

ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 504

О. В. Пименова, Р. Н. Исмаилова, С. Ю. Гармонов

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗОПРЕНА: ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ

Ключевые слова: отходы, изопрен, диоксановые спирты.

Современные технологические процессы зачастую характеризуются весьма сложной технологией, большим количеством операций, сопровождаются возникновением большого количества отходов, часть из которых не находит применения, в связи с этим использование различных промышленных отходов в качестве вторичного материального ресурса представляет практический и научный интерес. Изопрен – мономер, необходимый для синтеза изопренового синтетического каучука, широко применяемого в производстве шин, кабельных, медицинских и других резинотехнических изделий. Учеными и специалистами предприятий-производителей принимаются меры по совершенствованию технологии производства (синтеза) изопрена, поиску технических и технологических путей увеличения выхода целевого продукта и снижению объемов образования отходов. Мощность производства одним из ведущих производителей изопрена составляет 90 тысяч тонн в год. В процессе производства изопрена из изобутилена и формальдегида образуется целый ряд отходов различного состава, агрегатного состояния, класса опасности, например, катализаторы различных типов, шламы от зачистки оборудования, высококипящие побочные продукты и т.д., проблема утилизации которых остается актуальной. В данной статье проанализированы способы получения изопрена, технологический процесс синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида, рассмотрены возможные пути утилизации и применение отходов, образующихся в технологических процессах производства изопрена из изобутилена и формальдегида. Исследован компонентный (химический) состав отхода производства изопрена под условным названием «зеленое масло» с применением хромато-масс-спектрометрического метода на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором марки Shimadzu. Исходя из анализа компонентного (химического) состава отхода выявлено, что одним из основных компонентов являются диоксановые спирты, представляющие интерес в качестве сырья для дальнейшего использования. Предложен подход по переработке «зеленого масла» с целью получения диоксановых спиртов для последующего синтеза пластификаторов с улучшенными показателями качества, что позволит существенно сократить объемы образования отходов и получить востребованный продукт, применяемый в лакокрасочной промышленности, для резиновых и пленочных изделий и т.д.

O. V. Pimenova, R. N. Ismailova, S. Y. Garmonov

ISOPRENE WASTE RECYCLING: POSSIBLE SOLUTIONS

Keywords: waste, isoprene, dioxane alcohols.

Modern production processes are often characterized by a very complex technology and many operations; they are accompanied by producing large amounts of wastes, some of which are not used. In this regard, the use of various industrial wastes as a secondary material resource is of practical and scientific interest. Isoprene is a monomer necessary for synthesizing isoprene synthetic rubber widely used in manufacturing tires, cables, medicinal products, and other rubber products. Researchers and practitioners at manufacturing enterprises take measures to improve isoprene manufacturing/synthesizing processes, to search for technical and engineering ways of enhancing the target product yields, and to reduce the waste amounts produced. The production capacity of one of the leading isoprene manufacturers is 90 thousand tonnes yearly. In manufacturing isoprene from isobutylene and formaldehyde, a great variety of wastes is produced, having different compositions, physical forms, and hazard classes. For example, the problem of managing wastes, such as catalysts of different types, sludges remaining upon cleaning the equipment, higher boiler by-products, etc., is still relevant. This paper provides analysis of the ways of obtaining isoprene and the process of synthesizing isoprene from isobutylene and formaldehyde. It also considers possible methods of recycling and applications of wastes produced in the processes of manufacturing isoprene from isobutylene and formaldehyde. The components (chemical composition) of a waste produced in manufacturing isoprene and notionally named "green oil" has been explored by the chromatate-mass-spectrometry method using the Shimadzu gas chromatograph/mass spectrometer. Based on the components (chemical composition) of the waste, it has been detected that one of the basic components is represented by dioxane alcohols that are of interest as raw materials for further use. An approach has been proposed to "green oil" recycling aimed at obtaining dioxane alcohols for subsequent synthesizing better-quality plasticizers, which would allow the significant reduction of wastes produced and also obtaining a marketable product used in paints and varnishes industry, for rubber and film products, etc.

Современная промышленность выпускает большое количество наименований разнообразной продукции, производство которых зачастую характеризуются весьма сложной технологией, большим количеством операций, сопровождающихся возникновением целого ряда отходов. Ежегодно растущие объемы, образования которых становятся экологической, экономической и социальной проблемой

современного развитого общества. Поэтому для решения данной проблемы необходимо осуществить переход к ресурсосберегающим, малоотходным, эффективным методам управления отходами.

В современном мире происходит интенсивный рост производства материалов и изделий, сырьем для производства которых служит синтетического изопренового каучука (СКИ). Мономером для про-

изводства СКИ является изопрен. Изопрен – ненасыщенный углеводород, принадлежащий к диеновому ряду, представляющий собой бесцветную летучую жидкость с характерным запахом [1]. Производителями изопрена являются ПАО «Нижекамскнефтехим», ООО «СИБУР Тольятти», ОАО «Синтез-Каучук» и др.

