

УДК 661.745

ВЛИЯНИЕ АММОНИЙНЫХ ДОБАВОК НА ТЕМПЕРАТУРУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНОГО КОНЦЕНТРАТА

В.Э. Суровая, к.х.н., Е.Л. Сивачев, доцент

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В результате производства капролактама - многотоннажного продукта современной нефтехимической отрасли из циклогексана или бензола получается большое количество отходов, которые до сих пор не нашли квалифицированного использования и, в основном, сжигаются [1].

Так, на стадии окисления циклогексана кислородом воздуха на предприятии КАО «АЗОТ» образуется щелочной концентрат производства капролактама (ЩКПК).

Изучение физико-химических свойств ЩКПК, возможность альтернативного применения отхода, как профилактического средства против смерзания влажных углей (8-35)%, привлекает внимание исследователей различного профиля [2-5].

Кроме того, ЩКПК придает изделиям пластичность, морозостойкость, способствует образованию в бетоне закрытых сферических микропустот, увеличивает прочность, устойчивость к растрескиванию, увеличивает влагонепроницаемость готовых конструкций.

ЩКПК представляет собой упаренный в цехе кальцинированной соды водный раствор натриевых солей кислых побочных продуктов окисления циклогексана производства капролактама.

Раствор натриевых солей (адипат натрия) получают после предварительного удаления большей части кислот из продуктов окисления экстракцией, с последующей нейтрализацией всех кислот.

Упаренный раствор адипата натрия поступает на стадию высокотемпературного окисления или отгружается потребителям в железнодорожные или автоцистерны.

В зависимости от назначения ЩКПК выпускают двух марок:

А – для строительной отрасли, в дорожном строительстве в качестве пластификатора;

В – для угольной отрасли для обработки железнодорожных вагонов и других транспортных средств при отгрузке продукции, с целью предотвращения примерзания отгружаемой продукции к металлическим поверхностям при минусовых температурах, для устранения пылеобразования при транспортировке угля и руды.

Физико-химические показатели ЩКПК по стандарту организации СТО 05761637-003-2008 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико–химические характеристики ЩКПК

№	Наименование показателей	нормы	
		марка А	марка В
1	Внешний вид	Жидкость от коричневого до темно-коричневого цвета, непрозрачная, без видимых механических примесей	
2	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,100 – 1,250	1,150 – 1,250
3	Массовая доля сухого остатка, %	25,0 – 53,0	40,0 – 53,0
4	Массовая доля адипата натрия, %	18,0 – 36,0	25,0 – 36,0
5	рН раствора, ед. рН	10,0 – 13,0	10,0 – 13,0
6	Температура кристаллизации, °С	минус 45 – минус 50	

За температуру кристаллизации принимали высшую точку подъема температуры после ее понижения ниже температуры кристаллизации или температуру, сохраняющуюся в течение процесса его кристаллизации.

В связи с тем, что ЩКПК представляет собой не просто технический продукт, а многокомпонентный водный раствор, определение температуры кристаллизации ЩКПК значительно осложнено. При определении температуры кристаллизации ЩКПК проводился дополнительный контроль за физическим состоянием жидкости (повышение вязкости, невозможность перемешивания, появление кристаллов в объеме пробы).

Для определения возможности снижения температуры кристаллизации и плотности в ЩКПК вводили следующие добавки с массовой долей не более 10 %:

- карбамид (NH₂)₂CO;
- сульфат аммония (NH₄)₂SO₄;
- аммиачную селитру (NH₄NO₃);
- смесь карбамида с аммиачной селитрой в соотношении 1:1 по массе.

Отметим, что карбамид хорошо растворяется в ЩКПК.

В результате исследований было установлено, что температура кристаллизации ЩКПК с массовой долей карбамида 3 % и 7 % составила минус 31,5°С и минус 30°С, соответственно, при температуре кристаллизации исходного раствора с ρ-1,180 г/см³ минус 26°С.

Раствор с массовой долей карбамида 3 %, полученный из ЩКПК с ρ-1,210 г/см³, имел две температуры кристаллизации - минус 36°С, минус 46°С,

На рисунке 1 в качестве примера приведена зависимость температуры кристаллизации ЩКПК с добавкой 3% карбамида от времени.

