



## **ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ГХ – газовая хроматография

ОРЗ – острое респираторное заболевание

ЛВЖ – легковоспламеняющиеся жидкости

ПЭР – периодическая экстрактивная ректификация

ГП – гибридный процесс

НД – нормативная документация

ФСП – фармакопейная статья предприятия

ТГФ - тетрагидрофуран

ДФМА - диметилсульфоксид

ДФСО - диметилформамид

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ .....	8
1.1 Анализ источников образования отходов органических растворителей на примере Самарской области .....	8
1.2 Образование отходов органических растворителей в фармацевтической промышленности.....	10
1.3 Состав и токсические свойства отходов растворителей, образующихся на фармацевтических предприятиях .....	18
1.3.1 Анализ состава отходов органических растворителей методами газо- жидкостной хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	18
1.3.1.1 Особенности газо-жидкостной хроматографии.....	19
1.3.1.2 Особенности метода высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	20
1.4 Анализ токсичности органических растворителей, применяемых в фармацевтическом производстве .....	26
1.4.1 Характеристика токсичности органических растворителей .....	32
1.4.1.1 Углеводороды ароматического ряда .....	33
1.4.1.2 Углеводороды жирного ряда .....	35
1.4.1.3 Хлорзамещенные углеводороды жирного ряда .....	37
1.4.1.4 Спирты жирного ряда .....	39
1.4.1.5 Сложные эфиры.....	42
1.4.1.6 Кетоны.....	43
1.4.1.7 Нитро - и аминопроизводные .....	44

1.4.2 Биотестирование.....	46
1.5 Сравнительный анализ методов и способов утилизации и регенерации органических растворителей.....	48
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ДЛЯ ООО «ОЗОН».....	54
2.1 Экспериментальные исследования разделения смеси ацетонитрил-вода-метанол.....	54
2.1.1 Физико-химические свойства сырья и продуктов.....	55
2.2. Экспериментальное разделение смеси метанола и ацетонитрила.....	56
2.3 Описание технологической схемы процесса.....	59
2.3.1 Описание конструкции и обоснование выбора проектируемого аппарата.....	60
2.3.2 Правила безопасности при обслуживании проектируемого аппарата ...	62
2.4 Азеотропные смеси веществ.....	65
2.5 Расчет ректификационной колонны.....	72
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИЧНОСТИ МЕТАНОЛА И АЦЕТОНИТРИЛА ПРИ ИХ СОВМЕЩНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ОРГАНИЗМ.....	76
3.1 Определение токсичности растворителей с применением метода биотестирования с помощью тест-объектов дафний ( <i>Daphnia magna Straus</i> )	76
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	86
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	90
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	100

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается бурное развитие фармацевтической промышленности на территории России. Стоит задача перейти на импортозамещение. В Самарской области находятся большое количество фармацевтических предприятий. Спектр выпускаемой продукции постоянно расширяется, но при этом увеличивается количество неразрешенных проблем. Одной из них является образование отходов органических растворителей.

На территории Самарской губернии за год в среднем образуется 5791,42 тысячи тонн отходов различных классов опасности, при этом отходы фармацевтической промышленности, ее производства и приготовления составляют 38,624 тонн в год.

При анализе используемых на фармацевтических предприятиях растворителей, были выявлены следующие, наиболее распространенные: метанол, этанол, ДФМА, ДМСО, ацетонитрил, бензол. Данные органические растворители негативно влияют на окружающую среду и человека.

Анализ способов утилизации растворителей показал, что существующие в настоящее время технологии утилизации растворителей экономически не выгодны, поэтому предприятия занимающиеся утилизацией отходов используют методы захоронения и их разбавления перед сбросом в окружающую среду. Это приводит к серьёзным экологическим последствиям и экономически очень затратно.

Анализ стоимости растворителей используемых на ООО «Озон» и объёма образующихся в качестве отходов смесей растворителей после использования показал, что в год контрольная лаборатория фармацевтического предприятия тратит более 2 млн. руб. на ацетонитрил и метанол.

Следовательно, приоритетной задачей является поиск оптимальных и экологичных способов утилизации данных растворителей.

**Цель работы:** Снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду отходов органических растворителей фармацевтических предприятий на основе разработки способов их утилизации.

**Задачи:**

- Провести теоретический анализ проблемы образования отходов из органических растворителей и их утилизации;
- Проанализировать состав и токсические свойства отходов растворителей, образующихся на фармацевтических предприятиях;
- Провести анализ методов и способов утилизации отходов растворителей, разработать установку для их переработки;
- Разработать технологическую схему и предложить установку для утилизации органических растворителей.

Существующие в настоящее время технологии утилизации не эффективны и экономически не выгодны, поэтому предприятия занимающиеся утилизацией отходов используют методы их захоронения и растворения в больших объёмах воды перед выпуском в природные водоёмы. Этот метод самый опасный для окружающей среды и природных экосистем. Необходим поиск новых методов утилизации отходов растворителей с возвращением их на производство. Это снизит антропогенное воздействие отходов на окружающую среду и принесёт существенные выгоды предприятию за счёт снижения платы за образование отходов и причиняемый ими экологический ущерб и за счёт экономии и возвращении в производство очищенных растворителей.

**Объект исследования:** область обращения органических растворителей.

**Предмет исследования:** технология обезвреживания и утилизации отходов растворителей с получением из них полезных продуктов.

**Научная новизна:** впервые была разработана система, состоящая из трех ректификационных колонн, способная полностью вернуть все отработанные органические растворители в производство. Было проведено

исследование токсичности смеси метанол - ацетонитрил с помощью биотестирования и выявлено их синергетическое воздействие.

**Практическая значимость:** ценность данного исследования для практики состоит в разработке и внедрение метода переработки органических растворителей путем экстрактивной ректификации на фармацевтических предприятиях.

**Основные положения работы выносимые на защиту:**

- 1) Разработка эффективного способа утилизации органических растворителей методом экстрактивной ректификации;
- 2) Исследование синергетического эффекта смеси метанол-ацетонитрил на окружающую среду.

**Структура и объем работы:** работа включает в себя 13 рисунков, 18 таблиц, 93 источника, 1 графическое приложение, 2 текстовых приложения. Объем работы 108 страниц

# ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

## 1.1 Анализ источников образования отходов органических растворителей на примере Самарской области

Органические растворители используются практически во всех производственных сферах: сельское хозяйство, производство лакокрасочной продукции, пластмасс, текстиля, медицина и многое другое.

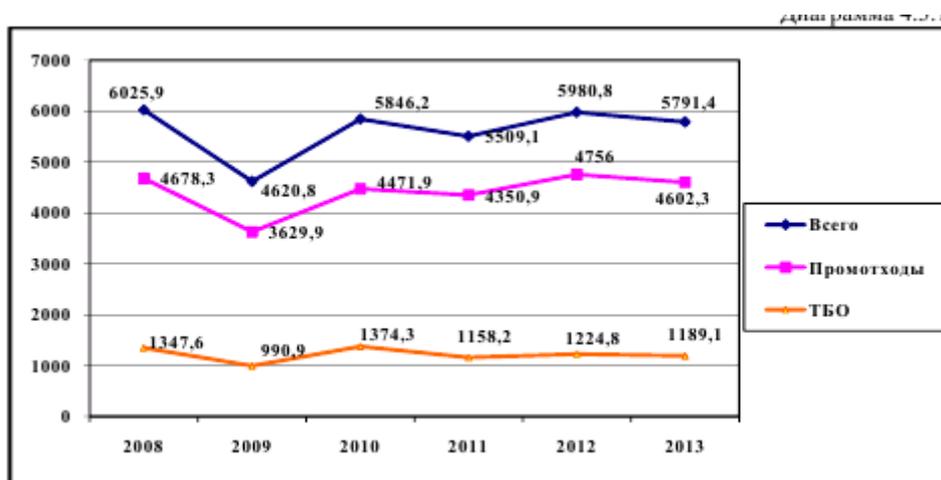
Уровень и характер развития социальной сферы и производственных сил во многом зависит от таких показателей как объем, состав и система обращения с отходами производства и потребления.

Уровень организации, системность обращения с отходами, степень их соответствия современным требованиям: все это является отражением характера взаимосвязи таких параметров как показатели образования, утилизации, захоронения отходов.

Ситуация с образованием, накоплением, использованием и обезвреживанием отходов потребления и производства во многом зависит как от экономической ситуации в стране, так и от изменений на отходообразующих предприятиях региона.

Если проследить за образованием производственных и бытовых отходов начиная с середины 1990 года, то прослеживается постепенный рост их объемов. В последние годы из – за проводимой уполномоченными федеральными органами оптимизацией и изменениями в методике определения объема образования отходов, наблюдается небольшое колебание в динамике образования отходов (рис. 1).

При рассмотрении последних десятилетий стоит отметить, что показатели объема образования отходов стабилизируются. Так, объем образуемых отходов в посткризисные годы в Самарской губернии находится в пределах 5,5 – 6,0 миллионов тонн. Из них лишь четвертая часть приходится на бытовые отходы [32].



**Рисунок 1 - Динамика объемов образования отходов за 2008-2013 г.**

В общем объеме доля промышленных отходов составляет примерно 4/5 (80% в 2013 году). По данным за тот же год, в Самарской губернии образовалось 5791,42 тысячи тонн отходов всех классов опасности. Из них отходов 1 класса опасности 0,97 тысяч тонн, отходов 2 класса опасности – 1,45 тысяч тонн, отходов 3 класса 1136,8 тысячи тонн, отходов 4 класса опасности – 2478,1 тысяч тонн, отходов 5 класса опасности – 2174,1 тысяч тонн [32].

Если учитывать опасность и объем отходов, то можно сделать вывод о том, что отходы 3 класса опасности представляют наибольшую проблему для Самарской губернии. Так за 2013 год, по данным статистической отчетности, было образовано 9656,244 тонн отходов органических растворителей, из них:

- Отходы органических галогеносодержащих растворителей, их смесей и других галогенированных жидкостей – 0,742;
- Отходы негалогенированных органических растворителей и их смесей – 2789,915;
- Остатки ацетона, потерявшего потребительские свойства – 0,005;
- Отходы этиленгликоля -240,918;
- Остатки этиленгликоля, потерявшего потребительские свойства – 0,500;
- Отходы толуола – 0,120;

- Шламы, содержащие растворители – 5669,974;
- Отходы лакокрасочных средств – 913,789;
- Отходы клея, клеящих веществ, мастик, незатвердевших смол – 1,612;
- Отходы фармацевтической продукции, ее производства и приготовления – **38,624**.

## **1.2 Образование отходов органических растворителей в фармацевтической промышленности**

*Особенности предприятия фармацевтической промышленности как источника образования отходов растворителей.*

В фармацевтической промышленности органические растворители используют либо в химическом синтезе сырья для лекарственных препаратов, либо в целях аналитического контроля полученных субстанций, а так же полученных из них лекарственных препаратов.

Для химического синтеза используются органические и неорганические химические вещества в производстве лекарственных средств с уникальными целебными свойствами.

Фармацевтическое производство делится:

- производство лекарств без конкретной дозировки;
- производство лекарственных препаратов с дозировкой.

На рисунке 2 представлен процесс производства лекарств в фармацевтической промышленности.

В базовом производстве фармацевтических продуктов используются три вида процессов: ферментация, органический синтез, экстракция (Theodore and McGuinn 1992). Витамины, антибиотики, стероиды создаются с помощью ферментных процессов, но в производстве большинства новых лекарственных препаратов используется процесс органического синтеза. Для большинства фармацевтических препаратов сырьем являются продукты органического происхождения (животные, грибки, растения). Такие лекарственные средства обладают множеством целебных свойств,

но минусом является то, что из-за органического происхождения невозможно производить их в коммерческих объемах.

Ферментация – биохимическая переработка сырья под воздействием ферментов, содержащихся в нём самом и в сапроторфах, а также вызываемая микроорганизмами. Серийное производство фармацевтических препаратов с помощью процессов ферментации включает в себя три стадии (Theodore and McGuinn 1992):

1) Предферментационная стадия (хранение и подготовка культуры продуцента (инокулята), подготовка и получение питательных субстратов и сред, ферментационной аппаратуры, технологических и рециркулируемых воды и воздуха);

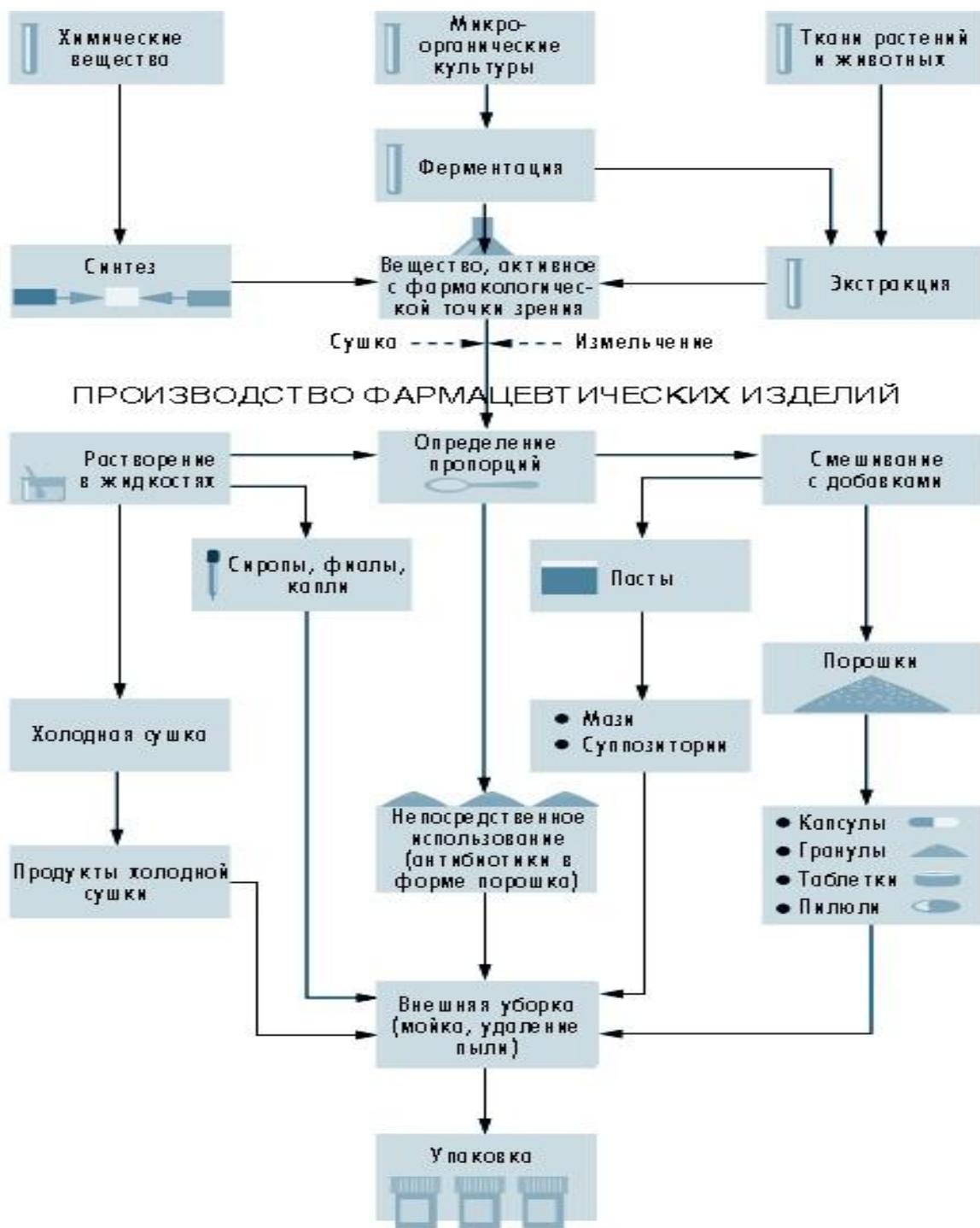
2) Ферментация (взаимодействие продуцента с субстратом, образование целевых продуктов);

3) Получение и изоляция продукта.

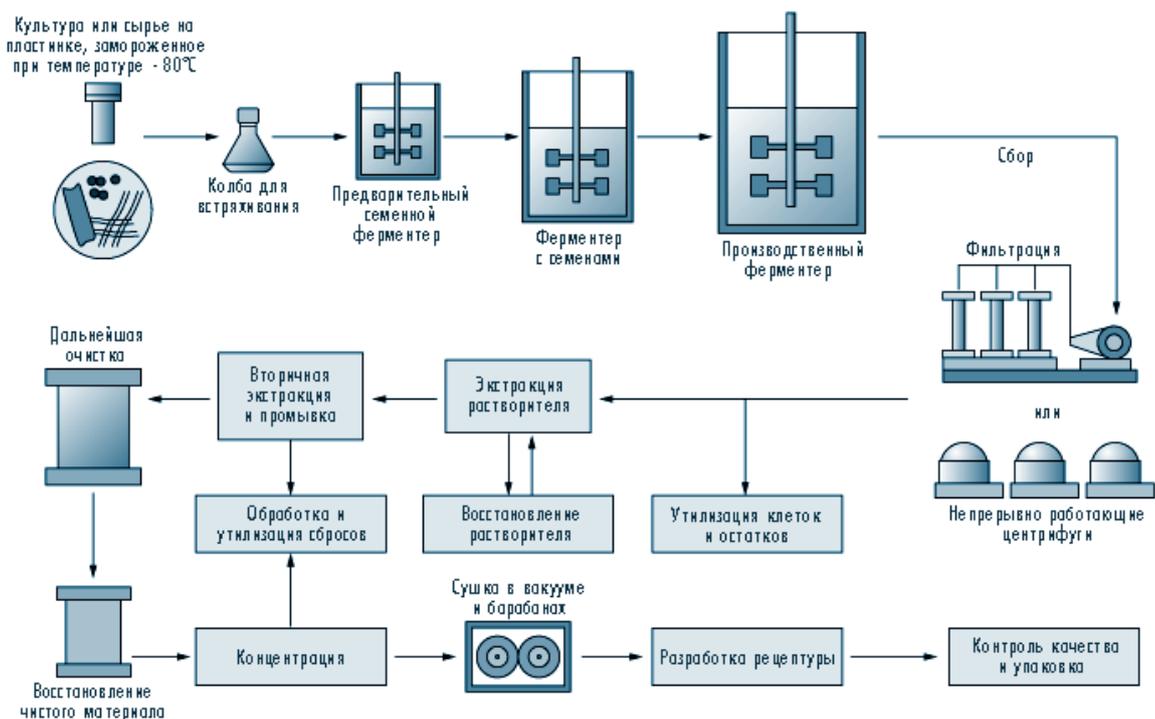
Схема процесса ферментации приведена на рисунке 2. Подготовка культуры продуцента начинается с отбора проб из микробного вида, который культивируется, очищается и выращивается с использованием микробиологических методов. Споры продуцента активируются в условиях повышенной влажности, необходимой для процесса температуры, а так же при наличии питательной среды. Клетки культуры выращиваются на питательной среде агар-агара при контролируемых технологических условиях среды в целях создания плотной суспензии.

Маточная культура переносится в резервуар для оптимизации роста инокулята. Из резервуара материал поступает в ферментер, в котором предварительно создаются условия для осуществления процесса ферментации (влажность, питательная среда). В том случае если ферментация проходит аэробным путем температуру в ферментере с истечением времени повышают, происходит периодические перемешивания находящейся в ферментере массы, так же происходит аэрация с помощью перфорированных трубок, разбрызгивателей

в оптимальных условиях. По истечению процесса биохимической реакции питательная среда фильтруется для отделения от нее микроорганизмов или мицелия. Для получения сырья, присутствующего в фильтрате или в мицелии, используются такие методы как экстракция растворителем, ионный обмен, осаждения, абсорбция.



**Рисунок 2 - Производственный процесс в фармацевтической промышленности**



**Рисунок 3 - Схема процесса ферментации**

В большинстве случаев используемые при экстракции остаточные органические растворители (табл. 1) извлекаются из сырья. В зависимости от конструкции установки и свойств растворителей они могут в небольших концентрациях оставаться в производственных сточных водах. Методом осаждения фармацевтическое сырье отделяется от жидкой питательной среды и твердого осадка. С помощью метода ионного обмена или абсорбции разделяют фармацевтической сырье от питательной среды с помощью абсорбента (смолы, активированный уголь). Необходимое сырье разделяется с абсорбентом органическим растворителем, который затем извлекается испарением.

