденсация моно- и диметилольных соединений мочевины с выделением воды (8):



Так как реакция взаимодействия $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с CH_2O обратима и протекает до установления равновесия, то в реакционной смеси остается значительное количество непрореагировавшего формальдегида.

Вторая порция мочевины сдвигает равновесие реакции в сторону образования КФ-соединений, тем самым способствуя связыванию большей части свободного CH_2O . Поэтому введение дополнительной порции $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ является эффективным способом снижения содержания свободного формальдегида в готовой смоле.

В КФС относительное содержание метилольных и метиленовых групп оказывает большое воздействие на такие показатели, как:

- вязкость;
- прочность при хранении;
- смешиваемость с водой;
- скорость отверждения.

При изготовлении КФС необходимо учитывать следующие особенности:

- 1) Существенное снижение прочности и водостойкости отвержденного полимера при наличии значительного количества свободных метилольных групп в его составе.
- 2) С увеличением метилольных и эфирных групп в конечном продукте, увеличивается количество CH_2O и воды, выделяющихся в процессе отверждения смолы.

1.3 Отчет о патентных исследованиях

Проведен поиск патентной информации о различных способах получения КФС, а также свойствах получаемых продуктов. Анализ патентов приведен в таблице 2, в котором подробно описывается сущность предлагаемого решения по способам получения КФС и результативность предлагаемых решений.

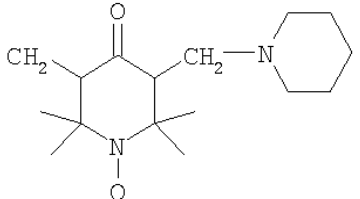
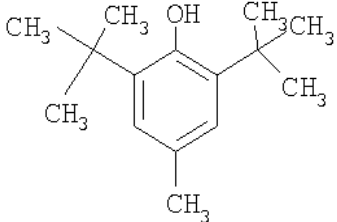
Таблица 2 – Анализ источников патентной информации по способам получения КФС

Автор патента	Дата начала действия патента	Сущность предлагаемого решения	Результативность предлагаемых решений
Бугаев Л.С., Саморядов Ю.М., Парахин М.И., Сушильников А.В., Сушильникова Н.Н.	20.05.2003 г.	«Синтез КФС конденсацией КФК с первой порцией карбамида в присутствии регулятора вязкости – деминерализованной водой, а также модифицирующей добавки в виде водного раствора поливинилового спирта при рН 7,5-8,5 в течение 20 минут при температуре 90 ± 2 °С; введение 20%-ного раствора NH_4Cl после охлаждения смеси до 82-85 °С, доведение до рН кислой среды, выдержка до начала коагуляции в течение 20-50 минут» [6].	«По предложенному способу удается получать высококачественную карбамидоформальдегидную смолу для производства пенопласта, при этом заключается образование сточных вод и уменьшается количество стадий процесса. Использование в качестве исходного сырья КФК, в котором содержится (% масс.) 54-60 "общего" формальдегида, 20-24 "общего" карбамида, остальное - вода, взамен 37%-ного формалина, позволяет исключить стадию вакуум-сушки и тем самым сократить длительность всего процесса получения смолы. При этом также исключается образование надсмольных вод, что выгодно по экологическим и экономическим причинам. Использование в качестве модифицирующей добавки водного раствора поливинилового спирта позволяет получать пенопласт с улучшенными физико-механическими свойствами и отсутствием растрескивания» [6].
Махлай В.Н., Афанасьев С.В.	09.06.2004	«Способ получения модифицированной КФС конденсацией формальдегидсодержащего продукта с первой порцией карбамида в присутствии модификатора - фурилового спирта при мольном отношении Ф:К, равном 1,9-2,1, путем нагревания в среде с переменной кислотностью с последующей доконденсацией смолы с дополнительной порцией карбамида до достижения мольного отношения формальдегид:карбамид 1,65-1,95, причем в качестве формальдегидсодержащего продукта используют КФК состава, мас. %: карбамид 20,5-25,0 формальдегид 54,5-60,0 метанол, не более 0,3 вода остальное»[7].	«Предлагаемый способ позволяет получать модифицированные КФС с пониженным содержанием метанола, пригодные для использования в деревообрабатывающей промышленности и в производстве формовочных смесей металлургического производства. При его осуществлении не требуется вакуум-сушка смолы и утилизация высокотоксичных надсмольных вод, что существенно сокращает затраты на ее изготовление» [7].

Продолжение таблицы 2

Автор патента	Дата начала действия патента	Сущность предлагаемого решения	Результативность предлагаемых решений
Романов Н.М., Бубнова Н.А	05.10.2004	Технической задачей предлагаемого решения является упрощение технологии получения уронсодержащих КФС при сохранении высоких физико- механических свойств изделий на их основе и одновременным снижением их токсичности. Поставленная задача достигается конденсацией КФК с карбамидом сначала при мольном соотношении Ф:К= 5,2-3,3:1 и при рН менее или равном 3,0 и температуре более или равной 80°C, затем при мольном соотношении 2,50-2,65:1, рН равном 4,5-6,5 до образования несмешивающегося с водой продукта и содержащего 25-35,5% уроновых циклов, а конденсацию с дополнительным количеством карбамида проводят при рН равном 7,0-9,0 и температуре 20-70°C, причем карбамид сначала вводят в количестве до мольного соотношения Ф:К = 2,10-2,40:1, а затем в количестве до конечного мольного соотношения 1,50-2,09:1, при этом карбамид используют в твердом виде.	Технический результат – упрощение технологии получения уронсодержащих карбамидосодержащих смол при сохранении высоких физико-механических свойств изделия на их основе и одновременным снижением их токсичности.
Данюшина Г. А., Логинов В. Т., Дерлугян П. Д., Левинцев В. А., Игнатенко Н. Л.	10.05.2009	Смешивают формальдегид с аммиаком до рН 8, затем полученную смесь нагревают до 50°C и вводят в нее при тщательном перемешивании карбамид, смесь выдерживают 5 мин и добавляют указанный выше модификатор. Полученную смесь нагревают до 85°C выдерживают 5 мин до снижения рН 5, затем полученную смолу охлаждают до 50°C и стабилизируют водным раствором аммиака до рН 7-7,5. В качестве нитроксильного радикала используют 4-оксо-5-метил-3-(N-пиперидинометил)2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил следующей структуры:	Задачей изобретения является улучшение экологической среды путем снижения концентрации свободного формальдегида в смоле и в воздухе рабочих помещений при производстве теплоизоляционных плит, а также снижение хрупкости и водопоглощения изделий. Эта задача решается тем, что в способе получения КФС, заключающемся в конденсации карбамида с формальдегидом с последующими нейтрализацией смеси, охлаждением полученной смолы и стабилизацией ее аммиаком, процесс конденсации карбамида с формальдегидом проводят в присутствии аммиака и модификатора, в качестве которого используют предварительно приготовленную смесь раствора нитроксильного радикала и ионора в бутиловом спирте

Продолжение таблицы 2

Автор патента	Дата начала действия патента	Сущность предлагаемого решения	Результативность предлагаемых решений
		 <p>Используемый дополнительно ионол имеет структурную формулу:</p> 	<p>следующего состава: нитроксильный радикал 5 мас.%, ионол 0,01 мас.%, бутиловый спирт до 100 мас.%. Выбор в качестве модификатора смеси раствора нитроксильного радикала и ионола в бутиловом спирте обусловлен способностью нитроксильного радикала вступать в реакцию поликонденсации и более полному связыванию формальдегида в процессе конденсации. Одним из необычных свойств модификатора является способность вступать в реакции синтеза без участия свободной валентности и делать систему более стабильной за счет его способности к рекомбинации со смолой. Вводимый дополнительно 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол (ионол) усиливает действие нитроксильного радикала и способствует более полному протеканию процесса конденсации. Аммиак на начальной стадии выполняет роль нейтрализатора, поддерживая необходимый pH. Введение его в смолу на окончательной стадии обеспечивает стабильность системы.</p>

Вывод к разделу 1:

В данном разделе был проведен литературный обзор и анализ технической литературы в качестве наиболее перспективного решения, включающий в себя анализ наиболее широко применяемых смол на основе формальдегида, их достоинств и недостатков, а так же анализ химизмов их получения.

Проведен поиск патентной информации, включающий в себя различные способы получения смол на основе формальдегида. В работе описывается сущность предлагаемого решения по способам получения КФС и результативность предлагаемых решений.

Раздел, содержит в себе теоретическую часть работы, основан на анализе научных статей и пособий по выбранной теме выпускной квалификационной работы, а так же на научных исследованиях ученых, посвященных разработке поликонденсационных смол.

