

Н.М. РОМАНОВ, Б.К. ИВАНОВ

***КАРБАМИДО-, МЕЛАМИНО-
И ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ
СМОЛЫ.***

***ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
РАСЧЕТА РЕЦЕПТУР***

***МОСКВА
18 ДЕКАБРЯ 2018 ГОДА***

ОСНОВНЫЕ РЕШЕНИЯ, ВНЕСЕННЫЕ В НОВУЮ РЕДАКЦИЮ КНИГИ



- 1. Многоступенчатый ввод компонентов при синтезе карбамидо- и фенолформальдегидных смол.**
- 2. Расчет рецептур феноло-меламиноформальдегидных смол в случаях не полностью определенного состава.**
- 3. Расчет рецептур смол из смесей КФ – концентрата и формалина при переменных значениях мольных соотношений и сухого остатка.**

РАСЧЕТ РЕЦЕПТУР КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ПРИ ДРОБНОМ ВВЕДЕНИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КОНЦЕНТРАТА

Карбамид на первой стадии вводится двумя частями:

$$K1 = \frac{M(2C_{\Phi} - k_H C_k)}{k_H}. \quad (2.30.1)$$

$$K2 = \frac{2MC_{\Phi}(k_H - k_2)}{k_H \cdot k_2}. \quad (2.30.2)$$

Карбамид на второй стадии, когда масса КФ-концентрата равна $(1 + \omega)M1$ также вводится частями. Принимаем введение карбамида 3 частями.

$$K2 = \frac{2MC_{\Phi}[(1 + \omega)k_2 - k_3] - MC_k k_2 k_3 \omega}{k_2 \cdot k_3}; \quad (2.30.3)$$

$$K4 = \frac{2MC_{\Phi}(1 + \omega)(k_3 - k_4)}{k_3 \cdot k_4}; \quad (2.30.4)$$

$$K5 = \frac{2MC_{\Phi}(1 + \omega)(k_4 - k_5)}{k_4 \cdot k_5}. \quad (2.30.5)$$

Для случая, когда масса второй части КФ-концентрата вводится на конечной стадии синтеза смолы, то в формулы (2.30.3), (2.30.4) и (2.30.5) принимают вид:

$$K3 = \frac{2MC_{\Phi}[k_2 - k_3]}{k_2 \cdot k_3}; \quad (2.30.3A)$$

$$K4 = \frac{2MC_{\Phi}[k_3 - k_4]}{k_3 \cdot k_4}; \quad (2.30.4A)$$

$$K5 = \frac{2MC_{\Phi}[(1 + \omega)k_4 - k_5] - MC_k k_4 \cdot k_5 \omega}{k_4 \cdot k_5}. \quad (2.30.5A)$$



ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛИНА

Масса «технического» фенола, $M_{\Phi e}$

$$M_{\Phi e} = \frac{3,1333 \cdot M_{\Phi} \cdot C_{\Phi}}{C_{\Phi e} \cdot k}, \quad (2.10.1)$$

где k — мольное соотношение фенола к формальдегиду в смоле,
 $C_{\Phi e}$ — концентрация фенола в техническом феноле, в долях.

Первая порция формалина, обеспечивающая мольное соотношение формальдегид: фенол k_H рассчитывается по формуле:

$$M_{\Phi 1} = \frac{k_H \cdot M_{\Phi e} C_{\Phi e}}{3,1333 \cdot C_{\Phi}}, \quad (2.10.11 \text{ (a)})$$

Масса второй (промежуточной) порции формалина рассчитывается по формуле:

$$M_{\Phi 2} = \frac{M_{\Phi e} C_{\Phi e} (k_2 - k_H)}{3,1333 \cdot C_{\Phi}}, \quad (2.10.11 \text{ (б)})$$

Масса последней порции формалина рассчитывается по формуле:

$$M_{\Phi 3} = \frac{M_{\Phi e} \cdot C_{\Phi e} (k_K - k_2)}{3,1333 \cdot C_{\Phi}}, \quad (2.10.11 \text{ (в)})$$



РАСЧЕТ РЕЦЕПТУР ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ СМЕСИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КОНЦЕНТРАТА И ФОРМАЛИНА. СМОЛЫ МОДИФИЦИРОВАНЫ ДОБАВКАМИ.

