



	2
СОДЕРЖАНИЕ	
ВВЕДЕНИЕ	3
1 Теоретическая часть	5
1.1 Литературный обзор	5
1.2 Физико - химические свойства щелочного стока	6
1.3 Показатели качества щелочного стока по существующему производству	8
1.4 Показатели качества щелочного стока по новому производству	9
1.5 Область применения щелочного стока производства капролактама	9
1.6 Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение ЩСПК, гарантии изготовителя	17
2 Практическая часть	19
Методы анализа определения показателей качества щелочного стока	19
3 Анализ и обработка получаемых результатов	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	43
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	44

## ВВЕДЕНИЕ

Самарская область – высокоразвитый индустриальный район Поволжья, характеризующийся высокой концентрацией производств, делающий грязной природные условия.

Одним из реальных решений из создавшегося положения является углубленная утилизация мусора промышленности с целью получения технического товара. В результате разрешено устранить сразу немного задач: наиболее полно применять природные богатства за счет использования вредных отходов, тем самым уменьшить негативное воздействие на внешнюю природу; уменьшить затраты основной продукции производства, произвести новое требующееся промышленности изделие. Для обесценивания и облегчения переработки отходов необходимо в одном процессе перерабатывать многообразные отходы.

Капролактамы в России производят двумя методами: окислением циклогексана и гидрированием фенола. Больше всего популярный первый метод. При окислении циклогексана вместе с главными продуктами циклогексаноном и циклогексанолом появляется порядок вторичных продуктов, в общем это монокарбоновые и дикарбоновые кислоты и спирты. Создание вторичных продуктов связано с невысокой избирательностью реакции окисления, проходящей по радикально цепному механизму.

Следовательно, после выделения главных продуктов, вторичные продукты, включающие дикарбоновые кислоты удаляющийся из процесса в виде щелочного стока производства капролактама (ЩСПК), в случае проведения нейтрализации реакционной массы раствором щелочи, или водно-кислого стока (ВКС) в случаи водной отмывки реакционной массы.

В связи с пуском энергоэффективного производства циклогексанона (ЭПЦ) произошло изменение состава щелочного стока производства капролактама (ЩСПК). В результате температура начала замерзания ЩСПК повысилась с минус 17 до минус 1 °С, что привело к образованию осадка в цистернах в холодное время года.

Цель – корректировка показателей качества щелочного стока в соответствие с техническими условиями на отход производства капролактама.

Тема актуальна, так как щелочной сток нашел очень обширное применение в промышленности. Изменения в технологии производства привели к несоответствию показателей качества щелочного стока по нормам и возникли трудности с его использованием, что вызвало претензии от потребителей.

Задачи:

1. Изучить теоретическую часть.
2. Требование к щелочному стоку производства на соответствии их требований по паспорту.
3. Изучить технологическую документацию двух производств капролактама.
4. Изучить показатели качества щелочного стока с существующего производства и с внедрения нового производства.
5. Методы анализа и экспериментальная часть.
6. Результаты и обсуждения.

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Литературный обзор

Одним из крупнотоннажных отходов производства капролактама является щелочной сток. В технической литературе можно встретить и другие названия этого продукта – пластифицирующая добавка ПАЩ-1, адипаты (адипинаты) натрия, концентрат органико-щелочной.

Щелочной сток образуется при нейтрализации кислых продуктов процесса жидкофазного окисления циклогексана кислородом воздуха и омылении эфиров, содержащихся в оксидате, разбавленным водным раствором каустической соды. Большинство побочных продуктов окисления циклогексана образуется из моноальдегида адипиновой кислоты.

Следует отметить, что к усиленному смолообразованию, следовательно, загрязнению оксидата и внутренних стенок реакторов окисления способствует присутствие воды в циклогексане, поступающем на установку жидкофазного окисления. Кроме того, при окислении циклогексана, содержащего воду, уменьшается степень конверсии, а соотношение между циклогексаном и циклогексанолом изменяется. Реакция смещается в сторону преобладающего образования циклогексанола. В результате возрастает нагрузка на установку дегидрирования циклогексанола и объем побочных продуктов его переработки, увеличивается себестоимость циклогексанона-ректификата.

Исследованиями установлено, что в состав щелочного стока входят натриевые соли моно- и дикарбоновых кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, капроновой, щавелевой, янтарной, глутаровой, адипиновой), оксикислот (оксикапроновой, оксивалериановой), карбонат натрия, свободный каустик, циклогексанон, циклогексанол и смолистый кислый продукт (смола).

После отгонки циклогексанола и циклогексанона с целью получения товарного продукта и утилизации щелочной сток подвергают концентрированию. При выпаривании содержание натриевых солей моно- и дикарбоновых кислот в пересчете на адипинат натрия увеличивается с 10÷14 %

до 25÷30 %. Конденсат сокового пара с выпарной установки с ХПК не более 3000 мг/дм<sup>3</sup> направляется на биологические очистные сооружения.

Химический состав промышленной партии упаренного щелочного стока ПАО «КуйбышевАзот» приведен в таблице 1.

Содержание компонентов в щелочном стоке во многом зависит от катализатора и условий проведения процессов окисления циклогексана, нейтрализации кислот и омыления эфиров.

Таблица 1 - Химический состав промышленной партии упаренного щелочного стока ПАО «КуйбышевАзот»

Наименование компонентов	Массовые доли, %	Химическая формула
1	2	3
<b>Натриевые соли кислот:</b>		
<i>муравьиной</i>	0,25	HCOONa
<i>уксусной</i>	0,20	CH <sub>3</sub> COONa
<i>пропионовой</i>	0,08	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COONa
<i>масляной</i>	0,42	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COONa
<i>валериановой</i>	2,45	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COONa
<i>капроновой</i>	1,09	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COONa
<i>оксикапроновой</i>	4,43	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COONa
<i>молоновой</i>	0,10	NaOOCCH <sub>2</sub> COONa
<i>янтарной</i>	0,23	NaOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COONa
<i>глутаровой</i>	1,01	NaOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COONa
<i>адипиновой</i>	15,69	NaOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COONa
<b>Циклогексанон</b>		C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O
<b>Циклогексанол</b>		C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH
<b>Едкий натр</b>	1,45	NaOH
<b>Сода кальцинированная</b>	0,32	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>Смола</b>	7,80	
<b>Вода</b>	Остальное до 100	H <sub>2</sub> O

## 1.2 Физико - химические свойства щелочного стока

На состав органических кислот существенное влияние оказывает температура процесса окисления циклогексана. Если окисление проводится при температуре 140<sup>0</sup>С, в основном, образуется адипиновая кислота и низшие дикарбоновые кислоты - щавелевая, молоновая, глутаровая и янтарная. При более высоких температурах процесса окисления соотношение меняется -

содержание дикарбоновых кислот снижается, а концентрация монокрбоновых кислот (от муравьиной по капроновую) возрастает. Изменение давления в пределах от 0,9-5 МПа при постоянной температуре практически не влияет на состав побочных продуктов процесса окисления циклогексана.

Основные физико-химические свойства упаренного щелочного стока представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Физико-химические свойства щелочного стока

№ поз.	Показатели	Численные значения, в пределах
1	2	3
1.	Плотность при $t=20^{\circ}\text{C}$ , $\text{г/см}^3$	$0,98\div 1,2$
2.	Водородный показатель, рН	$10,5\div 12$
3.	Массовая доля натриевых солей моно- и дикарбоновых кислот в пересчете на адипинат натрия, %	25
4.	Массовая доля свободной щелочи, в пересчете на NaOH, %	$0,3\div 1,5$
5.	Массовая доля циклогексанола, %, не более	0,8
6.	Массовая доля циклогексанона, %, не более	0,2
7.	Массовая доля смолы, %	$3\div 10$
8.	Массовая доля сухого остатка, %	$27\div 38$
9.	Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	$-18 \div -27$
10.	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$ , не ниже	110
11.	ХПК, $\text{г O}_2/\text{дм}^3$	$280\div 530$
12.	БПК, $\text{г O}_2/\text{дм}^3$	$180\div 300$
13.	Теплота сгорания сухого остатка, ккал/кг	4200-4500

Для применения в производственных условиях очень важен показатель - массовая доля сухого остатка щелочного стока. Математическая обработка экспериментальных статистических данных показала, что значение массовой доли сухого остатка хорошо корректируется со значением плотности щелочного стока.

Щелочной сток имеет в своем составе летучие органические компоненты и при упаривании его возможны потери, поэтому за 100% продукта при токсикологических исследованиях принимался неразбавленный сток.

ЩСПК – раствор натриевых солей моно и дикарбоновых кислот, представляет из себя негорящий раствор с легким летучим запахом, обладает

щелочной реакцией, не образует при сохранении и применении взрывоопасных концентраций.

По степени воздействия на организм человека в соответствии нормами ГОСТ 12.1.007-76 щелочной сток отнесен к 4<sup>му</sup> классу опасности.

### 1.3 Показатели качества щелочного стока по производству 23 цеха

Товарными продуктами отделения сжигания являются:

- плав соды кальцинированной;
- сток щелочной производства капролактама (ЩСПК);
- масло ПОД-очищенное.