2 Технологическое оформление производства КФС

2.1. Подготовка исходного сырья

Особенности промышленного производства синтетических смол рассмотрены на примере технологической схемы производства КФС периодическим методом.

Исходным сырьем для получения КФС являются КФК, карбамид, едкий натр, хлористый аммоний, бура и вода.

КФК поступает с узла промежуточного хранения по трубопроводу из системы циркуляции КФК в емкостях-хранилищах.

Карбамид поступает из цеха по производству карбамида в специальных емкостях или упакованных в мешках. Взвешенная порция карбамида с помощью вакуума загружается в реактор.

Для варки смолы используется 10 % раствор NaOH, 2-20 % раствор NH_4Cl .

Приготовление раствора хлористого аммония концентрацией 4%. Раствор готовится в мернике. В мерник заливается расчетное количество воды, замеряемое счетчиком воды. По барботеру подается сжатый воздух и в воду загружается расчетная порция хлорида аммония, смесь перемешивается до полного растворения.

10 %-ный раствор едкого натра готовится в мернике. Исходный раствор известной концентрации в расчетном количестве подается в мерник насосами из емкости. В мерник заливается расчетное количество химически очищенной воды через счетчик. Приготовленный раствор перемешивается сжатым воздухом, подаваемым барботером.

Мерники оборудованы рубашками для обогрева горячей водой. Горячая вода последовательно проходит через рубашку мерника приготовления раствора едкого натра, затем рубашку мерника приготовления раствора хлористого аммония.

Бура используется в сухом виде и добавляется при варке вместе с порцией $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Правильная и своевременная подготовка исходных продуктов – необходимое условие нормального ведения процесса конденсации.

На основе результатов анализа рассчитывают рецептуру смолы для набора рецепта.

Для каждой поступающей партии КФК и карбамида рецептура должна быть скорректирована.

2.2. Приготовление конденсационного раствора

В реактор загружается расчетное количество КФК.

Сырье принимается с трубопровода циркуляции узла промежуточного хранения КФК по заданным значениям массы по расходомерам в реакторы. При достижении заданной массы прием КФК прекращается.

Включается мешалка и циркуляционный насос. Добавляется щелочь NaOH из соответствующего мерника до доведения величины pH раствора до 8,0-8,5. В реактор заливается расчетное количество химически очищенной H_2O через расходомер по трубопроводу раствора карбамида.

Медленно приоткрывая вентиль на входе в рубашку реактора, подать пар при работающей мешалке. Содержимое реактора нагреть до 40 °С. Температура в реакторе измеряется термометром. Включить в работу вакуум-насос и создать вакуум в реакторе. Величина вакуума не должна превышать 0,15 кгс/см². С помощью вакуума из весовой емкости карбамида, карбамид подается в реактор при работающей мешалке.

Для стабилизации процесса варки ввести первую порцию буры в соответствии с рецептурой. Реакционная смесь перемешивается до полного растворения мочевины, после чего температура возрастает до 60 °С и включается насос циркуляции реакционной массы.

2.3 Щелочная и кислая конденсация карбамида с формальдегидом

Конденсационный раствор при перемешивании нагревают до 65-75 °С подачей в рубашку реактора со скоростью 2 °С/мин, продолжают нагрев реакционной массы до 90- 92 °С с подъемом температуры 1-2 °С/мин.

При достижении заданной температуры смесь выдерживают в течение 10 минут. При этом происходит уменьшение рН. После этого температуру в реакторе снижают до 75-77 °С, перекрыв подачу пара в рубашку и открыв оборотную воду (в летнее время, при высокой температуре наружного воздуха может подаваться речная вода). При достижении 80 °С производят снижение рН до 4,5-5 добавлением из мерника расчетного количества хлористого аммония. Раствор из мерника в реактор подается самотеком.

Быстрое введение хлористого аммония повышенной концентрации может привести к желатинизации реакционной массы с образованием гелей (козлов), поэтому ввод хлористого аммония осуществляется медленно. Концентрация хлористого аммония в зависимости от реакционной способности КФК должна быть минимальной, в пределах 2 - 4 %. Через 10 минут после окончания ввода хлористого аммония после того, как он распределится по всей массе, отбирают пробу реакционной смеси для лабораторного контроля коагуляции смолы. Для этого в пробирку набирают 5 мл воды, охлажденной до 12-14 °С, и добавляют несколько капель смолы (реакционной массы). Содержимое пробирки резко встряхивают.

Конец коагуляции определяют по выпадению белого хлопьевидного осадка. Первую пробу берут через 10 мин после начала конденсации в кислой среде, последующие – через каждые 3-5 минут. По окончании коагуляции смолы необходимо быстро ввести щелочь из соответствующего мерника для прекращения реакции. Продолжить охлаждение смеси до 75 °С, при этом полностью распределяется введенная щелочь в объеме смолы.

2.4 Доконденсация продукта со второй порцией карбамида

Закрывать подачу охлаждающей воды в реактор. Произвести загрузку предварительно подготовленной второй порции карбамида, совместив ее с порцией буры. Бура вводится для стабилизации процесса.

Учитывая то, что растворение карбамида происходит с поглощением тепла, (реакция эндотермическая), дальнейшее охлаждение происходит за счет растворения карбамида.

Чтобы не произошло чрезмерного охлаждения в рубашки реактора кратковременно подают пар. При достижении температуры 65 °С, необходимо провести выдержку в течение 30 минут.

При введении второй порции карбамида происходит доконденсация смолы. При этом карбамид связывает свободный формальдегид в карбамидоформальдегидное соединение, что способствует снижению содержания свободного формальдегида в смоле. Доконденсация происходит при мягком режиме:

- температура 60-65 °С;
- рН – 6,5-7,5;
- продолжительность – 30 минут.

По истечении этого времени окончательно закрыть пар рубашки реактора и снова подать воду на охлаждение. Охлаждение смолы продолжают до температуры 20-25 °С.

Готовую смолу через фильтр по смолопроводу перекачивают насосом в емкость для хранения и усреднения смолы на участок хранения готовой смолы, где происходит смешивание партий смол, выработанных в течение суток.

2.5 Влияние условий протекания процесса на направление реакции и свойства образующихся продуктов

Направление реакции поликонденсации и свойства образующихся продуктов зависит от условий процесса и, главным образом, от соотношения исходных веществ, рН, температуры, продолжительности конденсации и тд.

В зависимости от условий конденсации при взаимодействии карбамида с формальдегидом могут быть получены аморфные, кристаллические и смолообразные соединения.

Чем длительнее реакция и ниже рН среды, тем меньше в продуктах реакции содержится метилольных групп, и больше метиленовых.

При конденсации в кислой среде при рН = 4,0 содержание метилольных групп в готовой смоле наименьшее, а количество метиленовых групп достигает максимума. По мере повышения рН среды количество метилольных групп возрастает, а метиленовых снижается.

В дальнейшем с повышением рН среды до 7-8 относительное содержание в смоле метиленовых групп изменяется менее резко.

Величина рН среды при конденсации, а значит и соотношение в смоле метиленовых и метилольных групп определяет также свойства смолы, как вязкость, стабильность при хранении, скорость отверждения и др.

Чем выше рН среды при конденсации, тем меньше в смоле метиленовых соединений, тем меньше стабильность смолы при хранении, при этом даже вследствие конденсации в щелочной среде (доконденсация) теряется текучесть

Таким образом, стабильность смол, синтезированных в более кислой среде выше, чем у смол, полученных в щелочной среде.

С увеличением в цепях молекул относительного содержания эфирных и метилольных групп, увеличивается выделение формальдегида и воды в процессе отверждения клеев.

С увеличением содержания метилольных групп в отвержденной смоле значительно снижается прочность и водостойкость клеевого шва. Клеящие свойства наиболее ярко выражены у смолы, где содержание метилольных и метиленовых групп одинаковы. Такое соотношение достигается ведением процесса конденсации в три стадии при различных значениях рН.

2.6 Схема узла обогрева трубопроводов и аппаратов горячей водой и паром

Горячая вода для обогрева оборудования и трубопроводов, а также для обогрева рубашки мерника щелочи, отбирается с распределительных гребенок узла приготовления горячей воды нитки КФК, обогревает трубопроводы щелочи, смолы, КФК, ХОВ, раствора мочевины и возвращается на сборные гребенки этого же узла.

Пар, для обогрева рубашек реакторов отбирается с трубопровода. Во время отключения подачи пара в рубашки реакторов, проток пара обеспечивается через конденсатоотводчик в дренажный трубопровод в чашу градирни.

