

УДК 574.4:621.2

асист. Зьома І. А.,
к.т.н., доц. Щербак В. В.
(ДонДТУ, м. Лисичанськ, Україна),
к.т.н. Тарасенко О. І.
(Рубіжанський політехнічний коледж ЛДУ ім. Т. Г. Шевченка)

ПЕРСПЕКТИВИ РОЗРОБКИ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЙ В ХІМІЧНОМУ ТА КОКСОХІМІЧНОМУ СЕКТОРІ

Проведено аналіз наукової літератури з розробки маловідходних та ресурсозберігаючих технологій, законодавчі засади реалізації інноваційної діяльності в галузі екологічної безпеки, розроблено технологічну схему отримання гідроксибензойних кислот та проведено аналіз технологічних показників класичної та нової ресурсозберігаючої технології. Виявлено недоліки та переваги розробленого технологічного процесу.

Ключові слова: ресурсозберігаючі технології, маловідходні технології, озон, хімічна промисловість, коксохімічна промисловість, окиснення.

Проблема і її зв'язок з науковими і практичними завданнями.

Складна екологічна обстановка, посилення законодавства в галузі охорони довкілля та природокористування вимагають від суспільства зниження антропогенного навантаження на природу шляхом створення більш прогресивних, маловідходних та ресурсозберігаючих технологій. Особливо гостро це питання стоїть в хімічній та коксохімічній галузях, які є одними з основних джерел хімічного забруднення довкілля. Слід відмітити, що хімічне забруднення внаслідок роботи хімічних підприємств є досить різноманітним. Відходи цих виробництв мають полікомпонентний склад, що містить речовини неорганічної та органічної природи. Переробка та знешкодження таких відходів потребує значних капіталовкладень, що веде до значного подорожчання цільових продуктів [1].

Окрім значної кількості відходів гостро стоїть питання по повній переробці сировини. Відомо, що промисловим джерелом гідрокситолуолів є кам'яновугільна смола, де вміст гідрокситолуолів складає від 0,6 до 1,2%. Тому питання до раціонального використання цієї сировини як хімічного реагента в виробництві є досить актуальним.

Постановка задачі. Промислове виробництво гідроксибензойних кислот пов'язане з низкою проблем, що як носять технологічний так і екологічний характер, а саме складність ведення процесу карбоксилювання фенолятів в твердій фазі реакцією Кольбе-Шмідта, жорсткі умови процесу (високий тиск та температура), чутливість виходу основного продукту до вмісту води в сировині, утворення великої кількості стічних лужних вод та викиди в атмосферу, основним компонентом яких є карбон (IV) оксид [2].

Ці проблеми можуть бути вирішені шляхом впровадження нових технологій, наприклад, шляхом окиснення 4-гідрокситолуолу озоном за метильною групою.

Виклад матеріалу і його результати. Як показали попередні дослідження, в лабораторних умовах в розчині ацетатної кислоти в присутності солей змінного ступеня окисації при озонуванні ацетилокситолуолів вдається отримати ацетилоксибензойні кислоти з високим 95% [3, 4].