Сток щелочной производства капролактама (далее по тексту ЩСПК) выпускается в соответствии с техническими условиями ТУ 2433-039-00205311-08 с изменением №1 и должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 3:

Таблица 3 - Показатели качества щелочного стока по старому производству

Номер	Наименование показателя	Норма для марок	
		ЩСПК	ЩСПК-А
1	2	3	4
1	Внешний вид	Жидкость от коричневого до темно-коричневого цвета, непрозрачная, без механических примесей	
2	Массовая доля сухого вещества, %	25-45	25-50
3	Массовая доля натриевых солей органических кислот (в пересчете на адипинат натрия), %	18-30	18-36
4	Массовая доля циклогексанола, %, не более	0,8	0,8
5	Массовая доля циклогексанона, %, не более	0,2	0,2
6	Массовая доля смолы, %, не более	10	10
7	рН раствора	10-13	10-13
8	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,1-1,2	1,1-1,2
9	Суммарная массовая доля капролактама и натриевой соли ε - аминокaproновой кислоты, %	не нормируется	3-6

#### 1.4 Показатели качества щелочного стока по производству 35 цеха

Характеристика производимой продукции: готовой продукцией цеха циклогексанона являются циклогексанон технический, растворитель СФПК, сток щелочной производства капролактама (ЩСПК).

Сток щелочной производства капролактама (ЩСПК) выпускается в соответствии с техническими условиями ТУ 2433-039-00205311-08 с изменением №1 и должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 4:

Таблица 4 - Показатели качества щелочного стока по новому производству

Наименование показателя	Норма для марок	
	ЩСПК	ЩСПК-А
1 Внешний вид	Жидкость от коричневого цвета, непрозрачная, без механических примесей	
2 Массовая доля сухого вещества, %	25-45	25-50
3 Массовая доля натриевых солей органических кислот (в пересчете на адипинат натрия), %	18-30	18-36
4 Массовая доля циклогексанола, %, не более	0,8	0,8
5 Массовая доля циклогексанона, %, не более	0,2	0,2
6 Массовая доля смолы, %, не более	10	10
7 pH раствора	10-13	10-13
8 Плотность при 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup>	1,1-1,2	1,1-1,2
9 Суммарная массовая доля капролактама и натриевой соли ε – аминокaproновой кислоты, %	не нормируется	3-6

#### 1.5 Область применения щелочного стока производства капролактама

Наличие полезных продуктов в составе щелочного стока давно привлекает внимание производителей и ученых. В настоящее время разработаны различные способы его переработки, которые позволяют использовать щелочной сток во многих отраслях промышленности.

Одним из направлений использования щелочного стока является получение низших моно- и дикарбоновых кислот- сырья для производства моющих средств, эмульгаторов, пластификаторов, пищевых и парфюмерных

продуктов, а также адипиновой кислоты. Общим для этих процессов является концентрирование щелочного стока путем выпаривания при атмосферном давлении с одновременной азеотропной отгонкой остатков циклогексанона и циклогексанола и последующее подкисление сильными неорганическими кислотами до значения рН 2,3-4,3 – азотной, фосфорной, серной. Следует отметить, что использование азотной кислоты для подкисления сопровождается значительными потерями органических веществ вследствие их окисления. Продукты окисления, образующиеся при этом, препятствуют четкому расслоению смоляной части от водного раствора и кристаллов дикарбоновых кислот. Немаловажную роль имеет также рН среды. Хотя глубокое подкисление щелочного стока позволяет увеличить выход карбоновых кислот, но в этом случае монокрбоновые кислоты загрязняются кислыми органическими примесями.

Переработка щелочного стока в карбоновые кислоты является сложным и многостадийным процессом. Щелочной сток в зависимости от состава и потребности производства может использоваться для получения монокрбоновых кислот, дикарбоновых кислот или комплексно – органических кислот, ацетата натрия и натриевой соли минеральной кислоты. В ряде случаев процесс получения карбоновых кислот может упрощаться, например, монокрбоновые кислоты после подкисления щелочного стока могут быть отогнаны в виде азеотропов из не разделенной на слои смеси при одновременном разбавлении ее водой. Подкисление щелочного стока может производиться в присутствии экстрагента. В обоих случаях упрощается аппаратное оформление процесса, и снижаются потери.

Для промышленного производства пластмасс, синтетических волокон, диаминов требуется адипиновая кислота высокой степени чистоты. Поэтому очистку технической адипиновой кислоты, выделенной из щелочного стока, производят многочисленными способами. Например, путем экстракции её водных растворов хлороформом, этилацетатом и последующим отделением водного раствора и кристаллизацией кислоты, а также обработкой

циклогексанолом или смесью циклогексанола и циклогексанона в присутствии солей неорганических кислот, таких как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , которые обеспечивают лучшее обессмоливание очищаемого продукта. При этом концентрация соли неорганической кислоты должна быть не выше предела насыщения при температуре процесса, которая в свою очередь не должна быть ниже температуры совместной кристаллизации соли неорганической и адипиновой кислот. Хороший результат очистки достигается при обработке технической адипиновой кислоты окислителями – 30% водным раствором перекиси водорода, 4-10% раствором перманганата калия в присутствии минеральной кислоты при pH 2,5-3,5 или азотной кислотой.

Перспективным направлением является также применение щелочного стока с целью получения сложных эфиров. Для превращения в товарный продукт карбоновые кислоты, выделенные из щелочного стока, подвергаются этерификации подходящим спиртом. Подкисленный серной кислотой концентрированный щелочной сток подвергается экстракции. Экстракт подают в колонну для отгонки растворителя и возврата его в цикл. Из кубового продукта первой колонны вакуумной ректификацией выделяют монокарбоновые кислоты (масляная, валериановая и капроновая). Эту смесь кислот этерифицируют пентаэритритом при повышенной температуре в присутствии кислого катализатора. Для удаления непрореагировавших кислот сырая смесь эфиров промывается щелочью, следы щелочи в органическом слое отмываются водой. Смесь эфиров, полученная после отгонки легкокипящих примесей вакуумной дистилляцией, по своим свойствам близка к гидравлическим или машинным (типа турбинного) маслам. Продукт после доведения качества требованиям соответствующих масел может использоваться в различных механизмах.

При этерификации карбоновых кислот низшими спиртами (метанолом, бутанолом и изобутанолом) получают растворители для лакокрасочных материалов.

Однако, способы переработки щелочного стока в карбоновые кислоты и эфиры пока не получили широкого внедрения вследствие сложности их технологии производства, необходимости больших капитальных затрат, а также постоянно растущих требований к чистоте индивидуальных продуктов.

Более действенными оказались методы применения щелочного стока в смежных отраслях промышленности либо без переработки, либо в технологических процессах, которые позволяют довести его до уровня товарной продукции. Так, щелочной сток можно использовать в строительной индустрии в виде добавки в многие строительные материалы, в т.ч. в бетонные смеси.

В последние годы ведутся работы по модифицированию щелочного стока. Модификаторы могут быть одно и полифункциональными. Так, для повышения морозостойкости бетонной смеси используют комплексные добавки, содержащие наряду со щелочным стоком модифицирующие компоненты – нитрит натрия, сульфанол, нитрат кальция, продукт обработки моно- и диалкилфенолов окисью этилена, побочные продукты производств левомицитина и 1,6-гександиамина. Комплексные добавки позволяют снизить температуру изотермического прогрева без изменения режима тепловой обработки.

Комплексная добавка, содержащая поташ, повышает удобоукладываемость бетонной смеси при отрицательных температурах. Регулирование срока схватывания бетонной смеси, возможно, при одновременном введении щелочного стока, поташа и жидкого стекла. Достаточно длительный срок схватывания позволяет готовить бетон на заводах железобетонных изделий и транспортировать его на большие расстояния к месту укладки.

Производство цемента является достаточно энергоемким. Известно, что снижение влажности шлама на 1% приводит к уменьшению удельного расхода топлива на 1-2 %. Влагосодержание сырьевого шлама можно снизить путем использования эффективных разжижителей. Влияние щелочного стока на водопотребность, текучесть и загустеваемость шлама было изучено.

Сырьевой шлам влажностью 43% высушивался до полной потери текучести, затем, постепенно добавляя воду, содержащую различное количество щелочного стока, текучесть доводили до нормальной (55 мм по текучестемеру МХТИ-2).

Сырьевой шлам влажностью 29% имеет растекаемость 42 мм. При введении щелочного стока в количестве от 0,05 до 0,5% снижается водопотребность шлама, что позволяет повысить текучесть шлама. Нормальная растекаемость шлама при его влажности 29% может быть получена только при введении 0,5% щелочного стока. При повышении влажности шлама до 32-33% достаточно 0,12 и 0,05% щелочного стока, чтобы растекаемость увеличилась до оптимальной величины. На многих цементных заводах обжигается сырьевой шлам повышенной влажности, поэтому изучались свойства шлама влажностью 37- 43%. Эти шламы обладают текучестью, величина которой выше оптимальной - составляют 64 – 81 мм. Введение даже 0,05 % щелочного стока значительно повышает их растекаемость. Следует отметить, что внесение щелочного стока выше определенной величины в сырьевой шлам высокой влажности приводит к обратному эффекту. Так, при влажности шлама 37% дозирование 0,4% щелочного стока снижает его растекаемость с 85 до 78 мм, а затем текучесть шлама вновь повышается. Примечательно то, что введение щелочного стока изменяет текучесть сырьевого шлама не в узком интервале концентраций, а постепенно. Это характеризует технологичность добавки – даже при неизбежных колебаниях состава шлама на цементных заводах будет получен положительный результат.

