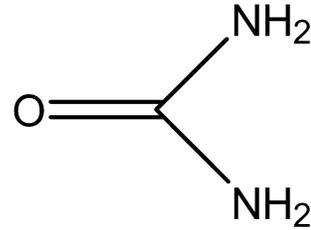
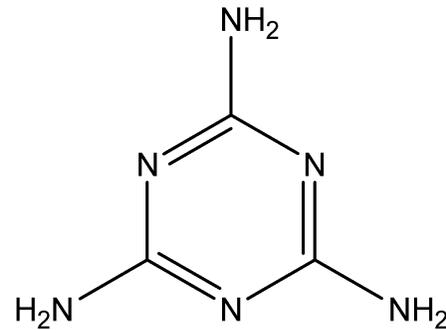


**Технология  
производства  
аминоальдегидных смол**

# Сырье



Мочевина (карбамид) — химическое соединение, диамид угольной кислоты; бесцветный кристалл с молекулярной массой 60.06 г/моль, плотностью 1.335 г/см<sup>3</sup>, показателем преломления 1.484, температурой плавления 132.7 С и температурой возгонки в вакууме 120 – 130 С.

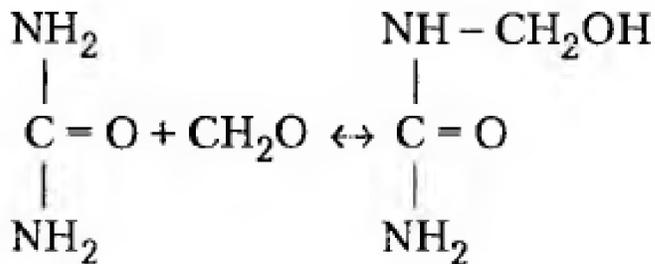


представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 354 °С и плотностью 1570 кг/м<sup>3</sup>, плохо растворимый в воде.



газообразное вещество со своеобразным острым запахом (температура кипения 21 °С).

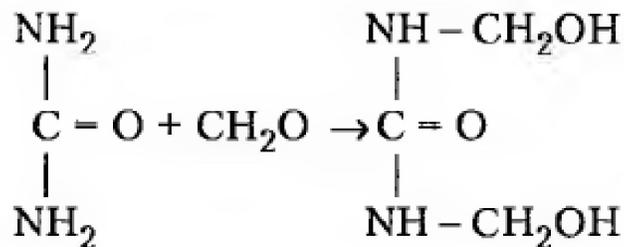
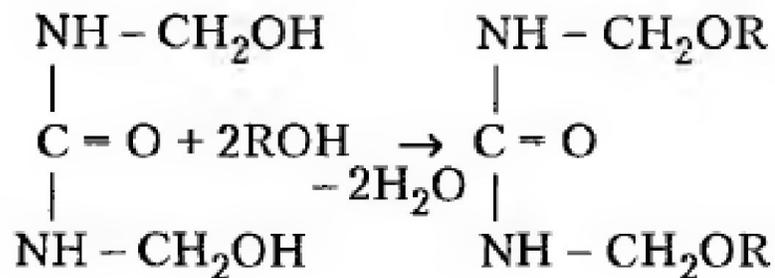
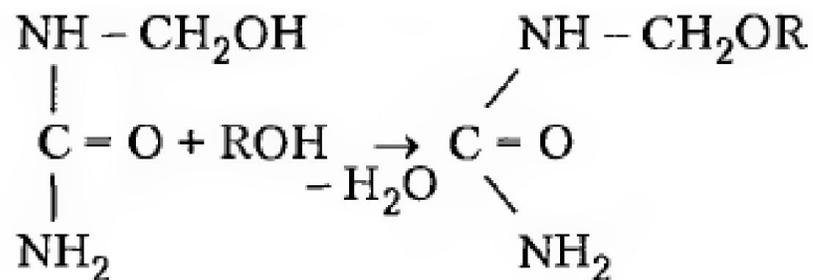
Формальдегид легко растворяется в воде (растворы называются формалином) и спиртах. (Вода поглощает до 50 % CH<sub>2</sub>O.) В водных растворах в нейтральной и щелочной средах он находится в гидратированной форме — в виде метиленагликоля