**Таблица 1 – Используемые растворители в различных технологиях производства в фармацевтической промышленности**

Растворители	ХС - химический синтез	ФР - ферментация	БЭ - экстракция
1	2	3	4
Ацетон	ХС	ФР	БЭ
Ацетонитрил	ХС	ФР	БЭ

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Аммиак (водный раствор)	ХС	ФР	БЭ
<i>n</i> -Амилацетат	ХС	ФР	БЭ
Амиловый спирт	ХС	ФР	БЭ
Анилин	ХС		
Бензол	ХС		
2-Бутанон (МЕК)	ХС		
<i>n</i> -Бутилацетат	ХС	ФР	
<i>n</i> -Бутиловый спирт	ХС	ФР	БЭ
Хлорбензол	ХС		
Хлороформ	ХС	ФР	БЭ
Хлорметин	ХС		
Циклогексан	ХС		
<i>o</i> -Дихлорбензол (1,2-Дихлорбензол)	ХС		
1,2-Дихлорэтан	ХС		БЭ
Диэтиламин	ХС		БЭ
Диэтиловый эфир	ХС		БЭ
N,N-Диэтилацетамид	ХС		
Диметиламин	ХС		
N,N-Диметиланилин	ХС		
N,N-Диметилформаид	ХС	ФР	БЭ

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Диметилсульфоксид	ХС		БЭ
1,4-Диоксан	ХС		БЭ
Этанол	ХС	ФР	БЭ
Этилацетат	ХС	ФР	БЭ
Этиленгликоль	ХС		БЭ
Формальдегид	ХС	ФР	БЭ
Формаид	ХС		
Фурфураль	ХС		
<i>n</i> -Гептан	ХС	ФР	БЭ
<i>n</i> -Гексан	ХС	ФР	БЭ
Изобутиралдегид	ХС		
Изопропанол	ХС	ФР	БЭ
Изопропилацетат	ХС	ФР	БЭ
Метанол	ХС	ФР	БЭ
Изопропил эфир	ХС		БЭ
Метиламин	ХС		
Метоксиэтанол	ХС	ФР	
Хлористый метилен	ХС	ФР	БЭ
Метилформиат	ХС		
Метил изобутил кетон (МИБК)	ХС	ФР	БЭ
2-Метилпиридин	ХС		
Лигроин	ХС	ФР	БЭ

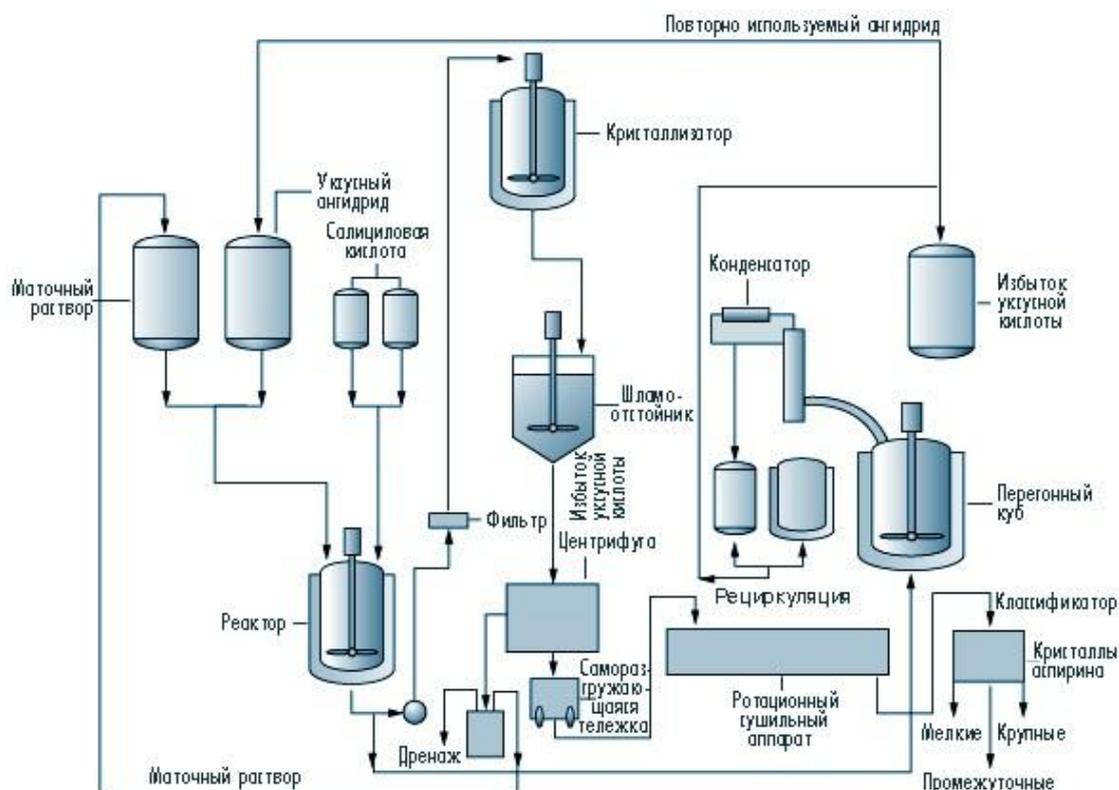
**Продолжение таблицы 1**

1	2	3	4
Фенол	ХС	ФР	БЭ
Полиэтиленгликоль 600	ХС		
<i>n</i> -Пропанол	ХС		БЭ
Пиридин	ХС		БЭ
Тetraгидрофуран	ХС		
Толуол	ХС	ФР	БЭ
Трихлорфлорметан	ХС		
Триэтиламин	ХС	ФР	
Ксилолы	ХС		

При синтезе препаратов используются органические и неорганические химические вещества, органический синтез происходит в многофункциональных технологических реакторах. Продукты синтезируются путем осуществления таких процессов как фильтрация, экстракция, кристаллизация. Полученное сырье высушивается, измельчается, смешивается. Технологическая схема процесса органического синтеза показана на рисунке 3.

Технология производства в фармацевтической промышленности является многофункциональной с многостадийной обработкой. Продукты синтеза с исходной стадии могут использоваться в дальнейшем в других стадиях до получения готовой фармацевтической продукции. В целях энергосбережения некоторые реактивы могут использоваться повторно. Установки органического синтеза сконструированы на основе энергосберегающих принципов, они увеличивают производственную гибкость благодаря разнообразию и сложности современной фармацевтической химии. Этого можно достигнуть путем конструкторских

решений по проектированию технологической схемы, которая в свою очередь может быть модифицирована с целью использования ее в другом производственном процессе.



**Рисунок 4 – Технологическая схема процесса органического синтеза в фармацевтической промышленности.**

В фармацевтической промышленности могут быть использованы большие объемы органического сырья (растений, животных) для извлечения полезных фармакологических компонентов (Gennaro 1990; Swarbick and Boulan 1996). Объем сырья сокращается путем различных технологических процессов до получения готового продукта. Процессы проходят продолжительными этапами до нескольких недель до получения необходимого готового продукта. Органические растворители применяются для экстракции лекарственных веществ из нерастворимых жиров и масел. Уровень pH раствора для экстракции может регулироваться с помощью сильных кислот и оснований в зависимости от условий процесса. Металлы используются для осаждения из растворов полезных веществ, соединения фенола как дезинфекторы.

Огромное количество органических растворителей идет на обеспечение аналитического контроля получаемого сырья. После производства субстанции из них удаляются органические растворители, так как они имеют пагубное влияние на организм. Одной из задач, стоящих перед производителем лекарственных средств ООО «Озон», является проверка полученного сырья на наличие остаточных органических растворителей и на количественное содержания активного действующего вещества. Проверка производится с помощью аналитических методов, таких как ГЖХ и ВЭЖХ.

### **1.3 Состав и токсические свойства отходов растворителей, образующихся на фармацевтических предприятиях**

Далеко не всегда при производстве субстанций из нее удается полностью удалить органические растворители, участвовавшие в синтезе. Поэтому, перед тем как сырье пустить на дальнейшую переработку, его тщательно проверяют на наличие вредной остаточной органики.

Остаточные органические растворители — летучие вещества, которые используются или образуются на всех стадиях производства фармацевтических субстанций, вспомогательных веществ или лекарственного препарата и полностью не удаляются после завершения технологического процесса.

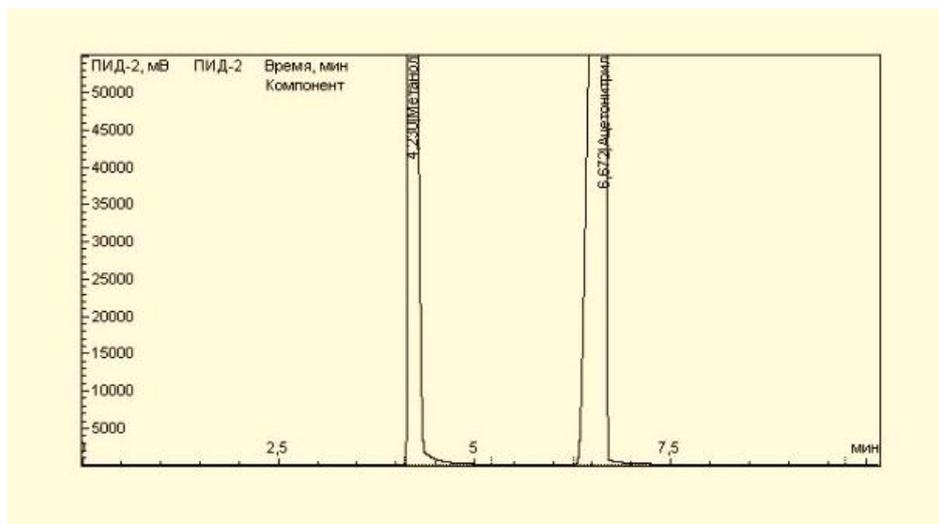
#### **1.3.1 Анализ состава отходов органических растворителей методами газо-жидкостной хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии**

Для определения состава остаточных органических растворителей на фармацевтическом предприятии использовали два точных метода газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Каждый метод имеет свои преимущества. При совместном их использовании можно очень точно определить состав любой смеси органических веществ.

### 1.3.1.1 Особенности газо-жидкостной хроматографии

Метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) – это вариант газовой хроматографии, в котором подвижной фазой является газ, который проходит через неподвижную фазу – жидкость, нанесенную на твердый сорбент.

Анализ на остаточные органические растворители на ООО «Озон» производился следующим образом: готовилась серия растворов, часть из которых являлась контрольными, а часть испытуемыми. Растворы вводились в газовый хроматограф с помощью автосамплера или вручную, записывались хроматограммы (рис. 5), а затем производился расчет количественного содержания анализируемых веществ.



**Рисунок 5 - Хроматограмма смеси метанол-ацетонитрил**

При приготовлении растворов на фармацевтическом предприятии «Озон» чаще всего используются различные органические растворители (ДМСО, ДМФА, метанол, хлороформ) или неорганические (вода), которые затем сливаются в слив и не утилизируются. Анализ смесей остаточных органических растворителей методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) показал, что в наибольшем количестве в смеси отходов на ООО «Озон» присутствовали метанол и ацетонитрил. Эти смеси веществ используются в процессе определения состава лекарственных веществ, наличия примесей в результате использования метода высокоэффективной жидкостной хроматографии на фармацевтическом предприятии.

### **1.3.1.2 Особенности метода высокоэффективной жидкостной хроматографии**

Метод ВЭЖХ – это вариант жидкостной колоночной хроматографии, в котором подвижная фаза – жидкость проходит под высоким давлением через неподвижную фазу – твердый сорбент.

В жидкостной хроматографии используется мелкодисперсный сорбент, размер частиц которого составляет 3–10 мкм. Такой малый размер частиц обеспечивает большую площадь поверхности сорбента, их плотная и равномерная упаковка в колонке обеспечивают высокую эффективность разделения компонентов. Однако плотная упаковка частиц затрудняет движение подвижной фазы через колонку, из-за этого её подают под высоким давлением (200–500 атм.). Зачастую, для снижения вязкости подвижной фазы анализ проводят при температурах выше 25 °С.

Жидкостный хроматограф состоит из следующих компонентов: узла подготовки подвижной фазы (включая емкость для подвижной фазы и систему дегазации), системы ввода пробы (инжектора), насосной системы, хроматографической колонки (возможна установка в термостате), детектора, компьютера. Насосы подают подвижную фазу в колонку при заданном давлении и с заданной скоростью.

Хроматографические колонки – это трубки из кварцевого стекла или нержавеющей стали, заполненные сорбентом. Длина аналитической колонки обычно составляет 10–25 см. При нормально-фазовой хроматографии используется полярный сорбент (силикагель) и неполярная подвижная фаза (гексан). В обращенно-фазовом варианте используют неполярные модифицированные сорбенты (октадецилсилан) и полярные подвижные фазы (ацетонитрил, метанол). Чаще всего анализы проводятся в нормально-фазовом режиме. После прохождения через колонку, подвижная фаза вместе с растворимыми в ней компонентами попадает в ячейку детектора.

На ООО «Озон» используются детекторы, с длинами волн 190-600 нм. В этом случае хроматограмма представляет собой зависимость оптической плотности подвижной фазы от времени.

Основными параметрами хроматограммы, полученной на жидкостном хроматографе, являются время удерживания компонентов, асимметрия и площадь пиков, по которым проводят идентификацию и количественный анализ. Современная система обработки данных представляет собой сопряженный с хроматографом персональный компьютер с установленным программным обеспечением, позволяющим регистрировать и обрабатывать хроматограмму, а также управлять работой хроматографа и следить за основными параметрами хроматографической системы. Возможности метода ВЭЖХ гораздо шире по сравнению с ГХ и ГЖХ.

Метод используется в анализе любых не газообразных веществ.

Достоинствами метода ВЭЖХ являются:

- универсальность;
- высокая разделяющая способность;
- высокая чувствительность метода;
- высокая степень автоматизации разделения и обработки полученной информации.

В то же время метод ВЭЖХ имеет **недостатки:**

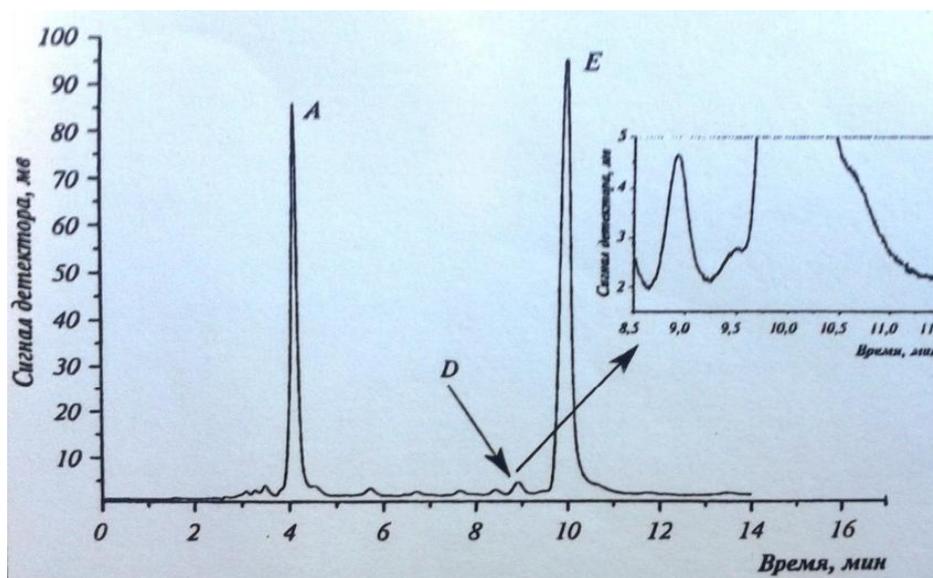
- высокая стоимость оборудования;
- использование токсичных органических растворителей;
- большое количество отходов.

На ООО «Озон» применяется нормально-фазовая и обращенно-фазовая хроматография.

На предприятии «Озон» метод ВЭЖХ применяется в фармацевтическом анализе для определения подлинности, примесей и содержания действующего вещества в субстанциях и лекарственных формах, определения однородности дозирования и теста растворения. Метод широко используется также в анализе комбинированных препаратов.

Например для анализа таблеток «Джунгли с минералами» методом ВЭЖХ в обращеннофазовом варианте, используются в качестве сорбента октадецилсилан зернением 5 мкм. Витамины А, Д и Е определяют из одной навески после омыления пробы.

В качестве подвижной фазы используются смесь спирта метилового и ацетонитрила (80:20). Детектирование витаминов проводят при длине волны 300 нм. Хроматограмма разделения витаминов А, Д и Е приведена на рисунке 6.



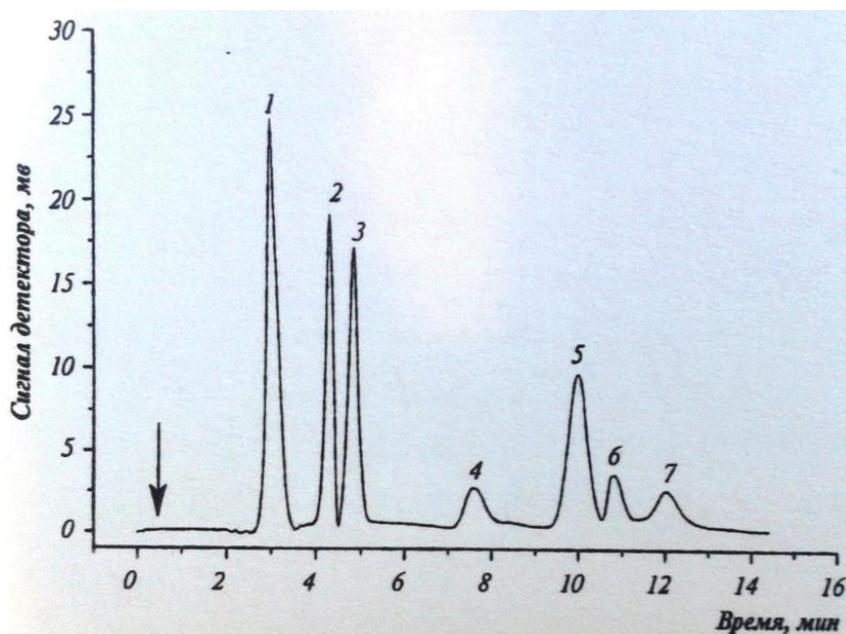
**Рисунок 6 - Хроматограмма разделения витаминов А, Д и Е**

Водорастворимые витамины экстрагируют из таблеточной массы элюентом и хроматографируют при длине волны 280 нм, используя в качестве подвижной фазы смесь спирта метилового и воды с добавлением гептансульфоната натрия и уксусной кислоты ледяной.

Хроматограмма разделения витаминов представлена на рисунке 7. В идентичных условиях хроматографируют на жидкостном хроматографе «Милихром» растворы рабочих стандартных образцов (РСО) витаминов.

Идентификацию проводят по совпадению времен удерживания витаминов на хроматограммах испытуемых растворов и хроматограммах растворов РСО. Количественное определение витаминов в таблетках проводят по площадям пиков. Относительная ошибка не превышает 3,6 %.

Другие примеры использования метода ВЭЖХ в анализе комбинированных препаратов приводятся в таблице 2.



**Рисунок 7 - Хроматограмма разделения водорастворимых витаминов:** 1 – аскорбиновая кислота, 2 – никотинамид, 3 – пиридоксина гидрохлорид, 4 – фолиевая кислота, 5 – рибофлавин, 6 – тиамин мононитрат, 7 – неидентифицированный компонент

Таким образом в результате изготовления лекарств на фармацевтическом предприятии и дальнейшего определения их качественного состава методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) образуются в достаточном количестве (2080 л/год) смеси растворителей, в составе которых преобладают метанол и ацетонитрил, которые затем вывозятся с предприятия как отходы. И дальнейшая их судьба весьма настораживает. Анализ путей обращения с этим видом отходов показал, что отходы вывозятся на полигон и там разводятся до безопасных концентраций в большом объеме воды и сбрасываются в Куйбышевское водохранилище. За эту услугу и ожидаемое вредное воздействие на водоём предприятие платит немалые деньги. Таким образом, выявлена проблема обращения с

отходами органических растворителей на фармацевтическом предприятии. Важно найти другие способы обращения с этим видом отходов, включая анализ приемлемых и доступных технологий их утилизации и выявления экологических и экономических эффектов их вторичного использования на предприятии.