2.7 Схема узла охлаждения рубашек аппаратов оборотной водой

Для охлаждения рубашек реакторов, емкости, змеевика емкости, используется оборотная вода, принимаемая от трубопровода оборотной воды, поступающей к теплообменнику узла промежуточного хранения КФК.

Нагретая в рубашках реакторов и емкостей оборотная вода по трубопроводам возвращается в трубопровод обратной оборотной воды, выходящей из теплообменника.

Для обеспечения быстрого охлаждения реакционной массы в реакторах в период варки смолы возможен сброс обратной оборотной воды из рубашек реакторов в дренажный коллектор, в чашу градирни.

В летнее время года, при высокой наружной температуре, вместо оборотной воды для охлаждения реакторов возможна подача речной воды.

В зимнее время с целью обеспечения протоков при необходимости отключения оборотной воды в рубашки и змеевик вода циркулирует по байпасам рубашек реакторов и емкостей.

2.8 Схема узла ХОВ для подачи в реакторы и мерники и на промывку оборудования трубопроводов

Химически очищенная вода на установку мебельной смолы принимается с трубопровода с эстакады от трубопровода нагнетания насосов конденсата (установки аммиачной воды) на установку нитки КФК, и далее по заданным значениям массы ХОВ в каждый реактор смолы.

Часть ХОВ используется для корректировки концентрации растворов щелочи, приготовления раствора хлористого аммония, а также для промывки реакторов, трубопроводов, насосов установки смолы после каждого окончания производственного цикла и при подготовке оборудования к ремонтам для промывки.

Вместо ХОВ могут использоваться промывные воды от промывки баков хранения и установки варки с учетом их концентрации.

2.9 Схема узла сбора дренажных стоков и узел сбора некондиционной смолы

Все стоки, образующиеся при промывке оборудования и трубопроводов, а также от вакуум-насосов собираются в бетонные приемки, откуда по мере накопления откачиваются в специальную емкость.

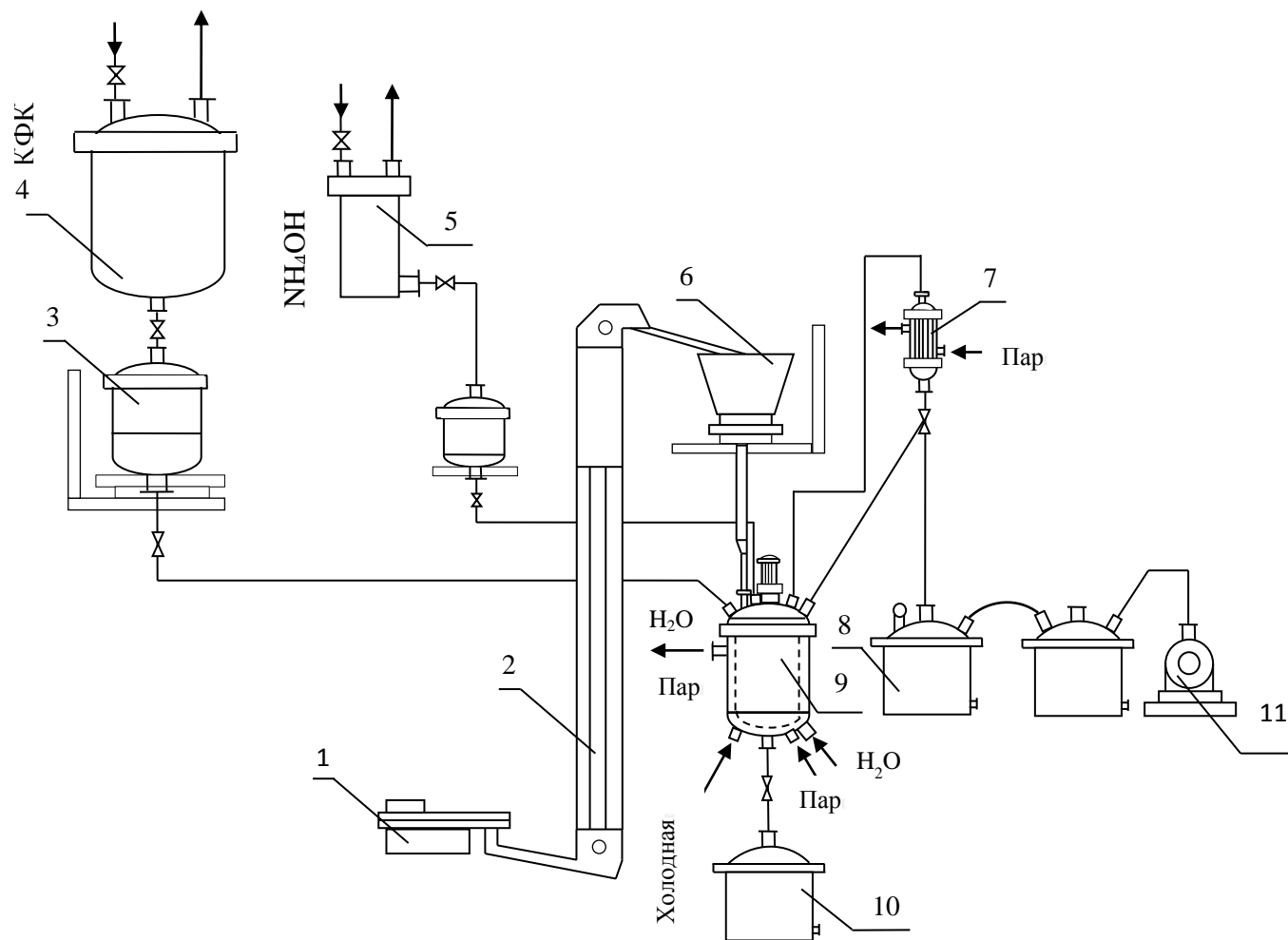
Из емкости автобойлером стоки вывозятся в аварийную емкость цеха и в дальнейшем перерабатываются на БОС.

Если в процессе варки образуется некондиционная смола, то она немедленно сливается в соответствующий сборник.

На рисунке 3 представлена технологическая схема варки КФС периодическим методом.

«Кристаллический карбамид подается в измельчитель 1, который делит его на более мелкие фракции (если карбамид гранулированный, измельчения не требуется), после чего ковшевым конвейером 2 поступает в весовой мерник 6, а затем из бункера загружается в реактор 9. КФК центробежным насосом, сжатым воздухом или под вакуумом из хранилища по закрытому трубопроводу поступает в напорный сборник 4, затем самотеком в весовой резервуар 3 и также поступает в реактор. Аммиачная вода, требующаяся в качестве щелочного агента для доведения требуемого режимом значения рН, из сборника 5 по такому же принципу загружается в реактор. В подготовленный таким способом КФК при включенном вакууме 11 и постоянном перемешивании загружают карбамид. Реактор 9 в свою очередь напрямую связан с конденсатором 7, в который подается пар(после выключения вакуума). Реакционную смесь постепенно нагревают до нужной температуры.

Все стадии изготовления смолы, а именно вакуум-сушку, доконденсацию с дополнительной порцией мочевины, охлаждение и стабилизацию, проводят в реакторе. В сборник 10 сливается смола, охлажденная до 20-25 °С» [9].



1 – измельчитель; 2 – ковшевой конвейер; 3 – весовой резервуар КФК; 4 – напорный сборник КФК; 5 – напорный сборник аммиачной воды; 6 – весовой мерник карбамида; 7 – теплообменник; 8 – вакуум-сборник конденсата; 9 – реактор; 10 – сборник готовой смолы; 11 – вакуум-насос.

Рисунок 3 – Технологическая схема синтеза КФС периодическим методом

2.10 Пути модернизации существующей технологии

2.10.1 Синтез КФК и NH_4OH

В работе предлагается совершенствование технологии синтеза смолы на основе формальдегидсодержащего соединения путем замены исходного сырья на КФК и NH_4OH .

Оптимизация вышеописанной технологии получения формальдегидной смолы заключается в синтезе полиамина.

Полиамин – это водный раствор аминопроизводного мочевины. Его получают нагреванием 20-40%-ой NH_4OH и формальдегидсодержащего соединения. В данном способе получения в качестве исходного сырья используется 25%-ая NH_4OH и КФК состава, масс. %: карбамид во всех формах – 20-25; формальдегид – 50-60; вода – остальное.

В соответствии с изобретением №RU2228925C2 для синтеза водного раствора полиамина используется аммиачная вода с концентрацией NH_3 свыше 20 масс.%. В качестве КФК применяется продукт, отвечающий требованиям ТУ 2223-009-00206492-98.

Процесс получения аминопроизводного мочевины описывается следующим образом.