Введение щелочного стока способствует сохранению подвижности шлама во времени. При хранении растекаемость контрольного шлама через 3 суток снизилась на 6 мм, а с добавкой 0,05% щелочного стока всего лишь на 1 мм.

Добавки химических продуктов кроме разжижающего действия иногда влияют на свойства гранул – изменяют пористость. При внесении щелочного стока в сырьевой шлам образуются гранулы с очень мелкими порами.

Изменение пористости приводит к изменению коэффициента переноса тепла в гранулах и ускорению процесса разложения  $\text{CaCO}_3$ .

Введение добавки в шлам способствует увеличению пористости гранул. Исследование структуры пор показало, что в гранулах из шлама с добавкой меньше пор, но они расположены более равномерно и меньше отличаются по размеру. По литературным данным такая структура пор обеспечивает быстрое нагревание гранулы и разложение  $\text{CaCO}_3$ .

Опытно-промышленные испытания щелочного стока ПО «Куйбышевазот» в качестве добавки в сырьевую смесь для получения портландцементного клинкера мокрым способом были проведены на Вольском, Ново-Ульяновском цементных заводах и Жигулевском комбинате строительных материалов. Добавку подавали в бассейн глиняного шлама в количестве 0,5 % масс. в расчете на сухое вещество совместно с водой. Результаты испытаний подтвердили, что щелочной сток является эффективным разжижителем шлама и умеренным интенсификатором помола сырьевой смеси. Введение добавки позволяет снизить влажность шлама на 3% , улучшить реологические свойства сырьевой смеси (густой шлам перекачивается лучше, чем жидкий) и увеличить производительность сырьевых мельниц на 2 т/ч. Заслуживает внимания применение щелочного стока в производстве силикатного кирпича. Подбор оптимального количества добавки осуществляется экспериментальным путем. Требования к исходным материалам (известь, песок, вода) с добавкой щелочного стока такие же, как и для обычной сырьевой смеси без добавки. Процесс приготовления сырьевой смеси с добавкой отличается от обычного тем, что для увлажнения сырьевой смеси в смеситель подается водный раствор щелочного стока низкой концентрации (2-3%) в количестве, необходимом для получения смеси влажностью не более 5-6%. Кирпич с добавкой щелочного стока подвергается автоклавной обработке без изменения её прежнего режима. В результате введения щелочного стока в сырьевую смесь улучшаются её технологические характеристики (однородность, пластичность и нерасслаиваемость), повышается прочность кирпича на 20-40 %, улучшается

его геометрическая форма, уменьшаются водопоглощение на 2-4 %, длительность изотермической выдержки при автоклавной обработке на 25-35 % и плотность кирпича на 5-8 %.

Известен также способ производства глиняного кирпича, в котором кроме традиционных компонентов сырья используются отходы различных отраслей промышленности: металлургической (шлам гальванического производства) и химической (щелочной сток и солут). Добавки используются с целью повышения прочности кирпича, изменения среды сырьевой шихты, улучшения процессов минерализации и утилизации промышленных отходов. Кирпич из такой смеси изготавливают без изменения действующих технологических параметров.

Заслуживает внимания применение щелочного стока в производстве силикатного кирпича. Подбор оптимального количества добавки осуществляется экспериментальным путем. Требования к исходным материалам (известь, песок, вода) с добавкой щелочного стока такие же, как и для обычной сырьевой смеси без добавки. Процесс приготовления сырьевой смеси с добавкой отличается от обычного тем, что для увлажнения сырьевой смеси в смеситель подается водный раствор щелочного стока низкой концентрации (2-3%) в количестве, необходимом для получения смеси влажностью не более 5-6%. Кирпич с добавкой щелочного стока подвергается автоклавной обработке без изменения её прежнего режима. В результате введения щелочного стока в сырьевую смесь улучшаются её технологические характеристики (однородность, пластичность и нерасслаиваемость), повышается прочность кирпича на 20-40 %, улучшается его геометрическая форма, уменьшаются водопоглощение на 2-4 %, длительность изотермической выдержки при автоклавной обработке на 25-35 % и плотность кирпича на 5-8 %.

Известен также способ производства глиняного кирпича, в котором кроме традиционных компонентов сырья используются отходы различных отраслей промышленности: металлургической (шлам гальванического производства) и

химической (щелочной сток и солут). Добавки используются с целью повышения прочности кирпича, изменения среды сырьевой шихты, улучшения процессов минерализации и утилизации промышленных отходов. Кирпич из такой смеси изготавливают без изменения действующих технологических параметров.

Запасы хорошо вспучивающегося глинистого сырья для производства керамзита в значительной степени истощены. С целью улучшения качества керамзита применялись в основном мазут и дизельное топливо. Многочисленные добавки для и замены дефицитных топлив, предложенные в России и зарубежом, практически не используются. Основная причина - этим добавкам необходимо придать удобную технологичную форму, что зачастую трудоемко и сложно. Приготовление таких добавок требует наличия соответствующего оборудования, коммуникаций, зданий и прежде всего инвестиций. Использование щелочного стока в значительной мере облегчает решение этой задачи. Этот малотоксичный, пожаровзрывобезопасный и относительно дешевый реагент отличается высокими технологическими свойствами, при транспортировании и хранении не замерзает при температуре минус 25<sup>0</sup>С. Он вводится в технологический процесс по линии жидких продуктов в глиномешалку. Щелочной сток улучшает формирование сырцовых гранул за счет снижения налипаемости повышается их качество (поверхность гранул более гладкая, без задиров, трещин и сколов).

В производстве фарфора щелочной сток может вноситься на стадии помола сырьевых компонентов. Продолжительность помола при этом сокращается на 1-1,5 часа, уменьшается также расход воды. Механическая прочность фарфоровых изделий с добавкой существенно возрастает после обжига, что позволяет уменьшить толщину стенок формируемых изделий, сделать их более легкими и эстетичными.

Щелочной сток может широко использоваться в нефтедобывающей промышленности.

Создана промывочная жидкость для бурения вечно-мерзлых пород, обладающая минимальным воздействием на стенки скважины, имеющая низкие фильтрационные свойства, не содержащая горячую составляющую, экологически безвредная и дешевая.

1.6 Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение ЩСПК, гарантии изготовителя

1.6.1 ЩСПК транспортируют в специально выделенных железнодорожных цистернах, слив у которых нижний, грузоподъемностью 60 т, а также в автоцистернах моделей АЦ объемом от 4,9-22 м<sup>3</sup>. Люки цистерн должны герметично закрываться и иметь пломбу. Уровень заполнения цистерн должна составлять 90 % от их полной емкости.

ЩСПК по ГОСТ 19433-88 относится к классу 8, подклассу 8.3, классификационный шифр- 8313, номер знака опасности - 8, номер ООН - 1719, аварийная карточка № 818.

1.6.2 Маркировка наносится на обечайку железнодорожной цистерны по ГОСТ 19433-88.

Знак опасности № 8 на автоцистернах размещается на обеих боковых сторонах и сзади, а оранжевая таблица с кодом опасности 80 и с номером ООН 1719 спереди и сзади транспортного средства.

1.6.3 ЩСПК хранят в закрытых металлических емкостях или железобетонных резервуарах, снабженных воздушниками.

ЩСПК допускается хранить на складах как подземных, так и на открытом воздухе при температуре не выше +50°С и не ниже -25°С. При понижении температуры ниже -25°С возможно замерзание ЩСПК.

После оттаивания ЩСПК практически не изменяет своих физико-химических свойств.

1.6.4 Изготовитель должен гарантировать соответствие ЩСПК требованиям технических условий при соблюдении условий

транспортирования и хранения, установленных данными техническими условиями.

Гарантийный срок хранения ЩСПК 1 год со дня производства. По истечении гарантийного срока хранения продукт перед использованием проверяется на соответствие требованиям настоящих отраслевых технических условий.

## 2 Практическая часть

Методы анализа определения показателей качества щелочного стока

Отбор проб:

Пробы отбирают из цистерны при помощи пробоотборника по ГОСТ 2517-2012, медленно погружая его до дна цистерны, обеспечивая равномерный отбор пробы по всей высоте цистерны.

Допускается у изготовителя отбирать пробы из хранилищ, распространяя результаты анализа на формируемые партии.

Отобранные пробы соединяют вместе, перемешивают и помещают в стеклянную сухую чистую емкость с притертой или резиновой пробкой. Объем пробы около 1 дм<sup>3</sup>.

Отобранная проба переносится в лабораторию и выдерживается при комнатной температуре.

На склянку с пробой прикрепляют этикетку с обозначениями: наименование продукта, номер партии, дата отбора пробы, обозначение настоящих ТУ.