На основі раніше проведених інженерних розрахунків було спроектовано прин-

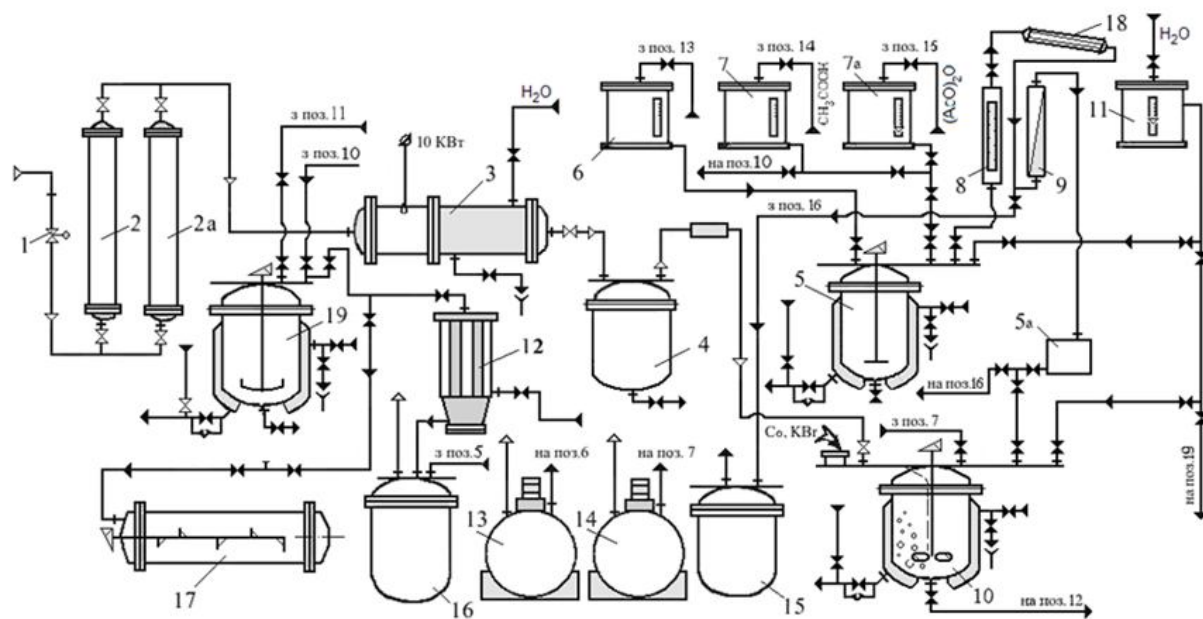
© Зьома І. А., 2017

© Щербак В. В., 2017

© Тарасенко О. І., 2017

ципову технологічну схему синтезу 4-гідроксибензойної кислоти. При розробці схеми також враховувався попередній досвід озонування ароматичних сполук на дослідно-промисловій установці, що була створена на базі дослідного цеху ООО «Рубежанский краситель», та досвід,

отриманий на промисловій установці для окиснення алкілбензолів молекулярним киснем (м. Тула, Росія). Принципова технологічна схема одержання 4-гідроксибензойної кислоти представлена на рисунку 1.



1 – ротаметр; 2, 2а – осушувальна камера; 3 – озонатор; 4 – запобіжна ємність; 5, 10, 19 – реактори; 5 а – ємність погону; 6, 7, 7а, 11 – вимірники; 8, 18 – охолоджувачі; 9 – поглинач озону; 12 – ФПАКМ; 13, 14 – сховища; 15, 16 – збірники; 17 – сушарка

Рисунок 1 – Принципова технологічна схема отримання гідроксибензойних кислот методом озонування в присутності ацетата кобальта

Відділення електросинтезу озону складається з системи повітряної підготовки (2, 2а) і генератору озону (3). Ацилювання 4-гідрокситолуолу ведуть в реакторі (5), окиснення 4-ацетокситолуолу передбачається проводити в реакторі (10), що являє собою вертикальний, циліндричний апарат, оснащений турбінною мішалкою із пустотілим валом для подачі в турбіну озонмісного газу, що робить $8,5 \div 13,5 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$, а також оболонкою для нагріву паром і охолодження водою. Матеріал реактору, всі вузли, матеріальні лінії, що контактуватимуть з озonom – емальована сталь.

В реактор (5) при працюючій мішалці і температурі 293 К завантажують зі сховища (14) через вимірник (7) крижану оцтову

кислоту, зі сховища (13) через вимірник (6) – розрахункову кількість 4-гідрокситолуолу. Включають зворотній (8) і прямий охолоджувач (18), які з'єднані послідовно і ведуть розчинення ~ 15 хв. Далі повільно, тонким струмком зі сховища (15) через порційник (7а) додають хлорангідрид оцтової кислоти. Ацилювання триває 1,5 години після чого прямо у реактор при охолодженні до 280 К обережно додають воду. Водний шар відокремлюють, а технічний продукт очищують промивкою технічною водою. Органічний шар декантують і переганяють під вакуумом (3-5 мм рт. ст.). Відгін, що містить воду й деяку кількість оцтової кислоти з ємності для погону (5а), збирають у збірнику (16) й далі