«В реактор загружают 25%-ую NH_4OH и КФК, взятых в мольном соотношении в пересчете на аммиак. В реакторе проводится смешение обоих компонентов, в результате которой температура реакционной смеси поднимается до 60-65 °С в силу протекания экзотермических процессов.

Смесь, находящуюся в реакторе, нагревают до (80 ± 2) °С и выдерживают при данной температуре в течение 60 минут.

Полученный раствор охлаждают до (23 ± 2) °С и перекачивают в емкость на хранение.

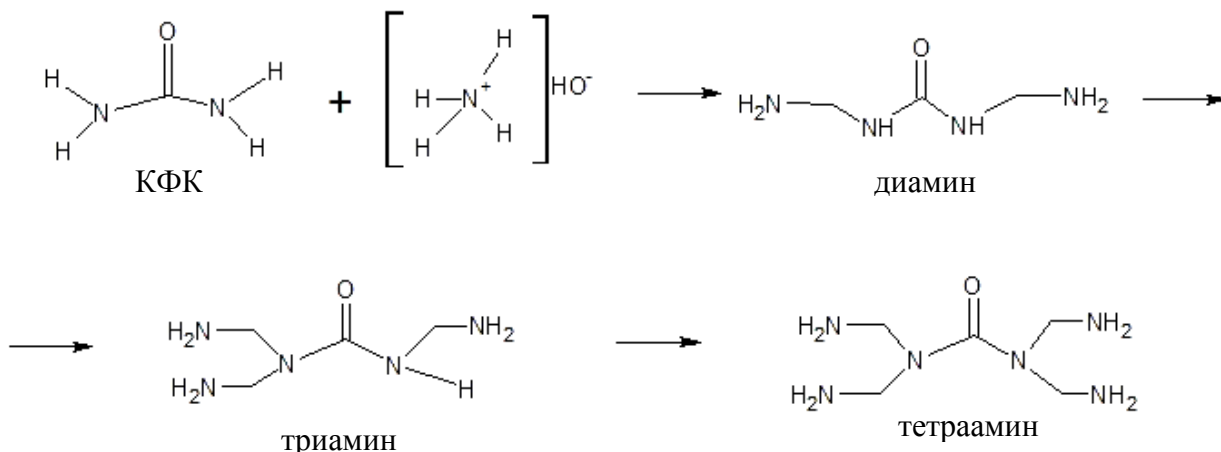
Гидролитическая способность полиамина к действию сильных кислот оценивается путем добавления к продукту концентрированной H_3PO_4 в соотношении 5:1 соответственно.

Получаемый полиамин обладает высокой гидролитической

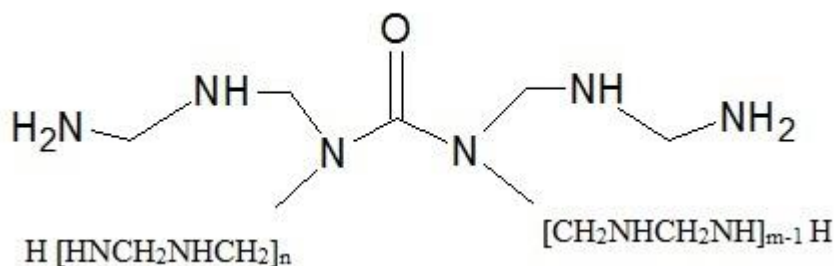
устойчивостью к действию сильных минеральных кислот» [18].

2.10.1.1 Химизм взаимодействия КФК и аммиачной воды

«Взаимодействие смеси метилолмочевин и аммиака на начальной стадии процесса сопровождается образованием ди-, три- и тетрааминопроизводных мочевины.



Дальнейшая конденсация в жидкой фазе с молекулами формальдегида и аммиака приводит к смеси различных метиленаминов, основными компонентами которой являются соединения, объединенные общей структурной формулой» [18].



2.10.2 Синтез смолы

Следующая стадия производства смолы – конденсация полиамина с карбамидом, взятых в соотношении 1:1. Схематично технологический процесс получения смолы представлен на рисунке 4.



Рисунок 4 – Блок-схема многостадийного процесса получения смолы

Готовый полиамин перекачивается через дозировочные весы во второй реактор. Затем туда же насосом заливается ХОВ и тетраборат натрия (бура), который служит для предупреждения гелеобразования в процессе конденсации. После стадии приготовления конденсационного раствора ведут процесс варки смолы, заключающийся в постадийной конденсации при различных рН среды. Первая стадия – конденсация с первой порцией карбамида, 10%-ой NH_4Cl и 10%-ой NaOH . На этой стадии конденсационный раствор при перемешивании нагревают путем подачи в рубашку реактора пара. После достижения раствором определенной температуры, в реактор подают 10%-ый хлорид аммония до достижения рН = 4-5. Чем ниже рН среды в процессе конденсации, тем выше стабильность получаемого продукта.

Для достижения ярко выраженных клеящих свойств, смола должна иметь примерно одинаковое количество метилольных и метиленовых групп. Это достигается конденсацией при различных значениях рН среды. Вторая стадия – доконденсация со второй порцией мочевины. Аммиачная вода обладает основными свойствами, и при ее добавлении в реактор рН среды достигает 7,0-8,0, тем самым «уравнивая» количество метилольных и метиленовых групп в смоле. Готовую смолу выдерживают в течение суток и перекачивают на хранение.

2.11 Аналитический контроль качества производства

Для получения точных результатов в отношении качеств синтезируемого продукта в лабораторных условиях необходимо анализировать свойства смолы.

Определение качества смолы рекомендуется осуществлять по следующим методикам:

- 1) ГОСТ 14231–88 «Смолы карбаминоформальдегидные. Технические условия».
- 2) ГОСТ 18995.2–73 «Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления».
- 3) ТУ–2223–004–14559685–2011 «Смолы карбаминоформальдегидные».

В таблице 3 указаны показатели качества поликонденсационной смолы и методы их определения.

Таблица 3 – Аналитический контроль производства КФС

Метод	Описание метода	Обработка полученных результатов
<p>Определение массовой доли сухого остатка в КФС</p>	<p>Стаканчик с крышкой, высушенный при $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы, взвешивают. В стаканчик типа СН 60/14 помещают $(2,000\pm 0,100)$ г смолы, в стаканчик типа СН 45/13 – $(1,500\pm 0,100)$ г смолы, в стаканчик типа СН 34/12 – $(1,000\pm 0,100)$ смолы, закрывают крышкой и взвешивают. Покачиванием стаканчика смолу распределяют равномерным слоем. Затем крышку снимают и вместе со стаканчиком распределяют равномерным слоем. Затем крышку снимают и вместе со стаканчиком помещают в сушильный шкаф, нагретый до $(105\pm 2)^\circ\text{C}$. Время выдержки в сушильном шкафу – $(2\pm 0,1)$ часа, считая с момента закрытия дверцы шкафа. После 2-х часовой выдержки в сушильном шкафу, стаканчик со смолой помещают не менее чем на 45 минут в эксикатор с прокаленным хлористым кальцием, затем вынимают и взвешивают.</p>	<p>Массовую долю сухого остатка X_1 в процентном содержании вычисляют по формуле:</p> $X_1 = \frac{(m-m_1)\cdot 100}{m_2-m_1},$ <p>где m – масса стаканчика с крышкой и навеской смолы после сушки, г; m_1 – масса стаканчика с крышкой, г; m_2 – масса стаканчика с крышкой и навеской смолы до сушки, г.</p> <p>За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 0,8%, и записывают с точностью до целого.</p>
<p>Определение концентрации водородных ионов (рН)</p>	<p>рН КФС определяют потенциометрическим методом при помощи рН-метров лабораторного типа и иономеров в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.</p>	<p>–</p>

Продолжение таблицы 3

Метод	Описание метода	Обработка полученных результатов
<p>Определение массовой доли свободного формальдегида в смоле</p>	<p>Предварительно готовят подкисленный раствор сернистого натрия, водный раствор б-водного хлорнокислого магния. Навеску смолы помещают в стакан, закрывают фольгой или часовым стеклом и взвешивают на аналитических весах. После взвешивания стакан ставят на магнитную мешалку и, интенсивно перемешивая, добавляют пипеткой раствор перхлората магния, затем цилиндром дистиллированную воду. После растворения навески добавляют пипеткой кислый раствор сульфита натрия и титруют раствором гидроокиси натрия или калия.</p>	<p>Массовую долю формальдегида X_2 в процентном содержании вычисляют по формуле:</p> $X_2 = \frac{(y_1 - y_2) \cdot 0,003 \cdot 100 \cdot K}{m_3},$ <p>где y_1 – объем раствора NaOH/КОН, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³; y_2 – объем раствора NaOH/КОН, израсходованный на титрование испытуемого раствора, см³; 0,003 – масса свободного формальдегида, соответствующая 1 см³ раствора щелочи, г; m_3 – масса навески смолы, г; K – коэффициент поправки.</p>
<p>Определение времени желатинизации смолы</p>	<p>В стакане взвешивают смолу, имеющую температуру 20±1 °С. Затем в стакан пипеткой добавляют водный раствор хлористого аммония и после тщательного перемешивания палочкой в течение 5 минут получают клеевой раствор. 2 г клеевого раствора помещают в пробирку,</p>	<p>За время желатинизации принимают время в секундах с момента погружения пробирки в кипящую воду до момента потери текучести клеевого раствора. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое</p>