Известно много способов получения изопрена (рис. 1) из многих видов сырья [1,2].

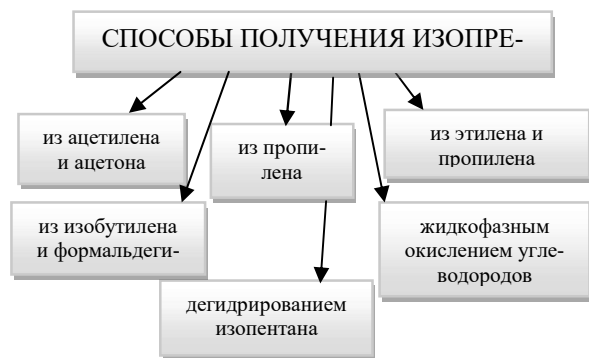
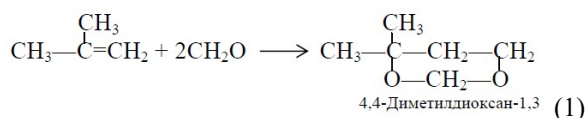


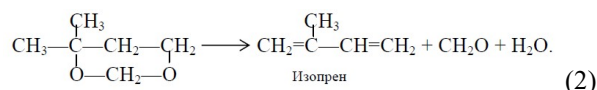
Рис. 1 – Способы получения изопрена

Одним из наиболее применяемых способов является синтез изопрена из изобутилена и формальдегида. Основным его преимуществом является высокая чистота продукта при сравнительно простых методах выделения и очистки [1], при этом способ постоянно совершенствуется с целью увеличения выхода изопрена и снижения образования отходов.

Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида может осуществляться как в две, так и в одну стадию. При двухстадийном методе на первой стадии изобутилен конденсируется с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора, например, разбавленной серной кислоты, в 4,4-диметилдиоксан-1,3 по схеме (1) [1]:



4,4-диметилдиоксан-1,3 расщепляется на второй стадии до изопрена на твердом катализаторе фосфатного типа, например, на фосфате кальция по схеме (2) [2]:



Производство изопрена из изобутилена и формальдегида сопровождается возникновением целого ряда отходов: катализаторы различных типов, шламы от зачистки оборудования, высококипящие побочные продукты различного состава и др., проблема утилизации которых остается актуальной.

С целью уменьшения антропогенного влияния, улучшения экономических показателей, увеличения конкурентоспособности процесса и решения экологической проблемы утилизации отходов производства необходимо разработать систему управления отходами, позволяющую перевести данный процесс в разряд ресурсосберегающих, малоотходных путем вторичной переработки отходов.

Система управления отходами – это комплекс мероприятий по сбору, транспортировке, переработке, вторичному использованию или утилизации отходов и контролю всего процесса. Иерархическая структура обращения с отходами включает методы от наиболее предпочтительных к менее предпочтительным [3]. Иерархия обращения с отходами приведена на рисунке 2.



Рис. 2 – Иерархия системы управления отходами [3]

Предотвращение или минимизация образования отходов занимает первое место в иерархии методов. Данный подход позволяет экономить средства на проведение мероприятий по обращению с отходами, а также приводит к повышению производительности и снижению удельного использования ресурсов [3].

Повторное использование – вторая наиболее приемлемая технология. Вторичное использование подразумевает повторное использование материалов без каких-либо существенных изменений.

Использование материального потенциала отходов: использование вторичных материалов в качестве сырья.

Использование энергетического потенциала отходов: получение энергии из отходов [3].

Захоронение отходов является наименее приемлемой технологией обращения с отходами и подразумевает безопасное размещение отходов, которые уже не могут быть вовлечены в иные области иерархии отходов, в окружающей среде [3].

Сжигание и захоронение отходов несут угрозу для здоровья человека и окружающей среды.

Выбор оптимального варианта утилизации отходов зависит от многих факторов, например, таких, как химический состав, а также от целей утилизации отходов с учетом требований к материалам, энергосбережению и экологической безопасности [4,5]. Наибольший интерес среди сложных поликомпонентных отходов производства изопрена представляет отход под условным названием «зеленое масло».

Главной целью является минимизация образующегося отхода путем вторичной переработки. Для решения данной задачи определили компонентный состав «зеленого масла» с применением хромато-масс-спектрометрического метода на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором марки Shimadzu. Условия проведения анализа и

хроматограмма образца «зеленого масла» на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Shimadzu GCMS-QP2010 Plus представлены в таблице 1 и на рисунке 3 соответственно.