Задача. Необходимо получить фенолформальдегидную смолу (ФФ-смолу) в которой мольное соотношение формальдегид (Ф): фенол (Фе) $\Phi:\Phi_e$ равно k , при этом содержание карбамида должно быть равно δ_k долей от массы фенола, содержание гидроокиси натрия равно δ_{Na} долей от массы фенола. Расчетный сухой остаток, P^* . Поправкой на конденсационную воду пренебречь. В качестве сырья используют КФ-концентрат (содержание формальдегида C_Φ , карбамида C_k), формалин с содержанием формальдегида C_f и технический фенол с содержанием фенола C_{Φ_e} . Смола модифицирована добавкой — индивидуальное вещество в количестве δ_d от массы фенола.

Приравняв массы КФ-концентратов из соотношений (3.4.24) и (3.4.25) получаем условия существования рецептур ФФ-смол, удовлетворяющих поставленным требованиям.



$$k = \frac{3,1333(C_\Phi + \varphi C_f) \cdot \delta_k}{C_k}. \quad (3.4.26)$$

Из этого соотношения можно рассчитать величину φ

$$\varphi = \frac{\frac{C_k \cdot k}{3,1333 \cdot \delta_k} - C_\Phi}{C_f}. \quad (3.4.27)$$

Из соотношений (3.4.26) и (3.4.27) следует важнейший вывод, а именно, не могут существовать ФФ — смолы с произвольными значениями k , δ_k и φ .

РАСЧЕТ РЕЦЕПТУР ФЕНОЛО-МЕЛАМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ИЗ ФОРМАЛИНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ

Постановка задачи.

Пусть необходимо получить смолу с мольным соотношением меламина: фенол равным k_A , мольным соотношением формальдегид: сумма молей фенола и меламина, равным k_Φ , с сухим остатком равным P и содержащую δ долей специальных добавок от массы фенола при этом содержание меламина в смоле должно быть равно $CM\%$. В качестве сырья используют формалин с концентрацией равной C_f и технический фенол с содержанием основного вещества $C_{\Phi e}$. Требуется рассчитать массы загружаемых компонентов.

Расчетный сухой остаток, P^*

$$P^* = \frac{\Pi}{M_{CM}} = \frac{1 + 1,3404k_A + 0,319 \cdot k_\Phi(1 + k_A) + \sum_{i=1}^n \delta_i + \sum_{j=1}^m \delta_j c_j}{\frac{1}{C_{\Phi e}} + 1,3404k_A + \frac{0,319 \cdot k_\Phi(1 + k_A)}{c_f} + \alpha + \sum_{i=1}^n \delta_i + \sum_{j=1}^m \delta_j} \quad (2.10.1.3)$$

Содержание меламина в смоле, CM (в долях)

$$CM = \frac{M_M}{M_{CM}}.$$

После подстановки и преобразований содержание меламина в смоле равно, CM (в долях)

$$CM = \frac{1,3404 \cdot k_A}{\frac{1}{C_{\Phi e}} + 1,3404k_A + \frac{0,319 \cdot k_\Phi(1 + k_A)}{c_f} + \alpha + \sum_{i=1}^n \delta_i + \sum_{j=1}^m \delta_j} \quad (2.10.1.4)$$



РАСЧЕТ РЕЦЕПТУР ФЕНОЛО-МЕЛАМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ИЗ ФОРМАЛИНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ

Величины k_A , k_Φ и α неизвестны. В то же время, на основании опыта работы с фенолформальдегидными смолами, величину k_Φ можно задать. В этом случае, решая совместно уравнения (2.10.1.3) и (2.10.1.4) можно рассчитать величины k_A и α , что позволит осуществить расчет рецептуры смолы. Разделив (2.10.1.4) на (2.10.1.3), получаем соотношение (2.10.1.5)

$$\frac{CM}{P^*} = \frac{1,3404 \cdot k_A}{1 + 1,3404k_A + 0,319 \cdot k_\Phi(1 + k_A) + \sum_{i=1}^n \delta_i + \sum_{j=1}^m \delta_j c_j} \quad (2.10.1.5)$$