Продолжение таблицы 3

Метод	Описание метода	Обработка полученных результатов
	<p>которую опускают в водяную баню так, чтобы уровень клеевого раствора в ней был на 10-20 мм ниже уровня воды в водяной бане. Включают секундомер. Клеевой раствор непрерывно энергично перемешивают палочкой до начала его желатинизации.</p>	<p>расхождение между которыми не должно превышать 2 сек.</p>
<p>Определение смешиваемости смолы с водой</p>	<p>В цилиндр наливают смолу и порциями добавляют воду при 20 ± 1 °С. После добавления каждой порции воды содержимое цилиндра встряхивают до полного смешивания смолы с водой. Отмечают соотношение объемов смолы:вода, при котором наблюдается выпадение осадка смолы.</p>	<p>—</p>

В силу обстоятельств, связанных с пандемией COVID-19, эксперимент не был завершен.

Выводы к разделу 2:

В данном разделе рассмотрена схема технологического процесса производства карбамидоформальдегидной смолы, сырьем для которой служит карбамид и карбамидоформальдегидный концентрат.

В ходе процесса надсмольные воды зачастую «сбрасываются» в окружающую среду, что влечет за собой пагубные для окружающей среды последствия. Рассмотренная в данной работе технология добычи смолы периодическим методом является невыгодной за счет выделения паров формальдегида и значительных потерь энергетических ресурсов. Также продукт содержит высокую долю свободного формальдегида, который выделяется в качестве испарений из строительных материалов, на которые он нанесен.

В качестве альтернативы предложена оптимизация технологического процесса, а именно получение смолы, используя в качестве сырья КФК и 25%-ую NH_4OH . Усовершенствованная технология позволяет получать смолу высокоустойчивую к минеральным кислотам. Помимо этого, технология позволяет сократить объем образуемых сточных вод в ходе технологического процесса в виду отсутствия избытка воды.

Анализ свойств смолы в лабораторных условиях не требует применения дорогостоящего оборудования и реактивов.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса синтеза КФС

На ПАО «Тольяттиазот» варка КФС происходит в двух реакторах объемом 16 м³ и 5 м³.

Синтез КФС на КФК-85 проводится при соотношении %, масс:

- формальдегид – 60;
- карбамид – 25;
- вода – остальное.

Для расчета материального баланса в таблице 4 приведены молярные массы основных веществ, участвующих в реакциях.

Таблица 4 – Значения молекулярных масс основных веществ, участвующих в реакциях

Вещество	Формула	Молярная масса, кг/кмоль
Формальдегид	CH ₂ O	30
Карбамид	CO(NH ₂) ₂	60
Вода	H ₂ O	18
Едкий натр	NaOH	40
Хлористый аммоний	NH ₄ Cl	53,5
Бура	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381

Расчет массы загружаемых компонентов по формуле (1):

$$m_{(\text{вещества})} = n \cdot M, \quad (1)$$

где n – количество вещества, моль;

M – молекулярная масса вещества, г/моль.

Согласно формуле (1), масса мочевины равна:

$$m_{\text{CO(NH}_2)_2} = 1 \cdot 60 = 60 \text{ г}$$

Масса чистого формальдегида:

$$m_{CH_2O} = 1,15 \cdot 30 = 34,5 \text{ г}$$

Расчет массы каждого компонента в КФК-85 по формуле (2):

$$m_k = \omega_k \cdot m_{КФК} \quad (2)$$

где m_k – масса искомого компонента, кг;

$m_{КФК}$ – масса КФК, рассчитанная на 1 т загрузке согласно рецептуре смолы, кг;

ω_k – массовая доля компонента, %.

Масса формальдегида m_{CH_2O} в КФК-85 по формуле (2):

$$m_{CH_2O} = 0,6 \cdot 468,78 = 281,268 \text{ кг}$$

Масса карбамида $m_{(NH_2)_2CO}$ в КФК-85 по формуле (2):

$$m_{CO(NH_2)_2} = 0,25 \cdot 468,78 = 117,195 \text{ кг}$$

Масса воды в m_{H_2O} в КФК-85:

$$m_{H_2O} = 468,78 - 281,268 - 117,195 = 70,317 \text{ кг}$$

Согласно рецептуре смолы и выше рассчитанным данным, стандартная загрузка реагентов представлена в таблице 5.

Таблица 5 – Загрузка исходных реагентов

№	Наименование реагентов	Расход на одну загрузку, кг		Расход на 1 т смолы, кг
		Реактор 16 м ³	Реактор 5 м ³	
I. Приготовление конденсационного раствора				
1.	КФК	7305	2073,17	468,78
	<i>Формальдегид</i>	4383	1243,9	281,268
	<i>Карбамид</i>	1826,25	518,3	117,195
	<i>Вода</i>	1095,75	310,97	70,317
2.	Вода деминерализованная	2337	663,4	150
3.	Бура	7,3	2,1	0,47
4.	Карбамид (1-ая порция)	2555,3	725	164,01
II. Стадия кислой конденсации				
1.	10-% р-р NH ₄ Cl	73	20,73	4,69
2.	10-% р-р NaOH	55	15,5	3,51
III. Конденсация со второй порцией мочевины				
1.	Карбамид (2-ая порция)	3240,64	919,36	208
2.	Бура	7,3	2,1	0,47
Итого		15578	4422	1000

Массовые доли компонентов, загружаемых в реактор, % масс.:

1) КФК:

– CH₂O (60%) – 28;

– (NH₂)₂CO (25%) – 11,7;

– вода – 7;

2) (NH₂)₂CO – 37;

3) H₂O – 15,387;

4) Бура (Na₂B₄O₇·10H₂O) – 0,094;

5) 10% NH₄Cl – 0,469;

6) 10% NaOH – 0,35.

На основании выше рассчитанных параметров был составлен материальный баланс синтеза мочевиноформальдегидной смолы на 1 т готового продукта, представленный в таблице 6.

Таблица 6 – Материальный баланс варки КФС на 1 т готового продукта

Наименование компонентов	Приход		Наименование компонентов	Расход	
	кг	%, масс		кг	%, масс
КФК	468,78	46,78	Смола	1000	99,45
<i>Формальдегид</i>	281,268	28	Потери	1,8	0,5
<i>Карбамид</i>	117,195	11,7	Смола на фильтрах	0,5	0,05
<i>Вода</i>	70,317	7			
Вода деминерализованная	150,02	15			
Бура	0,936	0,09			
Карбамид (1+2 порции)	372	37,1			
10-% р-р NH ₄ Cl	4,688	0,48			
10-% р-р NaOH	3,506	0,35			
Возврат потерь в процесс	2,32	0,2			
Итого	1002,3	100		1002,3	100

3.2 Расчет производительности стандартного реактора синтеза карбамидоформальдегидных смол в год

3.2.1 Расчет производительности реактора объемом 16 м³ в год

На предприятии карбамидоформальдегидную смолу производят в двух реакторах объемом 16 м³ и 5 м³.

Реактор объемом 16 м³ за один цикл воспроизводит 15578 кг готового продукта. На синтез продукта, а также на все технические операции затрачивается порядка 12 ч.

Время работы реактора составляет 6312 часов.

Расчет количества циклов синтеза за год представлен формулой (3):

$$n_{ц} = \frac{\tau_{р.р.}}{n_{м}}, \quad (3)$$

где $n_{ц}$ – количество циклов синтеза за год;

$\tau_{р.р.}$ – время работы реактора за год, ч;

$n_{м}$ – количество месяцев работы реактора за год.

Согласно формуле (3), количество циклов синтеза смолы в реакторе объемом 16 м³ составляет:

$$n_{\text{ц}} = \frac{6312}{12} = 526$$

Расчет количества КФС, изготавливаемой в реакторе на 16 м³ за год, ведут по формуле (4):

$$m_{\text{с}} = n_{\text{ц}} \cdot m_{\text{з}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{с}}$ – масса КФС за год, т/год;

$m_{\text{з}}$ – масса загрузки исходных компонентов в реактор, т.

