

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт Химии и Инженерной Экологии
Кафедра « Химия, химические процессы и технологии»

Направление подготовки 18.03.01 “Химическая технология ”
профиль «Химическая технология органических веществ»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: «ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДОФУРАНОВОЙ СМОЛЫ».

Студентка: ХТб-1201 Л.А.Вахтерова

Руководитель: к.х.н П.А.Глухов

Допустить к защите :

Заведующий кафедрой: д.х.н. , профессор Г.И. Остапенко

6 июня 2016 г.

Тольятти 2016 г

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
Г.И. Остапенко
(подпись) (И.О.Фамилия)
« ____ » 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Вахтеровой Людмиле Александровне.

1. **Тема:** Разработка способа производства фенолформальдегидофурановой смолы.
2. **Срок предоставления законченной готовой работы** 27 июня 2016 г.
3. **Исходные данные к проекту (работе):** Лабораторная методика получения смолы
4. **Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** Теоретическая часть. Обзор по физико-химическим основам получения, свойствам и применению фенолформальдегидофурановых смол. Технологическая часть – выбор технологического оформления установки получения смолы, Расчетная часть – расчет материального и теплового балансов, описание технологической карты.
- 5 **Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)**
 - 5.1. Химизм процесса получения смолы
 - 5.2. Результаты технологических расчетов
 - 5.3. Технологическая схема получения смолы
 - 5.4. Общий вид реактора
 - 5.5. Таблица материального и теплового баланса
6. **Консультанты**
7. **Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы –** 26.02.2016г.

Руководитель _____ Глухов П.А.

Задание принял к исполнению _____ Вахтерова Л.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой _____

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«_____» _____ 20__ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

бакалаврской работы

Студента: Вахтеровой Людмилы Александровны

по теме: Разработка способа производства фенолформальдегидофурановой
СМОЛЫ

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2016	27.02.2016	выполнено	
Теоретическая часть	15.03.2016	15.03.2016	выполнено	
Технологическая часть	10.04.2016	10.04.2016	выполнено	
Расчетная часть	25.04.2016	25.04.2016	выполнено	
Выполнение чертежей	15.05.2016	15.05.2016	выполнено	
Выполнение плакатов	20.05.2016	21.05.2016	выполнено	
Заключение	22.05.2016	22.05.2016	выполнено	
Предварительная защита	15-18.06.2016	21.06.2016	выполнено	
Оформление работы	18-26.06.2016	25.06.2016	выполнено	

Руководитель выпускной
квалификационной работы

П.А. Глухов

Задание принял к исполнению

Л.А. Вахтерова

АННОТАЦИЯ

Квалификационная работа бакалавра 67 с., 17 таблиц, 2 рисунка, использовано 34 источника, 7 листов графического материала.

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДОФУРАНОВАЯ СМОЛА,
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ СМОЛЫ, ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ,
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является модифицированная фурфуриловым спиртом фенолформальдегидная смола.

Цель работы – разработка и проектирование промышленного производства фенолформальдегидофурановой смолы.

В теоретической части рассмотрены наиболее распространенные виды поликонденсационных смол, их свойства, области применения и способы промышленного получения, и современное состояние патентной литературы. В технологической части описана оптимизация рецептуры получения фенолформальдегидофурановых смол, представлена «карта варки» итогового варианта получения смолы.

В расчетной части работы проведены вычисления материального, теплового баланса, а также расчет реактора и мощности привода мешалки.

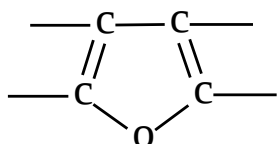
Квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 10.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

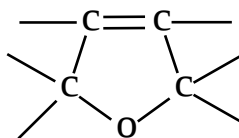
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Общие особенности реакции поликонденсации	9
1.2 Смолы на основе фурилового спирта	13
1.3 Фурилальдегидные смолы	14
1.4 Фенолфуриловые смолы	17
1.5 Фуриломочевинформальдегидные смолы	18
2 ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛО – ФОРМАЛЬДЕГИДО – ФУРАНОВОЙ СМОЛЫ	21
2.1 Оптимизация рецептуры получения феноло – формальдегидо – фурановой смолы. Вариант №1	23
2.2 Оптимизация рецептуры получения феноло – формальдегидо – фурановой смолы. Вариант №2	25
2.3 Оптимизация рецептуры получения феноло – формальдегидо – фурановой смолы. Вариант №3	26
2.4 Оптимизация рецептуры получения феноло – формальдегидо – фурановой смолы. Вариант №4	28
3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	33
3.1 Характеристика готовой продукции	33
3.2 Характеристика сырья	34
3.3 Аппаратурно – технологическая схема.....	35
3.4 Материальный баланс производства	37
3.5 Расчет реактора	41
3.6 Расчет мощности привода мешалки.....	44
3.7 Тепловой баланс.....	45
4 ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА СМОЛУ 75 СЛ (с карбамидом)	49
4.1 Технические требования.....	49
4.2 Требования безопасности	50
4.3 Охрана окружающей среды	53
4.4 Правила приемки	53
4.5 Методы контроля смолы	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	60
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	61
ПРИЛОЖЕНИЯ	64
Приложение А.....	64
Приложение Б	65
Приложение В.....	67

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические смолы, содержащие в своей структуре фурановые ядра, получили название фурановых полимеров. К этим смолам относятся также и такие, которые содержат ядра ди- и тетрагидрофурана

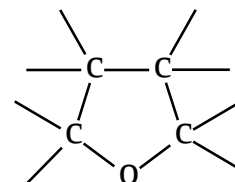


ядро фурана



ядро

дигидрофурана



ядро

тетрагидрофурана

Структура фурановых соединений была определена в 1884 г. русским учеными А. Павлиновым и Е. Вагнером при изучении реакции взаимодействия диэтилцинка с фурфуролом. В дальнейшем установленная структура фуранового ядра была подтверждена спектроскопическими данными по определению межуатомных расстояний и валентных углов.

Исходным сырьем в производстве большинства фурановых мономерных и полимерных продуктов является фурфурол. Он относится к немногим химическим соединениям, на основе которых путем различных химических превращений может быть синтезировано большинство известных органических веществ. В этом отношении фурфурол сравним с ацетиленом, достоинства которого как исходного химического сырья оценены уже давно. На основе фурановых соединений могут быть получены многие полимеры, пластики и эластики, термопластичные и термореактивные пластмассы.

На основе фурановых соединений получают лакокрасочные материалы, отличающиеся способностью образовывать термостойкие и химически стойкие пленки. Клеи на основе фурановых полимеров также отличаются стойкостью к повышенным температурам и агрессивным средам. Некоторые из них могут

склеивать поверхности без применения давления или при минимальном давлении.

Уже давно было известно, что фурфурол и фурфуриловый спирт при действии минеральных кислот образуют смолы. Впервые такие смолы получены в 1928 г [1].

Среди многочисленных фурановых смол, синтезированных различными авторами, промышленное применение нашли немногие, а именно:

1. Фенолофурфуролформальдегидные – для изготовления пресс-порошков и связующих (смолы № 118, ФМ-1, ФМ-2, ФМ-3).
2. Фурфуролацетоновые – для пластобетонов и пресс-материалов (мономер ФА, пресс-материалы ФФА, ФАГ, ФАС).
3. Мочевинофурфуролформальдегидные – для изготовления клеев и связующих (смолы МФФ).
4. Фуриловофенолоацетальные – для получения антикоррозионных материалов и клеев (клеи Ф-9, Ф-10, Ф-7-Т, лаки ФЛ-12, ФЛ-1, ФЛ-4).

Ассортимент промышленных марок полимерных материалов на основе фурановых смол непрерывно расширяется. Начинают находить широкое применение резины на основе сополимеров винилфурана и дивинила, отличающиеся от резин на основе наиболее распространенных каучуков повышенной прочностью и эластичностью.

Развивается промышленное применение эпоксифурановых смол, получаемых совмещением фурфуролацетоновых продуктов конденсации с эпоксидными смолами. Под влиянием специальных отвердителей эти продукты способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние – эпоксифурановые полимеры, отличающиеся от обычных эпоксидных смол более низкой стоимостью и более высокой химической и термической стойкостью.

Внедряются в промышленное производство полимерные продукты на основе фурилоксисиланов в качестве клеев и связующих повышенной термостойкости.

Разработаны эластомерные полимеры тетрагидрофурана, обладающие исключительно высокими физико-механическими свойствами, особенно при низких температурах.

Дальнейшее развитие в нашей стране производства фурфурола, располагающего постоянно воспроизводящейся сырьевой базой, делает фурановые смолы одним из наиболее перспективных классов полимеров.

Целью данной работы является разработка и проектирование промышленного производства фенолформальдегидофурановой смолы.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Высокомолекулярные вещества классифицируют по-разному: по их применению, способам получения, химическому составу, способам переработки в изделия или происхождению.

По происхождению все органические полимеры и высокомолекулярные вещества можно разделить на три основные группы: природные, модифицированные природные и синтетические. Природными называются те продукты, которые можно использовать непосредственно в том виде, в каком они получаются из природных источников. В этих случаях могут потребоваться лишь выделение и очистка нужного продукта. Модифицированными природными продуктами называются все вещества природного происхождения, подвергаемые химической обработке (помимо выделения и очистки) для получения нужного продукта. Иногда их называют искусственными продуктами. Так называемые синтетические продукты получают не из природных источников, а в результате химического синтеза в лабораториях и химических заводах.

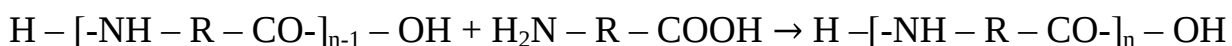
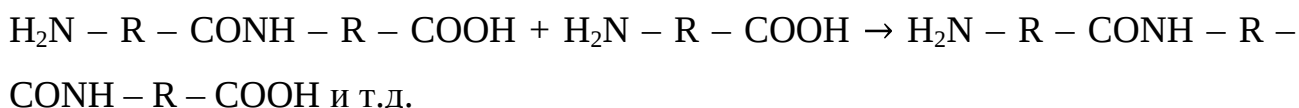
Синтетические полимеры промышленного значения в основном получают по реакции типа поликонденсации [2].

1.1 Общие особенности реакции поликонденсации

Поликонденсация – это реакция получения высокомолекулярных соединений, протекающая по механизму замещения и сопровождающаяся обычно выделением низкомолекулярных продуктов, вследствие чего элементарный состав образующегося полимера отличается от элементарного состава исходных веществ.

В реакцию поликонденсации могут вступать исходные соединения (мономеры), содержащие две или более функциональные группы. При

взаимодействии этих групп происходит отщепление молекулы низкомолекулярного соединения с образованием новой группы, которая связывает остатки реагирующих молекул. Типичным примером такой реакции может служить поликонденсация аминокислот, в результате которой образуются полиамиды:



Из приведенной схемы видно, что поликонденсация является ступенчатой реакцией. Рост цепи происходит в результате взаимодействия молекул мономера друг с другом, а также с промежуточными продуктами – олигомерными или полимерными молекулами – или при взаимодействии олигомерных и полимерных молекул между собой. В результате каждой элементарной реакции образуются соединения с функциональностью исходного вещества.

Схема образования полиамидов из аминокислот является примером реакции гомополиконденсации, т. е. реакции, в которой участвуют однородные молекулы. Однако в большинстве случаев поликонденсация протекает с участием разнородных молекул, как, например, реакция диаминов с дикарбоновыми кислотами:

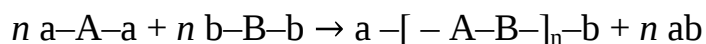


Такие реакции называют реакциями гетерополиконденсации.

Поликонденсация может быть двух типов: равновесная и неравновесная. Равновесная поликонденсация характеризуется сравнительно небольшой константой равновесия (до 1000); для неравновесной поликонденсации характерны высокие значения константы равновесия (1000 – 10000 и более).

Поликонденсация приводит к образованию различных продуктов в зависимости от функциональности исходных мономеров, т. е. от числа реакционноспособных групп в молекуле, а также от природы этих групп.