**Таблица 2 – Анализ комбинированных лекарственных препаратов методом ВЭЖХ**

№ /п	Комбинированные препараты	Документация	Показатели качества				
			Подлинность	Посторонние примеси	Количественное определение	Однородность дозирования	Растворение
	2		4	5	6	7	8
	Пенталгин-Н таблетки Анальгин 0,3г Напроксен 0,1 г Кофеин Фенобарбитал 0,01 г Кодеина ф-т 0,008 г	ФСП 42- 05507 76706	Анальгин Напроксен Кофеин Фенобарбитал Кодеин		Анальгин Напроксен Кофеин Фенобарбитал Кодеин	Кофеин Фенобарбитал Кодеин	Напроксен
	Ношпалгин, таблетки Парацетамол 500,0мг Дротаверин 40,0 мг Кодеин ф/т 8,0 мг Аскорбиновая кислота 10,0 мг	НД 42- 12659 -02	Парацетамол Дротаверин Аскорбиновая кислота Кодеина ф/т		Парацетамол Дротаверин Кодеин ф/т	Кодеина ф/т	
	Папазол, таблетки Папаверин г/х 0,03 г Диабазол 0,03 г	ФСП 42- 05533 18304	Папаверин г/х Диабазол		Папаверина г/х Диабазол		
	Цитрамон-П, таблетки Ацетилсалициловая кислота 0,24 г Парацетамол 0,18 г Кофеин 0,03 г	ФСП 42- 03064 932- 04	Парацетамол Кофеин Ацетилсалициловая кислота	Салициловая кислота не более 3% Параамино- фенол не более 0,1%	Парацетамол Кофеин Ацетилсалициловая кислота	Кофеин	Парацетамол Кофеин Ацетилсалициловая кислота

**Продолжение таблицы 2**

	2	3	4	5	6	7	8
	Котримоксазол -Акри, таблетки Сульфаметоксазол 0,4 г Триметоприм 0,08 г	ФСП	Сульфаметоксазол Триметоприм		Сульфаметоксазол Триметоприм		Сульфаметоксазол Триметоприм
	Антигриппин-максимум, порошек Парацетамол 360 мг Аскорбиновая кислота 300 мг Кальция глюконат 100 мг Римантадина г/х 50 мг Рутозид 20 мг Лоратадин 3 мг	НД 42-8903-07	Парацетамол Аскорбиновая кислота Рутозид Лоратадин		Парацетамол Аскорбиновая кислота Рутозид Лоратадин	Рутозид Лоратадин	
	Цитовирин-3, капсулы Аскорбиновая кислота 0,0500 г Диабазол 0,0200 г Тимонег натрия 0,0005 г	ФСП 42-01820 56005	Аскорбиновая кислота Диабазол Тимонег натрия		Аскорбиновая кислота Диабазол Тимонег натрия	Аскорбиновая кислота Диабазол Тимонег натрия	Аскорбиновая кислота Диабазол Тимонег натрия
	Бронхолитин, сироп Глауцина г/б 0,125 г Эфедрина г/х 0,100 г Лимонная к-та 0,125 г Сахар 43,750 г Нипагин 0,150 г Нипазол 0,025 г Спирт этиловый 1,500 г Вода до 125 мл	НД - 42-8903-09	Относительные времена удерживания: эфедрина 0,27 глауцина 0,71 нипагина 0,34 нипазола 1,0 мин		Эфедрина г/х Глауцина г/б Нипагин Нипазол		

#### 1.4 Анализ токсичности органических растворителей, применяемых в фармацевтическом производстве

Токсичность – способность вызывать нарушение физиологических функций организма, в результате чего возникают симптомы интоксикации, а при тяжелых поражениях – его гибель. Основной характеристикой токсичности вещества является величина токсической дозы – количества вещества, отнесенным к единице массы животного или человека, вызывающим определенный токсический эффект. Одним из показателей токсичности является среднесмертельная доза (ЛД<sub>50</sub>, мг/кг), так же токсичность характеризуется предельно допустимыми концентрацией (ПДК).

Большинство органических растворителей обладают выраженными токсичными свойствами, особенно опасны кумулятивные свойства органических растворителей. ПДК и характер токсического действия органических растворителей, применяемых в целях аналитического контроля на ООО «Озон», приведены в таблице 3.

**Таблица 3 – ПДК и характер токсического действия органических растворителей, применяемых на ООО «Озон»**

Наименование органических растворителей	ПДКр. з мг/м <sup>3</sup>	ПДК м.р. мг/м <sup>3</sup>	ПДК с.с. мг/м <sup>3</sup>	Токсикологическое действие на организм
1	2	3	4	5
Гексан	300	60	-	При контакте с кожным покровом вызывает сухость
Гептан	2000	-	-	
Октан	2350	-	-	Раздражает кожный покров, вызывает анемию
Бензол	5	1.5	0,1	Вызывает поражение, сухость, зуд, раздражение кожных покровов
Толуол	50	0,6	0,6	Действует на центральную нервную систему, вызывает сухость, растрескивание, зуд кожного покрова, так же быстро проникает в организм через эпидермис
Ацетон	200	0,35	0,35	Наркотическое действие
Диэтиловый эфир	300	-	-	Наркотическое действие; раздражение дыхательных путей; жжение кожи
1,4-Диоксан	10			Яд наркотического действия

**Продолжение таблица 3**

<b>Наименование органических растворителей</b>	<b>ПДКр. з мг/м<sup>3</sup></b>	<b>ПДК м.р. мг/м<sup>3</sup></b>	<b>ПДК с.с. мг/м<sup>3</sup></b>	<b>Токсикологическое действие на организм</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Тетрагидрофуран	100	0,2	0,2	Наркотическое действие, раздражение слизистых оболочек; всасывается через кожу
Этилацетат	200	0,1	0,1	Наркотическое действие; раздражение слизистых оболочек; вызывает дерматиты, экземы
Метиловый спирт	5	1	0,5	Яд; химически чистый действует на кожу многократно слабее, чем технический
Этиловый спирт	1000	5	5	Наркотическое действие
Пропиловый спирт	10	0,3	0,3	Раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей
Изопропиловый спирт	980	0,6	0,6	Раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей
Хлороформ	250			Наркотическое действие, провоцирует дерматиты и экземы
Нитрометан	30	—	—	Наркотическое действие; способствует возникновению судороги

По нормативно-технической документации вредные вещества делятся на 4 класса опасности.

Для органических растворителей, содержащихся в пресной воде, существуют ПДК, которые установлены нормами. Органические соединения практически не растворимы в воде (растворимость бензола 0,18%, нитробензола 0,2%), но даже небольшие концентрации этих веществ в воде создают угрозу для живых существ. Например, попадание нескольких сотен тонн органических растворителей в реку Сунгари (Китай) стало экологической катастрофой, т.к. бензол оказывает мощное воздействие на центральную нервную систему. Он является причиной нарушения обмена веществ, приводит к опасным заболеваниям печени, одним из которых

является цирроз печени, так же пагубно влияет на репродуктивные функции человека.

1 класс опасности составляют высокотоксичные растворители, которые применяются в фармацевтическом производстве только в тех исключительных случаях, когда отказ от их использования не возможен (табл.4);

2 класс опасности составляют растворители, не влияющие на генную структуру организма. Предельная концентрация в лекарственных средствах данных веществ обуславливается максимально допустимым количеством, которое принимается вместе суточной дозой лекарственного препарата (табл. 5);

3 класс опасности составляют растворители обладающие низкой токсичностью. Их содержание в препарате ниже 0,5% не требует отслеживания (табл. 6). Данные растворители могут содержаться в лекарственном средстве и в большем количестве, если этого требуют стандарты производства. Содержание органических растворителей в лекарственном средстве определяется различными валидированными методами, наиболее используемым из которых является метод газовой хроматографии.

Существуют три основные правила при определении содержания остаточных органических растворителей в лекарственных средствах:

- все остаточные органические растворители первого класса опасности должны быть идентифицированы, и каждый из них должен быть определен количественно;

- все остаточные органические растворители второго класса опасности должны быть идентифицированы, и каждый из них должен быть определен количественно

- остаточные органические растворители третьего класса опасности при их содержании не более 0,5 % определяются методом «Потеря в массе при высушивании», в противном же случае все они должны быть

идентифицированы и определены количественно. Растворители 3 класса опасности могут содержаться в лекарственных средствах в концентрации, не превышающей 50 мг/сут

Если анализ на остаточные органические растворители необходим для определения качества входящего сырья, либо полупродукта, то его проводят в соответствии с нормативной документацией.

Предельно допустимое содержание в лекарственных средствах остаточных органических растворителей 1 класса токсичности

Предельно допустимое содержание в лекарственных средствах остаточных органических растворителей 2 класса токсичности представлены в таблице 5.

**Таблица 4 - Предельно допустимое содержание в лекарственных средствах остаточных органических растворителей 1 класса токсичности**

Растворитель	Предельное содержание, ppm
Бензол	2
1,1-Дихлорэтен	8
1,2-Дихлорэтан	5
1,1,1-Трихлорэтан	1500
Четыреххлористый углерод	4

**Таблица 5 - Предельно допустимое содержание в лекарственных средствах остаточных органических растворителей 2 класса токсичности**

Растворитель	Предельное содержание, мг/сут	Предельное содержание, ppm
1	2	3
Ацетонитрил	4,1	410
Гексан	2,9	290
N,N- Ди метилацетамид	10,9	1090
N, N- Д и метил форм амид	8,8	880
1,2-Диметоксиэтан	1,0	100

**Продолжение таблицы 5**

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
1,4-Диоксан	3,8	380
1,2-Дихлорэтен	18,7	1870
Ксило	21,7	2170
Кумол	0,7	70
Метанол	30,0	3000
Метилбутилкетон	0,5	50
Метилен хлорид	6,0	600
N-Метил пирроли дон	,3	530
М етилцикл отеке ан	11,8	1180
2-Метоксиэтанол	0,5	50
Нитрометан	0,5	50
Пиридин	2,0	200
Сульфолан	1,6	160
Т етрагидрофуран	7,2	720
Тетралин	1,0	100
Толуол	8,9	890
Трихлорэтен	0,8	80
Формаид	2,2	220
Хлорбензол	3,6	360
Хлороформ	0,6	60
Циклогексан	38,8	3880
Этиленгликоль	6,2	620
2-Этоксиэтанол	1,6	160
Хлороформ	0,6	60

Растворители 3 класса токсичности, которые подлежат нормированию в соответствии с требованиями настоящей ОФС.

**Таблица 6 - Растворители 3 класса токсичности, которые подлежат нормированию в соответствии с требованиями настоящей ОФС**

Ацетон	3-Метил-1 -бутанол
Анизол	Метилизобутилкетон
1-Бутанол	2-Метил-1 -пропанол
2-Бутанол	Метилэтилкетон
Бутилацетат	Пентан
Бутилметилловый эфир	1-Пентанол
Гептаи	1-Пропанол
Ацетон	3-Метил-1 -бутанол
Диметилсульфоксид	2-Пропанол
Диэтиловый эфир	Пропилацетат
Изобутилацетат	Уксусная кислота
Изопропилацетат	Этанол
Муравьиная кислота	Этил формиат
Метилацетат	
Ацетон	3-Метил-1 -бутанол

Нет достоверных сведений о возможном риске для здоровья человека следующей группы растворителей (таблица 7). Тем не менее, в случае использования этих растворителей производитель должен обосновать их остаточное содержание.

Растворители с недостаточно обоснованной токсичностью представлены в таблице 7.

**Таблица 7- Растворители с недостаточно обоснованной токсичностью**

1,1 — Диэтоксипропан	Метилизопропилкетон
1.1 -Диметоксиметан	Мегилтетрагидрофуран
2,2-Димет кси пропан	Петролейный эфир
Изооктан	Трихлоруксусная кислота

**Продолжение таблицы 7**

Изопропиловый эфир	Трифторуксусная кислота
1,1 — Диэтоксипропан	Метилизопропилкетон
1.1 -Диметоксиметан	Мегилтетрагидрофуран

**1.4.1 Характеристика токсичности органических растворителей**

Как известно, органические растворители - это огромная группа углеводородов. К ним относятся группы жирного и алифатического ряда и их производные (спирты, эфиры, бензол и т.д.). Они используются для обезжиривания поверхностей, при покрасочных работах, как растворители в органическом и фармацевтическом синтезе и т.д.

Растворители широко применяются при покрасочных работах. Они очень легко испаряются, а тонкий слой краски остается на поверхности окрашиваемого изделия.

Летучесть органических растворителей обуславливается их низкой температурой кипения. Чем она ниже, тем более большие концентрации паров растворителя будут находиться в воздухе.

Ароматические углеводороды часто вызывают тяжелые и необратимые поражения жизненно важных органов.

Первым делом они оказывают на организм наркотическое воздействие.

Симптомы данного воздействия следующие: возбуждение, нарушение координации движений, легкое опьянение. Далее наступает угнетенное состояние, сонливость, головокружение, появляются головные боли, учащается пульс. В случаях острого отравления может произойти потеря сознания или даже смерть пострадавшего.

Помимо наркотического воздействия, вещество может обладать раздражающими свойствами. Тогда к симптомам добавляются следующие: светобоязнь, жжение в горле, воспаление глаз. Если контакт с отравляющим веществом был достаточно долгий, но концентрации его были не велики,

то может развиваться хроническое отравление. Его главными признаками являются: сонливость, потеря аппетита, потеря в весе.

Нередко растворители оказывают влияние на сердечно-сосудистые функции организма. В зависимости от специфичности отравляющего вещества, у человека возможны поражения тех или иных органов или систем органов.

Ряд специфических воздействий углеводородов на организм описан ниже.

#### **1.4.1.1 Углеводороды ароматического ряда**

Самыми распространенными представителями ароматического ряда являются бензол, ксилол (о, м, п-изомеры), толуол. Их получают при каталитическом риформинге бензиновых фракций нефти и они обладают следующими физическими свойствами:

Бензол ( $C_6H_6$ ) – бесцветная жидкость со сладковатым запахом, молекулярная масса 78,11 г/моль, температура кипения  $80,1^{\circ}C$ , парциальное давление пара 75,24 мм рт. ст.

Толуол ( $C_6H_5CH_3$ ) – бесцветная жидкость с характерным запахом, молекулярная масса 92,14 г/моль, температура кипения  $110,8^{\circ}C$ , парциальное давление пара 22,5 мм рт. ст.

Ксилол  $(CH_3)_2C_6H_4$  - бесцветная жидкость с характерным запахом, молекулярная масса 106,16, г/моль, температура кипения  $144^{\circ}C$ , (о-ксилол), парциальное давление пара 10,05 мм рт. ст.

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле температура кипения вещества возрастает. Следовательно, летучесть и опасность отравления через дыхательные пути уменьшается. Растворимость в воде углеводородов ароматического ряда крайне мала. К примеру, коэффициент распределения в крови для бензола составляет 9,3. Из этого следует, что при высокой концентрации паров в воздухе, происходит быстрое насыщение крови и, как следствие, отравление организма. Органические растворители ароматического ряда могут поступать в организм через дыхательные пути

и кожу, но большую опасность представляет собой проникновение через дыхательные пути, из-за высокой летучести данных углеводородов.

В ароматических углеводородах сила их наркотического воздействия на организм не увеличивается с возрастанием количества углеродных атомов в молекуле т.е. они не подчиняются правилу Ричардсона. К примеру, ряду бензол-толуол-ксилол, самым токсичным является толуол, затем идет бензол, а уж потом ксилол.

Все три представителя ароматического ряда примерно одинаково влияют на организм, но более ярко выражены признаки отравления парами бензола. При легкой форме хронического отравления выявляются характерные особенности нарушения центральной нервной системы: повышенная раздражительность, усталость, бессонница или сонливость, головные боли. Так же отмечаются потеря аппетита, боли в области сердца, снижение кровяного давления. В последствие, в организме наблюдается ломкость сосудов, кровотечения из носа и десен, точечные подкожные кровоизлияния.

Характерной особенностью углеводородов ароматического ряда является влияние на кроветворные органы и, в следствии, изменение крови.

Ранее считалось, что самым опасным в этом отношении является бензол, однако в настоящее время доказано, что на органы воздействует не сам бензол, а продукты его превращения в организме. Изменения в крови начинается с увеличения числа белых кровяных клеток – лейкоцитов. В дальнейшем развитии отравления снижается количество красных кровяных клеток (эритроцитов) и гемоглобина (анемия).

Ксилолы воздействуют на организм несколько в ином плане. Они не оказывают на кровь и кроветворные органы такого губительного влияния, как бензол, однако обладают ярко выраженным раздражающим воздействием на кожу.

Хронические отравления ароматическими углеводородами наблюдались при достижении ими следующих концентраций: бензол – 100 – 1000 мг/м<sup>3</sup>, толуол – 200 – 2000 мг/м<sup>3</sup>, ксилол – 400 – 1300 мг/м<sup>3</sup>.

Около половины ароматических растворителей выделяется из организма, не изменяясь, через дыхательные пути. Остальная часть выводится через продукты жизнедеятельности организма. Углеводороды ароматического ряда так же оказывают раздражающее воздействие на кожу, характеризующееся зудом и мелкой пузырьковой сыпью.

Предельно допустимые концентрации ароматических углеводородов в воздухе рабочих помещений: бензол – 5 мг/м<sup>3</sup>, толуол и ксилол – 50 мг/м<sup>3</sup>.

Для бензола были введены специальные санитарные правила, ограничивающие его применение в качестве растворителя или разбавителя. В цехах глубокой печати, а так же при изготовлении изоляционных материалов, производстве кожи, пульверизационной окраске крупногабаритных изделий запрещается использование бензола вообще. В остальных сферах промышленности правила рекомендуют заменять бензол на аналогичные растворители, если это возможно по технологическим соображениям. Если же замена не возможно, то его содержание в жидкой части растворителя не должно превышать 10%. Так же должны быть приняты меры, предупреждающие выделение его паров в воздух.

#### **1.4.1.2 Углеводороды жирного ряда**

К этой группе углеводородов относят бензины, хлорзамещенные углеводороды жирного ряда, сложные эфиры, спирты жирного ряда, кетоны и др.

##### **Бензины**

Основными бензинами, относящимися к алифатическим и ациклическим углеводородам, являются петролейный эфир, уайтспирит и авиационный бензин. Бензины – это продукты переработки сырья нефтехимической промышленности. Они представляют собой горючие углеводороды с низкими детонационными характеристиками. Температура

кипения различных фракций различается от 30-50°C (петролейный эфир) до 140-190°C (уайтспирит). Так же, как и у ароматических углеводородов, с увеличением температуры кипения летучесть бензинов уменьшается. При этом уменьшается шанс отравления путем вдыхания их паров. Коэффициент растворимости различных бензиновых фракций в воде, как и в крови, очень мал. Из – за этого отравление бензинами происходит очень быстро, а при больших концентрациях наступает мгновенная смерть.

Бензины являются химически не активными веществами. В организме они не вступают не в какие химические реакции и выводятся в первозданном виде через дыхательные пути. По причине того, что бензин не накапливается в организме, он не может вызвать отравление через кожу.

Бензины являются наркотиками, подчиняющимися правилу Ричардсона.

Острое отравление бензинами имеет ряд особенностей поражения нервной системы: наблюдается дрожание вытянутых рук, языка, мышечные судороги, иногда сокращение мышц ног и рук.

Хроническое отравление происходит с поражением центральной нервной системы: развиваются раздражительность, мышечная слабость, утомляемость, развиваются неврастерия и истерия, теряется аппетит. Картина крови при этом меняется.

Характер хронических отравлений определяют находящиеся в бензине примеси – ароматические углеводороды или сернистые соединения. Для примесей ароматического углеводородного ряда хроническое отравление протекает в том же ключе, как и при отравлении бензолом, во втором же случае имеет место резко выраженные симптомы поражения центральной нервной системы. Бензины как растворители могут использоваться только при отсутствии в них примесей.

Предельно допустимые концентрации бензиловых углеводородов в воздухе рабочих помещений: бензин – 100 мг/м<sup>3</sup>, уайтспирит – 100 мг/м<sup>3</sup>.

### 1.4.1.3 Хлорзамещенные углеводороды жирного ряда

Эту группу составляют хлорзамещенные соединения алифатического ряда углеводородов. Яркими представителями данной категории являются: производные метана ( $\text{CCl}_4$  – тетрахлорметан,  $\text{CHCl}_3$  – хлороформ и другие), этана ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$  – трихлорэтилен,  $\text{C}_2\text{HCl}_4$  – тетрахлорэтилен,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  – дихлорэтан) и другие. Эти вещества имеют высокую температуру воспламенения, но при этом являются отличными растворителями органики: жиров, смол, каучука, целлюлозы. Эти вещества являются хорошими растворителями жиров, смол, целлюлозы, каучука и в то же время имеют высокую температуру воспламенения.