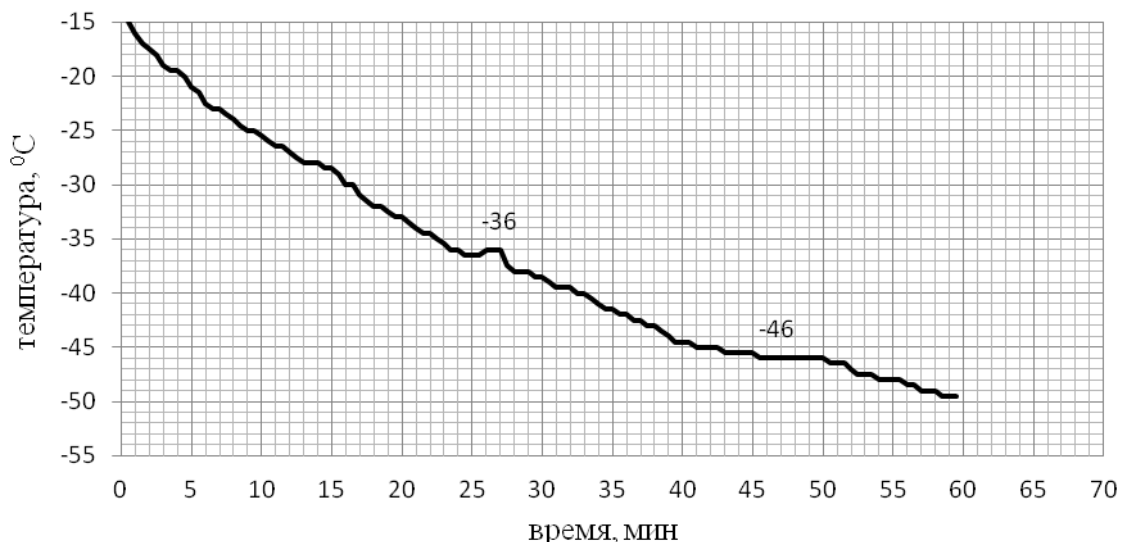


Рис. 1. ЩКПК с добавкой 3% карбамида $\rho=1,21 \text{ г/см}^3$.

Влияние добавки сульфата аммония незначительно снизило температуру кристаллизации ЩКПК. К тому же сульфат аммония плохо растворяется в ЩКПК.

Установлено, что температура кристаллизации ЩКПК с $\rho 1,180 \text{ г/см}^3$ с массовой долей сульфата аммония 3 % составила минус 26°C и минус 28°C против минус 26°C в исходном растворе.

Из рисунка 2 видно, что кривая охлаждения ЩКПК с массовой долей сульфата аммония 7 % имеет много пиков.

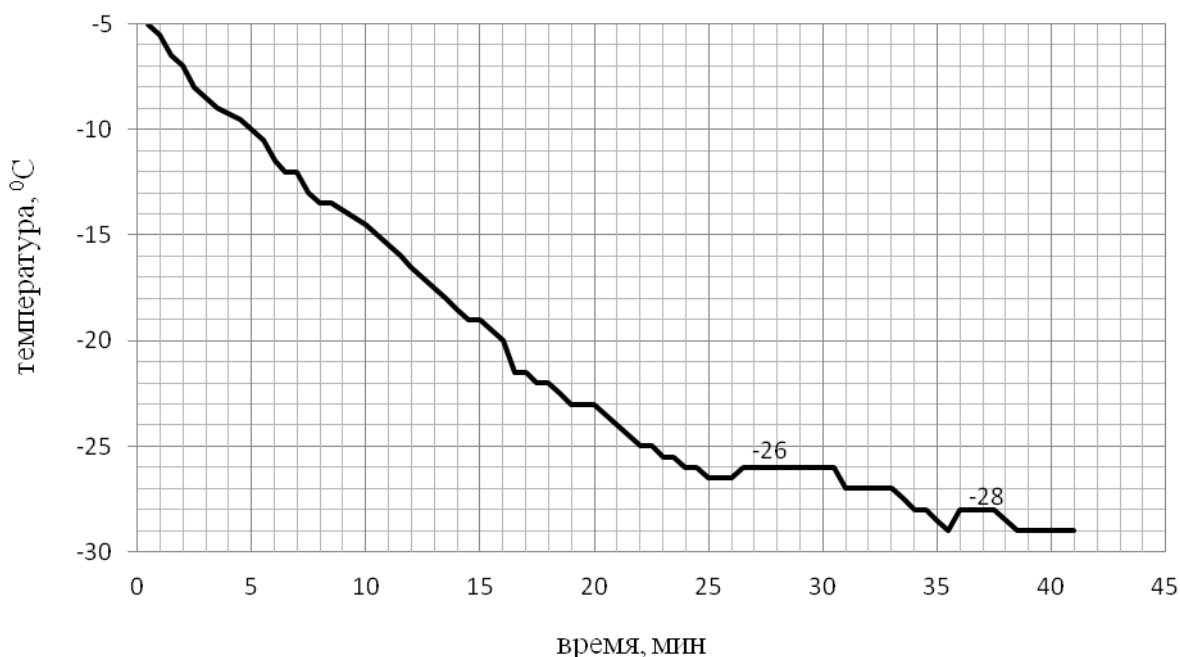


Рис. 2. ЩКПК с добавкой 3% сульфата аммония $\rho=1,185 \text{ г/см}^3$.

Использование в качестве добавки аммиачной селитры привело к снижению температуры кристаллизации всего на 2°C . Аммиачная селитра

хорошо растворяется в ЦКПК и увеличивает плотность раствора (при массовой доле 7 % от ρ 1,180 г/см³ до ρ 1,194 г/см³).

Температура кристаллизации ЦКПК с массовой долей аммиачной селитры 7 % составила минус 28°C при температуре кристаллизации исходного раствора минус 26°C.

Смесь карбамида с аммиачной селитрой в соотношении 1:1 по массе добавляли в ЦКПК с массовой долей 3 % и 7 %.