При поликонденсации бифункциональных соединений образуется линейные полимеры. В общем виде реакция может быть описана уравнением

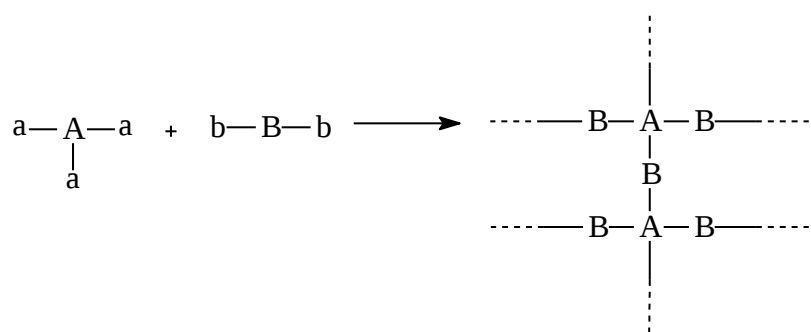


где a-A-a и b-B-b – исходные вещества;

a и b – функциональные группы исходных веществ;

ab – выделяющиеся низкомолекулярные соединения.

Если одно или оба исходных соединений являются три- или более функциональными, то в результате реакции образуются полимеры разветвленного трехмерного строения



Монофункциональные соединения не образуют полимеров, но, применяя их, можно регулировать молекулярный вес полимеров, получаемых поликонденсацией. Присутствие монофункциональных соединений является чрезвычайно важным фактором, определяющим величину молекулярного веса образующегося полимера.

Монофункциональное соединение, вступая в реакцию с одной из функциональных групп, участвующих в поликонденсации, блокирует эти группы и ограничивает рост полимерной цепи. Реакция поликонденсации прекращается, когда израсходованы все функциональные группы, способные взаимодействовать с монофункциональным соединением.

Необходимым условием, обеспечивающим достижение высокого молекулярного веса полимера в реакциях равновесного поликонденсации, является полное удаление низкомолекулярного побочного продукта.

Значительное влияние на скорость протекания поликонденсации и величину молекулярного веса образующегося полимера оказывают условия проведения реакции, а также присутствие катализаторов.

Температура оказывает двойное влияние при обратимых реакциях поликонденсации: с повышением её увеличивается скорость поликонденсации и изменяется константа равновесия; однако значительное повышение температуры приводит к нежелательным побочным процессам (разрушение функциональных групп, а также к деструкции и структурированию полимеров) [3].

В настоящее время известны четыре основных способа проведения процессов поликонденсации:

- 1) поликонденсация в расплаве;
- 2) поликонденсация в растворе;
- 3) межфазная поликонденсация;
- 4) поликонденсация в твердой фазе.

Поликонденсация в расплаве является в настоящее время наиболее распространенным способом, широко используемым в промышленности для получения ряда полимеров. Этот способ применяется в тех случаях, когда исходные вещества и синтезируемый полимер устойчивы при температуре плавления и могут выдерживать длительное нагревание без разложения.

Поликонденсация в растворе дает возможность проведения реакции при более низкой температуре, и этот способ используют обычно в тех случаях, когда исходные компоненты и полимер устойчивы при температуре плавления.

Способ поликонденсации на поверхности раздела фаз несмешивающихся жидких фаз называется межфазной поликонденсацией. В некоторых случаях этот способ применяется для получения полиамидов и полиэфиров.

1.2 Смолы на основе фурилового спирта

Термин «фурановые смолы» является общим и относится к смолообразным продуктам, получаемым из фурфурола и его производных, в том числе из фурана, тетрагидрофурфурилового спирта и особенно из фурилового спирта.

Тетрагидрофуриловый спирт – наименее реакционноспособное соединение из фуранов – используется главным образом для получения некоторых сложных эфиров применяемых в качестве пластификаторов для различных целлюлозных и виниловых смол. Фуран в настоящее время имеет ограниченную ценность как промежуточный продукт.

Наибольшую реакционную способность с точки зрения самоосмоления имеет фуриловый спирт.

Фуриловый спирт представляет собой жидкость янтарного цвета со слабым запахом, имеющую температуру кипения $171 - 172\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность его $\rho_{20} = 1,282$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,48515$. Он растворим в воде, смешивается в любых соотношениях со многими органическими растворителями, за исключением парафиновых углеводородов. В лабораторной практике фуриловый спирт получают по реакции Канниццаро или путем восстановления фурфурола этилатом алюминия.

В промышленности фуриловый спирт получают с 1934 г. гидрированием фурфурола периодическим методом в жидкой или паровой фазах. Более выгодными являются установки непрерывного гидрирования фурфурола. Например, установка непрерывного гидрирования фурфурола до фурилового спирта. В качестве катализатора хромит меди (смесь CuO и CuCr_2O_4 в отношении 1:0,7), стабилизированный 10%-ными окислами щелочноземельных металлов. Катализатор используется в виде таблеток размером $4 \times 4\text{ мм}$, содержащих 3 – 5% графита. Применяемое давление равно 100 ат , температура $95\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выход фурилового спирта составляет 95% от теоретического [4].

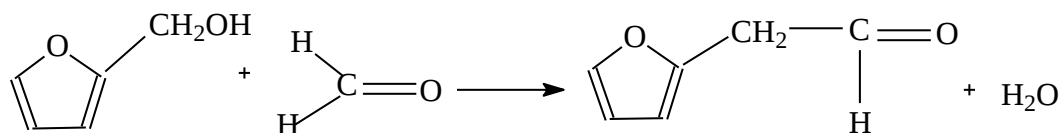
Подобно фурфуролу, в присутствии воздуха он подвергается самоокислению, но процесс этот можно затормозить добавлением небольших количеств аминов. В присутствии концентрированных минеральных или сильных органических кислот он полимеризуется взрывоподобно.

Наибольшее применение фуриловый спирт получил в производстве темных термореактивных смол, которые отличаются стойкостью к действию химических веществ, вызывающих коррозию: кислот, щелочей и растворителей. Обычно фуриловый спирт частично полимеризуют в присутствии кислотного катализатора до образования растворимой и плавкой смолы, а затем нейтрализуют. Нейтрализованная смола устойчива при хранении, но ей может быть сообщена неплавкость путем добавления кислоты во время применения. Эти жидкие предполимеры используют для облицовки баков и варочных котлов, при изготовлении литейного оборудования, для склеивания и упрочнения керамики и для защиты лабораторных столов.

1.3 Фурилальдегидные смолы

Фуриловые смолы получают не только самоконденсацией фурилового спирта, но и его конденсацией с другими компонентами, например, с альдегидами. Из них наиболее часто применяют формальдегид и фурфурол.

Реакция фурфуролового спирта и формальдегида имеет следующий вид:



Процесс образования смол при конденсации фурилового спирта с альдегидами также проходит через образование линейных полимеров за счет гидроксильных групп фурилового спирта и активных водородов альдегидов.

Переход смолы в неплавкое и нерастворимое состояние происходит за счет полимеризации ненасыщенных фурановых ядер одной цепи с такими же связями другой цепи.

Получение смол из фурилового спирта и альдегидов катализируется веществами кислого характера и проходит при рН реакционной смеси 1,5 – 3,5. Так, например, можно получать смолы из смеси 60 – 70% фурилового спирта и 30 – 40% фурфурола в присутствии 0,1 – 0,4% минеральных кислот (HCl или H₂SO₄) [4] или смеси 66,7% фурилового спирта и 33,3% фурфурола в присутствии 0,14% концентрированной HCl.

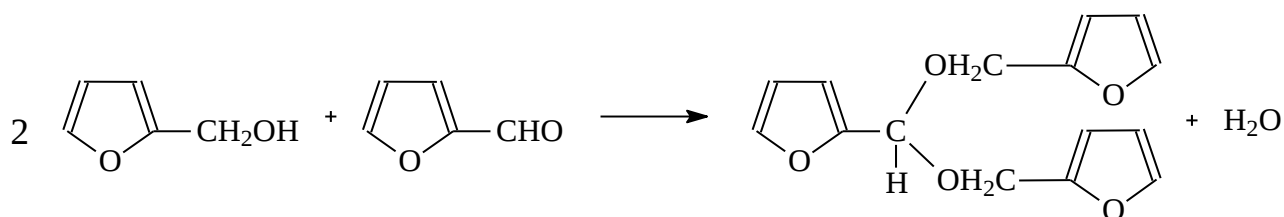
Можно получать термореактивную смолу конденсацией фурилового спирта, формальдегида и борной кислоты [5]. Для этого 1 моль фурилового спирта смешивают с 0,6 моль формальдегида и 10% (от веса спирта) борной кислоты. Смесь нагревают при 100 °С с обратным холодильником в течении 8 ч, затем отгоняют воду и непрореагировавший формальдегид. После этого получают жидкую смолу с вязкостью около 1200 *спз*, которая при нагревании переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

Известно получение смол из фурилового спирта с фурфуролом или формальдегидом в присутствии кислого катализатора (например 10% HCl) и небольших количеств (0,1-0,15 %) мочевины, тиомочевины или моноалкильных или симметричных диалкильных производных, количество которых не должно превышать 1 моля на 1 грамм-эквивалент кислоты. По окончании реакции кислоту нейтрализуют NaOH или NH₄OH. Полимеризацию проводят в водном растворе с последующим кипячением и отгонкой воды в вакууме. Отверждение жидких продуктов конденсации происходит при добавлении кислых катализаторов, например, пиридинсульфата, этилфосфата аммония [6].

А. А. Абдувалиев [7] получал смолу из смеси 1 моля фурфурола и 2 молей фурилового спирта при каталитическом воздействии 3 % малеинового ангидрида. Для получения этой смолы смесь исходных компонентов нагревают при перемешивании в течении 50 – 90 *мин* при температуре 95 – 98 °С. При нагревании в течении 50 *мин* получается жидкая смола с вязкостью 20 – 25 *сек*

по воронке Форда-4, имеющая скорость полимеризации при температуре 250 °С 30 – 35 сек.

Абдувалиев высказал совершенно иное мнение о механизме образования смол из фурфурола и фурилового спирта. Он считает, что здесь одновременно проходят образование полного ацетала фурилового спирта с фурфуролом и дальнейшая полимеризация ацетала:



Таким образом, при этом получается фурфурилфурфурацетальная смола.

Ацетальный характер смолы подтверждается хорошей водостойкостью данной смолы и выделением небольшого количества воды в процессе реакции.

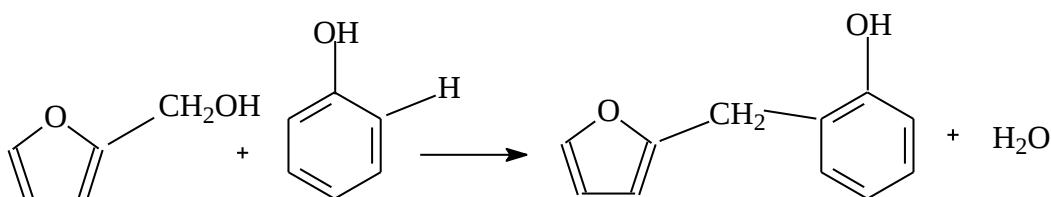
Смола рекомендуется в качестве пленкообразующего. Пленки имеют хорошие механические свойства и отличаются нефте-, масло- и теплостойкостью.

Смолы, полученные конденсацией фурилового спирта с фурфуролом, или другими альдегидами, находят широкое применение в качестве твердеющих замазок, отличающихся высокой термостойкостью, стойкостью к кислотам и щелочам.

Из смол, полученных конденсацией фурилового спирта и формальдегида или фурфурола, можно формовать изделия следующим образом : смесь смолы с катализатором и наполнителями нагревают в закрытой пресс-форме при температуре 425 – 535 °С в течение 3 – 6 мин. В качестве катализатора в данном методе применяются серная, соляная, уксусная кислоты, толуолсульфокислота, толуолсульфохлорид, малеиновый ангидрид и др. Наполнителями служат кокс, печная сажа, кварцевый песок, фарфоровая мука, асбест, стекловолно, силикат кальция [8].

1.4 Фенолфуриловые смолы

Жидкие продукты частичной самоконденсации фурилового спирта можно смешивать с фенолом, резорцином или другими ароматическими соединениями, содержащими гидроксильную группу, и при нагревании получать термореактивные смолы, пригодные для производства пресс-порошков, лаков, слоистых материалов [9].



Сополимеры фурилового спирта с фенолом можно готовить в виде промежуточных продуктов, которые представляют собой вязкие жидкости, пригодные для прессования изделий в условиях низкого давления (10 кГ/см²).

Полученные на их основе слоистые материалы обладают хорошей механической прочностью, так как применение низкого давления устраняет раздробление волокон основы.