монометилолкарбами

Д

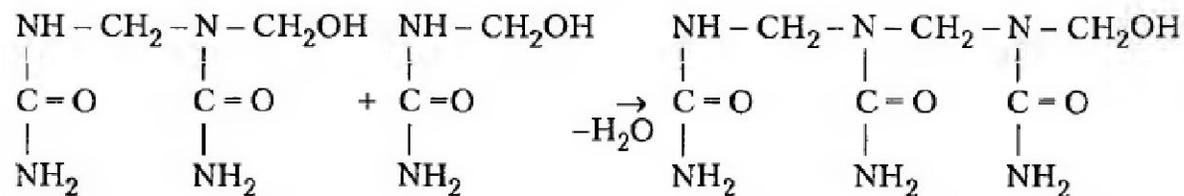
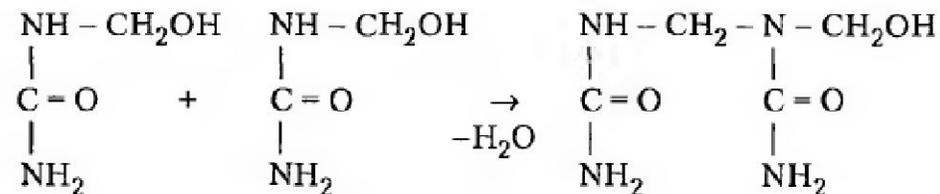
Обработка моно- и диметилолкарбамида спиртами в присутствии кислых катализаторов приводит к получению простых эфиров:



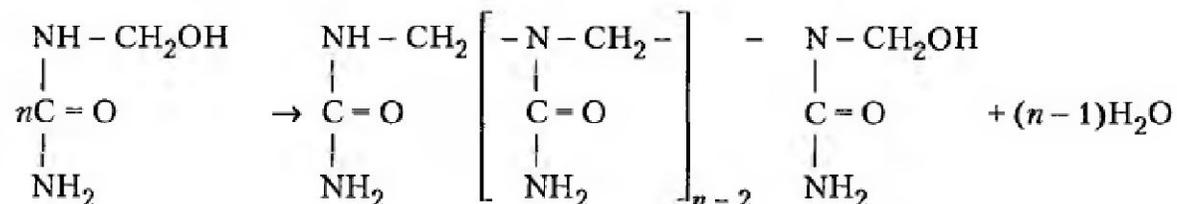
диметилолкарбами

Д

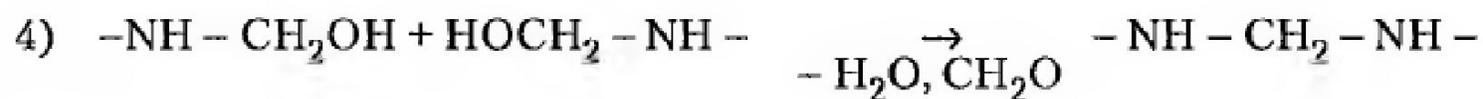
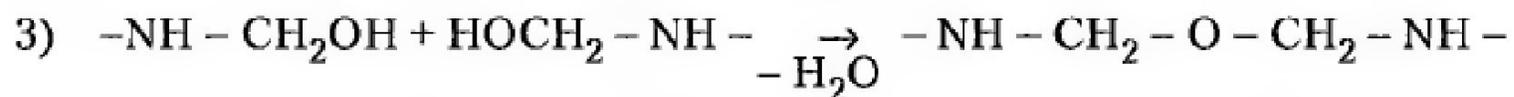
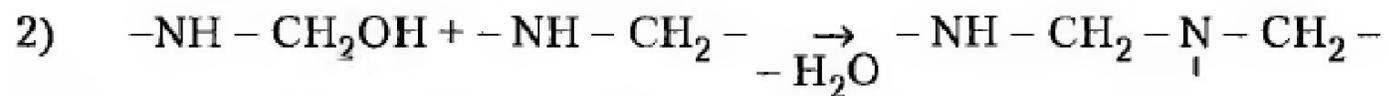
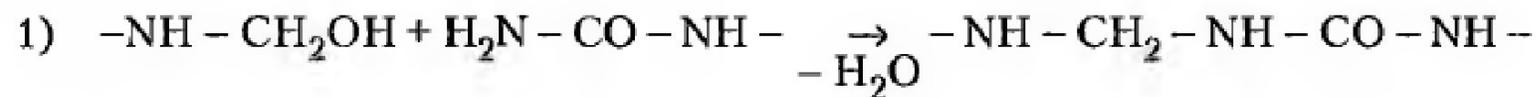
В слабокислой среде (рН 5-6,5) из карбамида и формальдегида при избытке формальдегида образуются низкомолекулярные смолы (олигомеры), молекулярная масса которых определяется температурой и продолжительностью реакции поликонденсации. Из монометилолкарбамида образуются только линейные олигомеры.



