



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 661.715.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.010



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Юлия Сергеевна Лазуткина ¹, Ольга Михайловна Горелова ²

^{1,2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

¹ lazutkina.u.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8782-6443>

² osgor777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7397-7803>

Аннотация. Работа посвящена получению продуктов на основе вторичных материальных ресурсов, а именно отходов производства и потребления, содержащих толуол, ацетон, бутилацетат, этанол, взвешенные вещества, воду и др. Для переработки подобных смесей предлагается использовать процесс периодической ректификации, но при этом в технологическую схему включаются стадии подготовки отхода, такие как отстаивание, фильтрация и обезвоживание. Продуктами ректификационного разделения будут как чистые вещества, так и их смеси, пригодные для создания многокомпонентных растворителей.

Ключевые слова: растворитель, толуол, ацетон, этанол, бутилацетат, ректификация, опасные отходы, многокомпонентные растворители.

Для цитирования: Лазуткина Ю. С., Горелова О. М. Разработка технологии утилизации отходов органических растворителей // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 77–83. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.010. EDN: <https://elibrary.ru/PNMRUV>.

Original article

DEVELOPMENT OF ORGANIC SOLVENT WASTE DISPOSAL TECHNOLOGY

Yulia S. Lazutkina ¹, Olga M. Gorelova ²

^{1,2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

¹ lazutkina.u.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8782-6443>

² osgor777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7397-7803>

Abstract. The work is devoted to obtaining products based on secondary material resources, namely, production and consumption waste containing toluene, acetone, butyl acetate, ethanol, suspended solids, water, etc. For processing of such mixtures, it is proposed to use batch rectification process, but in this case, the technological scheme includes stages of waste preparation, such as sedimentation, filtration and dewatering. Products of rectification separation will be both pure substances and their mixtures suitable for creation of multicomponent solvents.

Keywords: solvent, toluene, acetone, ethanol, butyl acetate, rectification, hazardous waste, multi-component solvents.

For citation: Lazutkina, Y. S. & Gorelova, O. M. Development of organic solvent waste recycling technology. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 77-83. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.010. EDN: <https://elibrary.ru/PNMRUV>.

© Лазуткина Ю. С., Горелова О. М., 2022

ВВЕДЕНИЕ

Органический синтез растворителей тесно связан со многими стадиями производственных процессов в различных отраслях промышленности. Он играет огромную роль в получении лакокрасочных материалов (ЛКМ). Российский рынок растворителей имеет динамичное экономическое развитие и наращивает свои производственные темпы ежегодно. Органические растворители теряют свою популярность в странах Европы и Северной Америки, в том числе из-за несостоятельности или отсутствия способов переработки отходов. В России, наоборот, имеется тенденция создания технологии по уменьшению воздействия жидких органических отходов производства и потребления. Однако при этом мировая ёмкость рынка растворителей с каждым годом растёт быстрее темпов роста мировой экономики.

В Российской Федерации находятся крупнейшие мировые производители органических растворителей – группа компаний «РУСХИМ» в Нижегородской области, заводы «ДПХИ» и «Интерсинтез» в г. Дзержинске, завод «ЯСХИМ» в г. Балахна, ПАО «Казаньоргсинтез» в г. Казань.

В качестве растворителей очень часто используют углеводороды, спирты, кетоны, кислоты, простые и сложные эфиры, галоидорганические соединения.

Растворители органического происхождения являются реакционной средой во многих технологических процессах, экстрагентами, а также компонентами для изготовления лакокрасочных материалов. Их применяют для извлечения ароматических и непредельных органических соединений из нефтепродуктов в нефтехимической промышленности. Из легких масляных фракций извлекают твердый парафин – смесь высших парафиновых углеводородов нормального строения; из тяжелых мазутов – церезин и вазелин, являющиеся смесями твердых парафинов, главным образом разветвленных.

Действие некоторых растворителей основано на избирательном извлечении различных отдельных компонентов смеси, поэтому такие органические растворители называют селективными (избирательными).

Легколетучие растворители органического происхождения используются в производстве лакокрасочной продукции для растворения пленкообразующих веществ. Они быстро удаляются в процессе образования пленки, их можно улавливать и снова использовать (рекуперация легколетучих растворителей).

Общие требования, которые предъявляются к растворителям: хорошая растворяющая

способность, высокая селективность, различие температур кипения растворителя и обрабатываемого вещества, достаточная термическая устойчивость и стабильность к окислению, отсутствие коррозионного воздействия на аппараты и трубопроводы, минимальная токсичность. Кроме того, при выборе растворителя учитывают степень его горючести и взрывоопасности, доступность и стоимость [1].