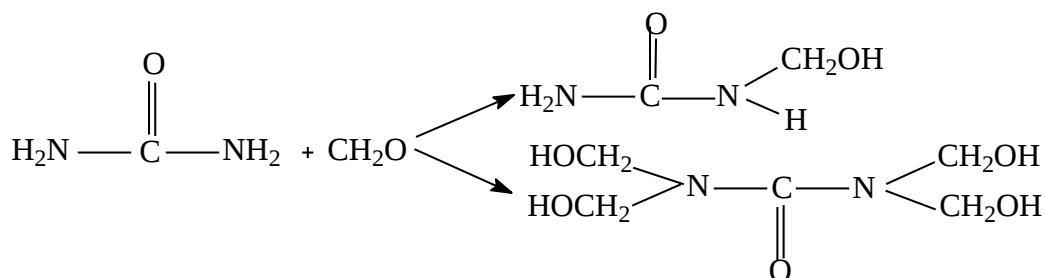
Имеются данные о получении смол конденсацией фенола или крезола с фуриловым спиртом. Конденсация проводится в отсутствие катализаторов при нагревании в автоклаве в течение 4 – 30 ч при температуре 180 – 200⁰С. Для конденсации применяют раствор 1 моля фенола (крезола) в 1 – 8 молях фурилового спирта.

При конденсации получают вязкие смолы, растворимые в органических растворителях. Растворы смолы, в которые введены в качестве отвердителя гексаметиленetetрамин, пригодны для получения слоистых пластиков. При применении смолы для получения пресс-порошков также добавляется гексаметиленetetрамин. Смолы могут отверждаться формалином или фурфуролом в присутствии аммиака или серной кислоты [10].

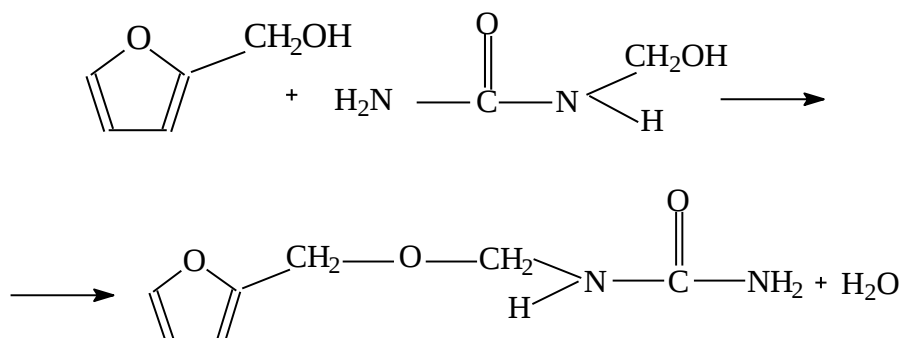
Конденсация фурилового спирта с гидроксилсодержащими ароматическими соединениями может проходить в щелочной среде. Так, известно получение смолы нагреванием резорцина и фурилового спирта при соотношении от 1 : 2 до 3 : 1 в присутствии щелочного катализатора при pH не ниже 8. Катализатором этой реакции может служить смола, полученная из резорцина и фурилового спирта в кислой среде [11].

1.5 Фуриломочевиноформальдегидные смолы

Формальдегид взаимодействует с мочевиной (карбамидом) по типу нуклеофильного присоединения. Реакция может идти в двух направлениях: с образованием монометилмочевины или, если формальдегид в избытке, диметилмочевины.



Фуриловый спирт легко образует эфирные связи с метилольными группами ($-\text{CH}_2\text{OH}$). Реакция монометилмочевины и фурфуролового спирта выглядит следующим образом:



Примером также может служить реакция конденсации фурилового спирта с диметилмочевиной, которая проходит при следующих условиях: 2 моля диметилмочевины смешивают с 1 молем фурилового спирта в водном

растворе и смесь нагревают до 100 °С, а затем обезвоживают до получения раствора с содержанием твердых веществ 60%.

Полученный светлоокрашенный продукт представляет собой термореактивную смолу, которая легко отверждается при 150 °С (в случае рН = 1 : 4 – при 90 – 100°С).

В отличие от продуктов реакции мочевины с формальдегидом эти смолы обладают повышенной водостойкостью, пониженной усадкой при отверждении и меньшей растрескиваемостью, что объясняется наличием в смоле фурановой циклической структуры.

Смолы рекомендуется применять в качестве клея для деревообрабатывающей промышленности и связующего при получении гетинакса.

Вместо диметилмочевины для получения смол может применяться ее алкильный эфир, при этом алкильный радикал в эфире должен содержать не менее семи углеродных атомов.

Реакция конденсации фурилового спирта с алкильным эфиром диметилмочевины проходит при нагревании в присутствии щелочного катализатора [12].

Можно проводить конденсацию фурилового спирта или продуктов его взаимодействия с формалином, мочевиной или меламинам. При этом получается смола, растворимая в фуриловом спирте или его смеси с фурфуролом, которая применяется в качестве холодного или горячего отверждения, в качестве покрытий и связующего [13].

Термореактивную смолу можно получать [14] при конденсации 1 – 3 молей фурилового спирта, 1 моля мочевины и 2 – 6 молей альдегида (формалина, ацетальдегида, фурфурола).

И.В. Каменским разработан метод получения мочевиноформальдегидной смолы, модифицированной фуриловым спиртом. Смола представляет собой вязкую малоподвижную жидкость с сухим остатком 55 – 57%, способную отверждаться под воздействием тепла без катализаторов или в присутствии

кислых катализаторов (щавелевая кислота, фталевый ангидрид). Смола растворима в диоксане, бензиловом спирте, циклогексаноне и других органических растворителях.

Фуриловый спирт добавляется к мочевиноформальдегидной смоле, чтобы устранить хрупкость последней. Так, например, чтобы получить связующее для крепления зерен абразива на бумаге смешивают 400 ч. мочевиноформальдегидной смолы, 75 ч. воды, 49 ч. ускорителя, 40 ч. фурилового спирта и наполнитель. Ускорителем является раствор в аммиачной воде 18% роданистого аммония и 2% $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$.

При нанесении абразивных зерен связующее отверждают при температуре 51 °С в течение 1 ч, при 65 °С – 1 ч, при 79 °С – 1 ч, при 93 °С – 1 ч и при 107 °С – 2 ч [15].

При модификации мочевиноформальдегидной смолы фуриловым спиртом можно получить клей, отличающийся повышенной прочностью и стабильностью [16]. Его получают при слабом нагревании мочевиной смолы в присутствии фурилового спирта.

2 ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛО – ФОРМАЛЬДЕГИДО – ФУРАНОВОЙ СМОЛЫ

Прежде всего, определили перечень базовых компонентов, участвующих в синтезе смолы.

По требованиям потребителя смола на 25% смола должна состоять из фенолоформальдегидной составляющей и на 75% из фурфурилового спирта. Части должны быть совместимы. В качестве технологии прототипа примем технологию синтеза промышленной смолы 65 СЛ, как единственной фенолосодержащей. Специфика процесса состоит в том, что ФФС одновременно является и мономером с готовой функциональной метилольной группой и растворителем для образующегося олигомера. Для обеспечения сродства образующегося олигомера с преобладающим количеством ФФС предусмотрена стадия сополимеризации фенольной составляющей с ФФС отдельной стадией.

Основными технологическими стадиями при синтезе указанных смол являются:

1 - образование метилолкарбамидных или метилолфенольных производных (фенолоспирты) - на этой стадии процессы регулируются рН среды, температурой. Карбамид и фенол приобретают функциональные группы способные к дальнейшей поликонденсации. Технологической особенностью синтеза данной группы смол является то, что образование метилольных производных происходит в присутствии фурфурилового спирта. Среда слабощелочная или нейтральная, за редким исключением может быть слабокислой.

2 - далее поликонденсация метилольных соединений между собой и карбамидом, фенолом и фурфуриловым спиртом, у которого функциональная группа метилольная. Поликонденсация проходит в кислой среде. На данной стадии закладываются основные функциональные свойства смол.

3 - доконденсация с карбамидом и фурфуриловым спиртом при температурах не выше 60-75°C способствует срабатыванию формальдегида, дополнительно образуются низкомолекулярные олигомеры, стабилизируется вязкость.

4 - стадия вакуумирования для увеличения сухого остатка применяется как исключительный технологический прием. Из рассматриваемого ряда используется при синтезе смолы марки 65 КФЛ.

Выбор катализатора и соотношения обосновывается тем, что фенолоспирты должны иметь преимущественно ортометиловое замещение. Такая структура при поликонденсации образует предпочтительно новолачное (линейное) строение. Такое строение при дальнейшей поликонденсации и сополиконденсацией с ФФС обеспечивает растворимость олигомеров в фурфуриловой среде.

Известно, что тип преимущественный тип замещения обеспечивает природа катализатора. Реакции формальдегида с фенолом в кислой среде в присутствии солей 2-х валентных металлов Ca; Mg; Zn как правило ацетатов, и в щелочной среде в присутствии оксида магния достигается преимущественно орто-ориентация в фенольной ядре при замещении.

Однако установлено (Кноб и Шейб), что в действии данных катализаторов на синтез имеются существенные различия.

При использовании оксида магния в случае щелочного катализа образующиеся метиловые спирты стабильны и находятся в свободном виде. При использовании ацетатов Ca; Mg; Zn метиловые фенольные спирты мгновенно переходят в дигирооксидифенилметан.

Как влияет на свойства смол разные структуры функциональных мономерных единиц, возможно, установить только экспериментальным путем. Свойства полученного продукта оценивали по результатам испытаний физико-механических свойств на соответствие требований потребителя литейных смол. Фурфуриловые смолы с высоким содержанием фурфурилового спирта

относятся к литейным продуктам кислотного отверждения. Для нашей серии остановим выбор на отвердителе на основе паратолуолсульфокислоты.

2.1 Оптимизация рецептуры получения феноло – формальдегидо – фурановой смолы. Вариант №1

В первом опыте была оценена работоспособность катализатора ацетат цинка.

В случае использования ацетата цинка содержание свободных метилольных фенольных спиртов минимально. Фурфуроловый спирт реагирует преимущественно с дигирооксидифенилметаном.

Количество исходных реагентов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Оптимизация рецептуры синтеза по варианту №1

№ п/п	Компоненты	Содержание основного вещества	Расход на 1000 кг загрузки
1	Фенол	100%	156,70
2	Формалин 37%	37%	93,17
3	Ацетат цинка кристаллический	100%	0,714
4	Фурфуроловый спирт (1 порция)	100%	35,7
5	Фурфуроловый спирт (2 порция)	100%	714
6	АГМ-9	100%	5,35
7	Итого		1000
1 стадия – синтез фенолоспиртов			
1	Загрузка фенола		
2	Загрузка формалина		
3	Загрузка ацетата цинка кристаллического		

Продолжение таблицы 2.1

1	2
4	Перемешивание 10 мин
5	Нагревание до 85 °С
6	Выдержка при 85 °С 120 мин
7	Контроль процесса по изменению рефракции, рефракция увеличивается (1,470)
2 стадия – конденсация с фурфуриловым спиртом	
8	Загрузка фурфурилового спирта (1 порция)
9	Нагрев до 85 °С со скоростью 1,5-2 °С/мин
10	Анализ Кр при наборе 85 °С
11	Выдержка при 84-85 °С 30 мин
12	Контроль процесса по изменению рефракции, рефракция увеличивается (1,475)
3 стадия – доконденсация с фурфуриловым спиртом	
13	Загрузка фурфурилового спирта (2 порция)
14	Перемешивание 10 мин
15	Нагревание до 65-70 °С
16	Выдержка 60 мин
Модификация силанизирующим агентом	
Для стабилизации прочности песчано-смоляной смеси при переработке	

Смола испытана на соответствие требованиям серийных смол данного направления. Первый вариант не соответствовал основным показателям, характеризующим технологичность смолы при переработке – смола не отвечает требованиям по отверждению. Также отмечена недостаточная степень поликонденсации (конечный Кр составил 1,473).

2.2 Оптимизация рецептуры получения феноло – формальдегидо – фурановой смолы. Вариант №2

Вследствие того, что первый вариант оптимизации, не удовлетворяет запросы заказчика, была продолжена разработка оптимальной рецептуры синтеза феноло – формальдегидо – фурановой смолы. При синтезе опыта №2 принято решение об увеличении степени поликонденсации до Кр 1,490-1,510. Это выполнено за счет увеличения времени выдержки, как на первой, так и на второй стадиях поликонденсации (табл.2.2).

