

УДК 661.74

## СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ ЩЕЛОЧНОГО СТОКА ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

Е.Л. Сивачев, аспирант гр. ХННаз-151, III курс

В.Э. Суровая, к.х.н., доцент

А.А. Бобровникова, к.х.н., доцент

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

На производствах капролактама, основанных на последовательном превращении циклогексана (или бензола) через ряд промежуточных продуктов (КАО «АЗОТ»), образуется значительное количество органических отходов. Так, на стадии окисления циклогексана кислородом воздуха до смеси циклогексанола и циклогексанона образуется: спиртовая фракция: (СФГЖ) – смесь легких спиртов, с содержанием пентанола до 75 %, щелочной сток производства капролактама (ЩСПК), представляющий собой водный раствор натриевых солей карбоновых и дикарбоновых кислот: адипиновой, глутаровой, оксиакроновой, масляной и др [1].

Представляется возможным использование щелочного отхода производства капролактама в строительной отрасли в качестве пластификатора и присадки для воздуха для бетона, железобетона [2–4], для разжижения высокопрочных структур или понизителей вязкости глинистых растворов [5], а также для обработки угля, руды и песка против глазирования и пыления [6].

Дело в том, что добыча, складирование и транспортировка угля являются составной частью топливно-энергетического комплекса страны и требуют системного подхода к решению таких технических задач, как борьба со смерзанием угля и вскрышных пород при перевозках и перегрузках. Основным средством борьбы со смерзанием угольной массы, примерзанием ее к стенкам и днищу вагонов и самосвалов считается использование жидких профилактических средств.

В результате исследований выявлено, что для промышленного производства профилактического средства против смерзания влажных углей (8-35)% может использоваться многотоннажный недорогой отход производства капролактама (ЩСПК) щелочной концентрат производства капролактама по СТО 05761637-003-2012. Одним из основных требований, предъявляемых к такого рода профилактическим средствам является низкая температура замерзания порядка минус 37 – 40°C, однако в связи с расширением рынков сбыта ЩСПК в северные районы ужесточаются требования потребителей к его качеству, в том числе по температуре кристаллизации и замерзания.

Из щелочного концентрата производства капролактама с плотностью 1,217 г/см<sup>3</sup> путем разбавления дистиллированной водой готовили модельные растворы с плотностью (1,180 - 1,214) г/см<sup>3</sup>.

Исходные пробы ЩКПК и приготовленные на их основе растворы контролировали на следующие показатели: температуры кристаллизации и замерзания, плотность ( $\rho$ ) при 20°C, pH, вязкость, вспениваемость, массовые доли гидроксида натрия (NaOH) и адипата натрия.

Температуру кристаллизации растворов определяли по ГОСТ 18995.5-73 и по разработанной методике измерения температуры кристаллизации ЩКПК и модернизированного ЩКПК.

За температуру кристаллизации принимали высшую точку подъема температуры после ее понижения ниже температуры кристаллизации или температуру, сохраняющуюся в течение процесса кристаллизации. В случае отсутствия этих признаков за температуру кристаллизации принимали температуру, при которой кристаллизация наблюдалась визуально, либо увеличивалась вязкость анализируемой жидкости до состояния налипания на термометр.

В связи с проблемами определения температуры кристаллизации для сложных растворов и неоднозначности получаемых результатов дополнительно ввели показатель - температура замерзания, которую определяли по методике измерений температуры замерзания щелочного концентрата производства капролактама (ЩКПК) и модифицированного ЩКПК. За температуру замерзания принимали температуру, при которой значительно увеличивается вязкость смеси до прекращения ее перемешивания.

В результате исследований установлено, что при нагревании кинематическая вязкость ЩКПК снижается. С увеличением плотности ЩКПК от 1,180 г/см<sup>3</sup> до 1,213 г/см<sup>3</sup> кинематическая вязкость ЩКПК незначительно повышается: при температуре (24-25) °C от 16,0 мм<sup>2</sup>/с до 20,6 мм<sup>2</sup>/с, при температуре 40 °C от 8,8 мм<sup>2</sup>/с до 10,9 мм<sup>2</sup>/с, а при температуре 80 °C от 2,8 мм<sup>2</sup>/с до 3,3 мм<sup>2</sup>/с.

Использование в качестве добавок этиленгликоля или смеси этиленгликоля с этиловым спиртом в количестве от 5% до 15% привело к снижению кинематической вязкости модернизированного ЩКПК с 21,09 мм<sup>2</sup>/с до (16,83-18,57)мм<sup>2</sup>/с. Однако температура замерзания понижалась до 3 °C только при внесении в ЩКПК смеси этиленгликоля с этиловым спиртом.