Наиболее важными этапами технологии изготовления лакокрасочных материалов являются приготовление основы (растворы пленкообразователей) и диспергирование в основе наполнителей и цветных пигментов.

Обезжиривание и удаление старых лакокрасочных покрытий с помощью смывок применяются при подготовке поверхности под окраску, также являются неотъемлемой стадией нанесения ЛКМ.

Процесс обезжиривания с помощью растворителей заключается в растворении и удалении с поверхности изделий различных загрязнений органического происхождения (масляные, жировые и воскообразные вещества). Для обезжиривания применяют индивидуальные растворители и их смеси, эмульсии растворителей в воде, стабилизированные поверхностно-активными веществами, водные моющие растворы щелочного и кислотного типа.

Все вышеуказанные направления использования растворителей предполагают образование отходов производства и потребления, чаще всего 3 класса опасности, а также определяют их состав. Несмотря на реализованные методы рекуперации, ежегодные объемы образования таких отходов значительны.

Кроме жидких углеводородных смесей, в составе отходов будет вода, взвешенные вещества (остатки ЛКМ, песок и др.), жиры, воски, да и сам набор органических жидкостей весьма разнообразен. Все это существенно усложняет использование таких систем, как вторичных материальных ресурсов.

Традиционный путь обезвреживания таких отходов – термическая деструкция, но она приводит к потере материальных ресурсов, загрязнению атмосферы продуктами сгорания, в том числе климатически активными газами.

Актуальность переработки отходов органических растворителей возрастает с каждым годом, так как ужесточающиеся требования в области экологической безопасности требуют от современных промышленных предприятий внедрения новых ресурсосберегающих технологий, направленных на максимальное использование ценных компонентов в производстве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью настоящих исследований являлось изучение составов наиболее распространённых отходов органических растворителей, и разработка технологии их рекуперации. Внимание уделялось отработанным смесям, преимущественно содержащим толуол, ввиду распространённости данного компонента как индивидуального растворителя, так и в составе растворяющих композиций.

Таблица 1 – Состав толуолсодержащих отходов

Table 1 - Composition of toluene-containing wastes

Наименование компонента	Содержание, % масс.
Толуол (Т)	42,50
Этанол (Э)	12,75
Бутилацетат (БА)	8,50
Этилцеллозольв (ЭЦ)	6,80
Ацетон (А)	5,95
Лакокрасочные материалы	10,00
Песок, земля	2,00
Вода	3,00

В работе были рассмотрены варианты методов, позволяющих провести подготовительные операции перед ректификацией. Взвешенные вещества эффективно отделяются при отстаивании и фильтровании, например, на патронном фильтре.

Отделение воды от органических веществ имеет первостепенное значение, поскольку существенно влияет на физико-химическое взаимодействие компонентов в смеси. Практически все углеводороды исследуемой смеси образуют с водой азеотропные смеси, что очень затрудняет ректификационное выделение чистых веществ или даже их фракций. Поэтому при разработке технологического процесса было решено исключить

По Федеральному классификационному каталогу отходов (ФККО) толуолсодержащие отходы имеют, как правило, третий класс опасности. Код одного из таких отходов, принятого нами за объект исследований – 41412221103, наименование – отходы растворителей на основе толуола [13]. Состав отхода представлен в таблице 1.

В таблице 2 представлены основные свойства чистых веществ, которые входят в состав изучаемой смеси.

воду на первых стадиях переработки отхода. Ввиду ее малого содержания (до 3,00 % масс.), вода не отделялась с помощью расщепления.

Для удаления воды проводились исследования с использованием цеолитов марки Са-А и Na-X. В результате такой осушки остаточное содержание воды не превышало 0,1 % масс.

В целях упрощения исследований из рассматриваемой системы исключили компоненты ЛКМ, поскольку это различные полимерные смолы, т.е. вещества с температурой кипения значительно выше, чем растворители, и они при ректификации останутся в кубе колонны.

Таблица 2 – Свойства чистых веществ, входящих в состав отходов толуола, потерявшего потребительского свойства

Table 2 - Properties of pure substances in waste toluene which has lost its consumer properties

Вещество	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³	Показатель преломления, n _D ²⁰
Толуол (Т)	92,14	110,60	0,8669	1,497
Этанол (Э)	46,07	78,37	0,7893	1,361
Бутилацетат (БА)	116,16	126,50	0,8820	1,394
Этилцеллозольв (ЭЦ)	90,12	135,10	0,9297	1,407
Ацетон (А)	58,08	56,24	0,7908	1,359
Вода (В)	18,02	100,00	1,0000	1,334

Из модельной смеси также был исключен этилцеллозольв, т.к. при анализе составов образующихся отходов производства и потребления он зачастую отсутствовал.

