

УДК 66.021.2.3.048

Утилизация отходов производства мономеров для синтетических каучуков

© А.А. Лычкина¹, Е.В. Янчуковская²Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Актуальность данной работы обусловлена поиском экономичной и экологически чистой технологии утилизации абсорбента как основного отхода производства мономеров для синтетических каучуков. Абсорбент – это смесь алифатических и ароматических углеводородов, отличающихся температурами кипения. Создан опытно-промышленный комплекс для разделения смеси непрерывной дистилляцией на две фракции. Дистиллят может использоваться как товарный продукт, кубовый остаток утилизируется дожигом. Показаны достоинства применения СВЧ-излучения как эффективного способа подвода тепла. Предложена эффективная трехстадийная система очистки отходящих дымовых газов, разработанная для утилизации твердых бытовых отходов, иловых остатков сточных вод, отходов гидролизного производства.

Ключевые слова: отходы, абсорбент, утилизация, дистилляция, СВЧ-нагрев, дымовые газы, очистка

Utilization of waste production of monomers for synthetic rubbers

© Anastasia A. Lychkina, Elena V. Yanchukovskaya

Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation

The relevance of this work is due to the search for an economical and environmentally friendly technology of absorbing the absorbent as the main waste from the production of monomers for synthetic rubbers. Absorbent is a mixture of aliphatic and aromatic hydrocarbons, different boiling points. An experimental-industrial complex for the separation of a mixture by continuous distillation into two fractions has been created. The distillate can be used as a commodity product; the distillation residue is disposed of afterburning. The article shows the advantages of using microwave radiation as an effective method of heat supply. The article proposes an effective three-stage flue gas purification system designed for the disposal of solid household waste, sewage sludge residues, hydrolytic production wastes.

Keywords: waste, absorbent, recycling, distillation, Microwave heating, flue gases, cleaning

Промышленность синтетического каучука и в Российской Федерации, и во всем мире – одна из важных завершающих стадий превращения углеводородного сырья в высокотехнологичную продукцию широкого спектра применения. Производство, потребление и ассортимент каучуков являются показателями развития резиновой отрасли и имеют важное значение для оценки состояния всей экономики в государстве.

Объем произведенного в России в 2016 г. синтетического каучука составил 1,147 млн т: ПАО «Нижнекамскнефтехим» – 618 тыс. т, ПАО «Сибур холдинг» – 353,6 тыс. т. Это 7,2 % от общемирового количества. Отечественное потребление синтетического каучука составляет 4,8 %. Можно предположить, что для внутреннего рынка России к 2020–2022 гг. потребуется 750–800 тыс. т или даже 1 млн т каучука собственного производства.

Отрасль синтетического каучука с начала 90-х гг. XX в. стала экспортоориентированной. В 2010 г. практически все российские заводы синтетического каучука в соответствии с регламентом REACH ЕС прошли регистрацию технической документации на продукцию. Преобладающим направлением спроса каучуков является шинная промышленность, и ее

¹ Лычкина Анастасия Александровна, магистрант Института высоких технологий, e-mail: nlyckina@gmail.com

Anastasia A. Lychkina, Postgraduate of High Technologies Institute, e-mail: nlyckina@gmail.com

² Янчуковская Елена Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии Института высоких технологий, e-mail: lenyan@istu.edu

Elena V. Yanchukovskaya, Cand. Sci (Technics), Associate Professor of Chemical Technology Department of High Technologies Institute, e-mail: lenyan@istu.edu

доля будет расти до 60–61 %. По прогнозу Международного института производителей синтетического каучука, к 2020 г. будет наблюдаться рост мощностей практически по всем типам синтетического каучука, но особенно – по изопреновым и бутадиеновым [1].

Анализ производства и потребления синтетического каучука указывает на возможность и необходимость увеличения количества и ассортимента с созданием современных гибких высокоэффективных технологий получения требуемых потребителями продуктов. Без снижения энергозатрат, внедрения экологически чистой технологии, позволяющей выпускать разнообразные модифицированные марки, нельзя создать конкурентоспособное производство.

Себестоимость синтетических каучуков на 60–70 % определяется стоимостью исходных мономеров. Важнейшими мономерами для синтеза синтетических изопреновых и бутадиеновых каучуков являются изопрен и дивинил. Практически все технологии производства этих мономеров в Российской Федерации – процессы с использованием катализаторов.

Усовершенствование применяемых процессов имеет большое значение для обеспечения оптимального выхода продукции. Одновременно должны решаться задачи создания новых технологий синтеза и выделения каучука, что позволит не только сохранить, но и увеличить производство эластомеров в России.

Получение изопрена и бутадиена – технология каталитического дегидрирования (ожигения), заключающаяся в отщеплении молекул водорода от молекул бутана и изопентана [2].

Установка дегидрирования алканов в псевдоожигенном слое представлена следующим аппаратным оформлением: испаритель и печь для сырья, реактор и регенератор катализатора, котел-утилизатор для получения вторичного пара, скруббер для улавливания катализаторной пыли, электрофильтр для очистки дымовых газов, система конденсации скомпримированного газа.

Несконденсированный продукт поступает в абсорбер, где извлекается и направляется в десорбер для отгонки. Растворенные углеводороды C_4 – C_5 в смеси со сжиженным продуктом из конденсатора подаются на систему ректификационных колонн, где от продуктов дегидрирования отгоняются низко- и высококипящие примеси.

Производственный отход данной технологии – фракция алифатических и ароматических углеводородов C_4 – C_{12} , отработанный абсорбент, прошедший стадию десорбции. В производстве изопренового и дивинилового каучуков он – крупнотоннажный отход. По внешнему виду это горючая жидкость с запахом, практически не растворимая в воде смесь углеводородов.