### 2.1 Определение внешнего вида

Внешний вид ЩСПК определяют визуально. Для этого в пробирку П1-30-250 ХС по ГОСТ 25336-82 наливают до половины объема анализируемый продукт и просматривают в проходящем свете.

### 2.2 Определение массовой доли сухого вещества

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей  $\pm 2$  % отн. при доверительной вероятности 0,95.

2.2.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

Весы лабораторные высокого класса точности типа ВЛ-210 по ГОСТ Р 53228-2008, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,0005$  г;

Шкаф сушильный общелабораторного назначения ТУ 16-531-299-71, пределы допускаемой погрешности измерения температуры  $\pm 2$  °С.

Стаканчик СВ 34/12 или СН 34/12 по ГОСТ 25336-82.

Эксикатор 2-250 ГОСТ 25336-82.

### 2.2.2 Выполнение измерений

1 г анализируемой пробы ЩСПК вносят в предварительно взвешенный стаканчик, в котором будет высушиваться проба. Результаты взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Приоткрыв крышку стаканчика, его помещают в сушильный шкаф (при необходимости на корковой подставке) и высушивают пробу при (105-110) °С в течение 2 ч. Затем стаканчик с пробой охлаждают 30 минут в эксикаторе и взвешивают. Повторные высушивание, охлаждение и взвешивание повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0005 г.

### 2.3.3 Обработка результатов измерений:

Массовую долю сухого вещества (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2 * 100}{m},$$

где: m- масса пробы ЩСПК, взятая для анализа, г;

$m_1$ - масса стаканчика с пробой ЩСПК после высушивания, г;

$m_2$  - масса стаканчика, г.

За результат работы принимают среднее арифметическое двух параллельных определений анализов, если абсолютное расхождение между параллельными не превышает 0,5 % при доверительной вероятности 0,95.

Массовую долю сухого вещества допускается определять по корреляционной зависимости от плотности пробы ЩСПК.

2.3 Определение массовой доли натриевых солей органических кислот (в пересчете на адипинат натрия)

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей  $\pm 3\%$  отн. при доверительной вероятности 0,95.

2.3.1 Приборы, вспомогательные устройства, реактивы и посуда.

Иономер лабораторный И-160 по ТУ РБ 14694395.003-97, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,05$  рН или рН-метр по ГОСТ 27987;

Весы лабораторные среднего класса точности типа ВЛМК-550 гпо ГОСТ Р 53228-2008, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,020$  г;

Электрод вспомогательный лабораторный ЭВЛ-1МЗ по ТУ 25.05.2181-77;

Электрод стеклянный лабораторный ЭСЛ-43-07 по ТУ 25.05.2234-77;

Стандарт - титры для приготовления буферных растворов-эталонов 2-го разряда для рН-метрии по ГОСТ 8.135-2004;

Бюретка 1-3-2-25-0,1 по ГОСТ 29251-91, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,1$  см<sup>3</sup>;

Пипетка 2-2-20 по ГОСТ 29169-91, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,06$  см<sup>3</sup>;

Колба мерная 1-100-2 по ГОСТ 1770-74, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,20$  см<sup>3</sup>;

Стаканы В-1-150 ТС по ГОСТ 25336-82;

Мешалка магнитная типа ММ-3 по ТУ 25-11-834-80;

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч., раствор с молярной концентрацией  $C(\text{HCl}) = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, приготовление по ГОСТ 25794.1-83;

Гидроксид натрия по ГОСТ 4328-77, х.ч., раствор с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH}) = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, приготовление по ГОСТ 25794.1-83;

Ацетон по ГОСТ 2603-79, ч.д.а.;

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

### 2.3.2 Метод измерения

Метод основан на вытеснении органических кислот из натриевых солей минеральными кислотами и последующим потенциометрическим титрованием смеси кислот раствором гидроксида натрия при добавлении ацетона для более четкой фиксации точки эквивалентности. На кривой титрования получают два скачка потенциала: первый при  $\text{pH} \sim 3$ , соответствующий нейтрализации серной кислоты, второй при  $\text{pH} \sim 9$  - органических кислот.

### 2.3.3 Подготовка к выполнению измерений

Иономер включают в сеть и через 30 минут настраивают его по буферным растворам в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

### 2.3.4 Выполнение измерений

10 г ЩСПК, взвешенный с точностью до второго десятичного знака, переносят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

$20 \text{ см}^3$  полученного раствора пипеткой переносят в стакан-ячейку для потенциометрического титрования, опускают электроды и перемешиватель. Из бюретки при перемешивании приливают раствор соляной кислоты с молярной концентрацией  $C(\text{HCl})=1 \text{ моль/дм}^3$  до  $\text{pH}=2$ . К раствору приливают цилиндром  $60 \text{ см}^3$  ацетона и титруют раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,5 \text{ моль/дм}^3$  до первого скачка  $\text{pH}$  ( $\text{pH} \sim 3-4$ ). Отмечают объем гидроксида натрия, соответствующий первому скачку потенциала ( $V_1$ ). Продолжают титрование до второго скачка потенциала ( $\text{pH} \sim 9$ ) и отмечают объем гидроксида натрия, соответствующий второму скачку потенциала ( $V_2$ ).

Титрование проводят в режиме  $\text{pH}$ , фиксируя показание прибора после добавления каждой порции титранта. Результаты записывают в таблицу 5 и таблицу 6. Скачок потенциала соответствует максимальной разнице величин  $\text{pH}$  после добавления очередной порции титранта.

### 2.3.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю натриевых солей органических кислот, ( $X_1$ , %) в пересчете на адипинат натрия рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_1) * K * 0,04754 * 100 * 100}{m * V},$$

где:  $V_1$  - объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией с  $C(\text{NaOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование до первого скачка рН, см<sup>3</sup>;

$V_2$  - объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией с  $C(\text{NaOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование до второго скачка рН, см<sup>3</sup>;

$K$  - поправочный коэффициент к раствору гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>;

0,04754 - масса адипината натрия, соответствующее 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, г;

$m$  - масса пробы, взятая на анализ, г ;

$V$  - объем аликвоты, взятый на титрование, см<sup>3</sup>.

За результат измерения принимают среднее арифметическое результатов двух определений, если абсолютное расхождение между ними не превышает 0,5 % при доверительной вероятности 0,95.

Абсолютное расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать 1 % при доверительной вероятности 0,95.

## 2.4 Определение массовой доли циклогексанона и циклогексанола

### 2.4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Универсальный газовый хроматограф с детектором ионизации в пламени.

Колонка хроматографическая насадочная металлическая длиной 3 м, диаметром 0,3 см.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ Р 53228.

Линейка измерительная по ГОСТ 427.

Лупа лабораторная ЛИ 3-10<sup>x</sup> по ГОСТ 25706.

Микрошприц типа МШ-10, цена деления 0,2 мкл.

Колба Кн-1-250-29/32 по ГОСТ 25336.

Воронка ВД-1-250 ХС по ГОСТ 25336.

Азот повышенной чистоты, 1-й сорт по ГОСТ 9293.

Водород марки А по ГОСТ 3022 или электролизный от генератора водорода.

Воздух сжатый класс загрязненности 1 по ГОСТ 17433.

Хроматон N-AW-HMDS или хромосорб W-AW, фракция 0,25 - 0,50 мм.

Жидкость кремнийорганическая ПМФС-4 по ГОСТ 15866.

Циклогексанон по ГОСТ 24615.

Циклогексан по ГОСТ 14198.

Циклогексанол по ТУ 113-03-358.

Толуол по ГОСТ 5789, ч.д.а.

Ацетон по ГОСТ 2603, ч.

Эфир диэтиловый, х.ч.

Спирт этиловый, первый сорт по ГОСТ Р 55878.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, 1:4 водный раствор.

#### 2.4.2 Подготовка к анализу

##### 2.4.2.1 Подготовка хроматографической колонки

Колонку промывают растворителями в следующей последовательности: соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:4), дистиллированной водой, ацетоном, этиловым спиртом (10 см<sup>3</sup>), после чего сушат в потоке сухого инертного газа при комнатной температуре.

Отмеряют и взвешивают необходимый для заполнения колонки объем носителя хромосорба W-AW. Навеску ПМФС-4 в количестве 30 % от веса

наполнителя растворяют в диэтиловом эфире. Объем эфира должен превышать объем носителя на  $5 \text{ см}^3$ . Раствор переносят в фарфоровую чашку и высыпают в него носитель. При осторожном перемешивании диэтиловый эфир испаряют в вытяжном шкафу до полного его улетучивания. Затем высушенный наполнитель помещают в склянку дрекселя и вакуумируют в течение 4-5 часов.

Приготовленным сорбентом с помощью вакуумного насоса заполняют колонку. После заполнения в колонку с обоих концов укладывают небольшой слой стекловолна и в конец колонки, который будет присоединен к детектору, металлическую сеточку для предохранения от выноса мелких зерен сорбента и пыли.

Затем колонку устанавливают в прибор, не подсоединяя к детектору и кондиционируют в токе газа-носителя при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  2-3 часа, затем температуру повышают до  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  в минуту и кондиционируют при этой температуре 1 час, затем без газа-носителя 3 часа при той же температуре, потом подают на колонку газ-носитель и продолжают кондиционировать при температуре  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  не менее 8 часов, после чего подсоединяют к детектору. Кондиционирование заканчивают при получении стабильной нулевой линии.

