УДК 622.7:
656.225.2

А.А. Гущин, А.Ю. Ермаков, А.М. Мирошников

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ЗАСТЫВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ СМЕРЗАНИЯ

Рассмотрено применение новых реагентов из ряда отходов химического производства для предотвращения смерзания горной массы и даны рекомендации по их использованию. Проведенные эксперименты подтвердили пригодность ЩСПК и ЩКПК для применения в качестве антиобледенителя в угольной промышленности для обработки железнодорожных вагонов или других транспортных средств с целью предотвращения примерзания угля к металлическим поверхностям и кусков горной массы между собой.
Ключевые слова: обзор, реагенты, предотвращение, смерзание, рекомендации.

В настоящее время в промышленном производстве имеется ресурс по щелочному концентрату производства капролактам (ЩКПК), который частично применяется, как профилактическое средство, вместо ЩСПК. Основные исследования по изучению ЩСПК были проведены 10–20 лет назад. За это время изменилась технология выделения щелочного стока, повысилась концентрация органических веществ, а механизм действия одноосновных и двухосновных солей в водных растворах вызывает ряд нерешенных вопросов.

Таблица 1

Внешний вид	жидкость коричневого цвета, без механических примесей
Плотность при 20°С	1,180–1,215
Массовая доля сухого вещества, %	39,5–47,0
Массовая доля адипатов натрия, %	18,0–36,0
pH раствора, ед.pH	10,0–14,0

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 4. С. 403–408.
© 2017. А.А. Гущин, А.Ю. Ермаков, А.М. Мирошников.

Щелочной концентрат производства капролактама содержит натриевые соли карбоновых и дикарбоновых кислот, сложные эфиры спиртов и органических кислот, соду и едкий натр. ЩКПК по СТО 05761637-003-2012 характеризуется следующими параметрами (см. табл. 1).

На основе щелочного стока производства капролактама было разработано несколько промышленных реагентов для обработки угля от смерзания и примерзания:

- Куйбышевазот – ТУ 113-03-488-84 (ЩСПК щелочной сток производства капролактама).
- РЕАТЭК-УПС – ТУ 2414-007-72274795-2009.
- Кемеровский АЗОТ – СТО 05761637-003-2008 (ЩСПК щелочной сток производства капролактама); СТО 05761637-003-2012 (ЩКПК – щелочной концентрат производства капролактама).

ЩСПК и ЩКПК применяются в угольной промышленности для обработки ж/д вагонов или других транспортных средств с целью предотвращения примерзания угля к металлическим поверхностям, а также для обработки угля в массе против смерзания, но интервал рабочих температур в ТУ не указан, не нормирован расход реагента, сведения по расходу у потребителей значительно разнятся. Замену ЩСПК на ЩКПК по показателям ТУ трудно оценить:

1. Доля адипата натрия не изменилась (18–36)%.
2. Интервал концентраций сухого остатка сужен с (25–53)% до (39,5–47)%.
3. Изменение интервала плотности, уменьшение с (1,100–1,250) г/см^3 до (1,180–1,215) г/см^3 также указывает на выработку более однородного продукта.
4. Только увеличение верхнего предела pH до 14 указывает на концентрирование (упаривание) стока. Слово концентрирование перешло в название реагента. По-видимому, необходим набор статистики по изменению физико-химических показателей реагента.

В ходе экспериментов проводилось изучение кристаллизации и застывания водных растворов реагентов для профилактики смерзания.

Температуру кристаллизации или застывания определяли по ГОСТ 5066-91 и ГОСТ 20287-91 в пробирках из термостойкого стекла, цена деления термометра 1 °С. Результаты представлены в виде диаграмм плавления (рис. 3–5) [5]. Базовые диаграммы плавления NaCl, $CaCl_2$, HCl рассмотрены ранее (рис. 1) также как и диаграммы ЭГ, этилцеллозольва и метанола (рис. 2).