Температура кипения хлорзамещенных растворителей низкая. Из этого можно сделать вывод, что они обладают высокой летучестью. Коэффициент растворимости у них небольшой. При отравлении, кровь быстро насыщается парами данных растворителей.

Хлорзамещенные углеводороды жирного ряда обладают высокой реакционной способностью: хлор в них заменяется на различные радикалы. С водой, к примеру, данные вещества образуют спирты, с аммиаком – амины.

Хлорзамещенные углеводороды являются наркотиками, подчиняющимися правилу Ричардсона. Наркотическое воздействие на организм в них возрастает от метана к хлорпроизводным этанового ряда. Они обладают большей силой наркотического воздействия, чем углеводороды жирного ряда, а так же обладают ярко выраженным специфическим влиянием.

При отравлении именно из – за группы хлора хлорзамещенные углеводороды воздействуют на печень, селезенку, легкие, почки, поджелудочную железу.

Тетрахлорметан ( $\text{CCl}_4$ ) – бесцветная тяжелая жидкость, по запаху напоминающая хлороформ. Молекулярная масса 152,82 г/моль. Температура кипения  $76,8^\circ\text{C}$ , растворимость в воде - 1,04 г/л). Ядовит. При попадании в организм в течение 48 часов метаболируется до хлороформа и не

обнаруживается в чистом виде. Из – за высокой токсичности имеет ограничение в сферах применения в России.

При остром отравлении влияет на работу почек, печени, центральной нервной системы. Симптомами поражения тетрахлорметаном являются: головная боль, спутанность сознания, тошнота, рвота, сильная икота, иногда крототечения из кишечника. Поздние стадии отравления характеризуются тяжелым нарушением работы почек: резкое уменьшение мочевыделения, наличие в выделениях крови и большого количества белка, в тяжелых случаях почечная недостаточность и судорожные припадки.

Тяжелые случаи не редко приводят к смертельному исходу по причине остановки дыхания, либо острой почечной недостаточности.

Симптомами хронического отравления являются усталость, головокружение, расстройство сердечной деятельности, болезненность печени, учащение мочеиспускания, головная боль.

При прямом воздействии на кожу тетрахлорметан вызывает её воспалительные заболевания.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны составляет 2 мг/м<sup>3</sup>.

1,2 - дихлорэтан (CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl) - бесцветная жидкость со сладковатым запахом, молекулярная масса 98,96 г/моль. Температура кипения 83,7<sup>0</sup>С, растворимость в воде при 20<sup>0</sup>С - 26,3 г/л).

Дихлорэтан обладает способностью сорбироваться на стенах, особенно если те окрашены масляной краской на натуральной олифе, и тканями, особенно сукном. Десорбция же его паров происходит крайне медленно.

Острое отравление в легких случаях приводит к головным болям, сонливости, тошноте, раздражению слизистых оболочек и увеличению печени. В более тяжелых случаях наблюдается высокое кровяное давление, увеличение и болезненность печени, повышение температуры, уменьшение содержания сахара в крови. При тяжелом отравлении наблюдается большое

количество белка в моче, резко выраженная желтушность, длительные потери сознания. Возможен летальный исход.

Симптомами хронического отравления являются усталость, головная боль, тошнота, кровоизлияния в желудочно – кишечном тракте и легких, поражение печени. Кожа при контакте с дихлорэтаном воспаляется

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 10 мг/м<sup>3</sup>.

#### 1.4.1.4 Спирты жирного ряда

Все спирты жирного ряда можно разделить непредельные и предельные.

Предельными спиртами называются насыщенные спирты жирного ряда.

Непредельными же являются ненасыщенные спирты, т.е. они в своем строении имеют одну или несколько ненасыщенных связей, что влияет на их физико - химические свойства. Предельные спирты жирного ряда представлены в таблице 8.

**Таблица 8 – Предельные спирты жирного ряда**

Наименование	Структурная формула	Физико-химические свойства	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, °С
1	2	3	4	5
Метанол	CH <sub>3</sub> OH	Бесцветная ядовитая жидкость	32,03	65
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Летучая, горючая, бесцветная жидкость	40,05	78,4
Пропанол	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	Бесцветная жидкость со спиртовым запахом	60,05	96-98
Бутанол	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Бесцветная вязковатая жидкость с характерным запахом сивушного масла	74,0	118

Продолжение таблица 8

Наименование	Структурная формула	Физико-химические свойства	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, °С
1	2	3	4	5
Амиловый спирт	$C_5H_{11}OH$	Бесцветная жидкость с неприятным запахом	88,08	133

К непредельным относится аллиловый спирт ( $CH_2CHCH_2OH$ ) - бесцветная жидкость со спиртовым запахом. Он имеет молекулярную массу 58,05 г/моль и температуру кипения 93,7°С.

Температура кипения спиртов увеличивается с возрастанием числа углеродных атомов, летучесть при этом уменьшается.

Все низкокипящие спирты до пропилового включительно легко смешиваются с водой в любых пропорциях. С возрастанием температуры кипения уменьшается растворимость спиртов в воде. Коэффициент растворимости у спиртов жирового ряда очень велик, поэтому насыщение паров спиртов происходит очень медленно и быстрые отравления организма не возможны.

Высокая реакционная способность спиртов обуславливается наличием в них гидроксильной –ОН группы.

Поступление в организм спиртов происходит как через легкие, в виде паров, так и через кожу.

Спирты являются наркотиками подчиняющимися правилу Ричардсона. К примеру, аллиловый спирт в 4 раза сильнее влияет на организм, чем этиловый. Токсичность спиртов характеризуется продуктами их окисления в организме. Так этиловый и пропиловый спирты окисляются до углекислого газа и воды и выводятся из организма. Метиловый же спирт окисляется до формальдегида и муравьиной кислоты, которые имеют сильное токсическое воздействие на организм.

Метанол имеет свойство медленно накапливаться в организме и медленнее выводиться из него. Острое отравление им происходит при

непосредственном приеме внутрь. Так, 5-10 мл метанола вызывают тяжелое отравление, иногда слепоту, а 30 мл выпитого метилового спирта могут привести к летальному исходу.

Метанол медленно отравляет организм при вдыхании его паров, или же при работе с ним без средств защиты. Хроническое отравление сопровождается головными болями, раздражением слизистых оболочек, звоном в ушах, расстройством зрения вплоть до наступления слепоты.

В связи с крайне высокой токсичностью метанола 18 июля 1986 года Министерство здравоохранения СССР утвердило «Общие санитарные правила при работе с метанолом» № 4132-86.

Предельно допустимая концентрация метанола в воздухе рабочей зоны равна 5 мг/м<sup>3</sup>.

При хроническом отравлении этиловым спиртом наблюдаются сильные симптомы: расширение сердца, болезни почек, заболевания сетчатки и зрительного нерва, уплотнение стенок артерий, хронические заболевания печени.

ПДК этанола в воздухе составляет 1000 мг/м<sup>3</sup>.

На производстве не редко используют технические спирты. Техническими называются спирты, содержащие в небольших количествах разнообразные примеси. Яркими представителями технических спиртов являются гидролизный спирт (получаемый в результате гидролиза древесины) и спирт сульфидных щелоков (получают гидролизом отходов целлюлозы бумажного производства). Данные спирты так же являются этиловым спиртом и имеют такое же воздействие на организм, как и он.

В настоящее время в Российской Федерации действует ГОСТ, допускающий в техническом гидролизном и сульфитном спиртах следующее содержание примесей: альдегиды 500 мг/л, сивушные маса 0,1%, метиловый спирт 0,1%, фурфурол 5 мг/л, серы в сульфитном спирте не более 10 мг/л.

ПДК пропанола в воздухе рабочей зоны как и бутанола составляет 10 мг/м<sup>3</sup>.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что данные спирты являются одними из самых приемлемых органических растворителей. При применении остальных же спиртов необходимо соблюдать специальные меры предотвращения отравления.

#### **1.4.1.5 Сложные эфиры**

Наиболее часто используемыми эфирами являются эфиры уксусной кислоты.

Эфиры уксусной кислоты воздействуют на организм целой молекулой, так же как и летучие наркотики. Они слабо гидролизуются в организме и медленно выводятся только через легкие; сильно растворяются в воде и не способны вызывать быстрых отравлений; оказывают сильное раздражающее воздействие на кожу и слизистые оболочки.

Метилацетат ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ) – метиловый эфир уксусной кислоты. Слабый наркотик, оказывающий легкое раздражающее действие на слизистые оболочки. Молекулярная масса 74,05 г/моль, температура кипения  $57,5^\circ\text{C}$ , коэффициент растворимости в воде 351,6 г/л. В организме метилацетат подвергается гидролизу с выделением метилового спирта.

Легкие отравления сопровождаются головной болью, давлением в груди, отдышкой, головокружением, раздражением слизистых оболочек глаз. Возможно снижение зрения. Данное явление объясняется действием метанола, образующегося при гидролизе метилового эфира уксусной кислоты.

ПДК метилового эфира уксусной кислоты в воздухе рабочей зоны - 100 мг/м<sup>3</sup>.

Этилацетат ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) – этиловый эфир уксусной кислоты. Наркотик, оказывающий умеренное раздражающее действие на слизистые оболочки. Молекулярная масса 86,06 г/моль, температура кипения  $77,0^\circ\text{C}$ , коэффициент растворимости в воде 225,91 г/л.

ПДК этилового эфира уксусной кислоты в воздухе рабочей зоны - 200 мг/м<sup>3</sup>.

Пропилацетат ( $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$ ) – пропиловый эфир уксусной кислоты. Легковоспламеняющийся органический растворитель, может образовывать взрывчатые смеси с воздухом. Молекулярная масса 102,08 г/моль, температура кипения  $101,5^\circ\text{C}$ , коэффициент растворимости в воде 164,4 г/л.

ПДК пропилового эфира уксусной кислоты в воздухе рабочей зоны -  $200 \text{ мг/м}^3$ .

Бутилацетат ( $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ ) – бутиловый эфир уксусной кислоты. Бесцветная жидкость с фруктовым запахом. Молекулярная масса 116,1 г/моль. Температура кипения  $125,0^\circ\text{C}$ , коэффициент растворимости в воде 102,2 г/л.

ПДК бутилового эфира уксусной кислоты в воздухе рабочей зоны -  $200 \text{ мг/м}^3$ .

#### **1.4.1.6 Кетоны**

Самым распространенным растворителем из семейства кетонов является ацетон (диметилкетон). Его молекулярная масса составляет 58,05 г/моль, температура кипения  $56,1^\circ\text{C}$ . Является высоколетучим веществом. При комнатной температуре его летучесть составляет 711 мг/л.

Относится к группе наркотиков. При воздействии на организм раздражает слизистые оболочки. Коэффициент распределения в крови человека 338,9. Имея высокую растворимость в воде, медленно насыщает кровь и, со временем, выводится из организма.

При больших концентрациях ацетона наступает острое отравление, симптомами которого являются легкое опьянение, раздражение слизистых оболочек, головокружение, головная боль. При накоплении в организме в достаточном количестве, ацетон может вызвать хроническое отравление. Оно характеризуется возникновением ОРЗ или малокровием.

ПДК ацетона в воздухе рабочей зоны составляет  $200 \text{ мг/м}^3$ .

### 1.4.1.7 Нитро - и аминопроизводные

Данная группа включает в себя огромное количество веществ, которые используются как растворители в лакокрасочной промышленности и при производстве взрывчатых веществ.

К этой группе относятся нитро производные бензола (нитро- и динитробензол), толуола (нитро-, динитро- и тринитротолуол), нафталина, ксилола, фенола, анилин (нитроанилин), а также все хлорзамещенные этих соединений веществ.

Амино- и нитро производные гомологов бензола имеют низкую летучесть плохую растворимость в воде. Они хорошо растворимы в жирах и по этому поступают в организм через кожу, а так же через дыхательные пути в виде паров.

Из организма человека часть этих веществ выводится через легкие в неизменном виде, а другая часть претерпевает изменения, превращаясь в другие соединения, и выделяется с мочей. К примеру, амино- и нитропроизводные бензола выводятся из организма в чистом виде с молоком у кормящих женщин.

Токсичность этих веществ усиливается в зависимости от количества нитрогрупп в бензольном ядре, наличия атома хлора их взаиморасположением. При отравлении амино- и нитропроизводными соединениями бензола и гомологами приводит к изменению состава крови, поражению печени, центральной нервной системы.

При легком случае острого отравлении у человека наблюдается головокружение, тошнота, потеря аппетита, посинение губ, учащение пульса. При более сильном отравлении изменялся состав крови.

Тяжелые случаи характеризуются резко выраженными изменениями нервной системы. У больных отмечается мелькание перед глазами, головокружение, судороги, расстройство речи, потеря сознания, сильная головная боль, шум и звон в ушах. Изменяется оттенок кожи: на деснах, кончике носа, ушных раковинах она становится серовато-синей или же

темно-синей Состав крови сильно изменяется, наблюдается увеличение и болезненность печени, затруднение дыхания.

Период полного выздоровления составляет 15-20 дней.

При хроническом отравлении наблюдаются следующие признаки: плохой аппетит и сон, вялость, апатия, отдышка, синеватость кожи, головная боль. Имеет место нарушение работы центральной нервной системы, печени, меняется состав крови.

Динитрохлорбензол не вызывает острых отравлений ввиду своей малой летучести, но при этом он является отличным аллергеном, влияющий на кожные покровы организма. По этой причине поступающих на работу людей сначала проверяют на чувствительность к динитрохлорбензолу, путем введения его однопроцентного спиртового раствора в кожу.

Бензидин (одно из производных анилина) обладает токсичными свойствами. Эпидемиологические исследования рабочих, контактировавших с бензидином при производстве красителей, выявили повышенную заболеваемость раком, преимущественно рак мочевого пузыря.

Нитробензол ( $C_6H_5NO_2$ ) - токсичное органическое вещество, имеющее миндальный запах. Внешний вид нитробензола – ярко – желтые кристаллы или зеленовато – желтая маслянистая жидкость. Молекулярная масса 123,05 г/моль, температура кипения  $209^{\circ}C$ . ПДК в воздухе рабочей зоны для нитробезола равен  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Динитробензол ( $1,3 \text{ C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ ) - токсичное органическое вещество, имеющее запах нитробензола. Внешний вид динитробензола – бесцветные твердые иглы. Молекулярная масса 168,05 г/моль, температура кипения  $29^{\circ}C$ .

ПДК в воздухе рабочей зоны для динитробензола равен  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Нитрохлорбензол (1,2 и 1,4  $C_6H_4ClNO_2$ ) – токсичное вещество, обладающее раздражающей кожу способностью. Внешний вид нитрохлорбензола – светло – желтые кристаллы. Молекулярная масса

157,5 г/моль, температура кипения 247<sup>0</sup>С. ПДК в воздухе рабочей зоны для нитрохлорбензола равен 1 мг/м<sup>3</sup>.

Динитрохлорбензол (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl) – токсичное вещество, окисляющее гемоглобин в метгемоглобин, нарушающее функцию печени. Внешний вид динитрохлорбензола – светло – желтые кристаллы. Молекулярная масса 202,5 г/моль, температура кипения 315<sup>0</sup>С.

ПДК в воздухе рабочей зоны для динитрохлорбензола равен 1 мг/м<sup>3</sup>.

Тринитротолуол (1,2 и 4 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) – одно из самых распространенных взрывчатых веществ. Внешний вид тринитротолуола – желтоватые кристаллы, плавящиеся при температуре 80<sup>0</sup>С. Молекулярная масса 227,06 г/моль, температура кипения 295<sup>0</sup>С. ПДК в воздухе рабочей зоны для тринитротолуола равен 1 мг/м<sup>3</sup>

Анилин (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) – простейший органический амин. Представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом. Ядовит. Оказывает негативное влияние на центральную нервную систему. Молекулярная масса 93,06 г/моль, температура кипения 183<sup>0</sup>С. ПДК в воздухе рабочей зоны для анилина составляет 0,1 мг/м<sup>3</sup>

#### **1.4.2 Биотестирование**

Контроль качества среды с использованием биологических объектов приобретает в последнее время всё большую актуальность и практическую значимость как научно-прикладное направление. Антропогенные загрязнения действуют на живые организмы, в том числе на человека, в самых различных сочетаниях, комплексно. Их интегральное влияние можно оценить только по реакции живых организмов или целых сообществ. Состояние биологической системы (организм, популяция, биоценоз) в той или иной степени характеризует воздействие на нее антропогенных факторов и условий среды и может применяться для их оценки, что и составляет основу методов биоиндикации и биотестирования [125].

*Биотестирование* – процедура установления токсичности среды с помощью тест-объектов, сигнализирующих об опасности независимо

от того, какие вещества и в каком сочетании вызывают изменения их жизненно важных функций [37].

Для оценки параметров среды используют стандартизированные реакции живых организмов (отдельных органов, тканей, клеток или молекул). В организме, пребывающем контрольное время в условиях загрязнения, происходят изменения физиологических, биохимических, генетических, морфологических и иммунных систем. Объект извлекается из среды обитания, и в лабораторных условиях проводится необходимый анализ. Живой организм может тестироваться также в специальных камерах или на стендах, где создаются условия изучаемого загрязнения [44].

Хотя подходы очень близки по конечной цели, их основные различия в том, что биотестирование осуществляется на уровне молекулы, клетки или организма и характеризует возможные последствия загрязнения окружающей среды для биоты, а биоиндикация – на уровне организма, популяции и сообщества и характеризует, как правило, результат загрязнения.

Обычно живые организмы в той или иной степени реагируют на изменения окружающей среды, но в ряде случаев это нельзя выявить физическими или химическими методами, т. к. разрешающие возможности приборов или химических анализов ограничены. Этими методами может быть обнаружен, например, эффект биологического накопления отдельных токсических веществ в организмах растений и животных. Чувствительные же организмы-биоиндикаторы реагируют не только на малые дозы экологического фактора, но и дают адекватную реакцию на воздействие комплекса факторов, выявляя синергизм, эмерджентность, ингибирование.

Практическая значимость биологического исследования компонентов окружающей среды в определении токсического воздействия загрязняющих веществ на живые организмы несомненна. Биологические методы по сравнению с существующими физико-химическими методами имеют ряд преимуществ: позволяют существенно сократить или даже исключить применение дорогостоящих и трудоемких физико-химических методов

анализа, экстраполировать результаты воздействия загрязняющих веществ на животных и человека, объективно оценить качество территории при развитии производственных мощностей и строительстве социальной инфраструктуры [43].

### **1.5 Сравнительный анализ методов и способов утилизации и регенерации органических растворителей**

Анализ способов утилизации растворителей показал, что существующие в настоящее время технологии утилизации растворителей экономически не выгодны, поэтому предприятия занимающиеся утилизацией отходов используют методы захоронения и их разбавления перед сбросом в окружающую среду. Это приводит к серьёзным экологическим последствиям и экономически очень затратно.

Среди самых распространенных методов утилизации органических растворителей особое место занимает адсорбция. В процессе адсорбции пористые адсорбенты поглощают пары сорбируемого вещества. Адсорбенты бывают углеродными (активированные угли) или минеральными (силикагель). Процесс, при котором в качестве поглотителя используются нелетучие жидкости, называется абсорбцией. Чтобы процесс адсорбции протекал эффективно необходимо подбирать адсорбент так, чтобы размер его частиц был в несколько раз больше, чем у поглощаемых молекул. Явление адсорбции сильно уменьшается с увеличением температур т.к. движение газовых молекул при этом происходит более энергично.

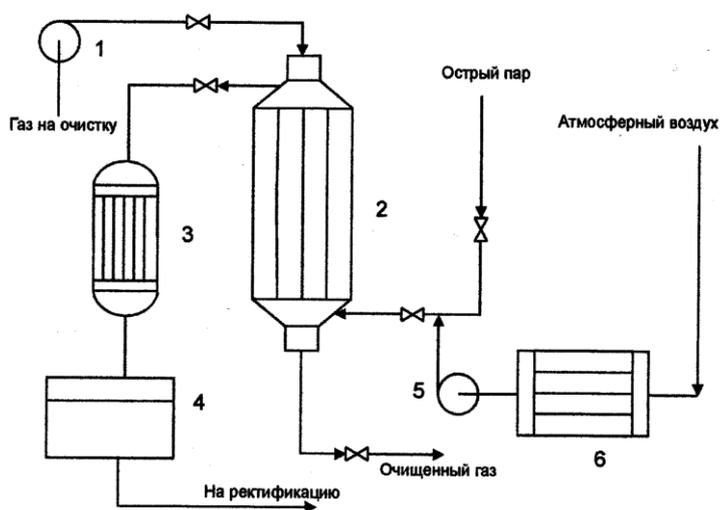
Существуют два вида циклов рекуперации органических растворителей: периодический и непрерывный. В первом случае мы имеем дело с неподвижным адсорбентом, через который проходит насыщенный парами растворителя воздух. Затем сорбент нагревается и интересующий нас растворитель с легкостью извлекается из него.