#### 2.4.2.2 Градуировка хроматографа

Для определения градуировочных коэффициентов готовят 5-7 градуировочных растворов циклогексанона, циклогексанола, толуола в циклогексане с содержанием от 0,01% до 0,2% для циклогексанона и от 0,01 % до 0,8 % для циклогексанола. При приготовлении градуировочных растворов необходимо соблюдать следующий порядок: к навеске циклогексанона добавляют циклогексанол, затем толуол и в конце циклогексан.

Градуировочные коэффициенты для циклогексанона и циклогексанола по толуолу рассчитывают по формуле:

$$K_{\text{иан ал}} = \frac{C_{\text{иан ал}} * S_{\text{итол}}}{C_{\text{итол}} * S_{\text{иан(ал)}}},$$

где:  $C_{\text{иан(ал)}}$  – массовая доля циклогексанона (циклогексанола) в смеси, %;

$C_{\text{итол}}$  – массовая доля стандарта - толуола в смеси, %;

$S_{\text{иан(ал)}}$  – площадь пика циклогексанона (циклогексанола), мм<sup>2</sup>;

$S_{\text{итол}}$  – площадь пика толуола, мм<sup>2</sup>.

Для работы используют среднее значение коэффициента  $K$ , определенное из нескольких градуировочных растворов.

$$K_{\text{ан(ал)}} = \frac{K_{\text{иан(ал)}}}{n},$$

где:  $n$  - число градуировочных растворов

Градуировочные коэффициенты определяют не реже 1 раза в три месяца.

#### 2.4.2.3 Подготовка пробы к анализу

50 см<sup>3</sup> анализируемой пробы и 50 см<sup>3</sup> циклогексана помещают в колбу емкостью 250 см<sup>3</sup> с притертой пробкой. Тщательно перемешивают (встряхивают) в течение 10 минут с помощью аппарата для встряхивания.

Затем содержимое колбы переносят в делительную воронку и дают хорошо расслоиться. Нижний водный слой сливают во вторую коническую колбу емкостью 250 см<sup>3</sup> и из этого слоя повторно экстрагируют оставшиеся циклогексанон и циклогексанол повторной порцией циклогексана объемом 50 см<sup>3</sup>. Оба экстракта анализируют отдельно.

На аналитических весах в колбе с эластичной (притертой) пробкой или в бюксе с пришлифованной крышкой взвешивают ~ 5 г экстракта. К навеске экстракта добавляют 0,1г стандарта толуола, вновь взвешивают.

#### 2.4.2.4 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия газохроматографического определения:

- температура, °С:

термостата колонок - 140

испарителя - 180

- скорость потока, дм<sup>3</sup>/ч:

газа-носителя (азота) - 2,0

водорода - 2,0

воздуха - 20,0

- объем пробы, см<sup>3</sup> -  $1,0 \cdot 10^{-3}$

### 2.4.3 Выполнение измерений

Микрошприц промывают 5-7-кратным объемом подготовленной пробы, отбирают 0,001 см<sup>3</sup> и вводят в хроматограф. Каждую пробу анализируют не менее двух раз.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков.

### 2.4.4 Обработка результатов измерений

2.4.4.1 Массовую долю циклогексанона и циклогексанола (С, %) в I и II – ом экстрактах рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{ан ал}} = \frac{S_{\text{ан(ал)}} * K_{\text{ан(ал)}} * g_{\text{тол}} * 100}{S_{\text{тол}} * g_{\text{пр}}},$$

где:  $S_{\text{ан(ал)}}$  – площадь пика циклогексанона (циклогексанола), мм<sup>2</sup>;

$K_{\text{ан(ал)}}$  – градуировочный коэффициент для циклогексанона (циклогексанола), %/мм<sup>2</sup>;

$g_{\text{тол}}$  – навеска добавленного к пробе внутреннего стандарта, г;

$g_{\text{пр}}$  – навеска анализируемой пробы без стандарта, г;

$S_{\text{тол}}$  – площадь пика толуола, мм<sup>2</sup>;

2.4.4.2 Количество циклогексанона и циклогексанола (g, г), извлеченное циклогексаном при экстракции из продукта рассчитывают по формуле:

$$g = \frac{C_{\text{ан(ал)1}} * V_{\text{цг}} * d_{\text{цг}}}{100} + \frac{C_{\text{ан ал 2}} * V_{\text{цг}} * d_{\text{цг}}}{100}$$

где:  $C_{\text{ан(ал)1}}$  и  $C_{\text{ан(ал)2}}$  – массовая доля циклогексанона (циклогексанола) в I-ом и II-ом циклогексановом экстракте, % ;

$V_{\text{цг}}$  – объем циклогексана, взятый для первой и второй экстракции, см<sup>3</sup>;

$d_{\text{цг}}$  – плотность циклогексана, г/см<sup>3</sup>;

2.4.4.3 Массовую долю циклогексанона и циклогексанола в ЩСПК (X, %) определяют по формуле:

$$X = \frac{g * 100}{V_{\text{пр}} * d_{\text{пр}} * K_{\text{изв}}},$$

где:  $g$  – количество циклогексанона (циклогексанола), извлеченное циклогексаном при экстракции из продукта (количество циклогексанона и циклогексанола в циклогексановом экстракте), г;

$V_{\text{пр}}$  – объем анализируемого продукта, взятого для экстракции,  $\text{см}^3$ ;

$d_{\text{пр}}$  – плотность анализируемого продукта,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;

$K_{\text{изв}}$  – коэффициент извлечения циклогексанона, циклогексанола циклогексаном при двукратной экстракции:

для циклогексанона  $K_{\text{изв.}} = 0,9$

для циклогексанола  $K_{\text{изв.}} = 0,8$

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать  $\pm 10\%$  относительно вычисляемой величины.

Суммарная относительная погрешность результатов измерений не превышает  $\pm 15\%$  при доверительной вероятности 0,95.

## 2.5 Определение массовой доли смолы

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей  $\pm 3\%$  отн. при доверительной вероятности 0,95.

### 2.5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

Спектрофотометр типа СФ-26 по ТУ 3-2777-92 или другой аналогичного типа.

Весы лабораторные среднего класса точности типа ВЛМК-550г по ГОСТ 24104-2001, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,020$  г;

Кюветы кварцевые с толщиной поглощающего слоя 10 мм;

Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770-74, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,20$   $\text{см}^3$ ;

Пипетка 7-2-5 по ГОСТ 29169-91, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,03$   $\text{см}^3$ ;

Пипетка 2-2-10 по ГОСТ 29169-91, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,04 \text{ см}^3$ ;

Цилиндр 1-100-2 по ГОСТ 1770-74, пределы допускаемой погрешности  $\pm 1,00 \text{ см}^3$ ;

Стакан В-1-100 ТС по ГОСТ 25336-82;

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77, х.ч., раствор с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,5 \text{ моль/дм}^3$  и раствор с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,25 \text{ моль/дм}^3$ , приготовление по ГОСТ 25794.1;

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч., концентрированная ( $\rho_{20} = 1,84 \text{ г/см}^3$ );

Натрий сернокислый, х.ч., по ГОСТ 4166-76;

Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 2642-001-42624157-98;

Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1178-76.

#### 2.5.2 Подготовка пробы

10 – 50 г ЩСПК, взвешенный с точностью до второго десятичного знака, переносят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят до метки раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,25 \text{ моль/дм}^3$  и перемешивают.

Навеску пробы предварительно подбирают таким образом, чтобы получить нужную величину  $D_1$  по п.5.6.3.

Полученный раствор фильтруют через обеззоленный фильтр (раствор А).

$5 \text{ см}^3$  раствора А, переносят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят до метки раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,25 \text{ моль/дм}^3$  и перемешивают (раствор Б).

$40-60 \text{ см}^3$  раствора А переносят в стакан и осторожно, по каплям при перемешивании, добавляют серную кислоту до  $\text{pH}=2-3$  по индикаторной бумаге. Затем в стакан вносят 2-3 г сульфата натрия, раствор перемешивают и оставляют на 10 мин. для отстоя выпадающей смолы.

Выпавшую смолу отфильтровывают через обеззоленный фильтр «белая лента», а осветленный раствор повторно отфильтровывают через новый фильтр (раствор В).

Полученный раствор В должен быть совершенно прозрачным. Если в фильтрате заметна муть, еще раз фильтруют через более плотный фильтр.

Точно 10 (или 5) см<sup>3</sup> раствора В переносят пипеткой в колбу и добавляют точно 10 (или 5) см<sup>3</sup> гидроокиси натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,25$  моль/дм<sup>3</sup>(раствор С).

### 2.5.3 Выполнение измерений.

Раствор Б наливают в кювету и измеряют оптическую плотность ( $D_1$ ) на спектрофотометре при длине волны 390 нм по отношению к дистиллированной воде. Измеряемая величина должна находиться в пределах  $0,3 < D_1 < 1,2$ , в противном случае готовят новый раствор А и, соответственно, все последующие растворы, изменив навеску ЩСПК (m).