В общем виде:

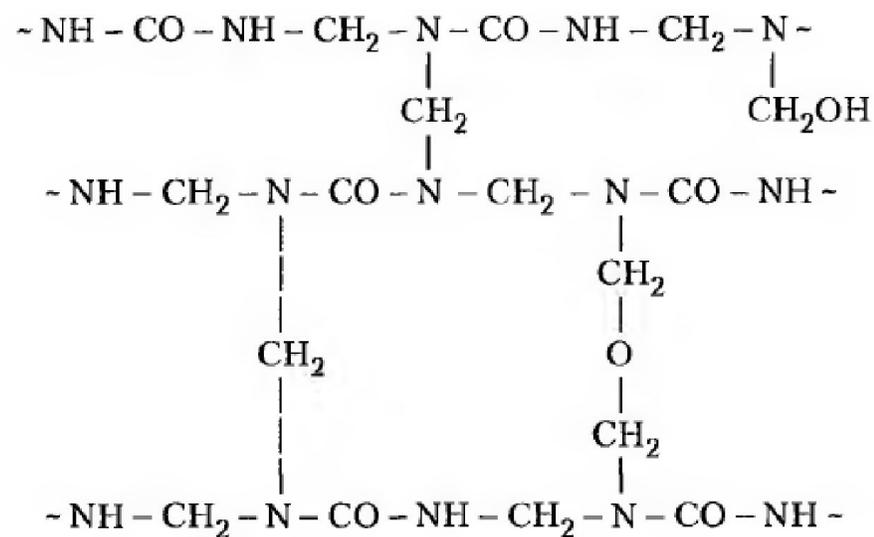


Отверждение КФС происходит лишь в том случае, если они содержат свободные метилольные группы. Процесс взаимодействия молекул сопровождается выделением воды и формальдегида и образованием поперечных связей между молекулами. Чем больше метилольных групп в смоле, тем выше плотность сшивки молекул и лучше качество отвержденного продукта. Возможно протекание четырех основных реакций:



Изучение процесса отверждения показало, что оно протекает через три стадии. В стадии А смола представляет собой вязкую жидкость, легко растворимую в воде. Температура стеклования ее не ниже -5 °С. В стадии Б смола представляет собой рыхлое, набухшее в воде, студнеобразное тело, переходящее при дальнейшем нагревании в более плотное состояние. В стадии В смола представляет собой твердое и плотное вещество, нерастворимое и неплавкое.