Таблица 1 - Условия проведения анализа «зеленого масла» на хроматографе с масс-спектрометрическим детектором

| Наименование показателя | Значение |
|-------------------------|-------------|
| Газ-носитель | гелий |
| Расход газа-носителя, | 3 |
| Давление, КПа | 55,4 |
| Диапазон регистрируемых | 29-380 |
| Температура инжектора, | 220 |
| Деление потока | 1:49 |
| Режим термостатирования | Тнач = 75 |
| Тип колонки | Капиллярная |
| Объем пробы, мкл | 0,2 |

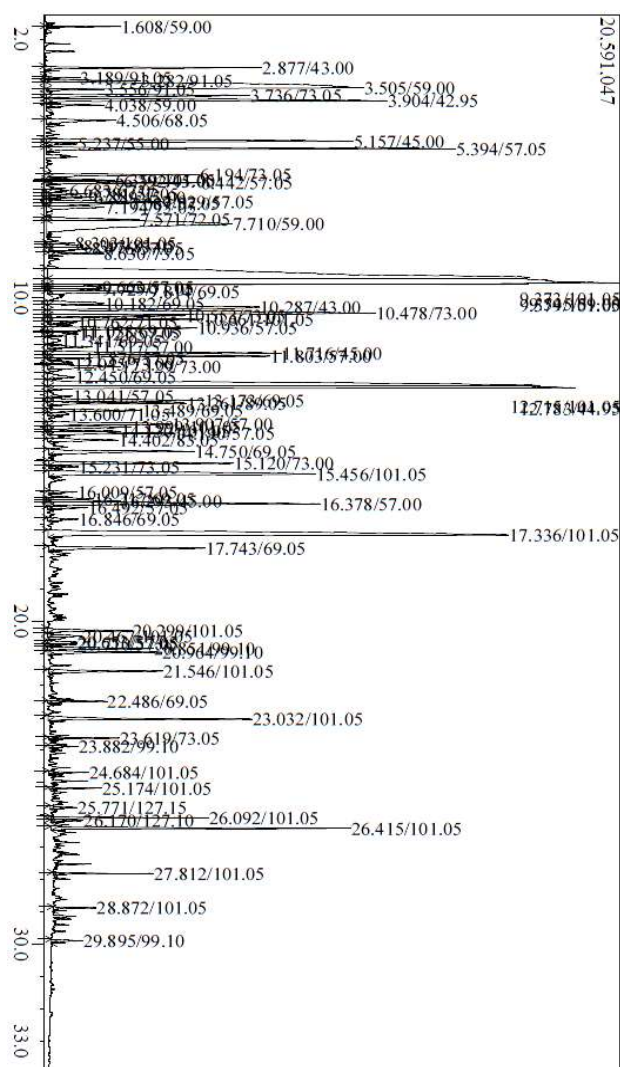


Рис. 3 - Хроматограмма образца «зеленого масла»

Состав отхода сложен, одними из основных компонентов являются диоксанные спирты, представляющие интерес в качестве сырья для дальнейшего использования.

Достаточно большое внимание учеными и специалистами предприятий-производителей уделяется поиску путей снижения образования отходов и их использования [6,7].

Большой научный и практический интерес представляют вопросы производства пластификаторов из отходов производства.

Разработка малоотходной, экологически безопасной технологии по переработке отхода производства изопрена с целью получения высоколиквидных продуктов позволит существенно сократить объемы образования отходов, снизить негативное воздействие на окружающую среду и человека.

Литература

- 1 Платэ, Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. пособие/ Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 696с.
- 2 Крючков, А.П. Общая технология синтетических каучуков/ А.П. Крючков. – М.: Химия, 1969. – 247 с.
- 3 Пичугин, Е.А. Система управления нефтесодержащими отходами с использованием экологически безопасной технологии их утилизации/ Е.А. Пичугин//Экология и промышленность России. – 2014. – №11. – С. 32-35
- 4 ГОСТ Р 54533-2011 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Руководящие принципы и методы утилизации полимерных отходов. – Введ. 2013-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 20с.
- 5 Липунов, И.Н. К вопросу о рецикле промышленных отходов/ И.Н. Липунов, И.Г. Перлова, И.В. Николаев//Экология и промышленность России. – 2015. – №4. – С. 24-29.
- 6 Биктимеров, Р.Р. Синтез пластификатора из отходов производства изопрена/ Р.Р. Биктимеров [и др.]//Экология производства, 2012. – №9. – С. 46-50.
- 7 Гурьянова, О. П. Разработка методов получения сложных эфиров диоксанных спиртов из отходов производства изопрена: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.13. – Самара, 2006. –150 с.

© **О. В. Пименова** – асп. каф. инженерной экологии КНИТУ, ukschine@rambler.ru; **Р. Н. Исмаилова** – к.х.н., доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, isma_70@mail.ru; **С. Ю. Гармонов** – д.х.н., проф. каф. инженерной экологии КНИТУ, serggar@mail.ru.

© **O. V. Pimenova** - post-graduate student of engineering ecology Department of KNRTU, ukschine@rambler.ru; **R. N. Ismailova** – Ph. D., associate Professor, Department of Analytical chemistry, certification and quality management KNRTU, isma_70@mail.ru; **S. Y. Garmov** - doctor of chemical Sciences, Professor of engineering ecology Department, KNRTU, serggar@mail.ru.