Во втором случае адсорбент является движущимся, а рекуперационная колонна разделена на зоны адсорбции и десорбции. Такая колонна имеет ряд преимуществ относительно своего аналога с периодической системой. К ним

относятся: компактность оборудования, высокая скорость обрабатываемых потоков, сокращение энергозатрат на разогрев и охлаждение адсорбента, высокий коэффициент использования адсорбента.

В настоящее время в промышленности используется преимущественно периодическая технология рекуперации органических растворителей. В фармацевтическом производстве применяются различные органические растворители: этанол, этилацетат, метанол, бензиловый спирт, ацетонитрилл и другие. Поэтому для возможного технологического решения проблемы рекуперации органических растворителей можно предложить установку, используемую при производстве поливинилового спирта. В данной установке в суммарное содержание паров растворителей составляет 12-20 тонн в сутки. Если не проводить их рекуперацию, то при выбросе в атмосферу они могут причинить очень ощутимый вред биосфере, не говоря уже о высокой денежной стороне вопроса.

Периодический процесс состоит из четырех основных стадий: адсорбции, десорбции, сушки, охлаждения (рис. 8).



**Рисунок 8 - Схема рекуперации растворителей при производстве поливинилового спирта: 1 – газодувка; 2 – адсорбер; 3 – холодильник; 4 – декантатор; 5 – газодувка; 6 – калорифер**

С помощью газодувки 1 смесь паров углеводородов помещается в адсорбер 2, где происходит процесс сорбции на неподвижном слое

адсорбента толщиной более 0,6 метров. Самым лучшим адсорбентом для паров углеводородов считается активированный уголь.

После того, как адсорбент насытится парами углеводородов, подача паровоздушной смеси прекращается, и процесс рекуперации переходит во вторую стадию. Начинается десорбция растворителей. Для того чтобы это происходило, в адсорбер в течение двух подается горячий водяной пар (температура от 110 до 115<sup>0</sup>С). Пары воды вместе с органическими растворителями попадают в холодильник 3, где происходит их конденсация. Конденсат сливается в декантатор 4. Он служит для отстаивания жидкости и разделения её на 2 фракции: водную (которая в последствие возвращается в систему водоснабжения) и органическую (которую затем подают в ректификационную колонну для разделения на индивидуальные продукты). После окончания второй стадии начинается третья – регенерация адсорбента. Её проводят путем высушивания угля горячим сухим воздухом с температурой до 110<sup>0</sup>С, который нагревается в калорифере 6. После сушки уголь в адсорбере охлаждается воздухом, температура которого не превышает 30<sup>0</sup>С. Этот процесс является четвертой стадией рекуперации – охлаждением адсорбента.

Процесс рекуперации является очень дорогостоящим. Он многостадийный, длительный, затраты на эксплуатацию рекуперационной установки достаточно велики. Но на таком предприятии как ООО «Озон» другую установку поставить не возможно, вследствие того, что рекуперация, в отличие от ректификации или ионного обмена, позволяет получить органический растворитель высокого качества. Поэтому целью моей работы стало разработка недорогой рекуперационной колонны для данного предприятия.

Органические растворители играют важную роль в жизни современного человека. Но, к сожалению, жизнь их не долговечна. Выполнив свою задачу, они сливаются в тары-накопители и меняются на новые. В нашей стране общее количество растворителей, расходуемых за год,

приближается к 0,5 млн. т. Они наносят огромный урон окружающей среде. Все органические растворители являются легко воспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). Все ЛВЖ по степени опасности делят на три группы (таблица 9).

**Таблица 9 - Температуры вспышки ЛВЖ**

Группа опасности ЛВЖ	Температура вспышки в тигле, °С	
	в закрытом	в открытом
I — особо опасные	<-18	< 13
II — постоянно опасные	-18-23	13-27
III — опасные	23-26	27-66

Из-за такой низкой температуры вспышки отходы растворителей необходимо собирать и подвергать утилизации. Однако предприятия далеко не всегда стремятся утилизировать органические растворители. Объясняется это дороговизной и нецелесообразностью данного процесса. Производителям различной продукции много выгоднее купить новые растворители, нежели восстановить старые.

Утилизация органических растворителей методом пиролиза реализуется в специализированной установке либо на территории предприятия, либо на оборудованных для этого процесса полигонах. При осуществлении процесса необходимо придерживаться правилам техники безопасности, не соблюдение норм может привести к чрезвычайным последствиям, так как органические растворители легковоспламеняемые и при реакции с компонентами воздуха могут образовывать взрывчатые смеси.

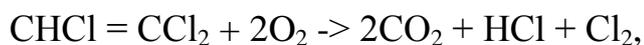
Что бы минимизировать вредное влияние сжигания ЛЖВ, необходимо использовать установки с полной очисткой дымовых газов. Для этого используются адсорбирующие фильтры. Пары содержащие соединения Hg, Pb, Mn, P, Cl, Br, I, F, амины, нитросоединения, цианиды и т.д. особо опасны при выделении в атмосферу, поэтому к ним требуется особое внимание.

Хлорсодержащие растворители находят огромное применения в производстве, рассмотрим технологию их утилизации. Особенно часто используются такие растворители как хлористый этилен, тетрахлорметан, дихлорпропилен.

В технологии используется различные способы многостадийного пиролиза с улавливание образующихся паров соляной кислоты с последующим образованием товарного продукта, благодаря этому процесс экономически выгоден и эффективен, как способ утилизации токсичных веществ.

В процессе сжигания хлорсодержащих ЛВЖ выделяется хлор, который является высокотоксическим веществом и трудно уловим. Для того чтобы не допустить образования  $Cl^-$  процесс осуществляется совместно с природным газом. Это видно из примера осуществления процесса пиролиза трихлорэтилена:

1 случай (в среде воздуха)



как видно в процессе реакции идет образования хлора и соляной кислоты в эквимолярном соотношении.

2 случай (в среде метана)



Из реакции видно, что хлор не выделяется, а на 1 моль трихлорэтилена 3 моль хлористого водорода.

Условия процесса: температура 1000-1700<sup>0</sup>С, коэффициент избытка воздуха 1,1 – 1,2, при увеличении этого коэффициента образуется избыточный хлор, а в дальнейшем и фосген, который является чрезвычайно токсичным и используется как химическое оружие.

Так же для утилизации ЛВЖ используется ректификация, адсорбция, ионный обмен, но они высокотехнологичны и дорогостоящие, поэтому мало используются.

Для выбора метода утилизации органических растворителей необходимо рассмотреть все достоинства и недостатки того или иного метода. Все достоинства и недостатки представлены в таблице 10.

**Таблица 10 - Методы утилизации отходов органических растворителей**

Метод	Достоинства	Недостатки
1	2	3
1.Метод адсорбции	-безотходный процесс; -экономически приемлемые затраты	- недостаточная селективность по отношению к отдельным растворителям;
2.Метод пиролиза	-высокая эффективность; - обезвреживание токсичных отходов	-энергозатратный, - вторичные загрязнители, оказывающие вредное воздействие на окружающую среду
3.Метод ионного обмена	- высокая эффективность; -высокоскоростная обработка потоков	-большие финансовые затраты; - недостаточная селективность и эффективность по отношению к некоторым растворителям.
4.Метод ректификации	-экономически приемлемые затраты; - высокая эффективность и экологичность	- сложность технологии; - необходимость специального оборудования

Таким образом, проанализировав основные методы переработки отходов органических растворителей, выявили недостатки и достоинства каждого способа. Сравнительный анализ и патентный поиск способов показали, что наиболее оптимальным, является метод ректификации. Он является наиболее экологически безопасным способом их утилизации. Одновременно с решением экологических проблем обеспечивается ресурсосбережение за счет частичной замены дорогостоящих природных ресурсов отходами производства и потребления.

## **ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ДЛЯ ООО «ОЗОН»**

### **2.1 Экспериментальные исследования разделения смеси ацетонитрил-вода-метанол**

Исследование свойств смеси растворителей «ацетонитрил-вода-метиловый спирт».

Сущность процесса ректификации рассмотрена на примере разделения трехкомпонентной смеси «ацетонитрил-вода-метиловый спирт».

Смеси жидкостей, целиком или частично растворимые друг в друге, лучше всего разделяются на ректификационной установке. Процесс заключается в том, что пары жидкости в ректификационном аппарате движутся снизу вверх, а сверху на них подается жидкость, представляющая собой флегму – результат частичной конденсации паров низкокипящего компонента. При соприкосновении паров со стекающей жидкостью, происходит частичное испарение жидкости, причем высококипящий компонент на жидкости конденсируется, а низкокипящий из нее испаряется. Таким образом, при многократном взаимодействии паров с жидкостью – флегмой, стекающая жидкость обогащается высококипящим компонентом, а поднимающийся пар представляет собой практически чистый низкокипящий компонент. Он поступает в дефлегматор и конденсируется. Часть конденсата отводится в виде дистиллята, а другая часть возвращается в колонну в виде флегмы.

Эффективность ректификации, как и во всех массообменных процессах, зависит от поверхности контакта фаз. Для увеличения поверхности контакта фаз используются различные устройства барботажного или насадочного типа. Наиболее распространенными ректификационными установками являются колонны барботажного типа с различными типами тарелок: ситчатыми, колпачковыми, провальными и т.п.

### 2.1.1 Физико-химические свойства сырья и продуктов

Ацетонитрил (нитрил уксусной кислоты –  $C_2H_3N$ ) – бесцветная подвижная жидкость со слабым эфирным запахом. Молекулярная масса ацетонитрила 41,05 г./моль. Температура кипения ацетонитрила  $81,6^{\circ}C$ , температура плавления =  $-44,0^{\circ}C$ , плотность при  $20^{\circ}C = 0,7875$  т/м<sup>3</sup>,  $nD_{20} = 1,3460$ .

Ацетонитрил широко используется в органической химии в качестве растворителя. Он смешивается во всех отношениях с водой, этиловым спиртом, ацетоном, диэтиловым эфиром,  $CCl_4$  и другими органическими растворителями. С некоторыми из них (водой, метанолом, этилацетатом, бензолом,  $CCl_4$ ) он образует азеотропные смеси различного состава. Азеотропная смесь ацетонитрила с водой, содержащая 83,7 об.% ацетонитрила, кипит при постоянной температуре  $76,5^{\circ}C$ . Для получения безводного ацетонитрила в промышленности используют специальные методы его обезвоживания, например, высушивание свежeproкаленными оксидами алюминия, фосфора, хрома.

Температура самовоспламенения ацетонитрила составляет  $524,0^{\circ}C$ . С воздухом пары его образуют взрывчатые смеси с температурой вспышки  $6^{\circ}C$  в следующих пределах взрываемости: нижний 3 об.% и верхний 16 об.%. Ацетонитрил обладает наркотическим действием. Раствор с концентрацией выше 15% является прекурсором, оборот которого в Российской Федерации ограничен. ПДК ацетонитрила равна  $10$  мг/м<sup>3</sup>, класс опасности третий.

Метанол (метиловый спирт –  $CH_3OH$ ) – бесцветная ядовитая жидкость, простейший спирт. Молекулярная масса метанола 32,04 г./моль. Температура кипения метанола  $64,7^{\circ}C$ , температура плавления =  $-97,0^{\circ}C$ , плотность при  $20^{\circ}C = 0,7918$  т/м<sup>3</sup>,  $nD_{20} = 1.32863$ .

Метанол органической химии используется в качестве растворителя. В газовой промышленности для борьбы с образованием гидратов. Он смешивается во всех отношениях с водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и другими органическими растворителями. С некоторыми из них

(например с ацетонитрилом) он образует азеотропные смеси различного состава. Азеотропная смесь метанола с ацетонитрилом, содержащая 81 об.% ацетонитрила, кипит при постоянной температуре 63<sup>0</sup>С. Способом получения безводного метанола является продолжительное встряхивание с безводным сульфатом кальция (200г на 1 л) с последующей перегонкой.

Температура самовоспламенения метанола составляет 440<sup>0</sup>С. С воздухом пары его образуют взрывчатые смеси с температурой вспышки 6<sup>0</sup>С в следующих пределах взрываемости: нижний 6,98 об.% и верхний 35,5 об.%. Метанол является сильнейшим ядом. Попадание в организм более 80-150 миллилитров метанола (1-2 миллилитра чистого метанола на килограмм тела [17]) обычно смертельно. 15% является прекурсором, оборот которого в Российской Федерации ограничен. ПДК метанола равна 5 мг/м<sup>3</sup>, класс опасности третий.

Вода (оксид водорода-Н<sub>2</sub>О), прозрачная жидкость без цвета, запаха и вкуса. Молекулярная масса 18,02 г/моль. Температура кипения 100<sup>0</sup>С, температура плавления 0<sup>0</sup>С, плотность при 20<sup>0</sup>С = 0,9982 г/см<sup>3</sup>, n<sub>D</sub>20 = 1,33333.

Вода является сильным полярным растворителем.

## **2.2. Экспериментальное разделение смеси метанола и ацетонитрила**

Нами был проведен эксперимент-моделирование. Суть эксперимента заключается в том, что мы провели перегонку с дефлегматором. Периодичность отбора фракций составила 5<sup>0</sup>С.

Отогнанные фракции мы проанализировали на газовом хроматографе, определяя количественное содержание компонентов.

Была собрана установка, представленная на рисунке 9.

Плитка (6) нагревает смесь (5) до температуры кипения. Пары смеси проходят через дефлегматор (1) и, охлаждаясь, возвращаются обратно. Постепенно пары более легколетучего компонента достигают верха дефлегматора и конденсируются в холодильнике (3).

Мы отобрали 4 фракции при температурах кипения 65-70<sup>0</sup>С, 70-75 <sup>0</sup>С, 75-80 <sup>0</sup>С, 80-100 <sup>0</sup>С.



**Рисунок 9 – Установка для перегонки и разделения смеси в лабораторных условиях:** 1- дефлегматор; 2 – градусник; 3 – холодильник; 4 – пробирка для отбора фракции; 5 – смесь растворителей; 6 – плитка; 7 – вентилятор, служащий дополнительным охладителем для дефлегматора, 8 – лабораторный штатив.

Было отмечено, что температура ректификации возростала постепенно, а не скачкообразно, как происходит обычно при разделении компонентов.

Для испытания полученных фракций на количественный состав компонентов мы использовали газовый хроматограф фирмы Кристалл модель 5000.

Принцип работы газового хроматографа: через устройство ввода проба, переходя в газовое состояние, проходит через колонку с сорбентом. В ней происходит разделение компонентов за счет процессов адсорбции

и десорбции. При этом, слабосорбирующиеся вещества по колонке будут передвигаться быстрее, чем сильносорбирующиеся. На выходе из колонки стоит детектор, который регистрирует все вещества, отличные по химическому составу от газа-носителя. Он преобразует изменения в составе в электрический сигнал, который многократно усиливается и передается на записывающее устройство или компьютер. Данный прибор строит график зависимости интенсивности сигнала от времени выхода компонента, называемый хроматограммой.

Полученные фракции мы проанализировали на газовом хроматографе Кристалл 5000 при следующих параметрах системы:

- Колонка: ДВ-624 (30м x 0,53 мм; 3 мкм);
- Детектор: ПИД;
- Температура колонки: 60<sup>0</sup>С;
- Температура инжектора: 150<sup>0</sup>С;
- Температура детектора: 200<sup>0</sup>С;
- Соотношение водорода и кислорода в детекторе: 45/450 мл/мин;
- Поток по колонке: 1 мл/мин.

По завершении анализа, мы получили 4 хроматограммы (Приложение 3), характеризующие состав смесей при перегонке и разделении в различных диапазонах температур.

На всем диапазоне температур наблюдается практически одинаковый состав смеси, значит, мы, вероятнее всего, имеем дело с системой азеотропных жидкостей.

В литературе имеются данные про наличие двух азеотропных систем: метанол-ацетонитрил ( $T_{\text{кип.}} = 63^{\circ}\text{C}$ ) и ацетонитрил-вода ( $T_{\text{кип.}} = 77^{\circ}\text{C}$ ).

В данном же случае мы имеем дело с тройной азеотропной системой, которую не разогнать обычной перегонкой. Необходимо применять колонны более сложного строения.

### 2.3 Описание технологической схемы процесса

На рисунке 10 представлена схема ректификационной установки. Исходная смесь органических растворителей нагревается в подогревателе Т-1 до точки кипения. Затем подается в тарельчатую ректификационную колонну К-1. Жидкость перетекает по тарелкам в куб, а потом в кипятильник Т-3. Жидкость превращается в пар и ведется в нижнюю часть ректификационной колонны и пускается в противодвижение исходной смеси, насыщая исходную смесь низкокипящим компонентом. На выходе колонны пары поступают в дефлегматор (Т-2), где происходит процесс конденсации. Дистиллят переходит в разделитель (Р-1), образуется 2 потока, первый поток в качестве флегмы возвращается обратно в ректификационную колонну, перетекая по тарелкам вниз и насыщаясь высококипящим компонентом, второй поток в качестве готового продукта поступает в приемную емкость.

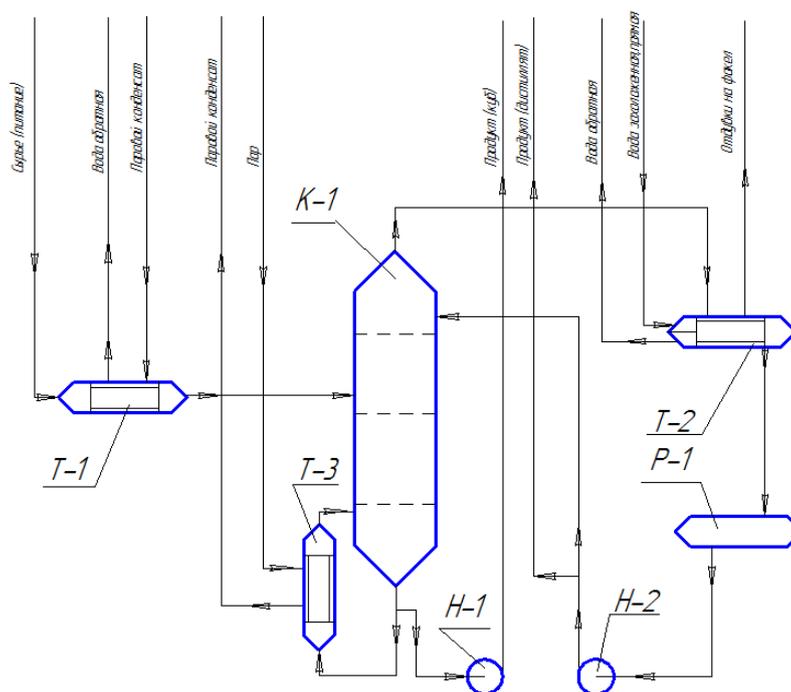


Рисунок 10 – Технологическая схема узла перегонки

### **2.3.1 Описание конструкции и обоснование выбора проектируемого аппарата**

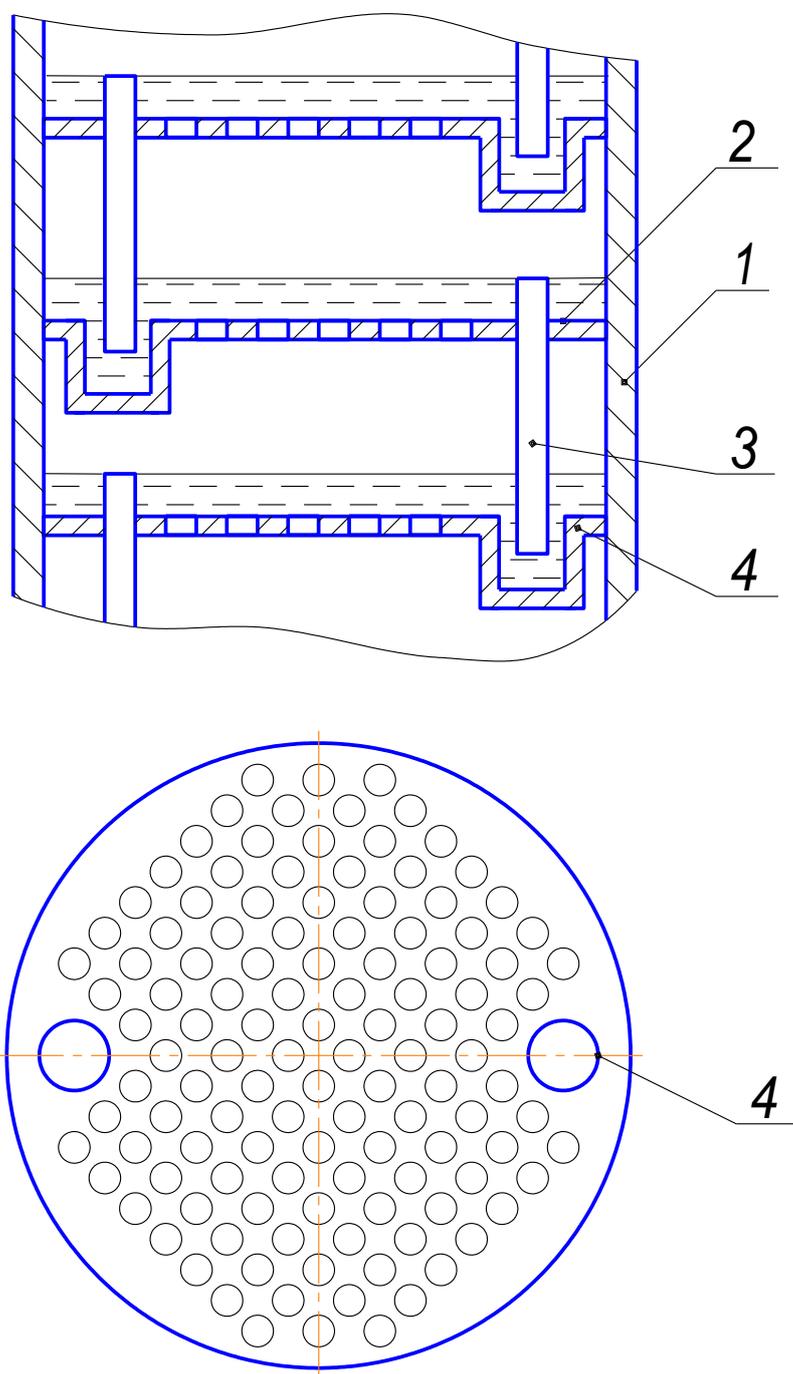
Существуют множество конструкции контактных устройств, обладающих различными характеристиками и технологическими особенностями. На сегодняшний день наиболее популярны ректификационные колонны барботажного способа действия с различными типами тарелок (ситчатые, колпачковые, провальные). Ситчатые тарелки легки в обслуживании и продуктивны, поэтому этот тип контактных устройств наиболее распространен.