Введение ПАВ в ЩКПК от 0,5 % об. до 5,0 %об. не оказывает влияния на температуру замерзания.

В пробах с добавлением концентрированных соляной, муравьиной и уксусной кислот температура замерзания снизилась на (2-5) °C.

Использование водного раствора НКК привело к разбавлению ЩКПК и как следствие к повышению температуры замерзания.

Значения рН ЩКПК по норме СТО составляет (10-14). Известно, что высокие значения рН – это перерасход щелочи на производстве, вредное влияние на экологию и человека при работе с ЩКПК.

Для снижения рН с (12-14) ед до 8,5 ед в ЩКПК вводили органические и неорганические кислоты. Результаты исследований рН на температуру замерзания ЩКПК представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние рН на температуру замерзания ЩКПК

Загрузка анализируемой смеси, см <sup>3</sup>			рН пробы	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Температура замерзания, °C		
ЩКПК	Добавки			ЩКПК				
	название	объем см <sup>3</sup>		исходный	модернизованный			
100	-	-	12,6	1,206	-	-43		
100	HCl(1:1)	7,4	8,4	1,206	1,197	-44		
100	HCl к.	2,0	8,5	1,206	1,203	-45		
100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50%)	3,0	8,4	1,206	1,207	-44		
100	НКК	10,0	8,5	1,206	1,197	-39		
100	НСООН к.	1,2	8,5	1,206	1,203	-45		
100	CH <sub>3</sub> COOHк.	1,2	8,6	1,206	1,201	-48		

Из таблицы видно, что снижение рН ЩКПК серной, соляной (1/1), муравьиной, уксусной кислотами до рН 8,5 не привело к снижению температуры замерзания.

Для измерений температуры кристаллизации и замерзания были отобраны пробы растворов адипата натрия Образец 1 с плотностью 1,147 г/см<sup>3</sup> и Образец 2 с плотностью 1,127 г/см<sup>3</sup>. Упариванием этих растворов были приготовлены растворы с плотностью, соответствующей норме на ЩКПК – (1,180-1,215) г/см<sup>3</sup>.

В результате измерений температуры кристаллизации и замерзания растворов адипата натрия Образцы 1, 2 и ЩКПК было установлено, что при увеличении плотности растворов адипата натрия Образцы 1, 2 от 1,146 до 1,211 г/см<sup>3</sup> температуры кристаллизации и замерзания снижались от минус 16 °C до минус 38 °C и от минус 25 °C до 45 °C, соответственно.

Температуры замерзания растворов адипата натрия Образцы 1, 2 при плотности более 1,200 г/см<sup>3</sup> сравнялись и составили минус 45°C.

Для смешанных растворов наименьшую температуру кристаллизации (минус 35 °C) имел раствор с объемной долей адипата натрия (Образец 1) 70 % (табл. 2).

Таблица 2.  
Температуры замерзания растворов адипата натрия

Загрузка, см <sup>3</sup>		Плотность, г/см <sup>3</sup>		Температура, °С	
Образец 1	Образец 2	Образец 1	Образец 2	криSTALLизации	замерзания
30	70	1,187	1,186	(-30) кристаллы	-38
40	60	1,187	1,186	(-31) кристаллы	-38
50	50	1,187	1,186	(-33) кристаллы	-39
70	30	1,187	1,186	(-35) кристаллы	-40

Установлено, что с увеличением плотности раствора от 1106 г/дм<sup>3</sup> до 1215 г/дм<sup>3</sup> температура кристаллизации снижается от минус 10 °С до минус 46 °С, при дальнейшем увеличении плотности раствора ЩКПК до 1,237 г/см<sup>3</sup> наблюдается повышение температуры кристаллизации до минус 39 °С.

### Список литературы:

1. Швец А.С., Скасырская И.А. Разработка структуры компетенций службы логистического управления отходами ОАО «Щекиноазот» // Успехи в химии и химической технологии, 2011. № 13 (129). Т. 25. С. 28–30.
2. Покатилов А.В. Исследование термоустойчивых составов для однорастворного электрохимического закрепления грунтов // Вестник КузГТУ, 2017. № 2. С. 28–35.
3. Гущин А.А. Ермаков А.Ю. Мирошников А.М. Исследование смерзаемости угля при складировании и транспортировке // Горный научно-технический бюллетень. №4. 2016. С. 140-154.
4. Кукуй Д.М., Скворцов В.А. Теория и технология литейного производства. Ч. 1. Формовочные материалы и смеси. – Москва: ИНФРА-М, 2011. – 384 с.
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.
6. 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.