Согласно формуле (4), количество смолы, изготавливаемой в реакторе на 16 м³ за год, равно:

$$m_{\text{с}} = 526 \cdot 15,578 = 8194 \text{ т/год}$$

Расчет производительность реактора синтеза в час без учёта потерь (5):

$$P_{\text{БС}} = \frac{N}{D}, \quad (5)$$

где $P_{\text{БС}}$ – производительность реактора синтеза в час без учета потерь, кг/ч;

N – годовая производительность, т/год;

D – число дней согласно графику планово-предупредительных ремонтов.

Согласно формуле (5) производительность реактора синтеза в час без учета потерь равна:

$$P_{\text{БС}} = \frac{8194 \cdot 1000}{263 \cdot 24} = 1298,2 \text{ кг/ч}$$

Потери продукта в процессе работы примем равными 0,23%. Расчет производительности с учетом потерь согласно формуле (6).

$$P_{\text{ПС}} = \frac{P_{\text{БС}}}{1 - \frac{a}{100}}, \quad (6)$$

где $P_{\text{ПС}}$ – производительность реактора синтеза с учетом потерь, кг/ч;

a – процент потерь, %.

По формуле (6) производительность реактора с учетом потерь равна:

$$P_{\text{ПС}} = \frac{1298,2}{1 - \frac{0,23}{100}} = 1301,2 \text{ кг/ч}$$

3.2.2 Расчет производительности реактора объемом 5 м³

Расчет производительности для реактора объемом 5 м³ проводится по вышеописанному принципу.

Количество циклов синтеза в год по формуле (3):

$$n_{\text{ц}} = \frac{4896}{12} = 408$$

В результате производится следующее количество тонн карбамидоформальдегидной смолы в год по формуле (4):

$$m_{\text{с}} = 408 \cdot 4,422 = 1806 \text{ т/год}$$

Производительность реактора синтеза в час без учёта потерь по формуле (5):

$$P_{\text{БС}} = \frac{1806 \cdot 1000}{204 \cdot 24} = 368,9 \text{ кг/ч}$$

Потери продукта в процессе работы примем равными 0,23%. Расчет производительности с учетом потерь согласно формуле (6).

$$P_{ПС} = \frac{368,9}{1 - \frac{0,23}{100}} = 370 \text{ кг/ч}$$

Масса смолы из двух реакторов за год:

$$8194 + 1806 = 10000 \text{ т/год}$$

3.3 Материальный баланс синтеза смолы на основе NH_4OH и КФК

3.3.1 Материальный баланс синтеза полиамина

Синтез полиамина на КФК проводится при соотношении %, масс:

- формальдегид – 56;
- карбамид – 22,4;
- вода – остальное.

Для расчета материального баланса в таблице 7 приведены молярные массы основных веществ, участвующих в реакциях.

Таблица 7 – Значения молекулярных масс основных веществ, участвующих в реакциях

Вещество	Формула	Молярная масса, кг/кмоль
Формальдегид	CH_2O	30
Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60
Вода	H_2O	18
Аммиачная вода	NH_4OH	35
Едкий натр	NaOH	40
Хлористый аммоний	NH_4Cl	53,5
Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381

Расчет массы каждого компонента в КФК по формуле (2):

Масса формальдегида $m_{\text{CH}_2\text{O}}$ в КФК:

$$m_{\text{CH}_2\text{O}} = 0,56 \cdot 1500 = 840 \text{ кг}$$

Масса карбамида $m_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}$ в КФК:

$$m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 0,224 \cdot 1500 = 336 \text{ кг}$$

Масса воды в $m_{\text{H}_2\text{O}}$ в КФК:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1500 - 840 - 336 = 324 \text{ кг}$$

Масса NH_4OH в 25%-ом растворе NH_4OH согласно формуле (2):

$$m_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,25 \cdot 1902 = 475,5 \text{ кг}$$

Масса воды в 25%-ом растворе NH_4OH :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1902 - 475,5 = 1426,5 \text{ кг}$$

Согласно рецептуре и выше рассчитанным данным, стандартная загрузка реагентов представлена в таблице 8.

Таблица 8 – Загрузка исходных реагентов для синтеза полиамина

№	Наименование реагентов	Расход на одну загрузку в реактор 5 м ³		Расход на 1 т смолы, кг
		кг	% масс	
1.	КФК	1500	44,09	440,9
	Формальдегид	840	24,69	246,9

Продолжение таблицы 8

№	Наименование реагентов	Расход на одну загрузку в реактор 5 м ³		Расход на 1 т смолы, кг
		кг	% масс	
	<i>Карбамид</i>	336	9,88	98,8
	<i>Вода</i>	324	9,52	95,2
2.	25% NH ₄ OH	1902	55,9	559
	<i>NH₄OH</i>	475,5	13,97	139,7
	<i>Вода</i>	1426,5	41,93	419,3
	Итого	3402	100	1000

На основании выше рассчитанных параметров был составлен материальный баланс синтеза водного раствора амина на 1 т готового продукта, представленный в таблице 9.

Таблица 9 – Материальный баланс синтеза полиамина на 1 т

Наименование компонентов	Приход		Наименование компонентов	Расход	
	кг	%, масс		кг	%, масс
КФК	440,9	44,09	Полиамин	999,9	99,99
<i>Формальдегид</i>	246,9	24,69	Потери	0,1	0,01
<i>Карбамид</i>	98,8	9,88			
<i>Вода</i>	95,2	9,52			
25% NH ₄ OH	559	55,9			
<i>NH₄OH</i>	139,7	13,97			
<i>Вода</i>	419,3	41,93			
Потери	0,1	0,01			
Итого	1000	100		1000	100

3.3.2 Расчет производительности стандартного реактора синтеза полиамина

Расчет производительности для реактора объемом 5 м³ проводится согласно формулам (3-6).

Количество циклов синтеза в год по формуле (3):

$$n_{\text{ц}} = \frac{7100}{12} = 592$$

В результате производится следующее количество полиамина в год по формуле (4):

$$m_c = 592 \cdot 3,402 = 2014 \text{ т/год}$$

Производительность реактора синтеза в час без учёта потерь по формуле (5):

$$П_{BC} = \frac{2014 \cdot 1000}{335 \cdot 24} = 250,5 \text{ кг/ч}$$

Потери продукта в процессе работы примем равными 0,01%. Расчет производительности с учетом потерь согласно формуле (6).

$$П_{ПС} = \frac{250,5}{1 - \frac{0,01}{100}} = 250,53 \text{ кг/ч}$$

Синтезированный полиамин имеет следующие показатели качества:

Массовая доля полиамина, %	30,8
рН	11,2
Коэффициент рефракции	1,3903
Плотность, кг/м ³	1071

3.3.3 Материальный баланс синтеза смолы на основе полиамина

В соответствии с предлагаемой рецептурой загрузка исходных реагентов представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Загрузка исходных реагентов для синтеза смолы на основе полиамина

№	Наименование реагентов	Расход на одну загрузку, кг
I. Приготовление конденсационного раствора		
1.	Полиамин	5240
2.	Вода деминерализованная	1679
3.	Бура	0,45
4.	Карбамид (1-ая порция)	1835
II. Стадия кислой конденсации		
1.	10-% р-р NH ₄ Cl	52,4
2.	10-% р-р NaOH	39,2
III. Конденсация со второй порцией мочевины		
1.	Карбамид (2-ая порция)	2328,5
2.	Бура	0,45
Итого		11175

Согласно выше рассчитанным параметрам был составлен материальный баланс синтеза смолы на основе полиамина на 1 т готового продукта, представленный в таблице 11.

Таблица 11 – Материальный баланс синтеза смолы на 1 т готового продукта

Наименование компонентов	Приход		Наименование компонентов	Расход	
	кг	%, масс		кг	%, масс
Полиамин	468,7	46,87	Смола	1000	100
Карбамид	372,5	37,25			
Вода деминерализованная	150,2	15,02			
10% NaOH	3,5	0,35			
10% NH ₄ Cl	4,7	0,47			
Бура	0,4	0,04			
Итого	1000	100		1000	100

3.3.4 Расчет производительности стандартного реактора синтеза смолы на основе полиамина

Количество циклов синтеза в год по формуле (3):

$$n_{\text{ц}} = \frac{7100}{12} = 592$$

В результате производится следующее количество смолы в год по формуле (4):

$$m_c = 592 \cdot 32,4 = 19180,8 \text{ т/год}$$

Производительность реактора синтеза в час без учёта потерь по формуле (5):

$$П_{БС} = \frac{19180,8 \cdot 1000}{296 \cdot 24} = 2700 \text{ кг/ч}$$

Потери продукта в процессе работы примем равными 1,5%. Расчет производительности с учетом потерь согласно формуле (6).

$$П_{ПС} = \frac{2700}{1 - \frac{1,5}{100}} = 2741 \text{ кг/ч}$$

Расчет объем реактора в соответствии с производительностью аппарата в час и временем пребывания реагентов в реакторе по формуле (7):

$$V_p = u \cdot \tau, \quad (7)$$

где u – объемная скорость, м³/ч;

τ – время пребывания смеси в реакторе, ч.