відправляють на регенерацію. При позитивному результаті аналізу погону 4-ацетокситолуол з ємкості (5а) спрямовують у апарат (10), де вже при працюючій мішалці, зворотньому охолодженні і при 368 К перебуває виміряна кількість ацетату кобальту в крижаній оцтовій кислоті, проозонованого протягом 20 хв. до тривалентного стану. По завершенні процесу окиснення при позитивному результаті аналізу з реактора відганяють 70% розчинника, який через прямий холодильник (18) переходить у збірник (16), де об'єднується з розбавленою оцтовою кислотою зі стадії ацилювання 4-гідрокситолуолу. Масу охолоджують до температури 313 К і направляють на ФПАКМ (12). Отриманий осад віджимають до вологості продукту 80%. 4-Ацетоксибензойну кислоту двічі промива-

ють рівними порціями концентрованої хлоридної кислоти, віджимають і передають на стадію гідролізу. Гідроліз ведуть в апараті (19) виготовленому зі сталі 12X18H10T, оснащеному якірною мішалкою, яка робить $0,2 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$, сорочкою для обігріву парою та охолодження водою. В апарат (19) завантажують з вимірника (11) технічну воду і при працюючій мішалці – пасту 4-ацетоксибензойної кислоти. Після розчинення кислоти масу кип'ятять протягом 1 години, потім вміст апарату охолоджують до 328 К. Кристалізацію 4-гідроксибензойної кислоти ведуть 3 години. Утворену суспензію кислоти спрямовують на ФПАКМ (12). Отриманий осад віджимають до вологості $\sim 70\%$, після чого двічі промивають водою, віджимають і сушать у барабанній вакуум-сушарці (17) зі сталі 12X18H10T з реверсною мішалкою.

Таблиця 1 – Порівняльний аналіз виробництва 4-ацетоксибензойної кислоти

| Методи одержання 4-ацетоксибензойної кислоти | | | |
|--|-------------------|---|-------------------|
| Одержання за реакцією Кольбе-Шмідта | | Озонування в присутності ацетату кобальту | |
| Сировина | Питома маса, кг/т | Сировина | Питома маса, кг/т |
| Сировина | | | |
| Фенолят калію | 897,96 | 4-ацетокситолуол | 920,0 |
| Вуглекислий газ | 1200 | Оцтова кислота | 25000 |
| Сульфатна кислота | 1225 | Озон | 396,31 |
| Їдкий натр | 1000 | Ацетат кобальту | 252,07 |
| Ацетатний ангідрид | 600 | Калій бромід | 169,47 |
| Вода | 50000 | Вода | 25000 |
| | | Хлоридна кислота | 250 |
| Відходи | | | |
| Рідкі відходи, в т.ч. | | | |
| Фенол | 192 | Оцтова кислота | 125,0 |
| Вода | 5000 | Ацетат кобальту | 25,2 |
| Калій сульфат | 276 | 4-гідроксибензойна кислота | 50,0 |
| Сульфатна кислота | 760 | Хлоридна кислота | 15,0 |
| Сульфат натрію | 1490 | Вода | 500 |
| Оцтова кислота | 175 | | |
| Гази, що відходять | | | |
| CO ₂ | 900 | CO ₂ | 364 |

Розведену оцтову кислоту зі збірника (16) спрямовують на регенерацію за методикою, відпрацьованою для виробництв бензойних кислот у науково-дослідному інституті мономерів м. Тула. Втрати оцтової кислоти становлять 1,5%. Регенерована кислота повертається на стадію окиснення. Втрати солі кобальту 10 % під час чищення обладнання. Озоновмісні відпрацьовані гази, що утворюються після озонування можна утилізувати двома шляхами: 1) після конденсації оцтової кислоти спрямовувати їх знову на отримання озоноповітряної суміші, що значно скоротить витрати електроенергії на отримання озону; 2) спрямовувати гази на очисні споруди для очищення стічних вод; 3) термічно знешкоджувати при температурі 473 К з метою розкрадання озону до кисню. На підставі раніше складеного матеріального балансу отримання 4-ацетоксибензойної кислоти за класичним способом та з використанням озону зроблено порівняльний аналіз технологій виробництва.