В качестве основного метода анализа изучаемой смеси использовалась газожидкостная хроматография – наиболее быстрый и очень надежный метод идентификации веществ и установления состава многокомпонентных органических смесей, позволяющий определить чистоту веществ и провести количественный анализ смесей в натуральных экспериментах.

Методика разрабатывалась для газового хроматографа «Хромос ГХ-1000». Для анализа в качестве неподвижной фазы был выбран хроматон N-AW, который проявляет высокую селективность при разделении смеси спиртов и ароматических соединений и обладает высокой термической устойчивостью. В качестве жидкой фазы использовали 15 % апиэзон L.

При разработке методики анализа варьировали скорость газа-носителя, температуру колонок, детекторов (ПИД и ДТП) и испарителя. В результате были выбраны оптимальные условия проведения процесса хроматографии. В качестве газа-носителя применялись водород со скоростью 20 мл/мин, азот со скоростью 20 мл/мин, для ПИД подавались воздух со скоростью 200 мл/мин и водород со

скоростью 20 мл/мин. Для наиболее полного разделения смеси предложено использовать насадочную колонку длиной 2,8 м, диаметром 2 мм. Температура программировалась автоматически от 45 °С до 180 °С.

Разработанная методика позволила определять качественный состав фракций при проведении экспериментов по осушке и ректификации.

Для того чтобы разработать возможные варианты разделения исследуемой смеси растворителей, необходимо изучить распределение компонентов по фракциям. Для этого был проведен лабораторный эксперимент по ректификационному разделению модельной смеси растворителей – разгонка по истинным температурам кипения (ИТК).

Лабораторная установка представляет собой насадочную колонну периодического действия с числом теоретических тарелок 30 по смеси бензол-дихлорэтан. Ректификация проводилась при атмосферном давлении с флегмовым числом 30.

В куб колонны загружалась модельная смесь весом 300 г, состоящая из толуола (60,97 %), этанола (18,29 %), бутилацетата (12,19 %), ацетона (8,53 %). Разделение компонентов по ИТК исходной смеси представлено на рисунке 1.

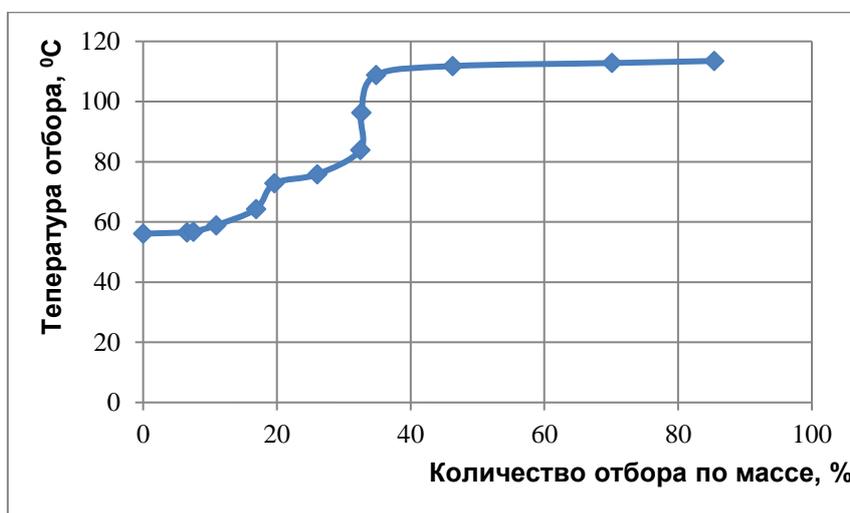


Рисунок 1 – Разделение компонентов смеси по истинным температурам кипения

Figure 1 -Separation of mixture components by true boiling point

По результатам разгонки получили, что первая фракция дистиллята, отбираемая при температурах от 56,1 °С до 64,3 °С, соответствует ацетону. Далее от 64,3 °С до 72,8 °С отгонялась вторая фракция, по составу соответствующая смеси ацетона и этанола. Со-

став третьей фракции с температурами отбора от 72,8 °С до 83,9 °С представляет собой этанол.

Четвертая фракция отгоняется при температурах от 83,9 °С до 108,8 °С и представляет собой смесь этанола с толуолом. Пятая

фракция состоит преимущественно из толуола и имеет температуру кипения от 108,8 °С до 113,5 °С.

В качестве кубового продукта остается бутилацетат с температурой кипения 126,5 °С.

На основе полученных данных был составлен материальный баланс разделения смеси по ИТК, представленный в таблице 3.