Переход смолы из стадии А в стадию Б сопровождается ухудшением растворимости в воде, низших спиртах и глицерине. В этом состоянии смола скорее всего представляет собой линейный полимер, составленный из более длинных (по сравнению с исходной смолой) цепей. При переходе смолы в стадию В происходит выделение 20-25 % воды и потеря растворимости. Отвержденная смола набухает в воде, спирте, формалине и глицерине. Набухание показывает, что число поперечных связей в ней невелико. Этот вывод подтверждается малой стойкостью отвержденной смолы к горячей воде и водным растворам кислот, а также легкостью деструкции при нагревании (с небольшим выходом кокса)





# Технология получения карбамидоформальдегидной СМОЛЫ

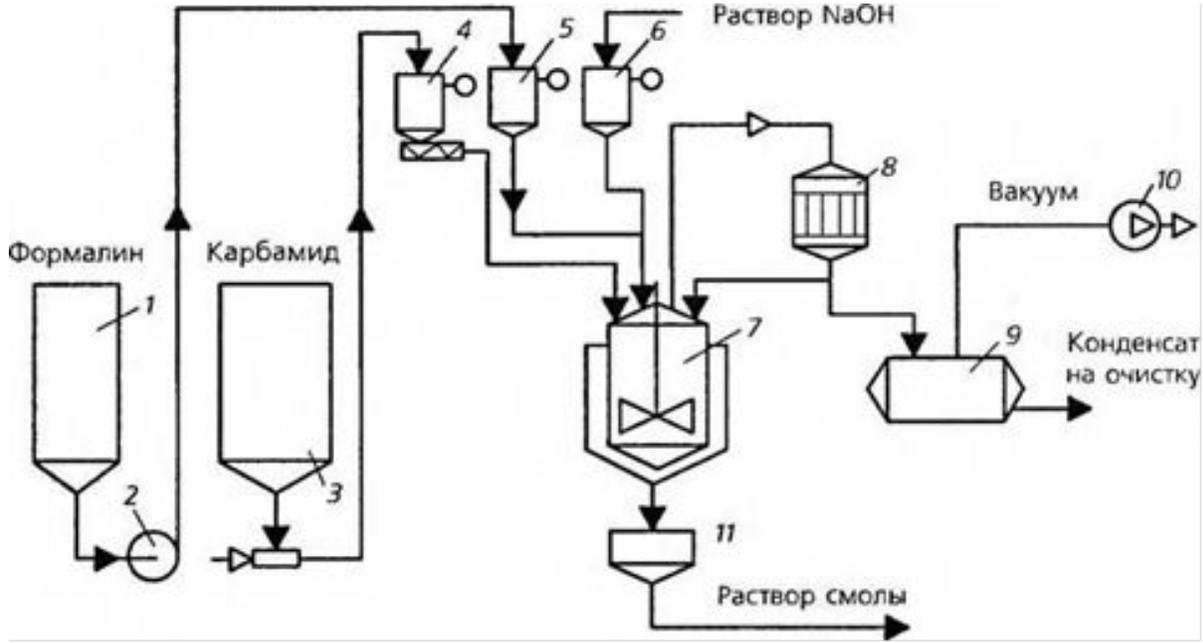


Схема производства карбамидоформальдегидной смолы периодическим методом:

1 — емкость-хранилище формалина; 2 — центробежный насос; 3 — бункер-хранилище карбамида; 4 — бункер-дозатор; 5,6 — мерники-дозаторы; 7 — реактор; 8 — холодильник; 9 — сборник конденсата; 10 — вакуум-насос

Формалин, не содержащий параформа, из емкости 1 насосом 2 подается в мерник 5 и далее в реактор 7. Измельченный в дробилке карбамид или в гранулированном виде подается в емкость с ворошителем 3, откуда пневмотранспортом загружается в мерник 4 и далее шнековым питателем в реактор 7. Для модификации смолы из мерников добавляют различные спирты — бутиловый, диэтиленгликоль и др. В реактор 7 также вводят кислые катализаторы (водный раствор щавелевой кислоты и др.) и нейтрализующие вещества (аммиачную воду, водные растворы едкого натра и уротропина) до получения нужного значения pH среды.