Наиболее ценными компонентами абсорбента являются непредельные алифатические углеводороды (изопентан, пентадиен), ароматические (изопентан, толуол, ксилолы) и гетероциклические соединения (диметилформамид). Так как они сосредоточены в интервале температур кипения от 27 до 180 °С, то их можно выделять непрерывной дистилляцией.

Поиском экономичной и экологически чистой технологии утилизации абсорбента заняты многие исследователи [3]. Методом математического моделирования может быть найдено наилучшее техническое решение переработки отработанного абсорбента и составлено технико-экономическое обоснование процесса.

Предприятием ООО «Инженерные технические системы» выполнено аппаратное оформление процесса и создан опытно-промышленный комплекс для разделения данной углеводородной смеси на две фракции (низкокипящий и высококипящий компоненты) [4].

Установка состоит из ректификационной колонны, подогревателя, испарителя, холодильника-дефлегматора, резервуаров, насосов. В куб колонны вмонтированы волноводы, подводящие СВЧ-излучение, что позволяет добиваться практически мгновенного нагрева жидкости до заданной температуры.

СВЧ-нагрев кардинально отличается от обычных способов нагрева веществ. Трансформация электрической энергии в тепловую происходит в объеме за счет возбуждения СВЧ-полем вращения либо колебаний молекул среды, поглощающей данное излучение. Можно добиться более интенсивного нарастания температуры при большей равномерности нагрева, высокой скорости и низкой инерционности. Это значительно усиливает энергообмен, исключая теплопередачу через стенку.

Тепловые потери в подводящих трактах обычно невелики, и стенки волноводов и рабочих емкостей остаются практически холодными. Кроме того, СВЧ-волны не оказывают отрицательных воздействий на окружающую среду.

При воздействии СВЧ-излучения не происходит потери тепла, так как вся вырабатываемая энергия сразу полностью поглощается. Данная технология повышает эффективность теплопередачи и уменьшает энергозатраты, которые возникают при использовании традиционных теплоносителей. Коэффициент полезного действия преобразования СВЧ-энергии в тепловую близок к 100 % [5].

Низкокипящий компонент (дистиллят), представленный смесью непредельных алкенов, аренов и гетероциклических полимеров с температурой кипения 40–150 °С, используется как товарная высокооктановая фракция.

Кубовый остаток перегонки – тяжелые смолистые высококипящие фракции, смесь высокомолекулярных углеводородов с температурой кипения выше 150 °С, содержащая также сернистые соединения. Использование данной фракции в качестве товарного печного топлива экономически неэффективно и экологически небезопасно. Оптимальным решением ее утилизации в предлагаемой технологии может стать дожиг с отводом образующихся дымовых газов на очистку.

Нами предложена система газоочистки, хорошо зарекомендовавшая себя на установке переработки твердых бытовых отходов, иловых осадков сточных вод, отходов гидролизного производства, в составе мусороперерабатывающего комплекса ООО «КомЭк» г. Тамбова. Система представлена рядом последовательных стадий: каталитической адсорбцией в адсорбере с неподвижным слоем катализатора, хемосорбцией с промывкой дымовых газов водным раствором известкового молока, хемосорбцией в скруббере путем промывки водным раствором карбамида.

Разработанный Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева специализированный катализатор глубокого окисления – прокаленное муллитокремнеземистое волокно с медно-кобальтовыми промоторами – позволяет обезвреживать дымовые газы от органических веществ IV–V класса опасности на 98 % и более. Отработанный катализатор отгружается заводу-изготовителю на повторный обжиг.

Очищенные от оксидов серы, азота и углерода на 99,5 % и охлажденные дымовые газы выбрасываются в атмосферу. Такая система очистки позволяет перерабатывать газы как с большими, так и с малыми начальными концентрациями вредных примесей [6].

Таким образом, высококипящие фракции абсорбента – основного отхода производства изопрена и дивинила – как не соответствующие стандартизованному товарному продукту могут быть утилизированы с высокой эффективностью сжиганием при использовании СВЧ-нагрева и очисткой отходящих дымовых газов на разработанной установке.

Предварительные расчеты показали, что рентабельность данной технологии может достигать 80 %.

Библиографический список

1. Аксенов В.И., Золотарев В.Л., Малыгин А.В., Рахматуллин А.И. Производство синтетических каучуков в Российской Федерации и за последние десять лет. Краткие итоги // Промышленное производство и использование эластомеров. 2015. № 1. С. 10–17.
2. Пат. 2266889. Способ получения изопрена / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, С.В. Трифонов [и др.]. Заявл. 20.09.04; опубл. 27.12.05. Бюл. № 36. 7 с.
3. Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В., Гильмутдинов Н.Р., Ламберов А.А. Проблемы и перспективы эксплуатации катализаторов в ОАО «Нижнекамскнефтехим». Сообщение 2: Катализаторы производств мономеров и каучуков. Перспективы освоения производства новых продуктов нефтехимического синтеза // Катализ в промышленности. 2005. № 5. С. 36–42.
4. Родионов А.И., Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Разработка технологии утилизации нефтехимического абсорбента // Вестник ИргТУ. 2011. № 10. С. 165–170.
5. Гунич С.В., Янчуковская Е.В., Днепровская Н.И. Переработка илового осадка очистных сооружений // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. № 1. С. 184–188. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-1-184-188>.
6. Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Очистка продуктов сгорания топлива установки переработки твердых бытовых отходов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 1. С. 92–98. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-92-98>.