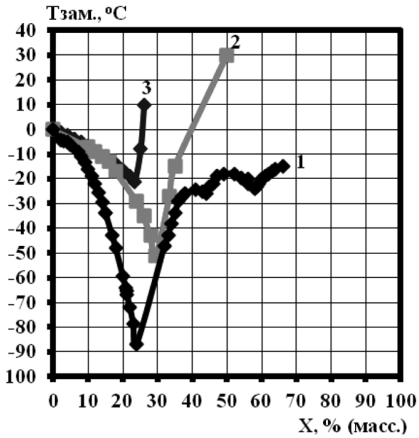

Рис. 1. Диаграмма плавления систем: 1 – $HCl-H_2O$; 2 – $CaCl_2-H_2O$; 3 – $NaCl-H_2O$

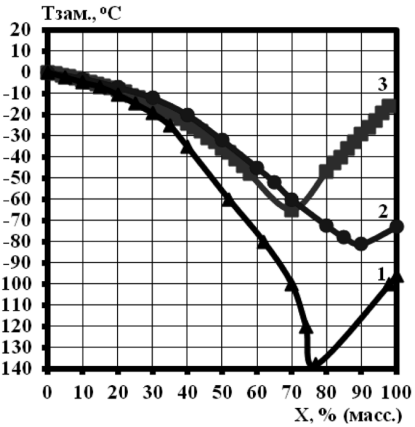

Рис. 2. Диаграмма плавления систем: 1 – CH_3OH-H_2O; 2 – $C_2H_5(OCH_2CH_2)OH-H_2O$; 3 – $C_2H_4(OH)_2-H_2O$

Застывание многокомпонентных смесей изображено на диаграммах (рис. 3 и 4). К эвтектической смеси NaCl – вода добавлены $CaCl_2$ или водно-гликолевая смесь (ВГС), состоящая из 50% масс. воды и 50% масс. ЭГ. В обоих случаях наблюдается понижение температуры застывания (рис. 3) [1].