Из этого выражения находим величину k_A

$$k_A = \frac{1 + 0,319 \cdot k_\Phi + \sum_{i=1}^n \delta_i + \sum_{j=1}^m \delta_j c_j}{1,3404 \left(\frac{P^*}{CM} - 1 \right) - 0,319k_\Phi} \quad (2.10.1.6)$$

Долю воды, α рассчитываем используя формулу (2.10.1.3), подстановкой найденной величины k_A

$$\alpha = \frac{1 + 1,3404k_A + 0,319 \cdot k_\Phi(1 + k_A) + \sum_{i=1}^n \delta_i + \sum_{j=1}^m \delta_j c_j}{P^*} - \frac{1}{C_{\Phi e}} - \left(-1,3404k_A - \frac{0,319k_\Phi(1 + k_A)}{C_f} - \sum_{i=1}^n \delta_i - \sum_{j=1}^m \delta_j \right) \quad (2.10.1.7)$$

Найденные величины k_A и α позволяют рассчитать рецептуру смолы.



РАСЧЕТ РЕЦЕПТУР КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ИЗ СМЕСИ ФОРМАЛИНА И КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ МОЛЬНЫХ СООТНОШЕНИЙ И СУХОГО ОСТАТКА

Постановка задачи. Технологией синтеза смолы предусмотрено последовательное изменение сухого остатка и мольного соотношения карбамид: формальдегид по стадиям процесса. Для синтеза смолы используют формалин с концентрацией C_f , для корректировки сухого остатка и мольного соотношения КФ-концентрат и карбамид.

Особенностью технологии является то, что на первой стадии расчетный сухой остаток равен P^*1 , на второй P^*2 , а в готовой смоле $^*P_{см}$, причем $P^*1 < P^*2 < ^*P_{см}$. Мольное соотношение меняется от k_n , через $k_{пр}$ до k_k , так что в самом общем случае $k_n > k_{пр} > k_k$. Величины P^*1 , $^*P_{см}$, k_n , $k_{пр}$ и k_k задаются технологией. Требуется рассчитать массы КФ-концентрата, формалина, карбамида по стадиям процесса и массу воды на начальной стадии реакции.



После подстановки в уравнение (4.3.13) величины $K1$ и соответствующих преобразований получаем долю воды, α

$$\alpha = \frac{C_f(k_H + 2 - 2P^*1)}{P^*1 \cdot k_H} - 1. \quad (4.3.14)$$

На второй стадии в реакционную смесь добавляется КФ-концентрат в количестве ω долей от массы формалина, т.е. $M_{K\Phi K} = \omega M_f$ и одновременно добавляем вторую часть карбамида, $K2$ до мольного соотношения в реакционной массе равного $k_{\text{пр}}$. Величина ω не известна, она будет подбираться таким образом, чтобы после добавления последней порции карбамида $K3$, расчетный сухой остаток должен быть равен $P_{\text{см}}^*$, при этом

$$P_{\text{см}} = P_{\text{см}}^* - \Delta,$$



где Δ — поправка на конденсационную воду, определяемую по уравнению (2.18).

Расчетный сухой остаток в смоле, $P_{\text{см}}^*$

$$P_{\text{см}}^* = \frac{(\omega C_{\Phi} + C_f) \left(1 + \frac{2}{k_K}\right)}{1 + \alpha + \omega(1 - C_K) + \frac{2(\omega C_{\Phi} + C_f)}{k_K}}. \quad (4.3.24)$$

Если величина $P_{\text{см}}^*$ задана, то из уравнения (4.3.24) можно найти величину ω

$$\omega = \frac{P_{\text{см}}^* [k_K(1 + \alpha) + 2C_f] - C_f(k_K + 2)}{C_{\Phi}(k_K + 2) - P_{\text{см}}^* [k_K(1 - C_K) + 2C_{\Phi}]}. \quad (4.3.25)$$