Таблица 2.2 – Оптимизация рецептуры синтеза по варианту №2

№ п/п	Компоненты	Содержание основного вещества	Расход на 1000 кг загрузки
1	Фенол	100%	156,70
2	Формалин 37%	37%	93,17
3	Ацетат цинка кристаллический	100%	0,714
4	Фурфуриловый спирт (1 порция)	100%	35,7
5	Фурфуриловый спирт (2 порция)	100%	714
6	АГМ-9	100%	5,35
7	Итого		1000
1 стадия – синтез фенолоспиртов			
1	Загрузка фенола		
2	Загрузка формалина		
3	Загрузка ацетата цинка кристаллического		
4	Перемешивание 10 мин		
5	Нагревание до 85 °С		
6	Выдержка при 85 °С 180 мин		
7	Контроль процесса по изменению рефракции, рефракция увеличивается (1,483)		

Продолжение таблицы 2.2

1	2
2 стадия – конденсация с фурфуриловым спиртом	
8	Загрузка фурфурилового спирта (1 порция)
9	Нагрев до 85 °С со скоростью 1,5-2 °С/мин
10	Анализ Кр при наборе 85°С
11	Выдержка при 84-85 °С 60 мин
12	Контроль процесса по изменению рефракции, рефракция увеличивается (1,493)
3 стадия – доконденсация с фурфуриловым спиртом	
13	Загрузка фурфурилового спирта (2 порция)
14	Перемешивание 10 мин
15	Нагревание до 65-70 °С
16	Выдержка 60 мин
Модификация силанизирующим агентом	
Для стабилизации прочности песчано-смоляной смеси при переработке	

При увеличении степени конденсации произошло расслоение полимерной и водной фаз. Иными словами степень конденсации такова, что количество выделившейся конденсационной воды и размер синтезированных олигомерных структур таков, что олигомер становится нерастворимым в реакционной водно – фурфуриловой среде, после доконденсации смола мутная и не пригодна для физико – механических испытаний.

Сделан вывод, что как катализатор ацетат цинка при повышении степени полимеризации способствует образованию олигомеров не совместимых с водно – фурфуриловой средой.

2.3 Оптимизация рецептуры получения феноло – формальдегидо – фурановой смолы. Вариант №3

Учитывая результаты, полученные нами из оптимизации рецептуры двух стадийного синтеза варианта №2, мы разрабатываем процесс с учетом этих результатов – вариант №3. Принято решение продолжить работу с системой на основе катализатора окиси магния.

Синтез выполняется на том же мольном соотношении компонентов и при тех же температурных режимах. Меняется тип катализатора и соответственно кислотность реакционной среды. С ацетатом цинка процесс идет при $\text{pH} = 3,5 - 4,9$, меняя катализатор на оксид магния, переводим систему на щелочной катализ $\text{pH} = 7,5 - 8,0$ (табл.2.3).

Таблица 2.3 – Оптимизация рецептуры синтеза по варианту №3

№ п/п	Компоненты	Содержание основного вещества	Расход на 1000 кг загрузки
1	Фенол	100%	156,70
2	Формалин 37%	37%	93,17
3	Оксид магния кристаллический	100%	0,360
4	Фурфуриловый спирт (1 порция)	100%	35,7
5	Фурфуриловый спирт (2 порция)	100%	714
6	АГМ-9	100%	5,35
7	Итого		1000
1 стадия – синтез фенолоспиртов			
1	Загрузка фенола		
2	Загрузка формалина		
3	Загрузка оксида магния кристаллического		
4	Перемешивание 10 мин		
5	Нагревание до 85 °С		
6	Выдержка при 85 °С 120 мин		
7	Контроль процесса по изменению рефракции, рефракция увеличивается (1,475)		
2 стадия – конденсация с фурфуриловым спиртом			
8	Загрузка фурфурилового спирта (1 порция)		
9	Нагрев до 85 °С со скоростью 1,5-2 °С/мин		
10	Анализ Кр при наборе 85 °С		
11	Выдержка при 84-85 °С 30 мин		
12	Контроль процесса по изменению рефракции, рефракция увеличивается (1,480)		

Продолжение таблицы 2.3

1	2
3 стадия – доконденсация с фурфуриловым спиртом	
13	Загрузка фурфурилового спирта (2 порция)
14	Перемешивание 10 мин
15	Нагревание до 65-70 °С
16	Выдержка 60 мин
Модификация силанизирующим агентом	
Для стабилизации прочности песчано-смоляной смеси при переработке	

По результатам синтеза показано, что на катализаторе оксид магния достигается большая степень поликонденсации – коэффициент рефракции выше 1,480 без расслоения смолы.

Образец № 3 испытан на соответствие требованиям по физико-механическим свойствам. Достигнут определенный прогресс, но прочностные свойства недостаточны. Принято решение об увеличении степени конденсации.

2.4 Оптимизация рецептуры получения феноло – формальдегидо – фурановой смолы. Вариант №4

Синтезирован образец по варианту №4, на стадии получения фенолоспиртов с $K_r = 1,490$ уже произошло расслоение смолы, при конденсации с первой порцией ФФС и последующий доконденсацией со второй порцией ФФС расслоение только усугубляется. Образец №4 не испытывался.

Сделан вывод, что экстенсивный путь увеличения степени конденсации для выбранной системы непригоден. Поэтому, чтобы сохранить содержание ФФС не менее 75% в работоспособной системе необходимо прибегнуть к интенсивной технологической схеме, предусматривающей стадию вакуумирования после получения фенолоспиртов и конденсации с фурфуриловым спиртом для удаления воды из реакционной среды. Это, несомненно, усложняет процесс, но позволяет получить фенольный олигомер совместимый с фурфуриловым спиртом.

Предметом исследований стал процесс, в котором необходимо было синтезировать оптимальные структуры – смола не должна расслаиваться, отвечать прочностным требованиям, быть технологичной при содержании фурфурилового спирта не менее 75%.

Эксперименты проведены следующим образом - выбраны диапазоны Кр 1 стадии и диапазоны Кр 2 стадии, выполнены синтезы по вышеприведенной схеме, образцы оценены.

Таблица 2.4 - Результаты синтеза вариантов смолы и ее оценки соответствия техническим требованиям (ТТ) при переработке.

		Коэффициент рефракции на стадии синтеза фенолоспиртов		
Коэффициент рефракции на стадии поликонденсации ФФС и сушки		1,474-1,477	1,479-1,483	1,485-1,495
	1,574-1,577	a . Смола мутная	b . Смола мутная	c Смола мутная
	1,580-1,583	d . Смола прозрачная, прочностные свойства низкие. Не соответствует ТТ	e . Смола прозрачная. Прочностные и технологические свойства соответствуют ТТ	f . Смола прозрачная. Высокая скорость отверждения. Не соответствует ТТ
	1,594-1,601	g . Смола прозрачная, прочностные свойства низкие. Не соответствует ТТ	h . Смола прозрачная. Высокая скорость отверждения. Не соответствует ТТ	i . Смола прозрачная. Высокая скорость отверждения. Не соответствует ТТ

При оценке результатов испытаний установлено, что оптимальным сочетанием глубины процесса наработки фенолоспиртов и последующей конденсации и сушки является вариант **e**.

В вариантах **a**, **b**, **c** смола недосушена. В вариантах **d**, **g** недостаточная степень образования фенолоспиртов как функциональной единицы,

обеспечивающей при поликонденсации с ФФС работоспособную структуру смолы. С песком и отвердителем смола не отверждается. В вариантах **h, i** смола пересушена, отверждается катализатором прежде, чем успевает сформировать полимерную сетку. Смола **f** «переварена» и так же очень быстро отверждается. Таким образом, оптимальным вариантом является вариант **e**. Прочностные свойства и технологичность отвечают требованиям заказчика. Смола получила свое торговое название 75 СЛ.

Его принимаем за основной вариант для доработки и промышленного внедрения смолы. Диапазоны синтеза фенолоспиртов и последующей конденсации и сушки не меняем.

Для завершения работ по освоению и внедрения смолы в промышленном масштабе были наработаны и поставлены партии смолы для переработки на предприятие ООО «Литейный Центр», г. Верхний Уфалей, Челябинской области. По результатам переработки получено положительное заключение.

По просьбе технологической службы предприятия ООО «Литейный Центр», для решения специальных литейных задач смола 75 СЛ была модифицирована карбамидом. На стадии доконденсации с фурфуриловым спиртом в качестве модифицирующей добавки добавляется карбамид в количестве 3-3,5%. Модификатор не влияет на физико-механические свойства песчаных смесей. Последний вариант – это вариант, который удовлетворяет всем техническим условиям. Этот вариант в настоящий момент принят к производству и поставке на данное предприятие.

Таблица 2.5 – «Карта варки»

№ п/п	Компоненты	Содержание основного вещества	Расход на 1000 кг загрузки
1	Фенол	100%	212,10
2	Формалин 37%	37%	379,83
3	Оксид магния кристаллический	100%	1,01

Продолжение таблицы 2.5

1	2	3	4
4	Карбамид	100%	36,07
5	Фурфуриловый спирт	100%	563,27
6	АГМ-9	100%	5,41
Итого			1000
№ п/п	Операции		
1	Загрузка фенола		
2	Загрузка формалина		
3	Загрузка карбамида		
4	Загрузка оксида магния кристаллического		
5	Перемешивание 10 мин		
6	Контроль процесса по изменению рефракции, рефракция увеличивается (1,430-1,433)		
1 стадия – синтез фенолоспиртов			
7	Нагрев до 83-85 ⁰ С со скоростью 1,5-2 ⁰ С/мин		
8	Выдержка при 84-85 ⁰ С 180-240 мин		
9	Выдержку вести до Кр = 1,479-1,483		
2 стадия –вакуумная сушка			
10	Сушка при 75-80 ⁰ С		
11	Сушки вести до Кр = 1,580-1,583		
3 стадия – доконденсация с фурфуриловым спиртом			
12	Загрузить фурфуриловый спирт		
13	Выдержка 30 мин при 60-65 ⁰ С		
14	Охлаждение до 30 ⁰ С		
15	Загрузка АГМ-9		
16	Выдержка при 30-32 ⁰ С 30 мин		

Свойства всех феноло – формальдегидо – фурановых смол полученных различными способами оптимизации занесены в таблицу 2.6.

Таблица 2.6 – Результаты испытаний образцов смолы 75 СЛ

Опыт № п/п	Марка отверди теля	Содержание азота ,%	Время отверж дения, мин	Прочность при разрыве стандартных образцов, смола 1,0%; отвердитель 0,3% на 100 г песка марки -----			
				Через 30 мин Не менее	Через 1 час	Через 2 часа	Через 24 часа
Требован ия потребит еля	75 СК (ПТСК)	От 0-3, %	20-30	1,5	3,5	6,0	8,0
Опыт №1	75 СК (ПТСК)	0	Более 60	-	-	3,4	5,2
Опыт №3	75 СК (ПТСК)	0	35-40	0,55	1,87	2,13	4,77
Опыт №4	75 СК (ПТСК)	0	23	2,17	4,23	7,56	9,19
Опыт №5	75 СК (ПТСК)	1,6	23-24	2,34	4,06	7,88	10,03

3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика готовой продукции

Полученная, феноло – формальдегидо – фурановая смола, последним методом оптимизации рецептуры имеет следующие характеристики, представленные в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Показатели готовой продукции

№ п/п	Наименование показателя	Нормы
1	Внешний вид	Подвижная жидкость темно-коричневого цвета
2	Условная вязкость по вискозиметру -246 диаметром сопла 4 мм, 20 °С, не более.	19-20
3	Плотность при 20 °С, г/см ³ .	1,13-1,15
4	Массовая доля свободного фенола %, не более	0,50
5	Разрушающее напряжение при растяжении стандартных образцов из песчано-смоляной смеси при испытании, не менее, кгс/см ² через 1 час	3,5
	2 часа	6
	24 часа	8

3.2 Характеристика сырья

Фенол синтетический технический – марка А.

Формалин технический – марка ФМ, высший сорт, содержание метанола в пределах 4,0-6,0%.

Фенол C_6H_5OH кристаллическая масса со специфическим запахом является пожароопасным и токсичным продуктом. Температура плавления фенола $40,8^{\circ}C$, температура вспышки $79^{\circ}C$ (в закрытом тигле). Область воспламенения: нижний предел $48^{\circ}C$, верхний $83^{\circ}C$. Температура самовоспламенения $595^{\circ}C$. Ядовит. Вдыхание паров фенола вызывает общее хроническое отравление, попадая на кожу, вызывает ожоги. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственных помещений $0,3 \text{ мг/м}^3$, класс опасности 2.

Формалин CH_2O представляет собой 37% раствор формальдегида в воде, горючая бесцветная жидкость. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Температура вспышки $67^{\circ}C$. Температурные пределы воспламенения формалина $62-80^{\circ}C$. Формалин токсичен, обладает резким запахом, раздражает слизистую оболочку глаз и носоглотки. ПДК формальдегида $0,5 \text{ мг/м}^3$, класс опасности 2.