Если  $2 > D_1 > 1,2$ , допустимо разбавить точно вдвое раствор Б раствором гидроокиси натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,25$  моль/дм<sup>3</sup>, а вновь измеренную величину  $D_1$  удвоить.

Аналогично измеряют оптическую плотность ( $D_2$ ) раствора В. Если  $D_2 > 1,2$ , допускается разбавить вдвое раствор  $D_2$  раствором гидроокиси натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,25$  моль/дм<sup>3</sup>, а вновь измеренную величину  $D_2$  удвоить.

### 2.5.4 Обработка результатов измерений

Содержание смолы в условных единицах ПС (10 см<sup>2</sup> /г) вычисляют по формуле:

$$\text{ПС} = \frac{(20 * D_1 - 2 * D_2) * 100}{10 * m} = \frac{20 * (10 * D_1 - D_2)}{m},$$

где:  $D_1$ - оптическая плотность анализируемого раствора до удаления смолы (раствор Б), е.о.п.;

$D_2$ - оптическая плотность анализируемого раствора после удаления смолы (раствор В), е.о.п.;

$m$  – масса ЩСПК в 100 см<sup>3</sup> раствора  $A$ , г;

ПС - показатель, имеющий смысл удельного коэффициента светопоглощения продукта, выраженный в практически удобных единицах (10 см<sup>2</sup>/г).

Массовую долю смолы ( $X_4$ ) в процентах в анализируемом продукте вычисляют по формуле:

$$X_4 = 0,9 * ПС$$

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений, если абсолютное расхождение между ними не превышает 0,2 % при доверительной вероятности 0,95.

## 2.6 Определение pH раствора ЩСПК с массовой долей 10 %

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей  $\pm 2\%$  отн. при доверительной вероятности 0,95.

### 2.6.1 Реактивы, растворы, приборы и посуда.

Иономер лабораторный И-160 по ТУ РБ 14694395.003-97, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,05$  pH или pH-метр по ГОСТ 27987-88;

Весы лабораторные среднего класса точности типа ВЛМК-550 по ГОСТ Р 53228-2008, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,020$  г;

Электрод вспомогательный лабораторный ЭВЛ-1МЗ по ТУ 25.05.2181-77;

Электрод стеклянный лабораторный ЭСЛ-43-07 по ТУ 25.05.2234-77;

Стандарт-титры для приготовления буферных растворов-эталонов 2-го разряда для pH-метрии по ГОСТ 8.135-2004.

Цилиндр 1-100-2 по ГОСТ 1770-74, пределы допускаемой погрешности  $\pm 1,00$  см<sup>3</sup>.

Стакан Н-1-150 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Мешалка магнитная ММ-3 по ТУ 25-11-834-80;

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 2642-001-42624157-98.

### 2.6.2 Подготовка к выполнению измерений.

Включают в сеть иономер и через 30 мин. настраивают его по буферным растворам в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

### 2.6.3 Выполнение измерений

10,00 г ЩСПК растворяют в 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и определяют значение рН раствора по инструкции, приложенной к прибору.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух измерений, если абсолютное расхождение между ними не превышает 0,2 рН.

## 2.7 Определение плотности

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей  $\pm 1$  % отн. при доверительной вероятности 0,95.

2.7.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

Ареометры АОН-1 1,100 - 1,240 по ГОСТ 18481-81, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>;

Цилиндр 1-39/265 по ГОСТ 18481-81;

Термометр лабораторный по ГОСТ 28498-90; диапазон измерений (0- 100) °С; цена деления 0,5 °С;

Ультратермостат УТ-15 по ТУ 64-1-2622-80.

### 2.7.2 Выполнение измерений.

Определение плотности ЩСПК проводят при температуре 20,0 °С.

Пробу ЩСПК помещают в чистый сухой цилиндр так, чтобы уровень жидкости не доходил до края на 3-4 см. Цилиндр с пробой помещают в термостат с температурой (20,0 $\pm$ 0,5) °С.

Измеряют температуру анализируемой пробы осторожно перемешивая его термометром. Когда температура раствора установится (20,0 $\pm$ 0,5) °С в раствор осторожно опускают чистый сухой ареометр, держа его за верхний конец.

После того как ареометр установится и прекратятся его колебания, производят отсчет по верхнему краю мениска.

При аккуратном выполнении требований методики результаты двух параллельных измерений должны совпадать.

### 3 Анализ и обработка получаемых результатов

#### 3.1 Определение массовой доли сухого вещества

$$m_1 = 24,07070 \text{ г}$$

$$m_2 = 23,45900 \text{ г}$$

$$m = 1,1000 \text{ г}$$

$$X = \frac{24,07070 - 23,45900 * 100}{1,100} = 55,6 \%$$

#### 3.2 Определение массовой доли натриевых солей органических кислот (в пересчете на адипинат натрия)

Таблица 5 - Результаты титрометрического определения солей в пробе из цеха 23

V, мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	1,69	2,60	4,40	4,99	5,36	5,60	5,82	6,00	6,18	6,35	6,54	6,78	7,12
V, мл	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
pH	7,89	11,92	12,13	12,16	12,20	12,23	12,23	12,23	12,24	12,24	12,24	12,24	12,25

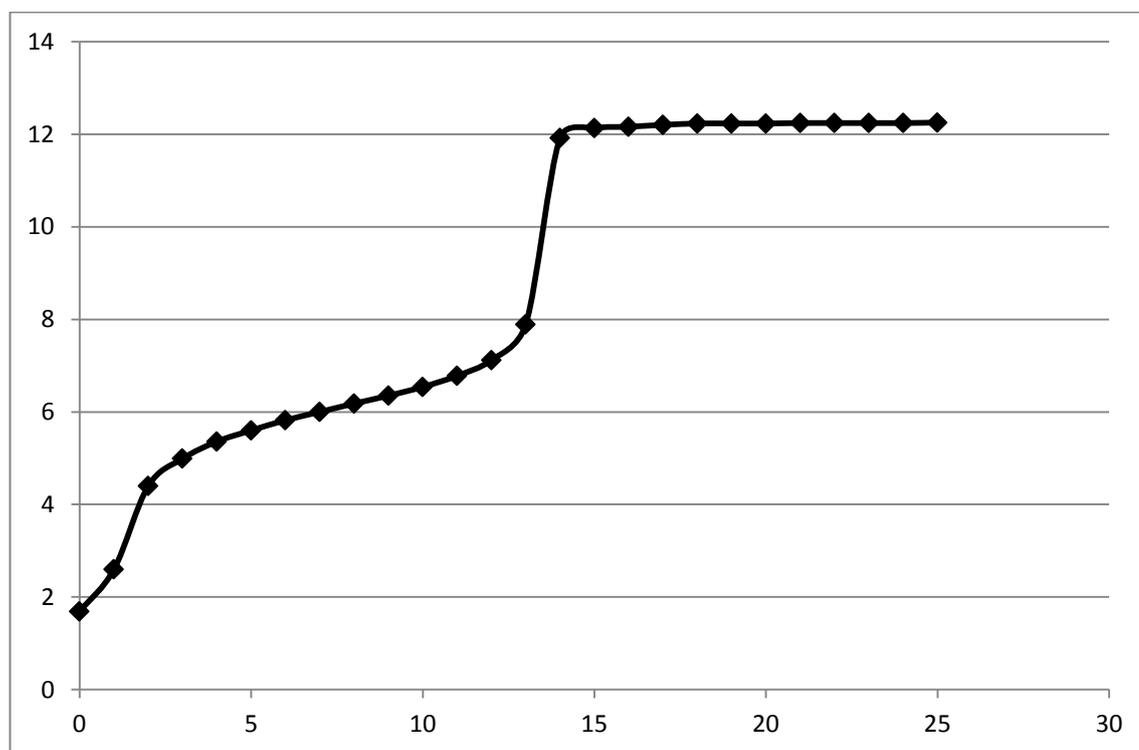


Рисунок 3.1 - Кривая титрования щелочного стока (цех 23)

$$X_1 = \frac{(13,20 - 1,4) * 1 * 0,04754 * 100 * 100}{10,010 * 20} = 28,0 \%$$

Таблица 6 - Результаты титрометрического определения солей в пробе из цеха 35

V, мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	3,48	4,58	5,07	5,45	5,74	5,96	6,16	6,35	6,56	6,79	7,11	7,63	10,10
V, мл	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
pH	11,55	11,95	12,03	12,10	12,11	12,12	12,13	12,14	12,14	12,15	12,15	12,16	12,16