Исследования закономерностей периодической ректификации проводились в вычислительном эксперименте.

Таблица 3 – Материальный баланс разгонки модельной смеси толуолсодержащих отходов по ИТК
Table 3 - Material balance of distillation of a model mixture of toluene-containing waste by true boiling point

Номер фракции	Интервал отбора фракций, °С	Количество отобранных фракций		Примечание
		г	масс. %	
1	56,1–64,3	19,65	6,55	преимущественно ацетон
2	64,3–72,8	30,93	10,21	ацетон+этанол
3	72,8–83,9	27,42	9,14	этанол
4	83,9–108,8	19,41	6,47	этанол+толуол
5	108,8–113,5	158,73	52,91	толуол
Кубовый остаток	126,5	41,60	13,87	преимущественно бутилацетат
Потери	–	2,56	0,85	–
Итого	–	300,00	100,00	–

Для расчета по описанным выше программам необходимы следующие исходные данные:

- состав исходной смеси (и количество для процесса периодической ректификации);
- физико-химические свойства компонентов, тепловые параметры (для процесса непрерывной ректификации);
- параметры аппарата: общая эффективность - количество теоретических тарелок;
- объемные задержки на тарелках и в дефлегматоре (для процесса периодической ректификации);
- фиксированные параметры режима: давление в верхней части колонны и перепад давления на тарелках.

Оптимизация режима работы колонны проводилась по критерию минимума энергозатрат при заданном качестве продуктов разделения.

При разделении смеси ацетон–этанол–толуол–бутилацетат целью являлось максимально возможное количество в дистилляте ацетона, этанола и толуола, а в кубовом продукте – бутилацетата. Расчет процесса ректификации проводился в вычислительном эксперименте. При этом варьировали флегмовое число от 1 до 30 при общей эффективности колонны 30 теоретических тарелок, паровом потоке 11 кмоль/г и диаметре колонны, равном 400 мм.

При периодической ректификации исходная смесь в количестве 5000 кг, состоящая из ацетона, этанола, толуола и бутилацетата, поступает в куб колонны.

Разделение смеси проводится при следующем режиме работы колонны: после включения колонна в течение двух часов работает без отбора дистиллата для выхода на рабочий режим.

Затем при заданном флегмовом числе в дистиллят отбираются фракции заданного состава:

- 1) ацетон;
- 2) смесь ацетон–этиловый спирт–толуол;
- 3) толуол.

Кубовый остаток, представляющий смесь бутилацетата, остатков толуола и осмолов, остается в кубе колонны.

При выделении первой фракции, в состав которой входит преимущественно ацетон, варьировали флегмовое число от 3 до 10. Параметры отбора задавались таким образом, чтобы фракция ацетона по качеству соответствовала ацетону второго сорта в соответствии с ГОСТ 2768-84. В случае соблюдения данного требования отобранную фракцию можно получать как товарный ацетон, не прибегая к дополнительной очистке [8].

Результаты исследований по выделению фракции ацетона приведены на рисунке 2.

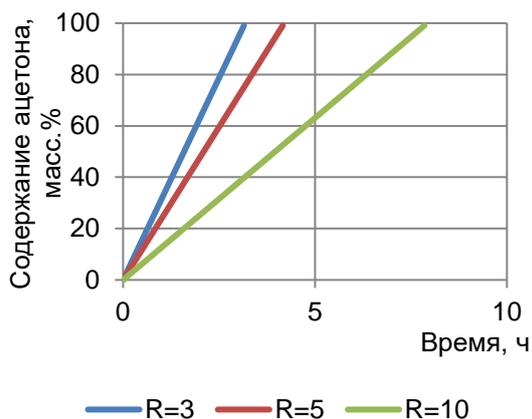


Рисунок 2 – Зависимость времени отбора фракции ацетона от заданного флегмового числа

Figure 2 - Dependence of acetone fraction extraction time on a given phlegm number

Как видно из результатов исследования, максимально возможный выход продукта заданного качества возможно получить при ректификационном разделении исследуемой

смеси при флегмовом числе, равном 3. Время отбора при этом составит 5,7 часа.

При определении оптимальных параметров выделения средней фракции в качестве критерия оптимизации использовали показатель качества кубового продукта – отсутствие в нем ацетона и этилового спирта.

Вычислительный эксперимент проводился при различных флегмовых числах (R от 1 до 10).

По результатам вычисления можно сделать вывод о том, что качество дистиллята удовлетворяет заданным параметрам при всех флегмовых числах, однако при R = 1 энергозатраты минимальные и время ректификационного разделения наименьшее.