Мочевина (карбамид) — химическое соединение, диамид угольной кислоты. Белые кристаллы, растворимые в полярных растворителях (воде, этаноле, жидком аммиаке). По степени воздействия на организм человека карбамид относят к умеренно опасным веществам 3-го класса опасности. Предельно допустимая массовая концентрация аэрозоля карбамида в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг/м^3 .

Фурфуриловый спирт – горючая жидкость. Температура кипения $170^{\circ}C$, температура вспышки $74^{\circ}C$, температура самовоспламенения $400^{\circ}C$. Температура плавления минус $29^{\circ}C$. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственных помещений – $0,5 \text{ мг/м}^3$. Спирт относится к 2-му классу опасности.

3.3 Аппаратурно – технологическая схема

Процесс получения феноло – формальдегидо – фурановой смолы из фенола, карбамида, формалина и фурфурилового спирта в присутствии катализатора MgO состоит из двух стадий – реакции поликонденсации фенола, карбамида, формалина и доконденсации полученной смолы с фурфуроловым спиртом. Процесс на обеих стадиях проводится в периодическом режиме.

Синтез смолы ведут в реакторе, оборудованном мешалкой (60 об/мин), конденсатором и рубашкой (поз.Р1), при температуре не выше 85 °С при атмосферном давлении. В реактор из емкостей (поз.Е1,Е3) загружают отмеренное количество фенола, формалина, карбамида и подогревают в реакторе до 35 °С, затем загружают отмеренное количество окиси магния. Производят разогрев смеси до 83-85 °С (скорость нагрева не более 1,5-2 °С/мин). Далее происходит процесс поликонденсации, ведут процесс до набора Кр 1,470-1,475. Выдерживают смесь при 84-85 °С 4-5 часов. Далее производят процесс вакуум-сушки при 75-80 °С для удаления воды получившейся в процессе поликонденсации. Ведут процесс до набора Кр 1,570-1,575. Затем в полученную реакционную смесь из емкости (поз.Е4) добавляют отмеренное количество фурфурилового спирта. Процесс доконденсации ведут 30 минут при 60-65 °С. После охлаждают реакционную смесь до 30 °С. Затем для улучшения физико-механических свойств смолы из емкости (поз.Е2) загружают силанизирующий агент - АГМ-9. Процесс ведут 30 минут при 30-32 °С. Далее из реактора (поз.Р1) полученная охлаждённая смола поступает в сборную емкость (поз.Е5), откуда посредством центробежного насоса (поз.Н5) готовая смола подается в автобойлер (потребителю) (рис.3.1).

3.4 Материальный баланс производства

Исходные данные загрузки реагентов ($m=1000$ кг) для получения смолы

- Фенол – 11,76 кг;
- Карбамид – 2,00 кг;
- Формалин 37% – 21,06 кг, состав формалина: 37%,масс. - CH_2O , 5%,масс. - CH_3OH , 58%,масс. - H_2O ;
- Фурфуроловый спирт – 42,32 кг;
- Катализатор (MgO) – 0,056 кг;
- АГМ-9 – 0,30 кг;
- водный слой – 21,496 кг.

1 стадия: загрузка фенола, формалина, карбамида и MgO

Масса загруженных продуктов:

$$M_1 = m_1 + m_2 + m_3 + m_4$$

$$M_1 = 11,76 + 21,06 + 2,00 + 0,056 = 34,876 \text{ кг}$$

Найдем процентный массовый состав реагентов:

$$W\% = \frac{m(\text{фенол})}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{11,76}{34,876} \cdot 100\% = 33,72\%$$

$$W\% = \frac{m(\text{формалин})}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{21,06}{34,876} \cdot 100\% = 60,38\%$$

$$W\% = \frac{m(\text{карбамид})}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{2,00}{34,876} \cdot 100\% = 5,74\%$$

$$W\% = \frac{m(\text{MgO})}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{0,056}{34,876} \cdot 100\% = 0,16\%$$

Таблица 3.2 - Материальный баланс 1 стадии производства смолы, при загрузке 1000 кг исходных веществ

Наименование компонента	Приход		Наименование компонента	Расход	
	кг	%, масс		кг	%, масс
Фенол	337,2	33,72	Фенол- формальдегидный концентрат	1000	100
Формалин	603,8	60,38			
Карбамид	57,4	5,74			
MgO	1,6	0,16			
Итого	1000	100	Итого	1000	100

2 стадия: загрузка к фенолокарбаминоформальдегидному концентрату фурфурилового спирта и отвердителя АГМ-9

Рассчитаем массу всех загруженных продуктов:

$$M_2 = M_1 + m_5 + m_6$$

$$M = 34,876 + 42,32 + 0,30 = 77,496 \text{ кг}$$

$$\text{Масса смолы} = 77,496 - 21,496 = 56,00 \text{ кг}(72,26\%)$$

Найдем процентный массовый состав реагентов:

$$W\% = \frac{m(\text{фенол})}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{11,76}{77,496} \cdot 100\% = 15,17\%$$

$$W\% = \frac{m(\text{карбамид})}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{2,00}{77,496} \cdot 100\% = 2,58\%$$

$$W\% = \frac{m(\text{формалин})}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{21,06}{77,496} \cdot 100\% = 27,18\%$$

$$W\% = \frac{m(\text{фур.спирт})}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{42,32}{77,496} \cdot 100\% = 54,61\%$$

$$W\% = \frac{m(MgO)}{\sum m(реагенты)} \cdot 100\% = \frac{0.056}{77.496} \cdot 100\% = 0,007\%$$

$$W\% = \frac{m(АГМ - 9)}{\sum m(реагенты)} \cdot 100\% = \frac{0.30}{77.496} \cdot 100\% = 0,39\%$$

Таблица 3.3 - Материальный баланс 2 стадии производства смолы, при загрузке 1000 кг исходных веществ

Наименование компонента	Приход		Наименование компонента	Расход	
	кг	%, масс		кг	%, масс
Фенол	151,70	15,17	Продукт	722,60	72,26
Формалин	271,80	27,18	Водный слой	277,40	27,74
MgO	0,70	0,07			
Карбамид	25,80	2,58			
Фурфуриловый спирт	546,10	54,61			
АГМ-9	3,90	0,39			
Итого	1000	100	Итого	1000	100

Пользуясь полученными данными, проведем расчет загрузки исходных веществ, для получения 1000 кг смолы 75 СЛ с карбамидом.

Таблица 3.4 – Материальный баланс производства 1000 кг смолы (1 стадия)

Наименование компонента	Приход		Наименование компонента	Расход	
	кг	%, масс		кг	%, масс
Фенол	212,8	33,72	Фенолформальдегидный концентрат	631,1	100
Формалин	381,1	60,38			
Карбамид	36,2	5,74			
MgO	1,0	0,16			
Итого	631,1	100	Итого	631,1	100

Таблица 3.5 – Материальный баланс производства 1000 кг смолы (2 стадия)

Наименование компонента	Приход		Наименование компонента	Расход	
	кг	%, масс		кг	%, масс
Фенол- формальдегидный концентрат	631,1	45,6	Продукт	1000	72,26
			Водный слой	383,9	27,74
Фурфуриловый спирт	747,4	54,01			
АГМ-9	5,4	0,39			
Итого	1381,9	100	Итого	1383,9	100

Таблица 3.6 – Загрузка компонентов для получения 1000 кг смолы

Вещество	кг	%, масс.
Фенол	212,8	15,38
Формалин, 37%	381,1	27,54
Карбамид	36,2	2,62
Оксид магния кристаллический	1,0	0,07
Фурфуриловый спирт	747,4	54,00
АГМ-9	5,4	0,39
Итого	1383,9	100

Расчет материального баланса в программе Mathcad представлен в приложении А.

3.5 Расчет реактора

Технологический процесс варки смолы проводится в реакторе периодическим способом.

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат с рубашкой для подогрева и охлаждения реакционной массы, мешалкой для её перемешивания (рис.3.2).

Общий объем реактора периодического действия определяют по формуле:

$$V = \frac{G \times T_n}{24 \times \rho \times \varphi},$$

где G – производительность аппарата по загрузке, кг/сутки; T_n – время цикла ректора, ч; ρ – плотность реагентов, кг/м³; φ – коэффициент заполнения аппарата.

Время цикла аппарата находят по формуле:

$$T_n = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5,$$

где T_1 – время загрузки аппарата; T_2 – время подготовки исходных веществ к реакции; T_3 – время проведения химического процесса; T_4 – время подготовки к выгрузке продукта; T_5 – время выгрузки готового продукта; T_6 – время подготовки реактора к очередному циклу.

$$T_n = 0,5 + 0,5 + 8 + 0,5 + 1 + 1,5 = 12 \text{ часов}$$

Для обеспечения производительности 2 т/сутки необходимо загрузить продуктов:

$$G = 2 \times 1383,9 = 2,768 \times 10^3$$

За плотность реакционной массы принимаем среднее значение плотностей загруженных исходных веществ:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4}{4} = \frac{1070 + 1112,1 + 1320 + 1130}{4} = 1,158 \times 10^3,$$

где ρ_1 – плотность фенола, кг/м³; ρ_2 – плотность формалина, кг/м³; ρ_3 – плотность карбамида, кг/м³; ρ_4 – плотность фурфуроливого спирта, кг/м³.

Подставляя соответствующие величины получаем:

$$V = \frac{2768 \times 12}{24 \times 1158 \times 0,6} = 1,992 \text{ м}^3$$

По ГОСТ 9931-85 находим общий объем реактора, принимаем его, равным 2 м^3 и диаметр реактора $D = 1,4 \text{ м}$.

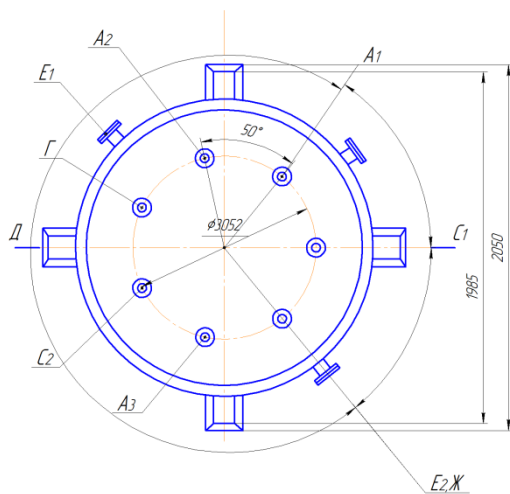
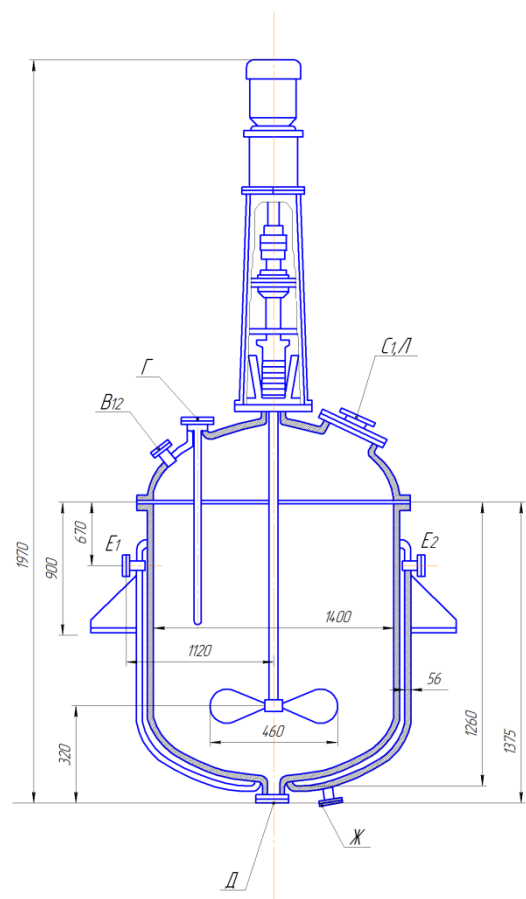
Высоту аппарата периодического действия и идеального смешения находят по формуле:

$$H = \frac{4 \times V}{\pi \times D^2},$$

где V – полный объем аппарата, м^3 ; D – диаметр аппарата, м.

$$H = \frac{4 \times 2}{3,13 \times 1,4^2} = 1,375 \text{ м [17]}$$

Расчет реактора в программе Mathcad представлен в приложении Б.