Объемная скорость по формуле (8):

$$u = \frac{G}{\rho_{см} \cdot \varphi}, \quad (8)$$

где G – расход по загрузке, кг/ч;

$\rho_{см}$ – плотность смеси, кг/м³;

ϕ – коэффициент заполнения аппарата.

Плотность смеси определяется по правилу аддитивности (формула 9):

$$\rho_{см} = \frac{1}{\left(\frac{x_1}{\rho_1}\right) + \left(\frac{x_2}{\rho_2}\right) + \dots + \left(\frac{x_n}{\rho_n}\right)}, \quad (9)$$

где x_n – массовые доли компонентов в смеси;

ρ_n – плотность компонента смеси, кг/м³.

Массовые доли компонентов принимаются согласно материальному балансу процесса. Плотности веществ:

$x_1 = 0,4687$	$\rho_1 = 1071 \text{ кг/м}^3$	Полиамин
$x_2 = 0,3725$	$\rho_2 = 1032 \text{ кг/м}^3$	Карбамид
$x_3 = 0,15$	$\rho_3 = 1000 \text{ кг/м}^3$	Вода
$x_4 = 0,0047$	$\rho_4 = 1526 \text{ кг/м}^3$	NH ₄ Cl
$x_5 = 0,0035$	$\rho_5 = 2130 \text{ кг/м}^3$	NaOH
$x_6 = 0,0004$	$\rho_6 = 2370 \text{ кг/м}^3$	Бура

Плотность смеси, согласно формуле (9), равна:

$$\rho_{см} = \frac{1}{\left(\frac{0,4687}{1071}\right) + \left(\frac{0,3725}{1032}\right) + \left(\frac{0,15}{1000}\right) + \left(\frac{0,0047}{1526}\right) + \left(\frac{0,0035}{2130}\right) + \left(\frac{0,0004}{2370}\right)} = 1048,8 \text{ кг/м}^3$$

Расход по загрузке аппарата согласно материальному балансу $G = 2700$ кг/ч, коэффициент заполнения аппарата $\phi = 0,75$. Время пребывания смеси в реакторе составляет $\tau = 2$ ч. Тогда объем реактора, согласно формулам (7) и (8):

$$V_p = \frac{2741 \cdot 2}{1048,8 \cdot 0,75} = 7 \text{ м}^3$$

3.4 Гидродинамический расчет аппарата без внутренних устройств

Целью гидродинамического расчета является определение усредненных характеристик поля скоростей в объеме аппарата, значений осевой и радиальной сил, действующих на мешалку, глубины воронки и мощности перемешивания.

При смешении в аппарате жидкостей повышенной вязкости рекомендуется использовать тихоходные мешалки. Для аппарата синтеза полиаминной смолы рекомендуется эксплуатация рамной мешалки в качестве перемешивающего устройства.

Отношение диаметра аппарата к диаметру мешалки по формуле (10):

$$\Gamma_D = \frac{D}{d_m}, \quad (10)$$

где d_m – диаметр мешалки, мм.

Для проектируемого аппарата диаметр мешалки принимается 1,5 м.

Тогда отношение диаметра аппарата к диаметру мешалки равно:

$$\Gamma_D = \frac{2160}{1500} = 1,44$$

Центробежный критерий Рейнольдса по формуле (11):

$$Re_\psi = \frac{n \cdot d_m}{\nu}, \quad (11)$$

где n – частота вращения мешалки, принимается 31,5 об/мин или $0,525 \text{ с}^{-1}$ (для тихоходных мешалок);

ν – кинематическая вязкость перемешиваемой среды, $\text{м}^2/\text{с}$;

d_m – диаметр мешалки, мм.

Кинематическая вязкость вычисляется по формуле (12):

$$v = \frac{\mu}{\rho_{см}}, \quad (12)$$

где μ – динамическая вязкость суспензии, принимается 0,03 Па·с;

$\rho_{см}$ – плотность смеси, равная 1048,8 кг/м³.

Тогда кинематическая вязкость равна:

$$v = \frac{0,03}{1048,8} = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$$

Тогда центробежный критерий Рейнольдса, согласно формуле (11) равен:

$$Re_u = \frac{0,525 \cdot 1,44^2}{2,86 \cdot 10^{-5}} = 3,8 \cdot 10^4$$

Параметры высоты заполнения аппарата по формуле (13):

$$\gamma = l \cdot \frac{H}{D} + p, \quad (13)$$

где H – высота заполнения аппарата средой, м;

l – коэффициент для аппаратов без внутренних устройств, равный 8;

p – коэффициент для аппаратов со свободной поверхностью жидкости, равный 1.

С учетом стандартного объема аппарата и степени его заполнения при расчетном объеме, параметры высоты заполнения аппарата:

$$\gamma = 8 \cdot \frac{1,43}{2,16} + 1 = 6,3$$

Зависимость параметров распределения скоростей Ψ_1 и Ψ_2 друг от друга выражается формулой (14):

$$\Psi_2(\Psi_1) = \Phi_1 - \Phi_2 \cdot \Psi_1 \quad (14)$$

где Φ_1 и Φ_2 – функции критерия Γ_D , рассчитываемые по формулам (15-16):

$$\Phi_1 = \frac{7\Gamma_D - 6}{21\Gamma_D - 20} \quad (15)$$

$$\Phi_2 = \frac{28\Gamma_D - 27}{21\Gamma_D - 20} \quad (16)$$

Согласно формулам (15-16), функции критерия Φ_1 и Φ_2 равны 0,398 и 1,3 соответственно.

Параметр гидравлического сопротивления по формуле (17):

$$E = \frac{\gamma}{\zeta_m \cdot z_m \cdot Re_y} \quad (17)$$

где ζ_m – коэффициент сопротивления рамной мешалки, равный 1,28;

z_m – число мешалок на валу (конструктивно принимаем равным одной).

Тогда параметр гидравлического сопротивления равен:

$$E = \frac{6,3}{1,28 \cdot (3,8 \cdot 10^4)^{0,25}} = 0,353$$

Параметр Ψ_1 принимается равным $-0,6$. Тогда согласно формуле (14):

$$\Psi_2 = 0,398 - 1,3 \cdot (-0,6) = 1,178$$

Параметр глубины воронки В равен 14,3.

Глубина воронки по формуле (18):

$$h_B = B \cdot \frac{\omega^2 \cdot d_m^2}{2 \cdot g}, \quad (18)$$

где ω – угловая скорость вращения мешалки, c^{-1} ;

g – ускорение свободного падения, m^2/c .

Тогда глубина воронки равна:

$$h_B = 14,3 \cdot \frac{0,525^2 \cdot 1,5^2}{2 \cdot 9,81} = 0,452 \text{ м}$$

Высота установки мешалки над днищем аппарата согласно формуле (19):

$$h_m = (D - d_m) \cdot 1,25 = (2160 - 1500) \cdot 1,25 = 0,825 \text{ м} \quad (19)$$

Коэффициент мощности K_1 по формуле (20):

$$K_1 = (\Psi_1 + \Psi_2)^2 = ((-0,6) + 1,178)^2 = 0,334 \quad (20)$$

Коэффициент мощности K_N по формуле (21):

$$K_N = 3,87 \cdot \zeta_m \cdot K_1 = 3,87 \cdot 1,28 \cdot 0,334 = 1,655 \quad (21)$$

Мощность перемешивающего устройства N по формуле (22):

$$N = K_N \cdot \rho_{cm} \cdot n^3 \cdot \frac{d_m^5}{1000} = 1,655 \cdot 1048,8 \cdot 0,525^3 \cdot \frac{1,5^5}{1000} = 1,907 \text{ кВт} \quad (22)$$

Для мешалок с $\Gamma_D < 1,5$, без внутренних устройств и при числах Рейнольдса больше 500 номинальная мощность привода берется на 100% больше расчетной. Следовательно:

$$N = N \cdot 2 = 1,907 \cdot 2 = 3,814 \text{ кВт}$$

По результатам расчета из ближайших нормативных значений справочника [11] рекомендуется привод типа II: вертикальный с одной промежуточной опорой, мотор редуктором типа ВО и электродвигателем серии АО2. Частота вращения вала $n = 31,5$ об/мин, угловая скорость вращения $\omega = 3,3 \text{ с}^{-1}$. Номинальная мощность $N_{\text{ном}} = 5.5$ кВт. Типоразмер мотор-редуктора – 15.