При отборе третьей фракции критерием оптимизации работы колонны является выделение максимального количества толуола заданного качества. Результаты вычислительного эксперимента в виде зависимости качества отбираемого дистиллята от флегмового числа при постоянстве массы кубового остатка приведены на рисунке 3.



Рисунок 3 – Зависимость качества толуола от флегмового числа при постоянстве массы кубового остатка

Figure 3 - Toluene quality dependence on phlegm number when the mass of the residue is constant

Как видно из рисунка 3, толуол требуемого качества 99 % начинает выделяться в дистиллят при флегмовом числе, равном 5, и времени отбора, равном 16,35 часа. Данные параметры выделения толуола приняты в качестве оптимальных.

На основе анализа полученных данных по выделению отдельных фракций на ректификационной колонне периодического действия с эффективностью 30 теоретических тарелок можно составить сводную таблицу 4 оптимальных параметров разделения исходной смеси.

Таблица 4 – Оптимальные параметры для разделения исходной смеси растворителей

Table 4 - Optimal parameters for separating the initial solvent mixture

Фракция	Флегмовое число	Время работы колонны, ч
Ацетон	10	7,85
Смесь ацетон–этанол–толуол	1	5,70
Толуол	5	16,35

Таким образом, исходная смесь разделяется на заданные фракции за 24,9 часа.

Полученные продукты обладают потребительской ценностью и могут быть использованы как самостоятельные растворители, так и фракции для формирования многокомпонентных растворителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было уделено внимание таким экологическим аспектам, как утилизация вторичных отходов:

- кубовых остатков ректификации;
- фильтрующих элементов патронных фильтров для удаления песка и компонентов ЛКМ;
- отработанных цеолитов (для этих материалов также рассматривалась возможность регенерации).

Предложенные в работе технологические решения нацелены на рациональное ресурсосбережение, защиту окружающей среды от загрязнения экотоксикантами.

При изучении процесса ректификации решались вопросы энергосбережения, что актуально для современных производств.

Реализация данной разработки целесообразна на предприятиях, специализирующихся на сборе, утилизации, обезвреживании или переработки опасных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследования по созданию ресурсосберегающей технологии в производстве кремнийорганических жидкостей / М.Н. Клейменова [и др.] // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 364–367. EDN MTBDUT.
2. Гомология и изомерия структур фазовых диаграмм и технологических схем ректификации / А.В. Фролкова [и др.] // Теоретические основы химической техно-

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.

логии. – 2020. – Т. 54. – № 5. – С. 544–553. DOI 10.31857/S0040357120050061. EDN TSFPEJ.

3. Анохина, Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. – Т. 8. – № 5. – 2013. – С. 3–19.

4. Лазуткина, Ю.С., Горелова, О.М. Исследования по ректификационному разделению полупродуктов производства ацетона // Ползуновский вестник. – 2021. – № 2. – С. 194–199. DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.027. EDN CYTOIJ.

5. Вайсбергер, А., Проскауэр, Э., Риддик, Дж. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 520 с.

Информация об авторах

Ю. С. Лазуткина – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Института биотехнологий, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

О. М. Горелова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Института биотехнологий, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

REFERENCES

1. Kleimenova, M.N., Lazutkina, Y.S., Komarova, L.F. & Okuneva, E.N. (2009). Research on the creation of resource-saving technology in the production of organosilicon liquids. *Polzunovskiy Vestnik*. (3). 364-367. EDN: MTBDUT. (In Russ.).
2. Frolkova, A.V., Frolkova, A.K., Zhuchkov, V.I. & Makhnarylova, E.G. (2020). Homology and isomerism structures of phase diagrams and technological schemes of rectification. *Theoretical foundations of chemical technology*. 54(5). 544-553. DOI 10.31857/S0040357120050061. EDN TSFPEJ. (In Russ.).
3. Anokhina, E.A. (2013). Energy saving in the processes of extractive distillation. *Vestnik MITHT*, 8(5), 3-19. (In Russ.).
4. Lazutkina, Y.S. & Gorelova, O.M. (2021). Research on rectification separation of acetone production semiproducts. *Polzunovskiy vestnik*. (2). 194-199. DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.027. (In Russ.).
5. Weissberger, A., Proskauer, E. & Riddick, J. (1958). Organic solvents. Physical Properties and Methods of Purification. Moscow: Foreign Literature Publishing House. (In Russ.).

Information about the authors

Yu. S. Lazutkina - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department "Chemical Engineering and Engineering Ecology" of Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering of Polzunov Altai State Technical University.

O. M. Gorelova - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering and Environmental Engineering, Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering, Polzunov Altai State Technical University.