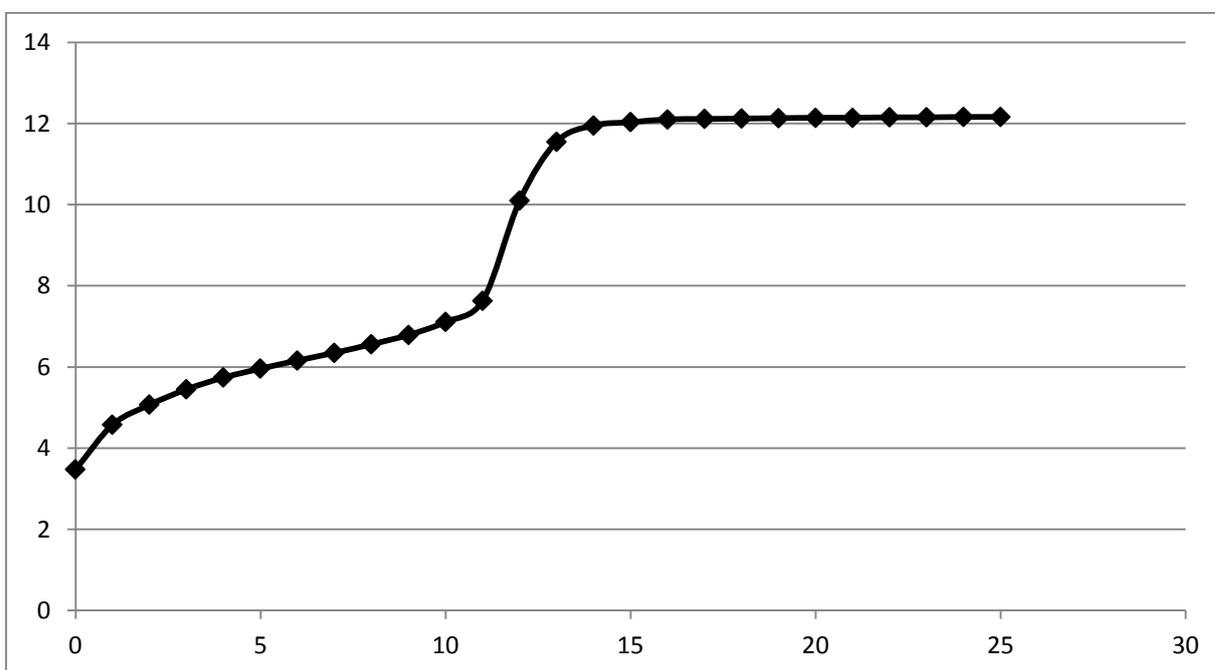


Рисунок 3.2 - Кривая титрования щелочного стока (цех 35)

$$X_1 = \frac{11,75 * 1 * 0,04754 * 100 * 100}{10,024 * 20} = 27,9 \%$$

### 3.3 Определение массовой доли циклогексанона и циклогексанола

### 3.4 Определение массовой доли смолы

Анализ пробы с нового производства:

$$D_1 = 0,518$$

$$D_2 = 1,106$$

$$m = 12,940 \text{ г}$$

$$\text{ПС} = \frac{20 * (10 * 0,518 - 1,106)}{12,940} = 6,297 \text{ (10 см}^2\text{/г)}$$

$$X_4 = 0,9 \cdot 6,297 = 5,7 \%$$

### 3.5 Определение pH раствора ЦСПК с массовой долей 10%

Анализ пробы с 1 производства: pH=11,6

Анализ пробы со 2 производства: pH=9,2

### 3.6 Определение плотности

Анализ пробы с 1 производства:

Плотность измеренная ареометром:  $\rho = 1,200 \text{ г/см}^3$

Определение плотности гравиметрическим методом:

m цилиндра пустого = 53,608 г

m цилиндра с пробой = 113,508 г

V пробы = 50 см<sup>3</sup>

m пробы = 113,508 - 53,608 = 59,900 г

$$\rho = \frac{m_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{59,900}{50} = 1,198 \text{ г/см}^3$$

Анализ пробы со 2 производства:

Плотность измеренная ареометром:  $\rho = 1,221 \text{ г/см}^3$

Определение плотности гравиметрическим методом:

m цилиндра пустого = 53,608 г

m цилиндра с пробой = 113,943 г

V пробы = 50 см<sup>3</sup>

$$m \text{ пробы} = 113,943 - 53,608 = 60,335 \text{ г}$$

$$\rho = \frac{m_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{60,335}{50} = 1,210 \text{ г/см}^3$$

3.7 Разработана методика: Определение массовой доли натриевых солей органических кислот (в пересчете на адипинат натрия) кондуктометрическим методом.

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей  $\pm 3\%$  отн. при доверительной вероятности 0,95.

3.7.1 Приборы, вспомогательные устройства, реактивы и посуда.

Кондуктометр лабораторный, АНИОН 4100 пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,05$ .

Измерительная ячейка УЭП.

Весы лабораторные среднего класса точности типа ВЛМК-550г по ГОСТ Р 53228-2008, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,020$  г;

Стандарт - титры для приготовления буферных растворов-эталонов 2-го разряда для кондуктометрии по ГОСТ 8.135-2004;

Бюретка 1-3-2-25-0,1 по ГОСТ 29251-91, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,1 \text{ см}^3$ ;

Пипетка 2-2-20 по ГОСТ 29169-91, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,06 \text{ см}^3$ ;

Колба мерная 1-100-2 по ГОСТ 1770-74, пределы допускаемой погрешности  $\pm 0,20 \text{ см}^3$ ;

Стаканы В-1-150 ТС по ГОСТ 25336-82;

Мешалка магнитная типа ММ-3 по ТУ 25-11-834-80;

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч., раствор с молярной концентрацией  $C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ , приготовление по ГОСТ 25794.1-83;

Гидроксид натрия по ГОСТ 4328-77, х.ч., раствор с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$ , приготовление по ГОСТ 25794.1-83;

Ацетон по ГОСТ 2603-79, ч.д.а.;

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

### 3.7.2 Метод измерения

Метод основан на вытеснении органических кислот из натриевых солей минеральными кислотами и последующим кондуктометрическим титрованием смеси кислот раствором гидроксида натрия при добавлении ацетона для более четкой фиксации точки эквивалентности.

### 3.7.3 Подготовка к выполнению измерений

Кондуктометр включают в сеть и через 30 минут настраивают его в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

### 3.7.4 Выполнение измерений

10 г ЩСПК, взвешенный с точностью до второго десятичного знака, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

20см<sup>3</sup> полученного раствора пипеткой переносят в стакан-ячейку для кондуктометрического титрования, опускают электрод и перемешиватель. Из бюретки при перемешивании приливают раствор соляной кислоты с молярной концентрацией  $C(\text{HCl}) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> до рН = 2. К раствору приливают цилиндром 60 см<sup>3</sup> ацетона и титруют раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH}) = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup> по 1см<sup>3</sup>. Отмечают объем гидроксида натрия, соответствующий первому скачку потенциала ( $V_1$ ) и отмечают объем, соответствующий второму скачку потенциала ( $V_2$ ).

Титрование проводят, фиксируя показание прибора после добавления каждой порции титранта. Результаты записывают в таблицу 7.

### 3.7.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю натриевых солей органических кислот, ( $X_1$ , %) в пересчете на адипинат натрия рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_1) * K * 0,04754 * 100 * 100}{m * V},$$

где:  $V_1$  - объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование до первого скачка Н, см<sup>3</sup>;

$V_2$  - объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование до второго скачка Н, см<sup>3</sup>;

$K$  - поправочный коэффициент к раствору гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>;

0,04754 - масса адипината натрия, соответствующее 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, г;

$m$  - масса пробы, взятая на анализ, г ;

$V$  - объем аликвоты, взятый на титрование, см<sup>3</sup>.

За результат измерения принимают среднее арифметическое результатов двух определений, если абсолютное расхождение между ними не превышает 0,5 % при доверительной вероятности 0,95.

Абсолютное расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать 1 % при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 7 - Результаты кондуктометрического титрования пробы с 1 производства

V, мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H, мСм\см	11,50	11,10	10,90	10,20	9,69	9,10	8,59	7,88	8,15	8,46	8,59	8,84	9,10
V, мл	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
H, мСм\см	9,30	9,50	9,76	9,91	10,00	10,20	10,45	10,70	11,20	11,55	12,00	12,40	12,85