Раствор смолы готовят в реакторах объемом 5-30 м<sup>3</sup> из нержавеющей стали, никелевых сплавов или биметалла сталь — никель. После загрузки всех компонентов по рецептуре процесс поликонденсации проводят при непрерывном перемешивании до получения продукта заданных свойств при температурах 15-40 °С (конденсационные растворы) и 70-100 °С (растворы смол). Если процесс проводят при повышенной температуре к реактору, должен быть подключен холодильник 8 для конденсации паров метиленгликоля и воды и возврата их в реактор. Концентрирование реакционной смеси чаще всего осуществляется при разрежении, поэтому установка для приготовления смеси снабжается вакуум-насосом 10 и приемником для сбора конденсата 9. После окончания реакции поликонденсации раствор охлаждают до 25-30 °С, определяют его pH и добавляют расчетное количество аммиачной воды до pH 7-8.

Концентрирование реакционной смеси (сушку) проводят в том же реакторе, соединенном с холодильником и вакуум-приемником при остаточном давлении 13-26 кПа и температуре 50-70 °С. Контроль процесса осуществляют по показателю преломления и вязкости раствора.

Конденсационный раствор или раствор смолы после отключения вакуума и охлаждения через фильтр 4 переводят в сборник.

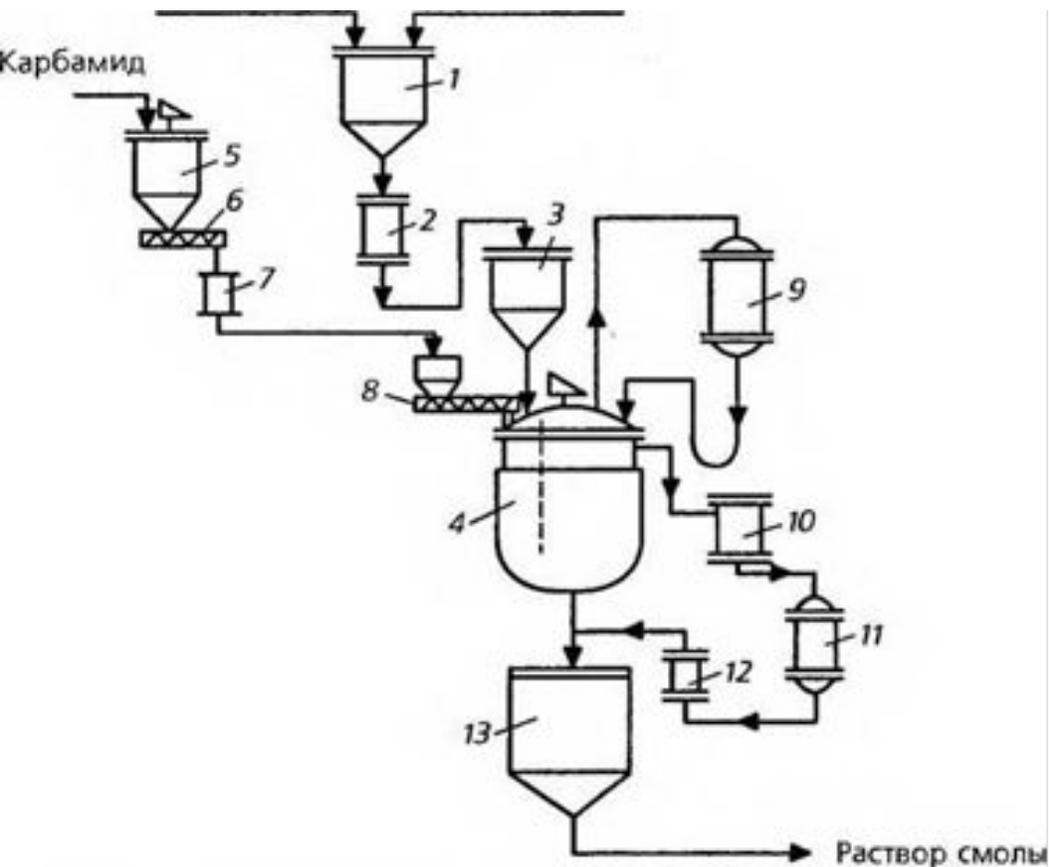


Схема производства карбамидоформальдегидной смолы непрерывным методом:

1 — аппарат для приготовления раствора уротропина в формалине;  
 2, 10, 12 — фильтры; 3 — напорный бак; 4 — реактор; 5 — емкость с  
 ворошителем; 6, 8 — шнековые питатели; 7 — дозировочные весы;  
 9, 11 — холодильники; 13 — приемник

В аппарате 1 готовят 4 %-ный раствор (pH 7,0-7,5) гексаметилентетрамина в 36-37 %-ном формалине. Этот раствор через фильтр 2 насосом подается в напорный бак 3, откуда через расходомер непрерывно поступает в реактор 4.

Карбамид через емкость с ворошителем 5, шнековые питатели 6 и 8 и автоматические весы 7 непрерывно подается в реактор 4. Питатель 6 подает на автоматические дозировочные весы 7 порцию карбамида. Далее карбамид порциями сбрасывается в питатель 8. Затем цикл повторяется. Питатель 8 работает непрерывно и подает каждую навеску карбамида в реактор за 40-50 с. Остальные 10-20 с цикла питатель 8 работает вхолостую.

Скорость подачи реагентов в реактор 4 такова, что время пребывания в нем смеси (время контакта) составляет 8-10 мин. Мольное соотношение карбамид: формальдегид составляет 1:1,5. Смесь непрерывно перемешивается турбинной мешалкой. Температура в реакторе поддерживается около 80 °С подачей пара во внутренний змеевик.

Конденсационный раствор с содержанием свободного формальдегида 4-4,5 % и pH 8,8-9,2 непрерывно отводится из большой зоны, фильтруется на крупноячеистом фильтре 10, охлаждается до 25-27 °С в пленочном холодильнике 11 и насосом через фильтр 12 подается либо в непрерывный мешатель, либо накапливается в приемнике 13 для последующей периодической переработки.