Для того чтобы определиться с типом контактных устройств необходимо учесть такие показатели как производительность ректификационной колонны, так же ее гидравлическое сопротивление, КПД, диапазон рабочих нагрузок, материалоемкостью, а также работы в химически неблагоприятных для материала установки условиях.

Наиболее простые в устройстве и экономически выгодные ситчатые тарелки имеют корпус цилиндрического типа 1 и горизонтальные тарелки 2 с равномерно перфорированной поверхностью, в конструкции предусмотрены трубки 3 для слива и регулировки уровня жидкости, концы которых заканчиваются в стаканах 4, исполняющих роль затвора.

Пар поступает через отверстия в тарелках, происходит барботаж жидкости, основной массообмен и теплообмен происходит на границе поверхности тарелки. Ситчатые тарелки имеют достаточно высокую эффективность в конкретном диапазоне нагрузок. В целях сохранения КПД на должном уровне следует сохранять давление и скорость газа, пускаемого через перфорированные отверстия тарелки, это обеспечит предотвращение стекания жидкости. Расчётным методом установлено, что стекание жидкости имеет прямо пропорциональную зависимость от величины диаметра тарелок и отклонения их конструкции от горизонтального положения. В связи с этой зависимостью следует подбирать эти показатели таким образом, чтобы жидкость не проходила увлекаемая паром вниз и удерживалась на тарелках,

тем самым обеспечивая полноценный массообмен, диаметр в большинстве случаев лучше брать в диапазоне 0,8-3 мм.



**Рисунок 11 - Принципиальная схема устройства ситчатой колонны: 1 – цилиндрический корпус, 2 – тарелки; 3 – трубки; 4 – затвор-стакан**

Ремонтное обслуживание ситчатых тарелок (очистка, промывка и т.п.) относительно не имеет больших сложностей. Минусы таких контактных устройств заключаются в следующем:

- 1) эффективно работают лишь при определенных скоростях ректификационного процесса и регулирование режима работы;
- 2) Строго горизонтально расположение;
- 3) особая чувствительность к перепадам в нагрузки, осадкам, загрязнением. В ректификации спирта предпочитают использовать эти виды контактных устройств.

Чтобы увеличить продуктивность ситчатых тарелок предлагаем способы увеличения контакта жидкости с поверхность тарелки, одним из способов реализации этого является конструкция колонны, позволяющая жидкости делать круговые движения на тарелке, это достигается одним и тем же направлением жидкости на всех тарелках.

### **2.3.2 Правила безопасности при обслуживании проектируемого аппарата**

Правила безопасности при обслуживании проектируемого аппарата

Производства органических растворителей относится к особо опасным производствам, так как органические растворители легко воспламеняемые, при их производстве используются токсичные вещества.

Рассмотрим основные критерии опасности на производственном участке:

- 1) наличие продуктов, имеющих способность образовывать с воздухом взрывоопасные смеси с низкой температурной точкой воспламенения;
- 2) производственный процесс проходит при жестких условиях (высокие давления, температура);
- 3) ток высокого напряжения;
- 4) токсичность сырья;
- 5) сварочные работы по цеху;

б) статическое электричество.

Характеристика производства по взрыво- и пожароопасности.

Спирт ректифицируется в замкнутом и непрерывном процессе. В производственном помещении пары и газы могут поступать лишь в редких случаях (при авариях и неисправностях).

Во время работы ректификационной установки необходимо следить за выходом барды и матерной воды из колонн, подачей бражки, воды и пара, за давлением и температурным режимом в колоннах, за концентрацией и количеством отбираемого спирта, за показателем контрольно измерительных прибором. Работу ректификационной установки необходимо вести, строго придерживаясь утверждённого технологического регламента. При регулировании работы установки нельзя допускать перерывов в подаче пара и воды, снижения концентрации ректифицированного спирта ниже допустимой стандартом.

Ректификационная установка может работать без остановки продолжительное время. Остановка ректификационной установки может быть плановой (профилактической) или аварийной, причём плановая остановка может быть кратковременной (без стяжки спирта из колонн) или длительной (с помощью стяжки спирта из колонн).

Техника безопасности ректификационных установок определяется тем, что пары спирта и сопутствующих ему примесей, в том или ином количестве содержащиеся в воздухе являются токсичными и в определённых соотношениях с воздухом и образуют пожаро – и взрывоопасную смесь.

В ректификационном отделении необходимо контролировать и предупреждать образование взрывоопасных концентраций паров и спирта.

Контроль над содержанием паров спирта в воздухе осуществляется с помощью сигнализатора с газоанализатором. По достижении предельно допустимой концентрации спирта в воздухе помещения прибор сигнализатора включает принудительно вентиляцию, а при дальнейшем повышении её – звуковой сигнал (сирену) и отключает сеть электропитания.

Воздушники для отводов неконденсирующихся газов из «спиртоловушек» должны быть выведены за пределы ректификационного отделения и снабжены огневыми предохранителями.

Помещение должно иметь надёжно работающую приточно-вытяжную вентиляцию, оснащено устройствами для автоматического пожаротушения, а также средствами пожаротушения.

Электропроводка, электродвигатели и пусковые устройства к ним допускаются только во взрывозащищённом исполнении.

В процессе эксплуатации ректификационных установок запрещается:

- работать с подтёками спирта в сальниках, трубопроводах, фланцевых соединениях и других элементах установки;

- применять открытый огонь, выполнять работы с нагретыми металлическими предметами (паяльниками), с оборудованием и инструментами, способным дать искру;

- хранить в ректификационном отделении самовоспламеняющиеся материалы;

- превышать избыточное давление в аппаратуре выше значения, установленного в паспорте завода – изготовителя;

- проводить чистку отдельных аппаратов ректификационных установок во время их работы.

Перед ремонтом установки или отдельных её элементов необходимо тщательно произвести стяжку спирта из установки, промывку и пропаривание водяным паром колонн, дефлегматоров, конденсаторов, холодильников, трубопроводов и т.д.

Все работники производства должны узнать и строго соблюдать правила техники безопасности и охраны труда, соблюдать правила технической эксплуатации ректификационного оборудования и необходимой герметизации его.

## 2.4 Азеотропные смеси веществ

Все реальные жидкие смеси показывают отклонение от закона Рауля, так как коэффициенты активности компонентов отличаются от единицы. В бинарной смеси, молекулы двух компонентов могут отталкиваться друг от друга, другие компоненты имеют большее парциальное давление, чем в идеальной системе, то есть точка кипения у смеси будет ниже. В этом случае коэффициенты активности смеси веществ несколько выше, чем если бы вещество состояло из одного компонента, и это называется положительное отклонение от закона Рауля.

В других случаях, молекулы разных компонентов притягиваются друг к другу больше, чем молекулы одного и того же компонента, что приводит к снижению парциального давления, и, следовательно, более высокой точке кипения. Коэффициенты активности меньше, чем если бы вещество состояло из одного компонента, и это явление называется отрицательным отклонением от закона Рауля.

Трудность разделения перегонки компонентов I и J можно судить по их относительной летучести:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_{ix_i}}{y_j x_j}; \quad (1)$$

где  $K_i$  это коэффициент распределения пар-жидкость для компонента I. Чем выше  $K_i$ , тем более летучесть компонента I. Если разница между коэффициентами распределения компонентов велика и они имеют относительно высокую летучесть, то их будет не сложно разделить. Наоборот, низкая относительная летучесть указывает на тяжелое разделение. Если относительная летучесть очень низкая, смесь веществ кипит при одной температуре. Для почти идеальной смеси, постоянная относительной летучести является хорошим приближением.

Если система сильно отклоняется от закона Рауля в положительную сторону, то точки кипения и конденсации на кривых состава будут иметь минимальные значения. Это так называемая минимальная температура

кипения азеотропа. В азеотропной точке, состав в жидкой и паровой фазе равны:

$$y_i = x_i \quad (2)$$

это означает, что азеотропную смесь невозможно разделить обычными методами перегонки, где разделение происходит из – за разницы между температурами кипения компонентов. В азеотропной смеси, коэффициенты относительной летучести всех компонентов считаются равными единице:

$$K_i = K_j \quad (23)$$

$$a_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = 1 \quad (4)$$

Смеси, которые не проявляют азеотропные свойства, называют зеотропным смесями.

В конечном счете, положительное отклонение может быть настолько сильным, что два компонента становятся частично смешиваемыми, и появляются две жидкие фазы. В большинстве случаев, точка азеотропа находится в несмешивающейся области, и это называется гетероазеотропа. Система имеет общий состав как в области жидкость - жидкость, так и в области пар – жидкость. Наступает равновесие с паровой фазой азеотропной смеси, которое, однако, возможно нарушить, повлияв на состав жидкости в области двух жидких фаз путем декантации.

Тем не менее, азеотропная точка не обязательно должна лежать в гетерогенной области, то есть, гомоазеотроп также может образовываться в частично смешивающихся областях.

Максимальную температуру кипения точки азеотропа точки может возникать в случае сильного отрицательного отклонения от закона Рауля. При этом температура кипения и температура кристаллизации на температурных диаграммах будут иметь максимальное значение.

В простой перегонке смеси, состав остатка всегда будет стремиться к образованию азеотропной системы.

Для расчета тройных смесей их часто исследуют и иллюстрируют с использованием диаграммы остатка. Анализ диаграммы кривой остатка является важным инструментом для оценки возможности дистилляции процессов, в частности азеотропных. Кривые вычетов были впервые определены Шрейнемакерсом (1901), хотя в то время они назывались линиями перегонки и только получили свое настоящее название от Доэрти и Перкинса (1978). Кривая остатка является траекторией неподвижного состава ( $x$ ) в течение открытого испарения смеси:

$$\frac{dx}{d\tau} = x - y \quad (5)$$

Где  $\tau$  - безразмерное время, относительная потеря неподвижной жидкости ( $d\tau = dV/L$ ). Если это дифференциальное уравнение интегрировать как в бесконечность, так и минус бесконечность, то получится кривая остатка. Некоторыми важными характеристиками кривых остатков являются:

Точка кипения смеси увеличивается вдоль кривой остатка.

Кривые остатков никогда не пересекаются друг с другом.

Кривые остатка дают полный профиль состава дистилляционной колонны, общей флегмы, и приблизительно соответствует таковой в колонке дистилляции.

В стационарных точках уравнения неподвижный состав остается постоянным:

$$\frac{dx}{d\tau} = 0 \quad (6)$$

Что означает, что состав пара и жидкой фазы равен. Это происходит в случае чистых компонентов и азеотропов. В тройных смесях чаще всего встречаются азеотропы, содержащие все три компонента (тройные азеотропы). Аналогично, более высокий порядок (четвертичный, Квазар и т. д.). Образование азеотропов также возможно в многокомпонентных смесях. Известно, что существует только один квазиазеотроп согласно

Хорсли (1973), и, как сообщается, не существует азеотропов более высокого порядка.

Дифференциальная формулировка уравнения позволила перевести топологический анализ в математические значения, что привело к классификации стационарных точек и многокомпонентных смесей.

Неустойчивый узел (НУ): все кривые вычетов начинаются с неустойчивого узла, а кривые диаграммы исходят из него. Он отмечен пустым кружком (O).

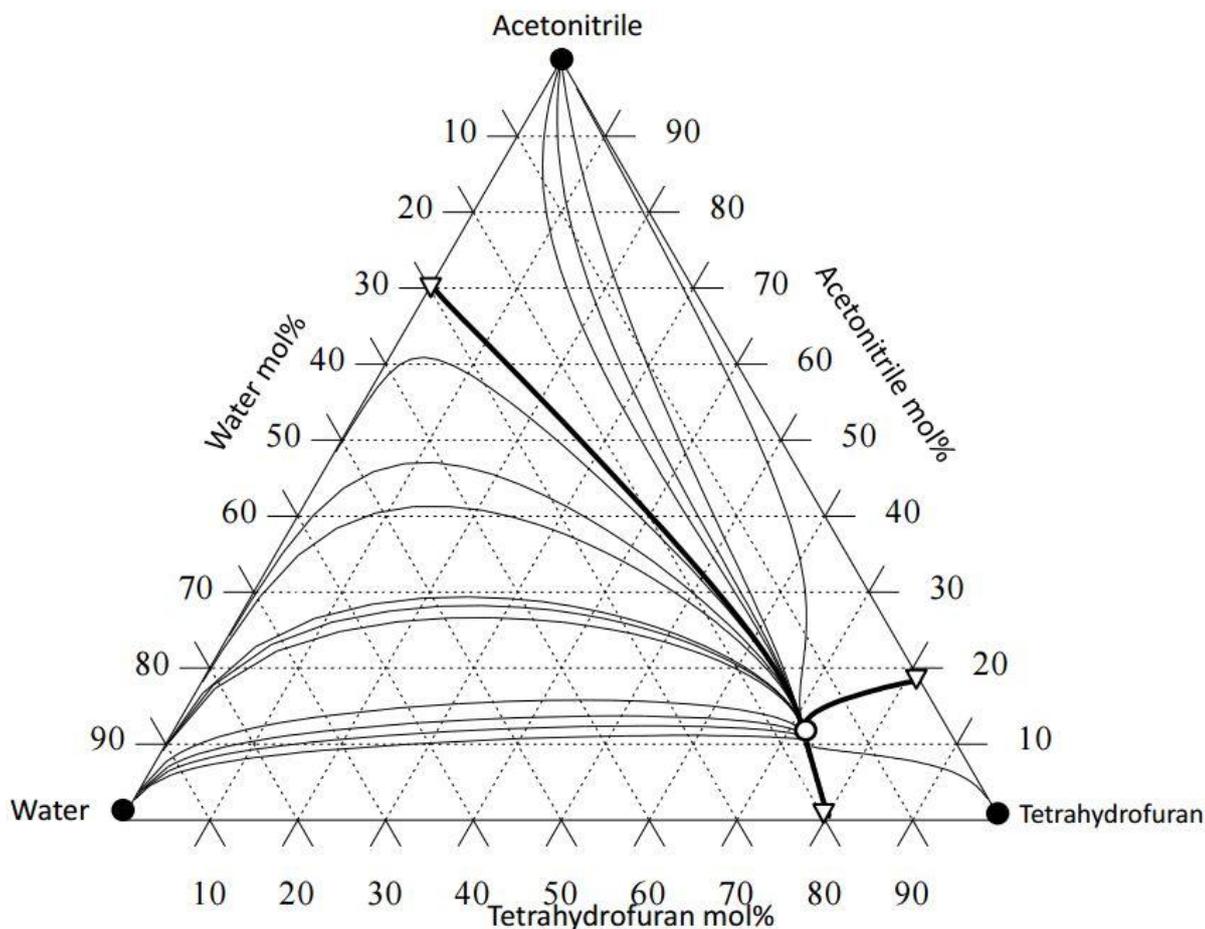
Седло (С): по кривой остатка неподвижный состав приближается к седловой точке в определенной степени, а затем начинает уходить от нее. Конечное число кривых остатков достигает седла именно границы раздела дистилляции и кривые остатка, расположенные на краю композиционного треугольника. Он отмечен треугольником, направленным вниз ( $\blacktriangledown$ ).

Стабильный узел (SN): все кривые вычетов заканчиваются на устойчивом узле, а неподвижные композиции перемещаются к ней. Он отмечен полным кругом ( $\bullet$ ).

Набор кривых остатков, имеющих общие начальные и конечные точки (неустойчивые и устойчивые узлы соответственно) определяется как область кривой вычетов или основная область дистилляции Сафритва и Вестерберга, (1997). Области кривой вычетов отделены друг от друга границами кривой вычетов, каждая из которых может быть либо неустойчивой (переходящей от неустойчивого узла к седлу), либо стабильной (исходящей из седла к устойчивому узлу). Существование кратных областей кривой вычетов является необходимым условием существования нескольких узлов того же типа. В дополнение к этому, количество областей кривой вычетов равно сумме количества повторяющихся неустойчивых и устойчивых узлов.

На рисунке 12 представлен пример кривой остатка: смесь тетрагидрофуран ацетонитрил-вода, рассчитанная с использованием модели UNIQUAC. Система имеет бинарные азеотропы. Границы кривой остатка, показанные как более толстые линии, разделяют пространство композиции

на три области, так как кривые остатка, которые все начинаются с одного неустойчивого узла, могут достигать трех различных стабильных узлов.



**Рисунок 12. Кривая кривой остатка тетрагидрофуран-ацетонитрила-воды**

Серафимов классифицировал в начале 70-х годов все термодинамически возможные топологические структуры кривых кривой вычетов для тройных смесей в 26 классов.

Для разделения компонентов, образующих азеотропы, необходимо применять специальные методы дистилляции.

Одним из таких способов является экстрактивная дистилляция, когда разделение становится возможным благодаря добавлению азеотропобразователя, который не обязательно является дополнительным компонентом. Периодическая экстрактивная ректификация (ПЭР) объединяет все преимущества периодической и экстрактивной

ректификации. Модифицированная версия ПЭР не подвержена внешним влияниям. Этот процесс называется гибридным процессом (ГП), поскольку его можно рассматривать как гибрид дистилляции и абсорбции. В соответствии с гибридным процессом, в отличие от ПЭР, азеотропобразователь сильно охлаждает жидкость и всегда подается в верхнюю пластину колонны. Сравнение производительности ПЭР и ГП.

При разделении смесей ацетон-метанол и этанол-вода с использованием воды и этиленгликоля в виде азеотропобразователя З пришли к выводу, что ПЭР является более гибким методом, чем ГП, но ГП может применяться в случаях, когда нет строгого к разделению всех компонентов смеси.