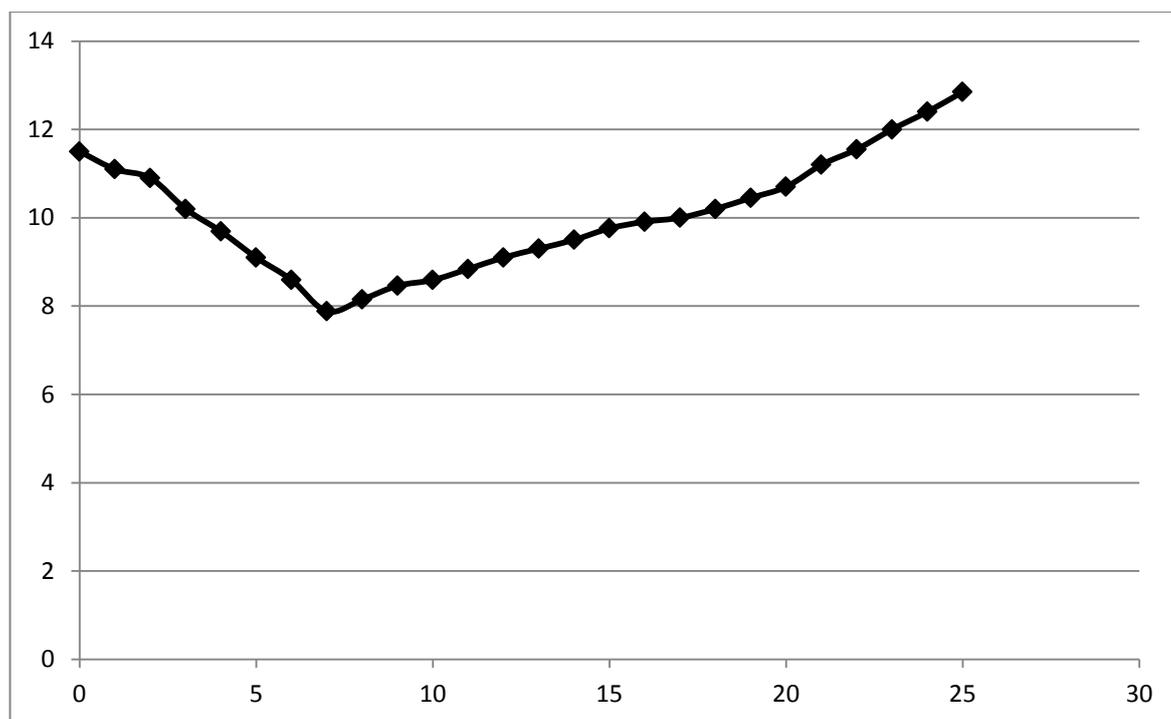


Рисунок 3.3 - Кривая титрования щелочного стока (цех 23)

$$X_1 = \frac{(19,9-6,9) * 1 * 0,04754 * 100 * 100}{10,010 * 20} = 30,9 \%$$

Таблица 8 - Результаты кондуктометрического титрования пробы со 2 производства

V, мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H, мСм\см	10,30	9,94	9,42	8,94	8,39	8,30	8,53	8,75	8,91	9,10	9,28	9,46	9,66
V, мл	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
H, мСм\см	9,82	9,86	10,00	10,10	10,40	10,70	11,20	11,50	11,90	12,40	12,70	13,10	13,60

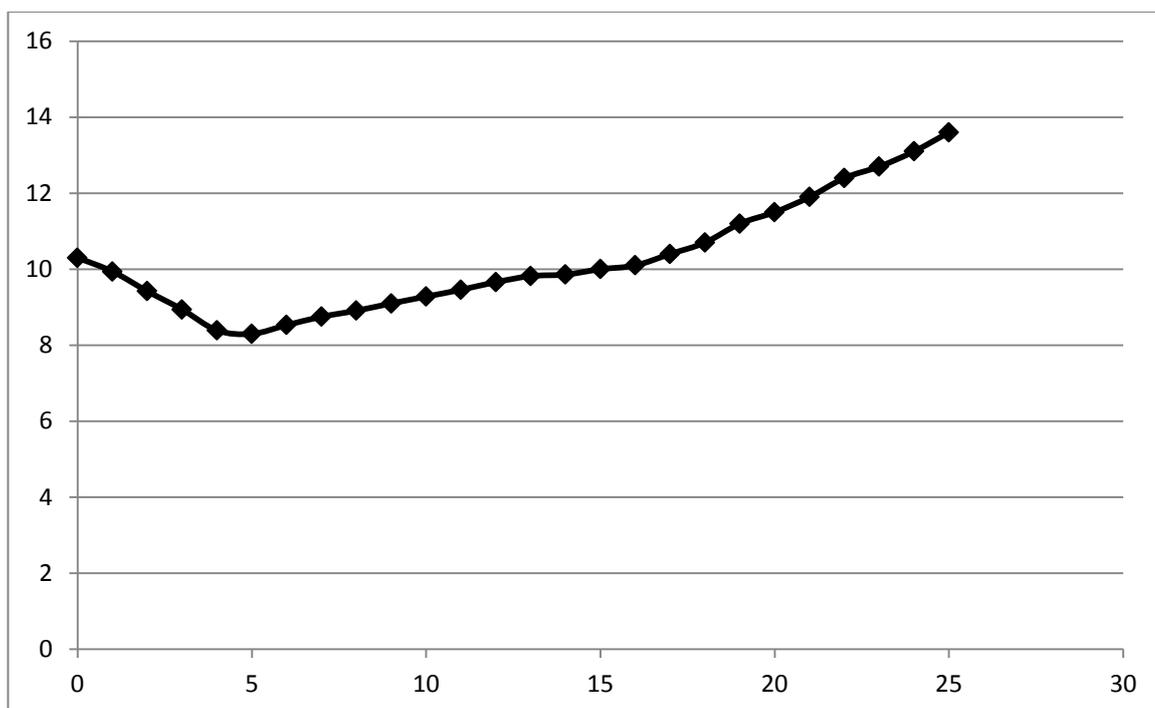


Рисунок 3.4 - Кривая титрования щелочного стока (цех 35)

$$X_1 = \frac{(17,0-4,4) * 1 * 0,04754 * 100 * 100}{10,024 * 20} = 30,0 \%$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена теоретическая часть, в которой описаны литературный обзор, физико - химические свойства щелочного стока, его получение, применение. Представлена практическая часть с методами анализа определения показателей качества. Анализы и обработка получаемых результатов. Проанализировали условия по новому процессу и намечены пути доведения показателей качества до технических норм.

Разработана методика определения содержания массовой доли натриевых солей органических кислот (в пересчете на адипинат натрия), кондуктометрическим методом определения. В результате расчётов установлено, что показатели качества щелочного стока получаемого на новом производстве имеют отклонения от норм ТУ 2433-039-00205311-08.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Постоянный технологический регламент ТР-23а отделения получения кальцинированной соды в цехе №23 гидроксиламинсульфата и кальцинированной соды производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот», 2009.- 228 с.
2. Постоянный технологический регламент ТР 35-1 получение циклогексанона цеха №35 2-ой очереди производства капролактама ПАО «КуйбышевАзот», 2010.-270 с.
3. ТУ 2433-039-00205311-08
4. Производство капролактама, под редакцией Овчинникова В.И., Ручинского В.Р. М.: Химия, 1977. 264с.
5. Производство капролактама из толуола, под редакцией Вендельштейна Е.Г. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 98 с.
6. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты, под редакцией Фурмана М.С., Гольдмана А.М. М.: 1967. 240 с.
7. Березин И. В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: МГУ, 1962. 302 с.
8. Современные методы синтеза мономеров для гетероцепных волокнообразующих полимеров, под редакцией Кнунянца Л.И. М.: ВИНТИ, 1961. 183 с.
9. Чернышев А.К. и др., Капролактамы, свойства, производство, применение, т.1 и 2, - М., 2016, -755 и 612 с.
10. Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. Адипиновая кислота из капролактамосодержащих продуктов (Химическая ремедиация как метод утилизации промышленных отходов). Изд. Lambert Academic Publishing. 2011. с.115.
11. Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. Получение сложных эфиров дикарбоновых кислот из отходов производства капролактама. // Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. вып. 4. С. 107-110.

12. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. и др. Усовершенствование переработки отходов производства капролактама. 2003. Т.43, № 2. С. 158-160.
13. Красных Е.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В. Получение циклогексанона из отходов производства капролактама. // Химическая промышленность. № 6. 2002. С. 1-2.
14. Красных Е.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Глазко И.Л. Получение ароматических углеводородов из отходов производства капролактама. // Химическая промышленность. № 1. 2004. С. 27-31.
15. L.G. Jorda, A. Romero, F. Garcia-Ochoa. Analysis of the impurities in industrial  $\epsilon$ -caprolactam. Hypothesis of formation. // Journal of Applied Polymer Science. 1981, vol. 26, p. 3271-3282.
16. O. Fukumoto, J. Chem. Soc. Japan. // Ind. Chem. Sec., 1961, т. 64 С. 1668
17. Francesco Minisci, Carlo Punta et al. Aerobic Oxidation of N- Alkylamides Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide under Mild Conditions. Polar and Enthalpic Effects. // The journal of organic chemistry. 2002, v. 67, p. 2671-2676.
18. G. Dahlhoff, J.P.M. Niederer, W.F. Hoelderich  $\epsilon$  -Caprolactam: new by-product free synthesis routes. Cat. Rev. Sci& Eng., 2007, p. 381-441.
19. C. Sattler, F.J. Muller, K.J. Riffelmann, J. Orther, K.H. Funken Concept and economic evaluation of an industrial synthesis of  $\epsilon$ -caprolactam via solar photooxygenation of cyclohexane. J. Phys. VI France, 1999, V.9, p. 723-72
20. Патент РФ №2039740, МПК C07D201/16, Способ утилизации водно — кислого слоя — отхода производства капролактама / Гос.НИИ и проектный институт азотной промышленности и продуктов орг.синтеза. - Заявленный 24.02.1993. - Оpubл. 20.07.1995.
21. Патент 3383413 (США), кл. 260-537. Recovery of adipic acid from a cyclohexane oxidate mixture with 1,2-dichloroethane / Jaffe Fred.- Заявленный 3.01.64.- Оpubл. 14.05.68.
22. Патент SU1038340 А. СССР. Способ выделения капролактама из кубовых продуктов его дистилляции. Заявл. 05.05.1981, опубл. 30.08.1983