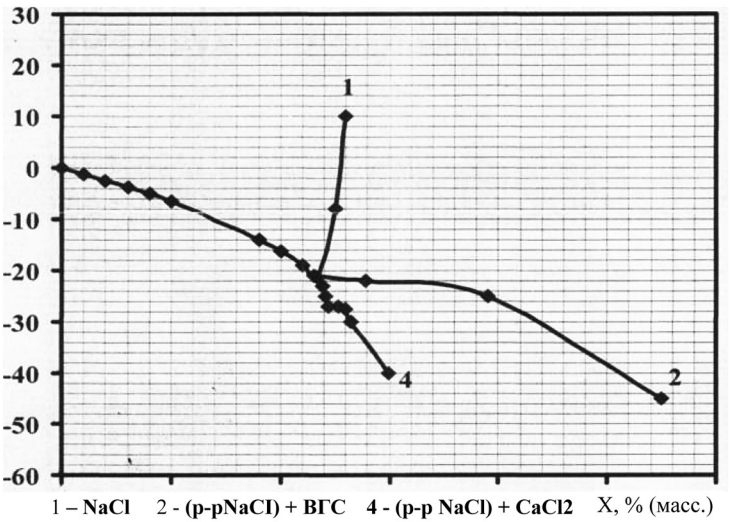

Рис. 3. Диаграмма плавления смесей на основе NaCl

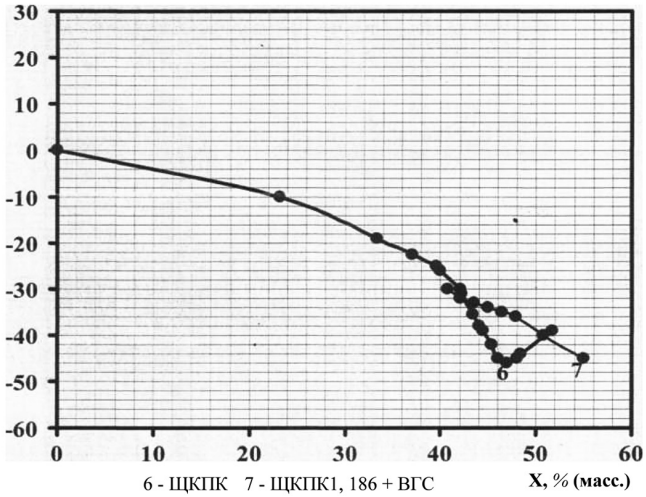

Рис. 4. Диаграмма плавления ЩКПК и смесей ЩКПК – ВГС

Таблица 2

Система H_2O – ЩКПК – ВГС												
H_2O – ЩКПК, %				(мае.)			(H_2O – ЩКПК) + ВГС, % (обо)					
15	20	25	30	35	40	10	20	30	40	50	70	100
-2	-6	-10	-14	-20	-30	-32	-33	-34	-35	-36	-40	-45

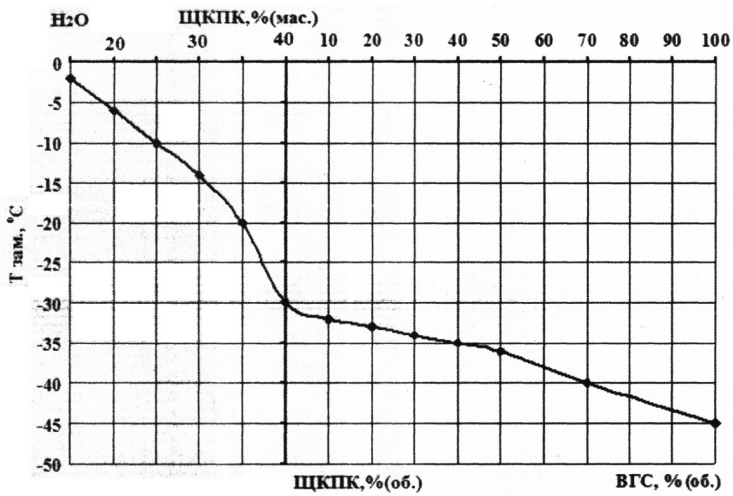

Рис. 5. Температура застывания в системе H2O-ЩКПК-ВГС

На рис. 4 совмещены диаграммы плавления ЩКПК – вода и диаграммы плавления ЩКПК (ρ = 1,186) с добавкой ВГС. Видно, что ВГС перемещает эвтектическую температуру в сторону большей концентрации органических веществ. Более подробно эта система изображена на рис. 5 и в табл. 2. Температура застывания в данном случае завышена (фактически она до 5 °С ниже), при этом наблюдается достаточная подвижность жидкости.

Исследован чистый адипат натрия, ИК-спектр твердого вещества и 50%-ного раствора этой соли, близок к спектру ЩКПК. Эвтектика адипата натрия: $T_{пл.}$ минус 20 °С, концентрация 40% мас. по температуре плавления значительно уступает ЩКПК. ЩКПК в отличии от адипата не образует кристаллов при охлаждении [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Залкин В. М.* О микрогетерогенном строении эвтектических сплавов (растворов) в жидком состоянии // Журнал физической химии. – 2005. – т. 70. – № 4. – С. 763–765.

2. Физическая химия / Под ред. К. С. Краснова. – М.: Высшая школа, 1982.

3. *Кирш Ю. Э.*, *Калниньш К. К.* Особенности ассоциаций молекул воды в водно-солевых и водно-органических растворах // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72. – Вып. 8. – С. 1233–1246.

4. *Краткий* справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1972.

5. *Эннан А. А.*, *Лапшин В. А.* О связи температур замерзания со строением водных растворов // Журнал физической химии. – 1975. – № 9. – С. 2295–2301.

6. *Шахпаронов М. И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. – М.: Высшая школа, 1980.