Проведем восстановление ТГФ из смеси растворителей, содержащей четыре органических компонента: метанол (А): 1,5 мас.%, ТГФ (В): 86%, ацетонитрил (С): 9%, пиридин (Е): 2%) и воду (D, 1,5%). Конечным продуктом ректификации должен быть чистый ТГФ, который не должен содержать более 0,5% других органических компонентов.

Для достижения цели были изучены и оценены лабораторные эксперименты, проведенные с помощью ПЭР и ГП, а так же сравнена их производительность.

Для расчета равновесия пара и жидкости использовалась модель UNIQUAC. В случае смеси ВС, что имеет решающее значение для надлежащего описания равновесия, литература была противоречивой:

Гмелинг и Болтс дают состав азеотропа, тогда как экспериментальные данные, опубликованные Дарвиш и Абдаллом показывают, что компоненты не образуют азеотроп. Мы использовали параметры системы исходящие из вышеупомянутых экспериментальных данных, чтобы иметь возможность описать экспериментальные результаты.

В таблице 1 показаны точки кипения, составы компонентов и семь азеотропов.

Азеотропы АВ, АВС и ВС отрицательно влияют на качество ТГФ. Одним из возможных способов разделения этих азеотропов являются экстрактивная ректификация. Зависимость добавления воды (D) и пиридина (E), - оба из которых уже присутствуют в смеси и имеют высокие температуры кипения, - от относительной летучести АВ и ВС-смеси азеотропных компонентов исследовались по VLE-расчетам. Оба азеотропобразователя могут впоследствии легко отделяться от получаемого ТГФ: вода путем сушки, пиридин ректификацией соответственно. Изучая влияние относительных летучих свойств  $\alpha$  АВ и  $\alpha$  ВС на добавленное количество захватчика, мы можем заключить, что оба растворителя изменяют порядок летучести в смеси АВ (В более летучий компонент) и повышают летучесть В в смеси ВС. В первом случае вода, в последнем пиридин оказались очень эффективными. Однако использование воды более практично, так как она имеет более низкий молярный объем, является более доступной, дешевой и нетоксичной. Таким образом, дальнейшие исследования проводились только для воды.

Для восстановления ТГФ была исследована основная и модифицированная политика ПЭР, а также ГП.

Стандартный процесс периодической экстракционной перегонки имеет следующие основные этапы: после запуска установки (стадия 1), начинается стадия очистки (стадия 2), в которой с помощью подачи воды происходит экстракция компонентов А и С. Стадия 3 представляет собой получение водного ТГФ при конечном и отгонка воды. Другие органические компоненты удаляют из колонны на стадии 4 без отгонки воды.

Возможные критерии завершения соответствующих шагов:

1. Достижение стационарного режима работы (постоянные температуры).
2. Сумма концентраций А и С в верхней части колонны падает ниже предписанных стоимостей.

3. Концентрация органических примесей (А и С) в дистилляте достигает максимально допустимой стоимости.

4. Органическое содержание дистиллята падает ниже заданного значения (верхняя температура близка к  $100^{\circ}\text{C}$ ).

Извлечение растворителя из многокомпонентной смеси путем периодической экстракционной дистилляции и гибридный процесс.

В соответствии с измененной политикой эксплуатации подача воды уже началась во время запуска. Таким образом, это предоставит возможность извлечь примеси до того, как их концентрация достигнет установившегося значения, и уменьшить продолжительность процесса. В этом случае шаг 1 представляет собой нагрев без подачи воды, шаг 2 - нагрев с подачей воды. Шаг 1 прекращается, когда пар достигает подачи воды а этап 2 заканчивается, когда он достигает вершины столбца.

С помощью ГП можно еще больше уменьшить продолжительность процесса и извлечь органические примеси более эффективно. В этом случае, поскольку не было строгого предела, предписанного для содержания воды в продукте, ГП является подходящей альтернативой ПЭГ. Если подача воды уже началась - аналогично

## **2.5 Расчет ректификационной колонны**

Предлагаемый нами метод относится к химической промышленности. Изобретение относится к химической промышленности. Способ включает разделение трехкомпонентной смеси, которое проводится в системе трехколонного комплекса экстрактивной ректификации. В качестве разделяющего агента используют сульфолан. Сульфолан подается в первую и во вторую колонны схемы разделения. Состав исходной смеси эквимолярный, количество разделяющего агента к исходной смеси составляет от 0,2:1 до 2,5:1, флегма варьируется в диапазоне 0,1-3,5. Предлагаемый комплекс обеспечивает разделение и выделение всех компонентов исходной смеси высокого качества. Данное изобретение относится к способу разделения трехкомпонентной азеотропной смеси

метанол – ацетонитрил – вода, получающейся в фармацевтической промышленности.

Для разделения азеотропных смесей в промышленности используется метод периодической экстрактивной ректификации (ПЭР). Ранее было доказано, что смесь метанол – тетрагидрофуран – ацетонитрил – вода – пиридин была разделена ПЭР [39].

К недостатку ПЭР можно отнести отсутствие регенерации других органических растворителей (метанол, АЦН, пиридин). В условиях ужесточения экологических требований процесс разделения не должен ограничиваться только выделением компонентов, находящихся в многокомпонентной смеси в максимальном количестве.

В отличие от ПЭР в колонне с непрерывной экстракционной ректификацией (ЭР) все компоненты выделяются в чистом виде.

Исследование проведено посредством вычислительного эксперимента в программном комплексе Aspen Plus.

В таблице 12 представлена схема разделения смеси метанол - ацетонитрил – вода. Первый этап разделения - колонна ЭР (I) (РА - сульфолан), в дистилляте выделяется чистый метанол. Кубовый продукт колонны I разделен в колонне II ЭР (РА - сульфолан), в дистилляте выделена вода, в кубе - смесь АЦН - сульфолан. Смесь АЦН - сульфолан разделена обычной ректификацией в колонне III.

В нашей системе все компоненты имеют максимальные температуры кипения ( $T_b$ ) и теплоты испарения ( $\Delta H_v$ ), и не образуют азеотропы с сульфоланом.

**Таблица 11 - Данные азеотропной системы:**

Система	P, кПа	x, м.д.	T, К
Ацетонитрил – метанол - вода	101,32	0,085	323,19

X – первое вещество из списка

**Таблица 12 - Свойства разделяемых веществ и экстрактивных агентов**

Вещество	Обозначение	M, г/моль	T <sub>b</sub> , К	H <sub>v</sub> , кДж/моль
Ацетонитрил	A	41,05	354,75	32.94
Вода	B	18,02	373,15	43,09
Метанол	M	64,7	305,19	37.43

Расчеты фазовых равновесий проведены на платформе Aspen One V. 8.0. Для моделирования парожидкостных равновесий (ПЖР) использовали уравнение NRTL (Non-Random Two Liquid Equation) в форме:

$$GG_{ij} = \exp(-a_{ij}\tau_{ij}) \quad (7)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij}T \quad (8)$$

где  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  (i – метанол, ацетонитрил), j – вода).

**Таблица 13 – Результаты расчета комплекса ЭР смеси метанол – АЦН – вода эквимолярного состава с РА сульфоланом**

		Колонна I ЭР (РА- сульфолан)	Колонна II ЭР (РА- сульфолан)	Колонна III
Поток ИС, кмоль/ч		1	1.4	3.7
Поток РА, кмоль/ч		0.8	2.5	-
D/W		0.2857	0.0541	0.0571
Дистиллят, мол.%	Метанол	99,8	0.03	0
	Ацетонитрил	0	0.01	99.90
	Вода	0.2	99.80	0.01
	РА	0	0	0
Куб, мол. %	Метанол	0	0	0
	Ацетонитрил	21.43	5.4	0.01
	Вода	21.43	0	0
	РА	57.14	89.19	94.29
T <sub>РА</sub> , К		353.15	353.15	-
T <sub>ИС</sub> , К		323.19	387.03	480.10
N; N <sub>РА</sub> /N <sub>ИС</sub>		45; 6/28	35; 6:22	35;15
R		6	0.1	2.35
Q <sub>кип</sub> , кВт		2785	2621	1625
Σ Q <sub>кип</sub> , кВт		7031		

Таким образом, были проведены экспериментальные исследования разделения смеси «ацетонитрил – вода – метанол». Было выявлено, что при помощи обычной ректификации данную смесь разделить не

возможно. Нами был изучен механизм азеотропной ректификации многокомпонентных смесей органических растворителей и была разработана принципиально новая система их утилизации, позволяющая в конечном счете полностью вернуть органические растворители практически в 100% чистом состоянии обратно в производство.

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИЧНОСТИ МЕТАНОЛА И АЦЕТОНИТРИЛА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ОРГАНИЗМ

### 3.1 Определение токсичности растворителей с применением метода биотестирования с помощью тест-объектов дафний (*Daphnia magna* Straus)

Биотестирование – это метод исследования токсичности среды определяется с помощью различных тест – объектов, выживаемость, продуктивность, поведение или физико – биохимические показатели которых изменяются в зависимости от качества среды, в которую их поместили.

При проведении биотестирования мы получаем дополнительную информацию о тест – объектах, как об индикаторах той или иной среды, об их адаптивных свойствах.

Очень многие живые организмы способны установить присутствие стрессующего воздействия с помощью различных гомеостатических механизмов. На основе этого был разработан метод, получивший название биотестирование.

С помощью биотестирования у нас есть возможность проследить за степенью воздействия того или иного фактора на природные среды. Разные методы дают различные результаты, что в совокупности позволяет судить о токсичности конкретной пробы.

Таким образом, методы биотестирования достаточно похожи на химические. Но, в отличие от них, биотестирование учитывает не один из загрязнителей, а целый комплекс загрязняющих веществ и их взаимное влияние друга и на окружающую среду.

В настоящее время к биотестированию предъявляются все более жесткие требования. Изменения в окружающей среде требуют серьезного мониторинга. Одним из требований к биотестированию является высокая чувствительность тест – объектов. Это нужно для того, чтобы оценка

и предупреждение различных отклонений могли происходить прежде, чем они станут необратимыми. Вторым важным требованием является универсальность. Тест – объекты должны быть способны оценивать, как и само воздействие, так и живые существа и эко системы, к которым это воздействие прилагалось. Вдобавок к этому система биотестирования должна быть не дорогой, простой и пригодной для широкого использования.

Другое важное требование — универсальность используемых методов. Она должна быть как в отношении оцениваемого воздействия вредного компонента на среду, так к типу экосистем и видов живых существ, по которым данная оценка проводится. Важными требованиями к системе являются её доступность, простота и возможность для широкого использования.

Для биотестирования растворов метанола и ацетонитрила на токсичность мы использовали методику, разработанную на нашей кафедре [42].

Биотестирование проводилось следующим образом: За 3-4 суток до начала тестирования около 30-40 дафний с полными выводковыми камерами поместили в 1-2-литровые стаканы и кристаллизаторы, в которые заранее поместили аквариумную воду с находящимся в ней кормом. После того как самки вымечут молодь (от 10 до 40 молодых дафний), их удаляют. Для биотестирования используется однодневная молодь. Исходя из того, что в каждый сосуд для тестирования помещаются 10 рачков, проводится расчет необходимого количества дафний.

Для того чтобы получить однородность материала и исключить возможность разброса полученных данных ввиду индивидуальной изменчивости, для точности опытов на токсические вещества используют поколение одной из самок. 5 самок, имеющих одинаковый возраст и способных приносить потомство, рассаживают по одной в стаканы объемом 200-250 мл, наполненные водой с кормом. Появившуюся молодь, достигшую возраста 2-4 дня, из стакана, где её появилось больше, перенесли

в емкость объемом 5 литров, где культивирование было продолжено. Опыты проводились с рачками второго помета, плотность посадки которых составляет 20 – 25 штук на 1 литр воды.

Свойства используемой воды. Для выращивания дафний, подготовки рабочих растворов для проведения анализа, разведения исследуемых на токсичность растворов и для контроля применяли воду средней жесткости (2,5-5,3 экв/л) с нейтральной реакцией среды (рН = 7). Воду наливали в стеклянный сосуд и выдерживали в течение трех суток при температуре 20-25 °С, постоянно пропуская через нее воздух с помощью аквариумного компрессора. В результате получается вода удовлетворительного качества.

Для приготовления разбавлений исследуемых вод использовалась также культивационная вода.

Культивационная вода – питьевая вода, которую отстаивают в течение 2-3 суток и подвергают аэрации в бутылках из бесцветного стекла. Перед заполнением емкостей питьевая вода должна сливаться не менее 10 минут из водопроводного крана в канализацию.

Исследуемый раствор разбавлялся с помощью определенных объемов культивированной воды и тщательно перемешивался. Кратность разбавления соответствовала двум.

При выполнении биотестирования обращали внимание на два характерных показателя: уровень разбавления пробы и процентное содержание исследуемой воды в пробе после разбавления.

Биотестирование проводили в стеклянных пробирках объемом 100 см<sup>3</sup>, заполненных наполовину исследуемой водой.

1. В стеклянные пробирки помещали по 10 дафний, возраст которых составлял от 6 до 24 часов. Возраст рачков определялся методом измерения их размера. Для анализа использовались дафнии синхронизированной культуры, которые отлавливались из своих емкостей. При посадке рачков в растворы пользовались следующим порядком: сначала дафнии помещались

в емкость с чистой водой (контрольная серия), затем переходили от наибольших разбавлений (пробирки с наименьшим содержанием загрязняющих веществ) к самым маленьким.

Каждая серия исследуемой воды проверялась тремя параллельными измерениями. Всего для проведения анализа использовалось 24 пробирки с дафниями.

При проведении экспериментов по определению острой токсичности дафний строго запрещается кормить.

2. Для исследования дафний методом экспонирования, пробирки с пробами воды и тест-объектами, содержащими рачков, помещали во вращающуюся кассету устройства УЭР-02. Кассета непрерывно вращается, благодаря чему через все тестируемые пробы проходит равное количество воздуха. К тому же, из-за низкой скорости вращения (6-8 оборотов в минуту) в пробах не создается стрессовая атмосфера для самих рачков.

3. Учет смертности дафний проводили каждые 24 часа в течение 48 часов.

4. Опыт останавливался, если гибель рачков превышала 50% во всех разбавлениях анализируемой воды. Погибшими считались особи, которые не начинали двигаться по истечении 15 секунд после покачивания пробирки.

5. Произвели оценку результатов токсического воздействия воды на тест-объект *Daphnia magna Straus*.

Для определения токсичности сточных, питьевых, грунтовых вод, а также водных вытяжек из почв, сточных вод, осадков, отходов и их разбавлений устанавливались следующие параметры: средняя летальная кратность разбавления вод, вызывающая гибель половины тест – объектов за 48 часов (с) и безвредная кратность разбавления вод, вызывающая гибель не более 10% дафний, за те же 48 часов (БКР<sub>50</sub><sup>10</sup>).

6. Определили острую токсичность исследуемых растворов. Для этого вычислили процент погибших рачков за время проведения анализа. Процент погибших дафний (А,%) выражается как отношение количества рачков,

выживших в тестируемой воде к количеству выживших дафний  
контрольном опыте:

в

$$A = \frac{X_K - X_T}{X_K} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $X_K$  - количество рачков, выживших в контрольной пробе;

$X_T$  – количество рачков, выживших в тестируемой воде.

При  $A \leq 10$  % можно говорить о том, что тестируемая вода или водная вытяжка не может оказывать острого токсического действия. При помощи такого % погибших дафний в дальнейшем проводится расчет кратности разбавления тестируемых вод, для достижения безвредной концентрации.

При  $A \geq 50$  % можно говорить о том, что водная вытяжка или проба способна оказывать острое токсическое влияние на окружающую среду. При помощи данного % погибших дафний в дальнейшем определяется средняя летальность кратности разбавления ( $\text{ЛКР}_{50}^{48}$ ) при установлении класса опасности отходов веществ.

Если гибель половины образцов дафний не происходит в течение 48 часов экспозиции, то для установления  $\text{ЛКР}_{50}^{48}$  используется графический метод определения.

Сущность графического метода определения  $\text{ЛКР}_{50}^{48}$ .

Для получения на графике линейной зависимости смертности дафний от концентрации исследуемой воды в пробе, использовался пробит – анализ. Результаты проведенных экспериментов были занесены в таблицу 13. Была составлена таблица 14, представляющая собой набор десятичных логарифмов и значений пробитов для процентов гибели рачков, установленных экспериментальным путем.

Значения пробитов и десятичных логарифмов, представленных в таблице 15, и экспериментально полученные данные позволили построить зависимости процента гибели дафний от десятичных логарифмов процентных концентраций исследуемых вод (в соответствии с рисунком 13). Через отмеченные точки была проведена прямая.

**Таблица 14 - Результаты установления острой токсичности сточной воды**

Дата, время, место отбора пробы	Исследуемая концентрация сточной воды, %	Время от начала биотестирования	Количество выживших дафний (в трех параллельных опытах)		Смертность дафний в опыте, в % к контролю	Оценка качества водной среды	
			В контроле	В опыте		ЛКР50-48	БКР10-48
20.05.2017г.	5	Через 48ч	30	30	0	67,50%-ная концентрация сточных вод в растворе	42,50%-ная концентрация сточных вод в растворе
	10		30	30	0		
	25		30	26	13		
	50		30	18	40		
	100		30	9	70		

**Таблица 15 - Значения пробитные для экспериментально устанавливаемой гибели дафний от 0 до 99 %**

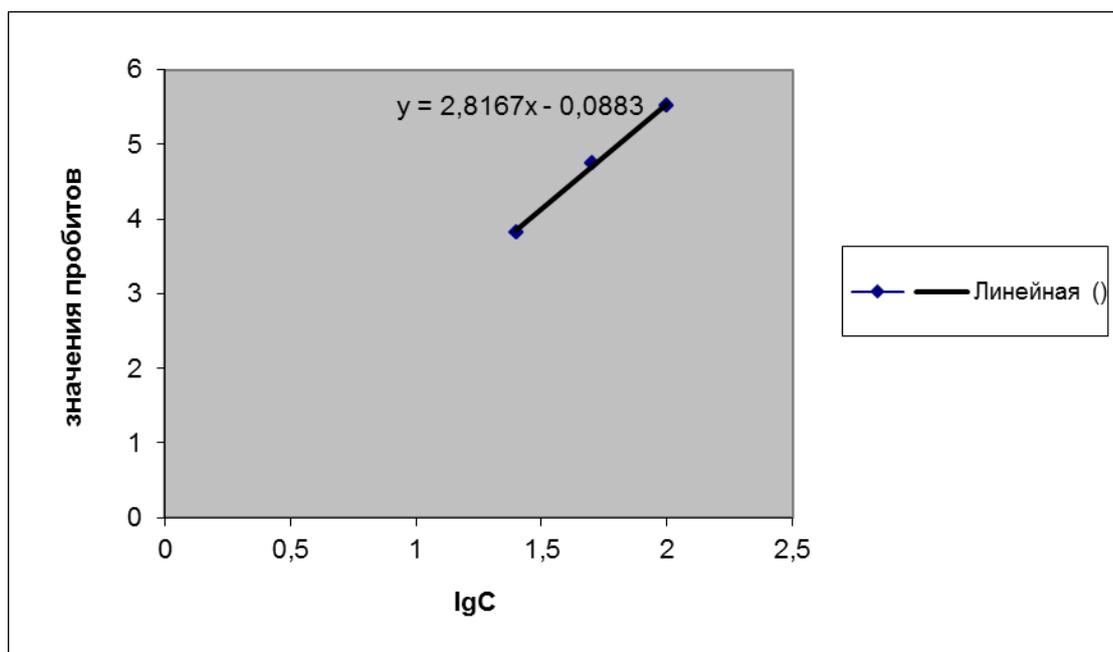
Гибель, %	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	-	2,67	2,95	3,12	3,25	3,35	3,45	3,52	3,59	3,66
10	3,72	3,77	3,82	3,83	3,92	3,96	4,01	4,05	4,08	4,12
20	4,16	4,19	4,23	4,26	4,29	4,33	4,36	4,39	4,42	4,45
30	4,48	4,50	4,53	4,56	4,59	4,61	4,64	4,67	4,69	4,72
40	4,75	4,77	4,80	4,82	4,85	4,87	4,90	4,92	4,95	4,97
50	5,00	5,03	5,05	5,08	5,10	5,13	5,15	5,18	5,20	5,23
60	5,25	5,28	5,31	5,33	5,36	5,39	5,40	5,44	5,47	5,50
70	5,52	5,55	5,58	5,61	5,64	5,67	5,71	5,74	5,77	5,81
80	5,84	5,88	5,92	5,95	5,99	6,04	6,08	6,13	6,18	6,23
90	6,28	6,34	6,41	6,48	6,55	6,64	6,75	6,88	7,05	7,33

Для того, чтобы определить значение логарифма концентрации исследуемых вод, соответствующего ЛКР<sub>50</sub><sup>48</sup>, необходимо на графике из точки, соответствующей пробитному значению 5, провести прямую,

параллельную оси lg C. Из точки пересечения прямой с графиком необходимо опустить перпендикуляр к оси логарифма концентраций, тем самым будет установлен логарифм концентрации, соответствующий средней летальности кратности разбавления вод. В дальнейшем логарифм, переводится процентную концентрацию.

