

УДК 661.743.3

ВЫДЕЛЕНИЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНО-КИСЛОГО СТОКА

А.И. Егоров, аспирант

Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, д.х.н., профессор,
директор института химических и нефтегазовых технологий
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачёва
г. Кемерово

При производстве капролактама на КАО «Азот» города Кемерово в цехе Анон-2 (отделение «Окисление») при окислении циклогексана воздухом образуются водно-кислые стоки. В настоящее время методом утилизации водно-кислого стока является сжигание в специальных печах. В связи с ужесточением экологических норм по выбросам для предприятий и экономической ситуацией обостряется вопрос использования отходов производства с экологической и экономической точек зрения. Одним из выходов является извлечение востребованных продуктов для продажи или возвращения их в производство, что приводит к уменьшению загрязнения окружающей среды от сжигания отходов и к увеличению прибыли предприятия за счёт использования извлечённых веществ.

Экономически наиболее целесообразно, из всех присутствующих кислот в водно-кислом стоке, выделение адипиновой кислоты. С каждым годом увеличивается потребность в её производстве. Это связано с увеличением числа производств, использующих адипиновую кислоту как сырьё.

Существуют следующие способы использования адипиновой кислоты ($C_6O_4H_{10}$) [1, 2]:

- является сырьем (используется около девяноста процентов всей производимой кислоты) в производстве нейлона 66, а также ее полиуретанов и эфиров;
- используется как пищевая добавка (зарегистрирована под номером E-355) для придания продуктам кислого вкуса;
- является основным компонентом средств, предназначенных для удаления накипи;
- применяется для удаления материала, который остался после заполнения швов между плитками из керамики;
- имеет большое значение для получения промежуточных продуктов синтеза.

В России адипиновую кислоту используют, в основном, для производства пластификаторов, полиамидов, полиуретанов [3].

Экспериментальная часть

Образцы водно-кислого стока (25-30°C) производства капролактама были отобраны в отделении «Окисление» перед подачей их в цех, где стоки сжигаются. Был определен состав водно-кислого стока по данным лабораторных анализов с массовой долей компонентов в процентах. Вещества определяли методом жидкостной хроматографии. Результаты лабораторных анализов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав водно-кислого стока

Состав стока	Содержание, %
уксусная и муравьиная кислоты	0,3
капроновая, каприловая и каприновая кислоты	0,5
валериановая кислота	0,1
пропионовая и изомасляная кислоты	0,3
щавелевая кислота	2,8
малоновая кислота	0,8
янтарная кислота	2,1
глутаровая кислота	6,2
адипиновая кислота	8,2
вода	78,7
Итого	100

Как видно из лабораторных анализов в водно-кислом стоке содержится 21,3 % карбоновых и дикарбоновых кислот (38,5 % составляет адипиновая кислота из всех кислот, образующихся вместе с водой в водно-кислом стоке).

Было отобрано девять образцов по 100 мл и выбраны различные температурные режимы воздействия на образцы: 25; 60; 70; 80; 90; 100; 105°C. Нагревание проводили на водяной бане. После нагревания семь образцов подвергались встряхиванию в течение 3 минут. В процессе встряхивания образцов с температурой выше 80°C образовывались газы. Параллельно образцы, нагретые до температуры 100 и 105°C, не подвергались встряхиванию. Затем образцы охлаждались при комнатной температуре в течение суток. Далее образцы фильтровали и отфильтрованную часть взвешивали и определяли объем раствора. Результаты после нагревания, охлаждения и фильтрования (состав, количество раствора и хлопьев) представлены в табл. 2.

Затем отфильтрованный образец, который нагревали до 80°C, был помещен в сушильный шкаф для определения максимальной температуры сушки. Начальная температура сушки 50°C увеличивалась каждые 15 минут на 10°C. До температуры 110°C никаких изменений с образцом не происходило и масса уменьшалась равномерно. При температуре 120°C появился резкий запах кислоты и уменьшение массы. По результатам эксперимента выбрана температура сушки 95-105°C. Сушка ввелась в течение 7 часов. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 2

Результаты после нагревания, охлаждения и фильтрования.

Температура, °С	После нагревания	Спустя 10 мин.	Спустя сутки
й	без изменений	без изменений	без изменений
60	без изменений	без изменений	без изменений
70	без изменений	без изменений	без изменений
80	без изменений, 95 мл раствора	без изменений, 95 мл раствора	88 мл раствора, 5,32 г хлопьев
90	без изменений, 84 мл раствора	В 84 мл раствора 7 мл хлопьев	71 мл раствора, 9,56 г хлопьев
100	без изменений, 64 мл раствора	В 63 мл раствора 23 мл хлопьев	34 мл раствора, 28,02 г хлопьев
100 (без встряхивания)	без изменений, 64 мл раствора	без изменений, 63,5 мл раствора	41 мл раствора, 19,56 г хлопьев
105	В 30 мл раствора 15 мл хлопьев	В 28 мл раствора 18 мл хлопьев	9 мл раствора, 17,14 г хлопьев
105 (без встряхивания)	В 30 мл раствора 15 мл хлопьев	В 28,5 мл раствора 16 мл хлопьев	15 мл раствора, 11,56 г хлопьев

Таблица 3

Результаты сушки

Температура нагрева, °С	Масса образцов, г	
	до сушки	после сушки
90	9,56	8,22
100	28,02	26,24
100 (без встряхивания)	19,56	17,94
105	17,14	15,15
105 (без встряхивания)	11,56	9,83

Таблица 4

Содержание кислот в образце после сушки.

Наименование вещества	Содержание, %
муравьиная и уксусная кислоты	0,04
изовалерьяновая, изомасляная и пропионовая кислоты	5,24
валерьяновая кислота	0,32
капроновая кислота	0,23
каприловая кислота	1,29
каприновая кислота	4,42
щавелевая кислота	0,19
малоновая кислота	2,12
янтарная кислота	1,32
глутаровая кислота	3,10
адипиновая кислота	75,65

Единственным образцом, который после семи часов сушки практически не содержал влаги, был образец нагреваемый до температуры 105°C со встряхиванием. Этот образец направлен на жидкостную хроматографию.

Содержание кислот в образце после сушки представлены в табл. 4.

В результате эксперимента получено увеличение на порядок (от 8,2 до 75,65 %) содержание адипиновой кислоты, что делает возможным её извлечение из водно-кислого слоя с целью дальнейшего использования.

Список литературы:

1. Адипиновая кислота: свойства, применение. [Электронный ресурс] // Выживание – Пользности - Наука. – 2013. Режим доступа: <http://www.vigivanie.com/nauka/1476-kislota>. - [26.03.16].
2. Adipic Acid: A Techno-Commercial Profile / Special Report // Chemical Weekly. April 7, 2009. – P. 187-195.
3. Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама / Соколова А.А. // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2013. – Т. 8. – № 6. – С 78-81.