Обозначение	Наименование	Кол.	Проход условный D _у , мм	Давление условное Р _у , МПа
А1-3	Вход продукта	3	100	0,1
Г	Для гильзы термометра	1	100	0,1
Д	Выход продукта	1	200	0,1
Е1-3	Выход хладагента	2	50	0,2
Ж	Выход хладагента	1	50	0,2
С1-2	Для смотрового стекла	2	100	0,1
Л	Люк	1	400	0,1
В1	Выход газа	1	300	0,1
В2	Вход конденсата	1	300	0,1

Примечание:
для интенсивного перемешивания выбрана трехлопастная (пропеллерная) мешалка.

Рисунок 3.2 – Аппарат с механическим перемешивающим устройством

3.6 Расчет мощности привода мешалки

Для определения режима перемешивания определим критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{n \cdot \rho \cdot d^2}{\mu},$$

где – число оборотов мешалки, $n = 60$ об/мин (1 об/сек); ρ -плотность смолы (1140 кг/м^3); d – диаметр лопасти, $= 1,2\text{м}$;

$$\mu = 1,90 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{сек}$$

$$Re = \frac{1 \cdot 1140 \cdot 1,2}{1,90 \cdot 10^{-3}} = 1031,29 \text{ Данному значению критерия } Re \text{ соответствует}$$

поправочный коэффициент: $c = 0,45$ [18-19].

Рабочая мощность, потребляемая мешалкой, определяется по формуле:

$$N_p = c \cdot d^5 \cdot n^3 \cdot \rho;$$

$$N_p = 0,45 \cdot 1,2^5 \cdot 1^3 \cdot 1140 = 1276,5 \text{ Вт}$$

КПД передачи от электродвигателя к валу равно $0,75$;

Коэффициент запаса мощности $\psi = 1,2$ тогда мощность электродвигателя равна:

$$N_{\text{дв}} = (\psi \cdot N_p) / \text{КПД}$$

$$N_{\text{дв}} = (1,2 \cdot 1276,5) / 0,75 = 2042,4 \text{ Вт} = 2,042 \text{ кВт}$$

Проектом принята мощность $2,2 \text{ кВт}$.

3.7 Тепловой баланс

Уравнение, выражающее тепловой баланс периодического процесса, может быть представлено в общей форме [18]:

$$\sum Q_{\text{приход}} = \sum Q_{\text{расход}} \text{ или } Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

где Q_1 – начальное теплосодержание реакционной массы, кДж;

Q_2 – теплота, отдаваемая теплоносителем, кДж;

Q_3 – суммарный тепловой эффект процесса, кДж;

Q_4 – конечное теплосодержание реакционной массы, кДж;

Q_5 – теплота, расходуемая на нагрев (охлаждение) аппарата, кДж;

Q_6 – теплота, теряемая аппаратом в окружающую среду, кДж.

Количество теплоты, поступающего в аппарат с перерабатываемыми веществами и уносимое из аппарата продуктами реакции, а также переработанными материалами, может быть определено по формуле [18,20]:

$$Q = \sum m_i c_i t_i;$$

где m_i – масса i -го вещества в кг;

c_i – удельная теплоемкость i -го вещества, кДж/кг·°С;

t_i – температура i -го вещества, °С ;

Таблица 3.7 – Справочные значения теплоемкости для сырья

Вещество	При 20 °С, c_i , Дж/ кг · °С
Фенол	1431,3
Карбамид	1550,8
Вода	4200
Смола 75 СЛ	2250
Фурфуриловый спирт	1875,6

Для формалина теплоемкость находим через значения теплоемкостей формальдегида и воды [22].

$$\text{Для формальдегида } c_i = a + bT + cT^2 + dT^3,$$

$$\text{где } a = 18,82; b = 58,38 \cdot 10^{-8}; c = - 15,61 \cdot 10^{-6}$$

$$c_i (\text{при } 35^{\circ}\text{C}) = 18,82 + 58,38 \cdot 10^{-8} \cdot 308 + (-15,61 \cdot 10^{-6}) \cdot 308^2 = 577,4 \text{ Дж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$c_i (\text{при } 85^{\circ}\text{C}) = 18,82 + 58,38 \cdot 10^{-8} \cdot 358 + (-15,61 \cdot 10^{-6}) \cdot 358^2 = 561 \text{ Дж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$c_i (\text{при } 45^{\circ}\text{C}) = 18,82 + 58,38 \cdot 10^{-8} \cdot 318 + (-15,61 \cdot 10^{-6}) \cdot 318^2 = 575 \text{ Дж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

Так как формалин – это 37 % раствор формальдегида в воде, то уравнение для нахождения его теплоемкости будет иметь следующий вид:

$$c_i = c_{\text{воды}} \cdot 0,63 + c_{\text{формальдегида}} \cdot 0,37$$

$$c_i (\text{при } 35^{\circ}\text{C}) = 4200 \cdot 0,63 + 577,4 \cdot 0,37 = 1793,9 \text{ Дж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$c_i (\text{при } 85^{\circ}\text{C}) = 4200 \cdot 0,63 + 561 \cdot 0,37 = 1787,2 \text{ Дж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$c_i (\text{при } 45^{\circ}\text{C}) = 4200 \cdot 0,63 + 575 \cdot 0,37 = 1792,5 \text{ Дж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

На основании того, что процесс получения смолы 75 СЛ сложный, многостадийный процесс, расчет теплового баланса будем вести по стадиям.

- 1) Для первой стадии – загрузка фенола, карбамида, формалина при 35°C и разогрев смеси до 85°C .

$$Q_1 + Q_{T1} = Q_2$$

$$Q_1 = \sum Q_{\text{вх}} \quad Q_2 = \sum Q_{\text{вых}}$$

$$\begin{aligned} \sum Q_{\text{вх}} &= c_{\text{фен}} \cdot m_{\text{фен}} \cdot t + c_{\text{кар}} \cdot m_{\text{кар}} \cdot t + c_{\text{фор}} \cdot m_{\text{фор}} \cdot t = 1,43 \text{ кДж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot 212,8 \text{ кг} \cdot 35^{\circ}\text{C} \\ &+ 1,55 \text{ кДж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot 36,2 \text{ кг} \cdot 35^{\circ}\text{C} + 1,79 \text{ кДж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot 381,1 \text{ кг} \cdot 35^{\circ}\text{C} = 50762,6 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum Q_{\text{вых}} &= c_{\text{фен}} \cdot m_{\text{фен}} \cdot t + c_{\text{кар}} \cdot m_{\text{кар}} \cdot t + c_{\text{фор}} \cdot m_{\text{фор}} \cdot t = 1,43 \text{ кДж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot 212,8 \text{ кг} \cdot 85^{\circ}\text{C} \\ &+ 1,55 \text{ кДж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot 36,2 \text{ кг} \cdot 85^{\circ}\text{C} + 1,79 \text{ кДж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot 381,1 \text{ кг} \cdot 85^{\circ}\text{C} = \\ &122956,665 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\text{Тогда } Q_{T1} = Q_2 - Q_1 = 122956,665 - 50762,6 = 72194,065 \text{ кДж}$$

- 2) Для второй стадии – поликонденсации, выдерживается температура $83-85^{\circ}\text{C}$ в течение 4-5 часов.

$$Q_p = Q_{T2}$$

$$Q_{T2} = Q_{T1} \cdot 0,5 \cdot \text{время} = 72194,06 \text{ кДж/ кг} \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot 0,5 \cdot 5 \text{ ч} = 180485,162 \text{ кДж}$$

$$\text{Тогда } Q_p = 180485,162 \text{ кДж}$$

- 3) Для третьей стадии – загрузка фурфуроилового спирта и выдержка при 65°C .

$$Q_1 + Q_{T3} = Q_2$$

$$Q_1 = \sum Q_{\text{вх}} \quad Q_2 = \sum Q_{\text{вых}}$$

$$\sum Q_{\text{вх}} = c_{\text{фен}} \cdot m_{\text{фен}} \cdot t + c_{\text{кар}} \cdot m_{\text{кар}} \cdot t + c_{\text{фор}} \cdot m_{\text{фор}} \cdot t = 1,43 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \cdot 212,8 \text{ кг} \cdot 45 ^\circ\text{C} + 1,55 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \cdot 36,2 \text{ кг} \cdot 45 ^\circ\text{C} + 1,79 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \cdot 381,1 \text{ кг} \cdot 45 ^\circ\text{C} = 128328,075 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = c_{\text{смола}} \cdot m_{\text{смола}} \cdot t + c_{\text{вода}} \cdot m_{\text{вода}} \cdot t = 2,25 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \cdot 1000 \text{ кг} \cdot 65 ^\circ\text{C} + 4,2 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \cdot 383,9 \text{ кг} \cdot 65 ^\circ\text{C} = 251054,7 \text{ кДж}$$

$$\text{Тогда } Q_{\text{ТЗ}} = Q_2 - Q_1 = 251054,7 - 128328,075 = 122726,625 \text{ кДж}$$

Таблица 3.8 - Тепловой баланс для трех стадий получения смолы 75 СЛ

Статья прихода, кДж		Статья расхода, кДж	
Первая стадия			
Q _{вх}	50762,6	Q _{вых}	122956,665
Q _{Т1}	72194,065		
Итого	122956,665	Итого	122956,665
Вторая стадия			
Q _{Т2}	180485,162	Q _р	180485,162
Итого	180485,162	Итого	180485,162
Третья стадия			
Q _{вх}	128328,075	Q _{вых}	251054,7
Q _{Т3}	122726,625		
Итого	251054,7	Итого	865304,7

4) Для четвертой стадии – охлаждение смолы 75 СЛ до 30 $^\circ\text{C}$.

$$Q_1 = Q_2 + Q_{\text{х}}$$

$$Q_1 = \sum Q_{\text{вх}} \quad Q_2 = \sum Q_{\text{вых}}$$

$$\sum Q_{\text{вх}} = c_{\text{смола}} \cdot m_{\text{смола}} \cdot t + c_{\text{вода}} \cdot m_{\text{вода}} \cdot t = 2,25 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \cdot 1000 \text{ кг} \cdot 65 ^\circ\text{C} + 4,2 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \cdot 383,9 \text{ кг} \cdot 65 ^\circ\text{C} = 251054,7 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = c_{\text{смола}} \cdot m_{\text{смола}} \cdot t + c_{\text{вода}} \cdot m_{\text{вода}} \cdot t = 2,25 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \cdot 1000 \text{ кг} \cdot 30 ^\circ\text{C} + 4,2 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \cdot 383,9 \text{ кг} \cdot 30 ^\circ\text{C} = 115871,4 \text{ кДж}$$

Тогда $Q_x = Q_1 - Q_2 = 251054,7 - 115871,4 = 135183,3$ кДж

Таблица 3.9 - Тепловой баланс для четвертой стадии получения смолы 75 СЛ

Статья прихода, кДж		Статья расхода, кДж	
$Q_{\text{вх}}$	251054,7	$Q_{\text{вых}}$	115871,4
		Q_x	135183,3
Итого	251054,7	Итого	251054,7

В результате расчета теплового баланса мы получили количество теплоты, которое надо использовать для нагрева реакционной смеси, которая равна 240222,5 кДж.

Расчет теплового баланса в программе MathCAD представлен в приложении В.

4 ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА СМОЛУ 75 СЛ (с карбамидом)

Данные технические условия распространяются на смолу фенолоформальдегидофурановую марки 75 СЛ с карбамидом, представляющую собой продукт конденсации формальдегида, карбамида и фенола в присутствии катализатора окиси магния, модифицированный фурфуроловым спиртом в две стадии.

4.1 Технические требования

Смола должна соответствовать требованиям данных технических условий и изготавливаться в соответствии с технологическим регламентом, утвержденным в установленном порядке. По физико-химическим показателям смола должна соответствовать нормам, указанным в табл.16.

Таблица 4.1 – Физико-химические показатели 75 СЛ с карбамидом

№ п/п	Наименование показателя	Нормы	Методы испытаний
1	Внешний вид	Подвижная жидкость темно-коричневого цвета	-
2	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,13-1,15	-
3	Концентрация водородных ионов, рН	8,1-8,5	-
4	Вязкость по ВЗ-246, ø 4 мм.	19 -20	-

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4
5	Разрушающее напряжение при растяжении стандартных образцов из песчано-смоляной смеси при испытании, не менее, кгс/см ² через 1 час	1,65-1,75	-
6	Массовая доля свободного формальдегида %, не более	0,5	-
7	Массовая доля свободного фенола %, не более	0,5	-

4.2 Требования безопасности

По степени влияния на организм человека смола 75 СЛ с карбамидом, относится ко второму классу опасности [24,25].