Отже, на 1 тону 4-ацетоксибензойної кислоти в випадку використання методу Кольбе-Шмідта утворюється в 8 разів більше відходів різного агрегатного стану ніж при озонуванні. Водоемність класичного методу складає – 50 т/т, а при озонуванні 25 т/т. Окрему увагу слід приділити викидам в атмосферу, основним компонентом цих викидів є карбон (IV) оксид.

Висновки і напрямки подальших досліджень. В промисловості 2- та 4-гідроксибензойні кислоти одержують карбоксилюванням відповідних феноксидів натрію і калію, а 3-гідроксибензойну кислоту – лужним плавленням відповідної 3-карбоксибензолсульфокислоти. Цих проблем позбавлені процеси, які перебігають з використанням озону. При аналізі технологічних параметрів можна спостерігати зниження валового утворення відходів виробництва 4-ацетоксибензойної кислоти в 8 разів з використанням озону у порівнянні з класичним способом. Особливо це відчутно в обсягах газоподібних та рідких відходів.

Бібліографічний список

1. *Національна парадигма сталого розвитку України / за заг. ред. академіка НАН України, д.т.н., проф., засл. діяча науки і техніки України Б. Є. Патона. – К.: Державна установа "Інститут економіки природокористування та сталого розвитку Національної академії наук України", 2012. – 72 с.*
2. *Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. – М.: Госхимиздат, 1955. – 839с.*
3. *Тарасенко, А. И. Окисление 4-гидрокситолуола озono-воздушно й смесью в уксусной кислоте [Текст] / А. И. Тарасенко, А. Г. Галстян, Ю. А. Шумилова // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, Вып. 10. – С. 1745–1747.*
4. *Тарасенко, О. І. Окиснення 3-гідрокситолуолу озonoповітряною сумішшю в оцтовій кислоті [Текст] / О. І. Тарасенко, А. Г. Галстян, І. А. Чалиш // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – №1. – С. 31–34.*

Рекомендована до друку д.т.н., проф. ДонДТУ Антощенком М. І., к.т.н., доц. СХУ ім. В. Даля Єлісєєвим П. Й.

Стаття надійшла до редакцію 25.10.2016

**асс. Зёма И. А., к.т.н. Щербак В. В. (ДонГТУ, г. Лисичанск, Украина),
к.т.н. Тарасенко А. И. (Рубежанский политехнический колледж ЛГУ им. Т. Г. Шевченко)**
**ПЕРСПЕКТИВИ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ
ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИЧЕСКОМ И КОКСОХИМИЧЕСКОМ СЕКТОРЕ**

Проведен анализ научной литературы по разработке малоотходных и ресурсосберегающих технологий, законодательные основы реализации инновационной деятельности в области экологической безопасности, разработана технологическая схема получения гидроксibenзойных кислот и проведен анализ технологических показателей классической и новой ресурсосберегающей технологии. Выявлены недостатки и преимущества разработанного технологического процесса.

Ключевые слова: *ресурсосберегающие технологии, малоотходные технологии, озон, химическая промышленность, коксохимическая промышленность, окисление, гидроксibenзойные кислоты.*

Assistant Zyoma I. A., PhD (Engineering) Scherbak W. W. (DonSTU, Lysychansk, Ukraine), PhD (Engineering) Tarasenko O. I. (RPC of LNU of T. Shewchenko)

FUTURE OF THE DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES IN THE CHEMICAL AND COKE INDUSTRY

The analysis of scientific literature on development of low-waste and resource-saving technologies, the legal framework of implementation of innovative activities in the field of an ecological safety is carried out, the technological scheme of obtaining hydroxybenzoic acids is developed and the analysis of technological indicators of classical and new resource-saving technology is carried out. Shortcomings and benefits of developed engineering procedure are revealed.

Keywords: *resource-saving, low-waste technology, ozone, chemicals, coke industry, oxidation, hydroxybenzoic acids.*