7. *Esina Z.N., Miroshnikov A.M., Korchuganova M.R.* Enthalpy of phase transition and prediction of phase equilibria in systems of glycols and glycol ethers // Foods and Raw Materials. – 2014. – Vol. 2. – № 1. – pp. 86–90.

8. *Мирошников А. М.*, *Гущин А. А.*, *Иванов Г. В.*, *Ушакова Н. Н.* Водные кластеры в составе антифризов // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – № 3. – С. 114–120. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Гущин Алексей Алексеевич[1] – заместитель генерального директора по производству и экспертизе, e-mail: gushinaa@suek.ru,
Ермаков Анатолий Юрьевич[1] – кандидат технических наук, геральный директор, e-mail: ermakovay@suek.ru,
Мирошников Александр Михайлович[1] – ведущий научный сотрудник, e-mail: miroshnikovamy@suek.ru,
[1] ООО «Сибнииуглеобогащение».

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2017. No. 4, pp. 403–408.

UDC 622.7:
656.225.2

A.A. Gushchin, A.Yu. Ermakov, A.M. Miroshnikov

ANALYSES OF CRYSTALLIZATION AND CONSOLIDATION OF AQUEOUS REAGENT SOLUTIONS TO PREVENT CONGELATION

Under discussion is the application of new reagents made of some chemical industry waste with the intention to prevent freezing of rock mass with the relevant recommendations given. At the present time, there is a reserve of caprolactam alkaline concentrate (CAC) that is partly used as a preventive instead of caprolactam alkaline effluent (CAE). The studies into CAE were carried out 10–20 years ago; thus, the technology of alkaline effluent changed since then, the concentration of organic substances grew, and the mechanism of monobasic and diabasic salts in aqueous solutions altered. Caprolactam alkaline concentrate contains sodium salts of carboxylic and diabasic carboxylic acids, esters of spirits and organic acids, soda salts and sodium hydrate. It has experimentally been confirmed that CAE and CAC are applicable as anti-icers in the coal industry, for treatment of railway cars and other vehicles to prevent from freezing of coal on metal surfaces and from congelation of coal and rock mass.

Key words: review, reagents, prevention, congealing, recommendations.

AUTHORS

Gushchin A.A.[1], Deputy General Director
on Production and Expertise,
e-mail: gushinaa@suek.ru,
Ermakov A.Yu.[1], Candidate of Technical Sciences,
General Director, e-mail: ermakovay@suek.ru,
Miroshnikov A.M.[1], Leading Researcher,
e-mail: miroshnikovamy@suek.ru,
[1] LLC «Sibniiugleobogaschenie»,
653000, Prokopyevsk, Russia.

REFERENCES

1. Zalkin V. M. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 2005, vol. 70, no 4, pp. 763–765.

2. *Fizicheskaya khimiya*. Pod red. K. S. Krasnova (Physical chemistry. Krasnov K. S. (Ed.)), Moscow, Vysshaya shkola, 1982.

3. Kirsh Yu. E., Kalnin'sh K. K. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1999, vol. 72, issue 8, pp. 1233–1246.

4. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin*. Pod red. K. P. Mishchenko, A. A. Ravdelya (Quick reference-book of physical-chemical values. K. P. Mishchenko, A. A Ravdel (Eds.)), Leningrad, Khimiya, 1972.

5. Ennan A. A., Lapshin V. A. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1975, no 9, pp. 2295–2301.

6. Shakhparonov M. I. *Mekhanizmy bystrykh protsessov v zhidkostyakh* (Mechanisms of fast processes in liquids), Moscow, Vysshaya shkola, 1980.

7. Esina Z.N., Miroshnikov A.M., Korchuganova M.R. Enthalpy of phase transition and prediction of phase equilibria in systems of glycols and glycol ethers. *Foods and Raw Materials*. 2014. Vol. 2, no 1, pp. 86–90.

8. Miroshnikov A. M., Gushchin A. A., Ivanov G. V., Ushakova N. N. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*. 2014, no 3, pp. 114–120.