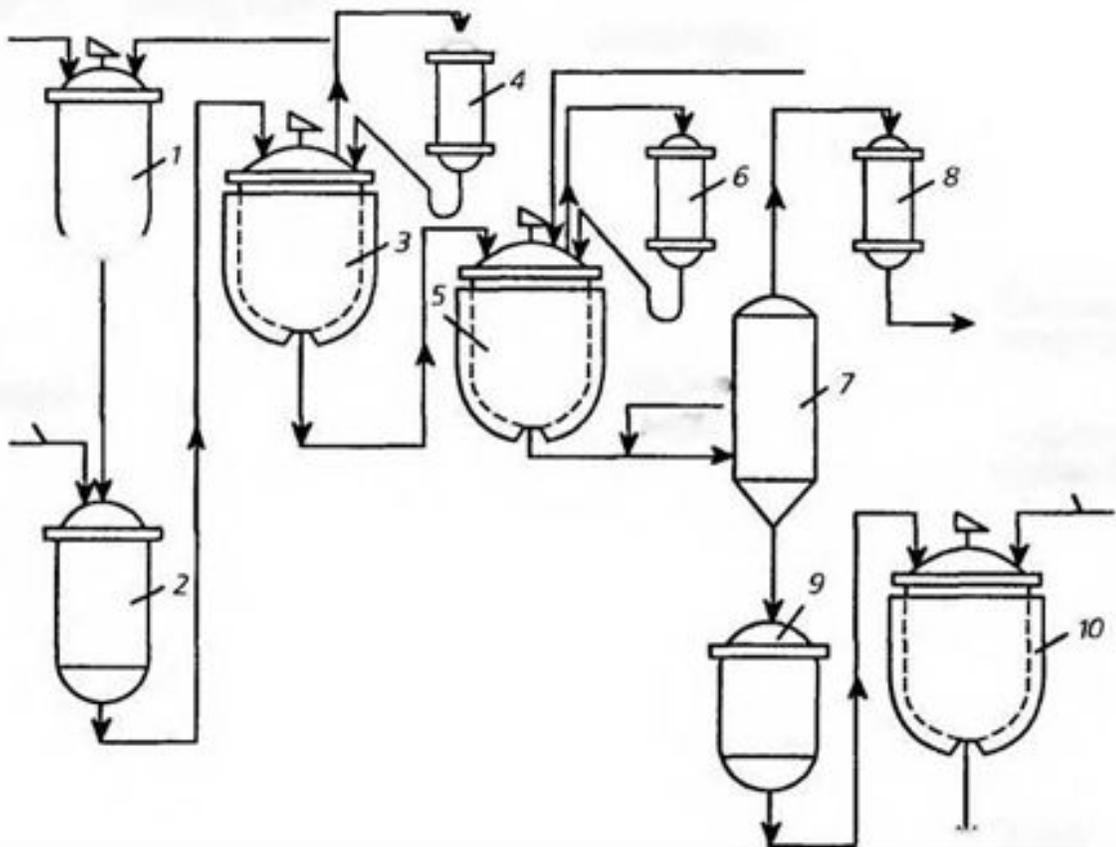


Схема производства карбамидоформальдегидных смол тина УКС непрерывным методом:

1 — смеситель; 2 — аппарат для растворения мочевины; 3 — реактор для поликонденсации в щелочной среде; 4,6 — холодильники; 5 — реактор для поликонденсации в кислой среде; 7 — кожухотрубный выпарной аппарат; 8 — сеператор; 9 — сборник; 10 — реактор для дополнительной поликонденсации

Смесь формалина и 2 %-ного водного раствора едкого натра с pH 4,8-6,5, приготовленную в смесителе 1, прокачивают через аппарат 2, в который загружен измельченный карбамид, до его полного растворения. Раствор, имеющий pH 7,5-8,5 и температуру 25-35 °С, непрерывно подают в реактор 3, снабженный якорной мешалкой, холодильником и рубашкой для обогрева и охлаждения. При непрерывном перемешивании и температуре 90-98 °С происходит образование метилольных производных карбамида и их поликонденсация в олигомерный продукт. Кислотность среды при этом увеличивается и достигает pH 6-7. Пары охлаждаются в холодильнике 4 и стекают обратно в реактор 3.

Реакционный раствор непрерывно перетекает из реактора 3 в реактор 5 для дальнейшей поликонденсации при 94-98 °С в кислой среде (pH 5,0-5,4), создаваемой непрерывно поступающим 0,5-1,0 %-ным водным раствором серной кислоты. Пары конденсируются в холодильнике 6 и стекают в реактор. При достижении заданной вязкости раствор смолы непрерывно подается в кожухотрубный выпарной аппарат 7, соединенный с сепаратором 8, для нейтрализации до pH 7-8 2 %-ным раствором едкого натра и концентрирования при 96-100 °С до достижения вязкости 50-120 с. Через трубы теплообменника проходит раствор смолы, а в межтрубное пространство подают пар давлением до 0,4 МПа. Пары воды, формалина и метилового спирта выходят из сепаратора и поступают на охлаждение, а затем конденсат передают на очистку.

Раствор смолы определенной вязкости переводят в сборник 9, где нейтрализуют до pH 7-8, а затем — в реактор 10, в который вводят 65 %-ный водный раствор карбамида и проводят дополнительно поликонденсацию смолы при 60-85 °С в целях снижения остаточного содержания формальдегида до 0,5-1,2 %. Готовый раствор смолы стабилизируют 25 %-ным раствором едкого натра (доводят pH до 7,5-9,0) для увеличения ее срока хранения (повышения жизнеспособности), стандартизируют в крупные партии и сливают в бочки или цистерны.