В результате исследований установлено, что температура кристаллизации ЦКПК с массовой долей смесей 3% и 7% составила минус 28°C и минус 31,5°C, соответственно, при температуре кристаллизации исходного раствора с ρ -1,180 г/см³ минус 26°C.

На рисунке 3 представлена зависимость температуры кристаллизации ЦКПК с добавкой 7% смесь карбамида с аммиачной селитрой в соотношении 1:1 по массе от времени.

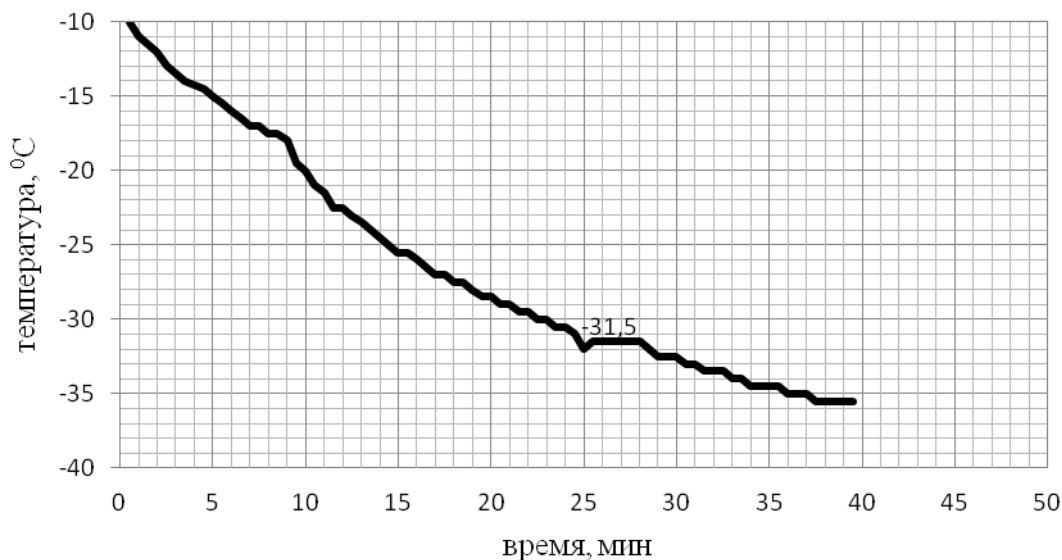


Рис. 3. ЦКПК с добавкой 7% (1/1=карбамид/селитра) $\rho=1,189$ г/см³

Результаты исследований влияния аммонийных добавок на температуру кристаллизации ЦКПК сведены в таблицу 2.

Таблица 2
Влияние аммонийных добавок на температуру кристаллизации ЦКПК

№ п/п	Наименование пробы	ρ (20 °C) г/см ³	Температура кристаллизации °C	Примечания
		1,100-1,250	«-45»-«-50»	
1	Исходный ЦКПК	1,180	-26	кристаллы
2	ЦКПК($\rho=1,180$ г/см ³) с добавкой 3% карбамида	1.183	-31,5	кристаллы

3	ЩКПК($\rho=1,180$ г/см ³) с добавкой 7% карбамида	1.185	-30	кристаллы
4	ЩКПК($\rho=1,210$ г/см ³) с добавкой 7% карбамида	1.214	-36 -46	кристаллы
5	ЩКПК($\rho=1,180$ г/см ³) с добавкой 3% сульфата аммония	1.185	-26 -28	кристаллы
6	ЩКПК($\rho=1,180$ г/см ³) с добавкой 7% сульфата аммония	1.187	много	дробная кристаллизация
7	ЩКПК($\rho=1,180$ г/см ³) с добавкой 7 % селитры	1.194	-28	кристаллы
8	ЩКПК($\rho=1,180$ г/см ³) с добавкой 3% смеси (1/1=карбамид/селитра)	1.185	-28	кристаллы
9	ЩКПК($\rho=1,180$ г/см ³) с добавкой 7% смеси (1/1=карбамид/селитра)	1.189	-31,5	кристаллы

Список литературы:

1. Сумарченкова И.А. Изучение методов переработки отходов производства капролактама: Автореф. дис. канд. хим. Наук. – Самара, СГТУ. – 26 с.
2. Гуцин А.А., Ермаков А.Ю., Мирошников А.М. Исследование смерзаемости угля при складировании и транспортировке // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016. – № 4. – С. 140–154.
3. Ощепков И.А. Химическая обработка минерального и топливного сырья на стадиях их подготовки и переработки в производстве портландцемента мокрым способом // Вестник КузГТУ, 2011. № 1. С. 90–97.
4. Покатилов А.В. Исследование термоустойчивых составов для однорастворного электрохимического закрепления грунтов // Вестник КузГТУ, 2017. № 2. С. 28–35.
5. Можейко Ф.Ф., Поткина Т.Н., Гончарик И.И., Готто З.А. Регулирование устойчивости и структурно-реологических свойств суспендированных жидких комплексных удобрений на основе активированной фосфорной муки // Труды БГТУ. Химия и химическая технология. 2014. № 3. С. 78–83.