Смола относится к горючим продуктам. При производственном применении смолы в воздух рабочей зоны возможно выделение следующих вредных веществ:

Таблица 4.2 – Предельно допустимые концентрации, класс опасности

Вещество	ПДК в воздухе рабочей зоны (мг/м ³) макс. раз./ средн.сут.	ПДК в атмосфере воздуха (мг/м ³) макс. раз./ средн.сут.	Класс опасности ГОСТ 12.1.007.76
Формальдегид (CH ₂ O)	0,5	0,035/0,003	2

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4
Фенол (гидроксилбензол)	1,0/0,3	0,007/ не норм	2
Фурфуриловый спирт (C ₅ H ₆ O ₂)	0,5	0,02/0,01	2

Формальдегид – протоплазмальный яд. Характеризуется выраженным раздражающим действием на органы дыхания, кожу и слизистые оболочки. Выражено кожно-резорбтивное и сенсibilизирующее действие. Формальдегид горючий газ с резким запахом. Температура самовоспламенения – 430°C. Предел взрываемости – (7÷73) % об [26].

Фенол – кристаллическое вещество со специфическим запахом. Характеризуется выраженным раздражающим действием на органы дыхания, кожу и слизистые оболочки глаз. Выражено кожно-резорбтивное и сенсibilизирующее действие [27].

Фурфуриловый спирт – горючая жидкость. При взаимодействии с концентрированными минеральными, сильными органическими кислотами, щелочами и кислотами Льюиса фурфуриловый спирт способен к воспламеняющейся полимеризации [28].

Мочевина (карбамид) – белые кристаллы со специфическим запахом. Карбамид в организм человека может проникать через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт, не вызывая при этом острого отравляющего воздействия [29].

Помещение цехов должны быть оборудованы принудительной приточно-вытяжной вентиляцией, рабочие места – местной вытяжной вентиляцией, дающей содержание вредных веществ в концентрациях, не превышающих предельно допустимых.

Температура воздуха и его влажность регламентируются санитарными нормами [30].

Цеха по степени пожарной опасности, выпускающие смолу, относятся к категории Б.

Средства пожаротушения: химическая пена, тонкораспыленная вода, воздушно-механическая пена на основе ПО-11.

При работе со всеми марками смол следует пользоваться спецодеждой, спец. обувью и индивидуальными средствами защиты:

костюм х/б;

обувь специальная;

фартук, прорезиненный;

перчатки резиновые технические;

рукавицы специальные;

очки защитные;

респираторы РПГ-67А.

В аварийных случаях использовать противогаз промышленный фильтрующий марки БКФ.

При производстве смол необходимо соблюдение требований санитарных правил СП № 4783-88 «Санитарные правила для производства синтетических полимерных материалов и предприятий по их переработке» и санитарно-эпидемиологических правил СП 2.2.2.1327-03 «Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту», СанПиН 1.2.2353-08 «Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности».

Изделия и материалы, в изготовлении которых применяется смола 75 СЛ с карбамидом, должны также проходить санитарно-гигиеническую оценку с получением санитарно-эпидемиологического заключения в уполномоченных органах надзора.

К работам, связанным с получением и применением смолы допускаются рабочие, прошедшие предварительное, при поступлении на работу и

периодическое в процессе работы, медицинское обследование в соответствии с действующим законодательством РФ.

4.3 Охрана окружающей среды

Основными требованиями, обеспечивающими сохранение природной среды, являются максимальная герметизация оборудования, строгое соблюдение технологического режима.

С целью охраны атмосферного воздуха от загрязнения выбросами вредных веществ предприятия должен быть организован контроль за соблюдением нормативов выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, установленных в соответствии с требованиями в области охраны атмосферного воздуха [33].

Размещение, хранение и обезвреживание отходов, образующихся в процессе производства, осуществляют в порядке, установленном нормативными правовыми актами в области обращения с отходами производства [31,33].

4.4 Правила приемки

Смола 75 СЛ с карбамидом принимают партиями.

Партией считается количество однородного по качеству продукта, сопровождаемого одним документом о качестве и не превышающее 20 т.

При отправке смолы в автоцистернах и железнодорожных цистернах, партией считают каждую железнодорожную цистерну или автоцистерну.

Допускается за партию принимать количество смолы, находящейся в емкости для готовой продукции, снабженной перемешивающим устройством или циркуляцией, обеспечивающими однородность смолы по всему объему. При этом документ о качестве на отгруженную продукцию заполняют по результатам испытаний партии смолы из емкости готовой продукции.

Документ о качестве должен содержать следующие реквизиты:

- а) наименование предприятия – изготовителя или его товарный знак;
- б) наименование продукта и марку;
- в) номер партии, количество мест в партии;
- г) массу нетто;
- д) дату изготовления;
- е) показатели качества по проведенным испытаниям;
- ж) обозначение настоящих технических условий и штампа ОТК.

Масса партии смолы не должна быть менее 200 кг. Допускаются партии меньшей массы по согласованию между потребителем и изготовителем.

Для проверки соответствия смолы требованиям настоящих технических условий каждую партию подвергают приемно-сдаточным испытаниям. Периодические показатели проверяются не менее 1 раза в квартал и при изменении рецептуры и технологических параметрах синтеза смолы.

Показатели и требования безопасности при производстве смол необходимо контролировать при каждом изменении рецептуры производства смол, но не реже одного раза в год.

Для проверки качества смолы пробы отбирают из каждой цистерны (автоцистерны) или от 5% единиц упаковки каждой партии при поставке продукции в «еврокубах» (пластиковая кубическая емкость в металлической оболочке), бочках, но не менее чем из 2-х бочек при малых партиях.

Из еврокуба, цистерны (автоцистерны) пробу отбирают пробоотборником из 3-х слоев: 1) 20 см от верха, 2) середина, 3) 20 см от низа. Перед взятием пробы из бочек смолу тщательно перемешивают до получения однородной массы. Отбор производится металлической или стеклянной трубкой диаметром 15-18 мм в равных количествах от каждой единицы упаковки. Из бочки пробу смолы отбирают погружением трубки на дно.

Отобранные пробы соединяют и тщательно перемешивают. Масса средней пробы должна быть не менее 1 кг.

Отбор проб из емкостей готовой продукции, соответствующих требованиям проводится из циркуляционного контура или из зоны перемешивания.

Среднюю пробу делят на две части и помещают в чистые сухие стеклянные, фарфоровые или полиэтиленовые плотно закрывающиеся банки. На банки наклеивают этикетку с указанием наименования продукта, номера партии, даты и места отбора пробы и фамилии пробоотборщиков. Одну банку передают для проведения испытаний в лабораторию, другую хранят в течение гарантийного срока хранения при температуре 5-20 °С.

При получении неудовлетворительных результатов приемо-сдаточных испытаний, хотя бы по одному показателю проводят повторную проверку этого показателя на удвоенной выборке или удвоенном объеме пробы при транспортировании в железнодорожных и автоцистернах [33].

4.5 Методы контроля смолы

Внешний вид смолы определяют визуальным просмотром испытуемой пробы в проходящем свете в пробирке П1-16-150ХС при 20 ± 5 °С.

Определение плотности с помощью пикнометра

Посуда, реактивы и аппаратура

- Пикнометр стеклянный, тип ПМЖ, вместимостью 50 или 100 мл;
- Воронка (кончик воронки, опущенный в пикнометр, должен доходить до уровня метки, внутренний диаметр должен незначительно отличаться от внутреннего диаметра горловины пикнометра);
- Колба коническая, вместимостью 500 мл;
- Термометр стеклянный ртутный, с ценой деления 0,1 °С;
- Термостат, поддерживающий температуру $20 \pm 0,1$ °С;
- Весы лабораторные с точностью взвешивания до 0,0002 г;
- Спирт этиловый технический (гидролизный);
- Эфир этиловый;

- Бумага фильтровальная.

Подготовка к испытанию:

Около 300 мл жидкой смолы перед испытанием помещают в коническую колбу, закрывают пробкой и выдерживают в термостате при $20 \pm 0,1$ °С в течение 2 ч. Если смола после выдержки в термостате содержит пузырьки воздуха, их удаляют, проводя по стенкам тонкой металлической проволокой.

Проведение испытания:

Сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г и заполняют через воронку дистиллированной водой немного выше метки. Пикнометр, закрытый пробкой, выдерживают в термостате при $20 \pm 0,1$ °С в течение 20 минут. При этом температуре устанавливают уровень воды в пикнометре, быстро отбирая излишек воды свернутой в трубку полоской фильтровальной бумаги.

Пикнометр с установленным уровнем воды досуха вытирают снаружи мягкой тканью и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Затем его освобождают от воды, высушивают, ополаскивают последовательно этиловым спиртом и этиловым эфиром.

Сухой пикнометр заполняют через воронку испытуемой смолой, вынимают воронку так, чтобы ее конец не касался горла пикнометра, закрывают пробкой и выдерживают в термостате при $20 \pm 0,1$ °С в течение 30 мин. Уровень смолы в пикнометре проверяют по отношению к метке. Уровень устанавливают по нижнему краю мениска. При определении плотности темноокрашенных смол их уровень и уровень воды устанавливают по верхнему краю мениска. Когда уровень смолы выше метки, избыток удаляют фильтровальной бумагой, если ниже – добавляют несколько капель испытуемого образца.

Обработка результатов

Плотность (ρ_{20}) в г/см³ находят по формуле

$$\rho_{20} = \frac{m_1 - m_0}{V} + \rho_2 \quad (4.1)$$

где: m_1 – кажущаяся масса пикнометра, наполненного смолой, г;

m_0 – кажущаяся масса пустого пикнометра, г;

V – объем пикнометра, см^3 ;

ρ_{20} – плотность воздуха, равная $0,0012 \text{ г/см}^3$, с поправкой на давление воздуха.

Объем пикнометра (V) в см^3 находят по формуле:

$$V = \frac{m_2 - m_0}{\rho_c - \rho_2} \quad (4.2)$$

где: m_2 – кажущаяся масса пикнометра, наполненного водой, г;

m_0 – кажущаяся масса пустого пикнометра, г;

ρ_c – плотность воды при $20 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$, равная $0,9982 \text{ г/см}^3$;

ρ_2 – плотность воздуха, равная $0,0012 \text{ г/см}^3$, с поправкой на давление воздуха.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать $0,0007 \text{ г/см}^3$.

Вязкость условную определяют вискозиметром ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм.

Для определения предела прочности при сжатии и растяжении влажных формовочных смесей образцы готовят с помощью лабораторного пресса под давлением $10\text{-}40 \text{ кгс/см}^2$ в неразъемной гильзе.

Затем образцы высушивают в течение определенного времени, после помещают в соответствующие приспособления прибора для определения прочностей и результаты фиксируют по показанию прибора.

Предел прочности (σ_w) в Па вычисляют по формуле:

$$\sigma_w = \frac{m \cdot l}{4W} \quad (4.3)$$

где: m – масса отломившейся части образца, кг;

l – длина отломившейся части образца, см;

W – момент сопротивления, см^3 , который вычисляют по формуле:

$$W = \frac{a^3}{6} \quad (4.4)$$

где a – сторона сечения образца, см.

Определение массовой доли свободного формальдегида

Массовую долю свободного формальдегида определяют методом потенциометрического титрования.

Определение массовой доли свободного фенола.

Массовую долю свободного фенола определяют методом отгонки с водяным паром. Пробу отгоняют в мерную колбу вместимостью 500 мл [32].

4.6 Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

Смолу упаковывают в чистые стальные бочки, в пластмассовые бочки, еврокубы для химических продуктов или в автоцистерны. Смолу также упаковывают и транспортируют в чистых стальных железнодорожных цистернах.

Транспортную маркировку производят с указанием дополнительных данных:

- наименование предприятия – изготовителя или его товарный знак;
- наименование продукта и марка;
- номер партии, единицы упаковки;
- масса нетто;
- дата изготовления;
- обозначение настоящих технических условий;
- знак опасности.

Бочки или еврокубы заполняют смолой не более чем на 98% объема. Наливные горловины бочек уплотняют резиновыми или любыми другими прокладками, обеспечивающими уплотнение горловины и не реагирующими с продуктом [31].

Продукт в бочках транспортируют грузочными горловинами вверх, в штабелях высотой до 2-х ярусов с перестилком из досок между ярусами.

По согласованию с потребителем допускается транспортирование бочек с продуктом на плоских деревянных поддонах размером 800 x 1200 мм.

Смолу транспортируют любым видом транспорта в закрытых транспортных средствах в соответствии с действующими на каждом виде транспорта правилами перевозки грузов.

Для перевозки смолы в зимнее время рекомендуется использовать цистерны, имеющие водяную рубашку или теплоизоляцию.