Вывод к разделу 3:

В данном разделе были произведены технологические расчеты для подтверждения эффективности предлагаемого метода модернизации технологии, а именно материальный баланс синтеза КФС, материальный баланс синтеза полиамина, материальный баланс синтеза полиаминной смолы, гидродинамический расчет аппарата. Целью материального баланса является определение основных материальных потоков и объема реактора, выбор соответствующего объема реактора. Гидродинамический расчет предназначен для определения параметров гидродинамического режима аппарата в соответствии с процессом, выбора перемешивающего устройства, стойки, типа привода и мотор-редуктора.

В результате произведённых расчетов были определены основные геометрические параметры аппарата.

Заключение

В бакалаврской работе были рассмотрены наиболее распространенные виды формальдегидных смол:

- карбамидоформальдегидные;
- фенолформальдегидные;
- меламиноформальдегидные.

Проведен анализ их характеристик, рассмотрен химизм образования поликонденсационных смол на основе формальдегидсодержащих соединений.

Наиболее популярными в сфере строительства и деревообрабатывающей промышленности являются смолы на основе формалина, являющийся водным раствором формальдегида. В результате образования лишней воды, попавшей в реактор с формалином и удаляемой переводом ее в пар, на 1 тонну полученной смолы образуется 300-400 кг вредных стоков, содержащих 8-12 % метанола и 5-8 % формальдегида. Надсмольные воды зачастую «сбрасываются» в окружающую среду, что влечет за собой пагубные для окружающей среды последствия.

Выполнен поиск патентной информации. Рассмотрены схемы технологического процесса существующих производств периодического действия. Предложена оптимизация технологического процесса, а именно получение смолы, используя в качестве сырья КФК и 25%-ую NH_4OH . Произведены технологические расчеты для подтверждения эффективности предлагаемого метода модернизации технологии:

- материальный баланс синтеза КФС;
- материальный баланс синтеза полиамина;
- материальный баланс синтеза полиаминной смолы;
- гидродинамический расчет аппарата;

В результате произведённых расчетов были определены основные геометрические параметры аппарата:

- объем реактора 7 м³;
- плотность смолы 1048,8 кг/м³;
- производительность реактора 2741 кг/ч.

Усовершенствованная технология позволяет получать смолу высокоустойчивую к минеральным кислотам. Помимо этого, технология позволяет сократить объем образуемых сточных вод в ходе технологического процесса в виду отсутствия избытка воды.

Рассмотренная в данной работе технология добычи смолы периодическим методом является невыгодной за счет выделения паров формальдегида и значительных потерь энергетических ресурсов.

Анализ свойств смолы в лабораторных условиях не требует применения дорогостоящего оборудования и реактивов.

Во избежание неконтролируемых сбросов сточных вод в процессе получения смолы, рекомендуется внедрение на предприятии ряда узлов (аварийный сборник аммиака, локальные установки очистки сточных вод), обеспечивающих снижение всех видов выбросов в окружающую среду.

Список используемых источников

1. Амирсланова Н.М.. Новые способы получения аминформальдегидных смол. Промышленное производство и использование эластомеров . №2. 2015. 7 с.
2. Амирсланова Н.М.. Пути практического применения аминформальдегидных смол. Пластические массы. №1-2. 2018. 5 с.
3. А.С. №167855 СССР, ИПКС 07С. Способ получения формальдегида.
4. Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Семёнова В.А., Пат. 2196147 РФ, МПК7 С 08 G 12/12, опубл. 10.01.2003. 8 с.
5. Богомоллов В., Никифорова А. Российский рынок древесных плит в 2013–2018 гг.// Отраслевой журнал лесопромышленного комплекса Сибири. 2018. № 4. URL : <https://lpk-sibiri.ru/forest-industry/analytics/rossijskij-rynok-drevesnyh-plit-v-2013-2018-gg/> (дата обращения: 12.11.2019).
6. Бугаев Л.С., Саморядов Ю.М., Парахин М.И., Сушильников А.В., Сушильникова Н.Н.: Пат. №2249016РФ, МПК7 С 08 G 12/40, опубл. 20.05.2003. 5 с.
7. Афанасьев С.В., Махлай В.Н.: Пат. №2261874, МПК7 С 08 G 12/40, опубл. 09.06.2004. 6 с.
8. ГОСТ 14231-78 «Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия».
9. Доронин Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке: справочник. М : Лесная промышленность. 1979. 208 с.
10. Дроздова В.С. Авторефер. дисс. канд. тех. наук. Московский гос. ун-т. леса, Москва. 2010. 22 с.
11. Лашинский А.А., Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: справочник. М. : Альянс. 2015. 752 с.
12. Мачнева О.П. Влияния различных отвердителей на свойства древесностружечных плит.

13. Меркулова А.Ф., Васильев В.В., Вьюнков С.Н.. Применение композиционных отвердителей для ускорения процесса поликонденсации меламинакарбаминоформальдегидных смол/ СПб. 2018. «АННИ XXI: теория и практика». 7 с.
14. Мещерякова А.А.. Механизм получения меламиноформальдегидных и карбаминоформальдегидных смол. 6 с.
15. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть-1 СПб: «Мир и Семья». 2014. 964 с.
16. Потапов В.Г., Дудичев А.Н. Пат. 2059663 РФ, МПК6 С 08 G 12/12, Способ получения карбаминоформальдегидной смолы. Оpubл. 10.05.1996. 7 с.
17. Балакин В.М., Литвинец Ю.И., Заварницина Ю.В., Устинова Н.А. Пат. 2156778 РФ, МПК7 С 08 G 12/40, Способ получения модифицированной карбаминоформальдегидной смолы. Оpubл. 27.09.2000. 6 с.
18. Афанасьев С.В., Виноградов А.С., Махлай В.Н., Барышева М.А.. Пат. 2228925 РФ, МПК7 С 07 С 211/13, 209/60, Способ получения полиамина. Оpubл. 20.05.2004. 4 с.
19. Махлай В.Н., Макаров А.В., Семенов В.А., Афанасьев С.В., Салабаев Е.А., Юрлов А.Г. Пат. №40012 России, МПК В 01 J 8/08. Реактор. Оpubл.27.08.04.
20. Перминова Д.А., Мальков В.С., Князев А.С., Дахнави Э.М. Разработка технологии модификации карбаминоформальдегидных смол, РФ 99119213.
21. Поликонденсация фенола с формальдегидом. URL: http://data.vk.edu.ee/Web_personnel/RAR0630_Polymeeride_keemia_ja_fyysika/lab/Lab2%20folder/ooa___opae.html (дата обращения: 12.04.2020).
22. Ровкина Н.М., Ляпков А.А.. Химия и технология полимеров. Получение полимеров методами поликонденсации и полимераналогичных превращений. Лабораторный практикум: учебное пособие. 2019. 125 с.

23. Меркелов В.М., Макеев Е.А. Химическая переработка древесины. ИВУЗ. Лесной журнал. № 2. 2006. 6 с.
24. Татьевосьян Г.О, Кузнецова И.Б. Технология синтетических смол и пластических масс и изделий из них. высшая школа .М. 2014. 412 с.
25. Фенолформальдегидная смола. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Фенолформальдегидная_смола (дата обращения 12.04.2020).
26. Цветков С.К., Серов А.Н., Евсеева И.Л.. Процессы и аппараты химических производств, Москва. 2015. 221 с.
27. Шмаль А.Г. Факторы экологической опасности и экологические риски. Б : МП «ИКЦ БНТВ». 2014.
28. Ming Liu, Yan Wang, Yiqiang Wu, Zhongqi He, Hui Wan. “Greener” adhesives composed of urea-formaldehyde resin and cottonseed meal for wood-based composites. Journal of Cleaner Production. 2018. 361-371 с.
29. P. Solta J, Konnerth W, Gindl-Altmatterb W, Kantnerc J, Moserc R. Mitterd W.G. van Herwijnen. Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry. International Journal of Adhesion and Adhesives. 2019. P. 99–131.
30. PT/US No B. Y., Kim M. G., J. Appl. Pol. Sc., 106, 3, 4148-4156 (2007).
31. PT/US Robert O. Ebewele, George E. Myers, J. Appl. Pol. Sc., 47, 2997 – 3012 (1996).
32. Zhigang Wu, Hong Lei, Guanben Du, Ming Cao, Xuedong Xi, Jiankun Liang. Urea–formaldehyde resin prepared with concentrated formaldehyde. Journal of Adhesion Science and Technology. №24. 2016. 14 с.