Допускается по согласованию изготовителя с потребителем транспортирование смолы в цистернах, не оборудованных теплообменным устройством или теплоизоляционным покрытием.

Не допускается замораживание продукта.

Транспортирование смолы в летнее время при температуре воздуха выше 25 °С допускается не более 1–х суток.

Смолу хранят при (11-20)°С в чистых закрытых емкостях, защищенных от воздействия солнечных лучей и атмосферных осадков, периодически перемешивая [34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В выпускной квалификационной работе рассмотрена технология производства фенолформальдегидофурановой смолы и оптимизирована рецептура и технология ее получения. Процесс осуществляется в реакторе периодического действия, оснащенного механическим перемешивающим устройством и рубашкой. Представлено описание технологической схемы, «карта варки» смолы.

Были проведены расчеты материального, теплового балансов реактора, а также расчеты основных параметров реактора и привода мешалки. Был выполнен анализ безопасности и экологичности установки по производству фенолформальдегидофурановой смолы. Внесены изменения в технические условия на продукт в части проведения испытаний, методов контроля и транспортировки и маркировки смолы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. - М.: Химия, 1964. – 598 с.
2. Голдинг, Б. Химия и технология полимерных материалов, перевод с англ. В.В. Арнольдова, под ред. Н.Т. Романченко. - М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 664 с.
3. Горбунова, Т.К. Производство фенол-формальдегидных смол / Т.К. Горбунова, С. П. Туркина. - М.: Химия, 2006. – 560 с.
4. Технология пластических масс: под ред. В. В. Коршака. - М.: Химия, 1972. – 616 с.
5. Доронин, Ю.Г. Синтетические смолы в деревообработке / Ю.Г. Дорогин, М.М. Свиткин, С.Н. Мирошниченко. - М.: Наука, 2009. – 585 с.
6. Стrepихеев, А.А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А.А. Стrepихеев. – М.: Химия, 2008. – 560 с.
7. Воробьев, В.А. Технология полимеров / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. – М.: Высшая школа, 1971. – 400 с.
8. Химический энциклопедический словарь, гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 792 с.
9. Пономарев, А.А. Синтезы и реакции фурановых веществ, издательство Саратовского университета, 1960. – 120 с.
10. Joseph P. Wuskell, Process for preparing phenol-formaldehyde-furfuryl alcohol terpolymers, USA, the U.S. patent Office, 10 Mar 1981.
11. Lebach Hans H, Furfuryl alcohol-phenol aldehyde resinous products and method of making the same, USA, the U.S. patent Office, 7 Sep 1944.
12. Larry R. Graves, Jay V. Mueller, Urea-formaldehyde resin composition and method of manufacture thereof, USA, the U.S. patent Office, 8 Nov 1994.
13. Оробченко, Е.В, Фурановые смолы / Оробченко Е.В, Прянишникова Н.Ю., Киев, 1963. – 160 с.

14. Y.H Liao. Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC- 15 epoxy resin nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, 2004, 385 175-181.
15. Furfuryl Alcohol Resin of Furan Resin [Электронный ресурс]. URL: http://www.gdfulian.com/en/html/news_33.html (дата обращения: 20.04.2016).
16. Миндлин, С.С. «Технология производства полимеров и пластических масс на их основе», Издательство «Химия», 1973. – 245с.
17. Иванов, Г.Н., Сутягин, В.М., Лозбин, В.И. Основные методы расчета промышленных реакторов. – Томск.: Темплан, 1977.
18. Альперт, Л.З. Основы проектирования химических установок / Л.З. Альперт. – 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. Шк., 1989. – 340 с.
19. Стренк, Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками / Ф. Стренк. – Л.: Химия, 2005 – 384 с.
20. Григорьев, О.Б. Расчеты физико-химических свойств жидкостей / О.Б. Григорьев – М.: Химия, 2002 – 147 с.
21. Травень, В.Ф. Органическая химия / В.Ф. Травень. - М.: Академкнига, 2004. – 380с.
22. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.А. Пономарева. - Л.: Химия, 2003. - 232 с.
23. Флореа, О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии / О.Флореа, О. Смильгельский. - М.: Химия, 1998. - 448 с.
24. ГОСТ 12.1.005 – 2007. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Введ 2007. 01.04. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 30с.
25. ГОСТ 12.1.005 – 2012. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Введ 2012. 12.04. – М.: Изд-во стандартов, 2012. – 37 с.
26. ГОСТ 1625-89. Формалин технический. Технические условия.
27. ГОСТ 23519-93. Фенол синтетический технический. – Введ 1996.03.06. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 32 с.
28. ГОСТ 28960 – 91. Фурфуроловый спирт. Технические условия. – Введ 1992.01.07. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 11с.

29. ГОСТ 2081 – 2010. Карбамид. Технические условия. – Введ 2010.21.05. – М.: Изд-во стандартов, 2010. – 24 с.
30. ГОСТ 12.1.005 – 2007. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Введ 2007. 01.04. – М.: Изд-во стандартов, 2007. – 30 с.
31. ГОСТ 17.2.3.02 – 2010. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями. – Введ 2010.05.12. – М.: Изд-во стандартов, 2012. – 48 с.
32. ГН 2.25. 1313 – 2003. Гигиенические нормы содержания вредных веществ в воздухе производственных помещений. – Введ 2003.03.07. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 56 с.
33. ГОСТ 12.1.005 – 2007. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Введ 2007. 01.04. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 30 с.
34. СП № 2.2.2.1327 – 2003. Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту. – Введ 2003.02.01. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 46 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Материальный баланс

Масса всех загруженных компонентов:

$$m_{\text{ф}} := 11.7\text{€} \quad m_{\text{фор}} := 21.0\text{€} \quad m_{\text{кар}} := 2 \quad m_{\text{кат}} := 0.05\text{€}$$

$$M := m_{\text{ф}} + m_{\text{фор}} + m_{\text{кар}} + m_{\text{кат}} = 34.876$$

Процентное содержание каждого компонента:

$$M_{\text{ф}} := \frac{m_{\text{ф}}}{M} \cdot 100 = 33.719$$

$$M_{\text{фор}} := \frac{m_{\text{фор}}}{M} \cdot 100 = 60.385$$

$$M_{\text{кар}} := \frac{m_{\text{кар}}}{M} \cdot 100 = 5.735$$

$$M_{\text{кат}} := \frac{m_{\text{кат}}}{M} \cdot 100 = 0.161$$

2. Вторая стадия - загрузка к фенолоформалинокарбамидного концентрату фурфуролового спирта.

$$m_{\text{к}} := 34.87\text{€} \quad m_{\text{фур}} := 42.32 \quad m_{\text{а}} := 0.3$$

$$M_1 := m_{\text{к}} + m_{\text{фур}} + m_{\text{а}} = 77.496$$

Процентное содержание каждого компонента:

$$M_{\text{к}} := \frac{m_{\text{к}}}{M_1} \cdot 100 = 45.004$$

$$M_{\text{фур}} := \frac{m_{\text{фур}}}{M_1} \cdot 100 = 54.609$$

$$M_{\text{а}} := \frac{m_{\text{а}}}{M_1} \cdot 100 = 0.387$$

Приложение Б

Исходные данные для расчета основных параметров реактора

1. Производительность аппарата по загрузке - G кг/сутки (берется из материального баланса.)
2. Степень превращения исходных веществ в готовые продукты (обычно задается.)
3. Сведения о кинетике химического процесса, протекающего в аппарате, т.е. зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Рассчитать поликонденсатор фенолформальдегидофурановой смолы производительностью $Q = 2$ т/сутки. Процесс поликонденсации фенолформальдегидофурановой смолы периодический.

Общий объем реактора периодического действия рассчитывают по формуле:

$$V_{\tau} := \frac{G \cdot \tau}{24 \cdot \rho \cdot \phi}$$

Где G - производительность аппарата по загрузке, кг/сутки,
 ϕ - коэффициент заполнения,
 τ - время цикла аппарата.

$$\tau_1 := 0.5 \quad \tau_3 := 8 \quad \tau_5 := 1$$

$$\tau_2 := 0.5 \quad \tau_4 := 0.5 \quad \tau_6 := 1.5$$

$$\tau := \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6 = 12$$

Где τ_1 - время загрузки аппарата,
 τ_2 - время подготовки исходных веществ к реакции,
 τ_3 - время проведения химического процесса,
 τ_4 - время подготовки к выгрузке продукта,
 τ_5 - время выгрузки готового продукта,
 τ_6 - время подготовки реактора к очередному циклу.

Время цикла τ равно 12 часов.

Для обеспечения производительности 2 т/сутки необходимо загрузить продуктов:

$$G := 2 \cdot 1383.9 = 2.768 \times 10^3$$

За плотность реакционной массы принимаем среднее значение плотностей загруженных исходных веществ:

$$\rho_1 := 1070 \quad \rho_3 := 1320$$

$$\rho_2 := 1112.1 \quad \rho_4 := 1130$$

$$\rho := \frac{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4}{4} = 1.158 \times 10^3$$

Где ρ_1 - плотность фенола, кг/м³,
 ρ_2 - плотность формалина, кг/м³,
 ρ_3 - плотность карбамида, кг/м³,
 ρ_4 - плотность фурфуроливого спирта, кг/м³.

Подставляя соответствующие величины получаем:

$$\underline{G} := 276 \text{€} \quad \underline{\rho} := 115 \text{€}$$

$$\underline{\tau} := 12 \quad \phi := 0.6$$

$$\underline{V} := \frac{G \cdot \tau}{24 \cdot \rho \cdot \phi} = 1.992$$

Объем аппарата принимаем равным 2 м3.

Приложение В

Тепловой баланс.

1. Для первой стадии - загрузка фенола, карбамида и формалина.

$$Q_1 + Q_{T1} = Q_2$$

$$Q_1 = Q_{вх}$$

$$Q_2 = Q_{вых}$$

$$C_1 := 1.43$$

$$C_2 := 1.55$$

$$C_3 := 2.86$$

$$C_4 := 2.85$$

$$m_1 := 212.8$$

$$m_2 := 36.2$$

$$m_3 := 381.1$$

$$Q_{вх} := C_1 \cdot m_1 \cdot 35 + C_2 \cdot m_2 \cdot 35 + C_3 \cdot m_3 \cdot 35 = 5.076 \times 10^4$$

$$Q_{вых} := C_1 \cdot m_1 \cdot 85 + C_2 \cdot m_2 \cdot 85 + C_4 \cdot m_3 \cdot 85 = 1.23 \times 10^5$$

$$Q_{T1} := Q_{вых} - Q_{вх} = 7.219 \times 10^4$$

2. Для второй стадии - поликонденсации.

$$t := 5$$

$$Q_{T2} := Q_{T1} \cdot 0.5 \cdot 5 = 1.805 \times 10^5$$

3. Для третьей стадии - загрузка фурфуроливого спирта.

$$Q_1 + Q_{T1} = Q_2$$

$$Q_1 = Q_{вх}$$

$$Q_2 = Q_{вых}$$

$$C_1 := 1.43$$

$$C_2 := 1.55$$

$$C_3 := 2.86$$

$$C_4 := 1.875$$

$$C_5 := 2.25$$

$$C_6 := 4.2$$

$$m_1 := 212.8$$

$$m_2 := 36.2$$

$$m_3 := 381.1$$

$$m_4 := 747.4$$

$$m_5 := 1000$$

$$m_6 := 383.5$$

$$Q_{вх} := C_1 \cdot m_1 \cdot 45 + C_2 \cdot m_2 \cdot 45 + C_3 \cdot m_3 \cdot 45 + C_4 \cdot m_4 \cdot 45 = 1.283 \times 10^5$$

$$Q_{вых} := C_5 \cdot m_5 \cdot 65 + C_6 \cdot m_6 \cdot 65 = 2.511 \times 10^5$$

$$Q_{T3} := Q_{вых} - Q_{вх} = 1.227 \times 10^5$$

4. Для четвертой стадии - охлаждение смолы.

$$Q_x = Q_1 - Q_2$$

$$Q_1 = Q_{вх}$$

$$Q_2 = Q_{вых}$$

$$C_5 := 2.25$$

$$C_6 := 4.2$$

$$\underline{\underline{m5}} := 100 \quad \underline{\underline{m6}} := 383.9$$

$$Q1 := C5 \cdot m5 \cdot 65 + C6 \cdot m6 \cdot 65 = 2.511 \times 10^5$$

$$Q2 := C5 \cdot m5 \cdot 30 + C6 \cdot m6 \cdot 30 = 1.159 \times 10^5$$

$$Qx := Q1 - Q2 = 1.352 \times 10^5$$