**Таблица 16 - Значения десятичных логарифмов и пробитное значение от экспериментально установленного процента гибели дафний**

Концентрация сточных вод (C), %	Десятичный логарифм концентрации lgC	Количество погибших дафний, %	Пробитное значения для % гибели дафний
5	0,6989	0	-
10	1,0000	0	-
25	1,3980	13	3,83
50	1,6990	40	4,75
100	2,0000	70	5,52



**Рисунок 13 - Линейная зависимость пробитного значения гибели дафний от логарифма концентраций исследуемых проб воды**

Для удобства нахождения точных значений логарифмов концентраций применяются специализированные программы, в частности Microsoft Excel. Она позволяет построить график, используя все рассчитанные точки, провести линейную линию тренда, а так же получить уравнение диаграммы.

Уравнением линии тренда, относящейся к прямой, является  $y=kx+b$ .  
Из него получаем, что  $\lg C = (y-b)/k$ .

К примеру, для того, чтобы рассчитать логарифм концентрации исследуемого образца, вызывающего гибель половины тест объектов (т.е.  $y=5,0$ ) необходимо провести следующие расчеты:

$$x = (5,0 - 0,7597)/2,9466 = 1,439$$

Из этого следует, что

$$\lg C = \lg 101,439 = 27,54\%$$

Данным способом устанавливается, исследуемая сточная вода, концентрация которой 27,54 или же её разбавление 3,63 раза ( $100\% / 27,54\%$ ), за 48 часов вызовут 50 %-ную гибель рачков ( $LKP_{50}^{48} = 3,63$ ).

Похожим образом рассчитывается и безвредная кратность разбавления, которой за 48 часов происходит гибель всего 10% дафний ( $BKP_{50}^{48}$ ):

$$(y=3,72): x = (3,72 - 0,7597)/2,9466 = 1,005.$$

Отсюда,  $\lg C = 101'005 = 10,11\%$ , т.е. сточная вода, концентрацией 10.11% или же её разбавление 9,9 раза ( $100\% / 10,11\%$ ), за 48 часов вызовут 10% - ную гибель дафний ( $BKP_{50}^{10} = 9,9$ ).

**Выводы:** По результатам испытаний (экспонирование водоросли в культиваторе в течение 22 часов) проба оказывает токсическое действие на тест-объект *Chlorella vulgaris* Beijer. Критерий токсичности в виде 30% стимуляции роста превышен при 1000-кратном разбавлении. Величина токсической кратности разбавления – 1167 раз. Таким образом, отход, согласно Критериям отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду, соответствует **II классу опасности**.

**Выводы:** По результатам испытаний (экспонирование водоросли в культиваторе в течение 22 часов) проба оказывает токсическое действие на тест-объект *Chlorella vulgaris* Beijer. Критерий токсичности в виде 30% стимуляции роста превышен при 1000-кратном разбавлении. Величина токсической кратности разбавления – 1167 раз. Таким образом, отход,

согласно Критериям отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду, соответствует **II классу опасности**.

**Таблица 17 - Результаты биотестирования растворов метанола и ацетонитрила с помощью тест-объекта *Chlorella vulgaris* Beijer**

№ п/п	Дата биотестирования	Пробы растворов	Тестируемая проба	Оценка тестируемой пробы	Величина токсической кратности разбавления
1	26.05.2017- 27.05.2017	Смесь ацетонитрила и метанола	Жидкие отходы	Оказывает острое токсическое действие	1167 раз

Выводы: По результатам испытаний (экспонирование водоросли в культиваторе в течение 22 часов) проба оказывает токсическое действие на тест-объект *Chlorella vulgaris* Beijer. Критерий токсичности в виде 30% стимуляции роста превышен при 1000-кратном разбавлении. Величина токсической кратности разбавления – 1167 раз. Таким образом, отход, согласно Критериям отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду, соответствует **II классу опасности**.

Проанализировав результаты биотестирования, отмечаем наличие токсичности в исследуемых пробах. Особенно высокое значение токсичности наблюдалось при смешении растворителей. В результате биотестирования был обнаружен синергетический эффект совместного токсического действия смеси растворителей. Когда токсичность смеси растворителей была выше, чем суммированные значения токсичности растворителей, исследуемых по отдельности.

Вследствие более высокой токсичности смесей растворителей, чем просто сумма воздействий отдельных растворителей, входящих в смесь, следует отметить, что отходы, растворителей, которые находятся в смешанном состоянии обладают большей опасностью и оказывают более

выраженное синергетическое токсическое воздействие на водоёмы. Вред от комплексного воздействия отходов растворителей может превышать рассчитанные для отдельных отходов последствия. Таким образом, поиск технологий разделения и вторичного использования растворителей имеет большое экологическое значение. Возвращение растворителей в технологический процесс предприятия позволит снизить их антропогенное воздействие и экологический ущерб водоемам и природным сообществам.

Проведенный анализ стоимости растворителей используемых на ООО «Озон» и объёма образующихся в качестве отходов смесей растворителей после использования (Таблица 18) показал, что в год контрольная лаборатория фармацевтического предприятия тратит более 2 млн. руб. на ацетонитрил и метанол.

**Таблица 18 - Расчёт стоимости растворителей, использующихся на ООО «Озон»**

Наименование	Применение	Квалификация	Срок годности	Суммарно литров	Общая стоимость в год
Ацетонитрил	Хроматография ВЭЖХ	Чистый для ВЖЭХ	Не ограничен	1300 л	2074800
Метанол	Хроматография ВЭЖХ, анализ готовой продукции и сырья	Чистый для ВЖЭХ	Не ограничен	750 л	1 140 000

Следовательно, приоритетной задачей является поиск оптимальных и экологичных способов утилизации данных растворителей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время наблюдается бурное развитие фармацевтической промышленности на территории России. Стоит задача перейти на импортозамещение. Отходы растворителей необходимо собирать и подвергать утилизации. Однако предприятия далеко не всегда утилизируют растворители, так как по экономическим соображениям не заинтересованы в их повторном использовании. Объясняется это тем, что многие методы регенерации растворителей экономически неэффективны.

В Самарской области находятся большое количество фармацевтических предприятий. Спектр выпускаемой продукции постоянно расширяется, но при этом увеличивается количество неразрешенных проблем. Одной из них является образование отходов органических растворителей.

При анализе используемых на фармацевтических предприятиях раствори-телей были выявлены следующие наиболее распространенные компоненты, такие как метанол, этанол, ДФМА, ДМСО, ацетонитрил, бензол. Данные органические растворители негативно влияют на окружающую среду и человека.

Анализ смеси отходов растворителей на токсичность показал, что пробы растворов ацетонитрила и метанола оказывают токсическое действие на тест-объекты дафнию и хлореллу. Величина токсической кратности разбавления – 1167 раз. Таким образом, отход, согласно Критериям отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду, соответствует II классу опасности. Особенно высокое значение токсичности наблюдалось при смешении растворителей.

В результате биотестирования был обнаружен синергетический эффект совместного токсического действия смеси растворителей. Когда токсичность смеси растворителей была выше, чем суммированные значения токсичности

растворителей, исследуемых по отдельности. Следовательно, вред от комплексного воздействия отходов растворителей может превышать рассчитанные для отдельных отходов последствия. Таким образом, поиск технологий разделения и вторичного использования растворителей имеет большое экологическое значение. Возвращение растворителей в технологический процесс предприятия позволит снизить их антропогенное воздействие и экологический ущерб водоемам и природным сообществам.

Среди самых распространенных способов утилизации растворителей применяется адсорбция – поглощение паров вещества пористыми адсорбентами, например, углеродными (активными углями) или минеральными (силикагелем). Анализ показал, что рекуперация растворителей может быть организована в периодическом и непрерывном цикле. В периодической схеме воздух, содержащий пары растворителя, проходит через неподвижный слой адсорбента, из которого после его насыщения извлекается утилизируемый растворитель.

В непрерывно действующих адсорберах движущийся слой поглотителя последовательно проходит зоны адсорбции и десорбции рекуперационной установки. К преимуществам таких установок относят достаточно высокие скорости обрабатываемых потоков, компактность оборудования, высокий коэффициент использования адсорбентов, сокращение энергозатрат на периодические нагрев и охлаждение адсорбера, возможность автоматизации процесса.

Анализ технологий показал, что процесс рекуперации растворителей экономически оправдан только при большом количестве образующихся отходов, поскольку рекуперационная установка достаточно дорога, а сам процесс длителен и многостадийен. Поэтому он применяется только на тех предприятиях, где образуются значительные количества отработанных растворителей. На предприятиях, где количество образующихся отходов растворителей невелико, преобладает огневой метод их обезвреживания. Существуют и другие способы утилизации растворителей,

такие как ректификация, ионный обмен, адсорбция на молекулярных ситах. Но все они сложны, малопроизводительны и вследствие этого дороги. Поэтому актуален поиск новых способов утилизации отходов растворителей для средних предприятий на примере фармацевтического предприятия ООО «Озон».

Анализ способов утилизации растворителей показал, что существующие в настоящее время технологии утилизации растворителей экономически не выгодны, поэтому предприятия занимающиеся утилизацией отходов используют методы захоронения и их разбавления перед сбросом в окружающую среду. Это приводит к серьёзным экологическим последствиям и экономически очень затратно.

Проведенный анализ стоимости растворителей используемых на ООО «Озон» и объёма образующихся в качестве отходов смесей растворителей после использования показал, что в год контрольная лаборатория фармацевтического предприятия тратит более 2 млн. руб. на ацетонитрил и метанол. Таким образом, вторичная переработка позволит получить не только экологические, но и существенные экономические эффекты. Разделение и возвращение растворителей в производственный цикл позволит сэкономить значительные средства, выделяемые на закупку новых растворителей.

В поиске оптимальных и экологичных способов утилизации смеси растворителей был проведён анализ литературных источников и патентов. На основании анализа смоделированы и проведены экспериментальные исследования по перегонке смеси органических растворителей ацетонитрил-вода-метанол при различной температуре. В результате было установлено, что образуется тройная азеотропная смесь определенного состава, которая не разделяется с изменением температуры и которую не разогнать обычной перегонкой. Необходимо применять колонны более сложного строения.

На основании патентного анализа предложена ректификационная установка барботажного способа действия с ситчатыми тарелками. Выбор

ситчатых тарелок в виде контактных устройств был обусловлен такими расчётными показателями как производительность ректификационной колонны, гидравлическое сопротивление, КПД, диапазон рабочих нагрузок, материалоемкость.

Ситчатые тарелки в отличие от других типов устройств оказались наиболее простыми в устройстве и экономически выгодными. Пар поступает через отверстия в тарелках, происходит барботажная жидкости, основной массообмен и теплообмен происходит на границе поверхности тарелки. Ситчатые тарелки имеют достаточно высокую эффективность в конкретном диапазоне нагрузок. В целях сохранения КПД на должном уровне следует сохранять давления и скорость газа, пускаемого через перфорированные отверстия тарелки, это обеспечивает предотвращение стекания жидкости. Установлено, что стекание жидкости имеет прямо пропорциональную зависимость от величины диаметра тарелок и отклонения их конструкции от горизонтального положения. В связи с этой зависимостью следуют подбирать эти показатели, таким образом, чтобы жидкость не проходила увлекаемая паром вниз и удерживалась на тарелках, тем самым обеспечивая полноценный массообмен, т.е. диаметр в диапазоне 0,8-3 мм.

Для дальнейшего увеличения продуктивности ситчатых тарелок предлагаются конструкция колонны, позволяющая жидкости делать круговые движения на тарелке, это достигается одним и тем же направлением жидкости на всех тарелках, что увеличит время контакта жидкости с тарелкой.

Таким образом, наиболее предпочтительным и перспективным способом переработки отходов растворителей является рекуперация с помощью ректификационной колонны барботажного типа с ситчатыми тарелками. Предварительные расчёты показали, что ректификационная колонна позволит получать органические растворители в чистом виде и высокого качества.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алексенко, В. А. Жизнедеятельность и биосфера./ В.А. Алексеенко. - М.: Логос, 2005. - 240с.
2. Амиров, Н. Х. Канцерогенные и мутагенные эффекты воздействия факторов производственной среды / Н. Х. Амиров, И. Д. Ситдикова // Казан, мед. журнал. -1999.-Т. 80, №. 1.-С. 13 16
3. Андреев, Г. И. Основы научной работы и оформление результатов научной деятельности : в помощь написания диссертации и рефератов : учеб. пособие / Г. И. Андреев, С. А. Смирнов, В. А. Тихомиров. - Гриф УМО. - Москва : Финансы и статистика, 2004. - 269 с. : ил. - Библиогр.: 262-267 с.
4. Багдасаров, А.С. Энерго-и-ресурсосберегающие технологии производства строительных изделий на основе отходов промышленности: Методические указания для самостоятельной работы студентов/ А. С. Багдасаров. - Черкесск , 2013.- 27 с.
5. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: АСБ, 2007
6. Батова, К.Э. Анализ проблемы образования отходов лакокрасочных материалов в Самарском регионе и перспективы их переработки / Заболотских В.В., Краснослободцева А.Е. // Международная научно-техническая конференция «Геология и нефтегазоносность Западносибирского мегабассейна», Тюмень, 2014. – Т.2. – С. 233-236
7. Батова, К.Э. Перспективы переработки и дальнейшего использования отходов лакокрасочных материалов / Заболотских В.В., Краснослободцева А.Е. // Научные перспективы 21 века. Достижения и перспективы нового столетия: ежемес. научн. журнал. - Новосибирск, 2014. - С. 113-116.
8. Батова, К.Э. Перспективы переработки и дальнейшего использования отходов лакокрасочных материалов / Краснослободцева А.Е.,

Заболотских В.В. // Международный научный институт «EDUCATIO»,  
Ежемесячный научный журнал № 4, 2014. - С. 113 – 116 ISBN 34567 – 1769

9. Батова, К. Э. Перспективы использования отходов лакокрасочных материалов / К. Э. Батова, В. В. Заболотских, А.Е. Краснослободцева // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. матер. IV Всероссийс. конф. – Чебоксары, 2014.- С. 65.

10. Безопасность в чрезвычайных ситуациях в природно-техногенной сфере: Прогнозирование последствий : учеб. пособие для вузов / Б. С. Мастрюков. - Гриф УМО. - М.: Академия, 2011. - 368 с.

11. Белов, С.В. Охрана окружающей среды /Ф.А. Барбинов , А.Ф. Козьяков и др.: Учеб. для техн. Спец. Вузов.- М.: Высшая школа,1991.-267с.

12. Белова, Н. К. Экология и охрана природы : учеб.-метод. пособие к самостоят. работе для студ. спец. 260500 / Н. К. Белова, Д. А. Белов. - 2-е изд. ; вуз/изд. - М. : МГУЛ, 2006. - 52 с. : ил. - Библиогр.: 52 с.

13. Бернер, Г.Я. Инженерные расчеты природоохранных мероприятий в промышленности (отечественная и зарубежная практика): Справочное издание/Г.Я.Бернер – М.: Теплоэнергетик, 2006. – 432 с.

14. Биологический контроль окружающей среды: Генетический мониторинг : учеб. пособие для вузов / С. А. Гераськин [и др.] ; под ред. С. А. Гераськина, Е. И. Сарapultцевой. - Гриф УМО. - М. : Академия, 2010. - 206, [1] с. : ил. - (Высш. проф. образование. Естественные науки). - Библиогр.: с. 122-123. - Словарь терминов: 200-205 с.

15. Болтыров, В. Б. Опасные природные процессы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. Б. Болтыров. - М. : КДУ, 2010.

16. Будыкина, Т. А. Процессы и аппараты защиты гидросферы: учеб. пособие для вузов / Т. А. Будыкина, С. Г. Емельянов. - М. : Академия, 2010. - 287 с.

17. Бурков, В.Н. Экологическая безопасность/В.Н.Бурков, А.В.Щепкин - М.: ИПУ РАН, 2003. – 92 с.

18. Васильев, А. В. Обеспечение экологической безопасности в условиях городского округа Тольятти : учеб. пособие / А. В. Васильев. - Самара : Самар. науч. центр РАН, 2012. - 200 с. : ил. - Библиогр.: 200 с.
19. Ветошкин, А.Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы). Учебное пособие / А.Г. Ветошкин - Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – 324 с.
20. Волков, Ю. Г. Диссертация : Подготовка, защита, оформление : практ. пособие / Ю. Г. Волков ; под ред. Н. И. Загузова. - Изд. 3-е. - Москва : Гардарики, 2005. - 185 с. - (Res cottidiana). - Библиогр.: с. 81-82. - Прил.: 83-183 с.
21. Вредные химические вещества. Азотосодержащие органические соединения: Справочник / Т.П. Арбузова, Л.А. Базарова, Э.А. Балабанов и др. / Под ред. Б.А. Курляндского, В.А. Филова. - СПб.: Химия, 1992. - 432 с.
22. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV группы: Справочник / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская и др. / Под ред. В.А. Филова. - Л.: Химия, 1988. - 512 с.
23. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба (утверждена Госкомэкология 09.03.1999г.).
24. Вторичные ресурсы Самарской области обращения с отходами [Электронный ресурс]: карта расположений предприятий
25. Вяткин М.А. Вторичные энергетические ресурсы промышленности. — М.: Всес. заочн. политехн. ин-т, 1986. — 44 с
26. ГН 1.1.7.701-98. Гигиенические критерии для обоснования необходимости разработки ПДК и ОБУВ (ОДУ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населённых мест, воде водных объектов / Минздрав России. - М., 1998. - 15 с.
27. ГН 2.1.5.689-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (1343 наименования) / Минздрав России. - М., 1998. - 126 с.

28. ГН 2.1.5.690-98. Ориентировочно допустимые уровни (ОДУВ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (402 наименования) / Минздрав России. - М., 1998. - 45 с.
29. Горленко А.С. Об опасности отходов: размышления эколога /А.С.Горленко //Экология производства, 2008. - № 12. – С. 33.37.
30. ГОСТ 30775-2001 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация, идентификация и кодирование отходов»;
31. Государственный доклад «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Российской Федерации в 2001 году. М., 2002. - 159 с.
32. Государственный доклад о состоянии окружающей среды и природных ресурсов Самарской области за 2011. Выпуск 22. – Самара, 2012. 336 с.
33. Грызина, Н. Ю. Математические методы исследования операций: учебно-метод. комплекс / Н. Ю. Грызина, И. Н. Мастяева, О. Н. Семенихина. – Москва : [ЕАОИ], 2009. – 196 с.
34. Дмитренко, В. П. Экологический мониторинг техносферы : учеб. пособие / В. П. Дмитренко, Е. В. Сотникова, А. В. Черняев. – СПб. [и др.] : Лань, 2012. – 364 с.
35. Долгорев, А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов: Физико-химический анализ: Справочное пособие/ А.В. Долгарев.- М.: Стройиздат, 1990. - 456 с
36. Доусон Г., Мерсер Б. Обезвреживание токсичных отходов: Пер. с англ. — М.: Стройиздат, 1996. - 288 с.
37. Другов, Ю. С. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практ. руководство / Ю. С. Другов, А. А. Родин. - 4-е изд., перераб. и доп. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 528 с.
38. Ермакова О.Н. Твёрдые бытовые отходы как один из основных источников загрязнения урбанизированных территорий / О.Н. Ермакова, Г.Е. Никифорова. – Саратов: СГТУ, 2009. – С. 89 – 91.

39. Lang P. et al. Solvent recovery from a multicomponent mixture by batch extractive distillation and hybrid process / Distillation Absorption, 2010, pages 295-300
40. Renon H., Prausnitz J. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures // AIChE J. 1968. V. 14. No. 1. P. 135-144. 29
41. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В двух частях Ч.1. Пер. с англ. Под ред. В. С. Бескова. М.: Мир, 1989. 304 с.
42. Заболотских В.В. Биоиндикация и биотестирование: лабораторный практикум /В.В. Заболотских, Л.В. Нюхтина, О.В. Бынина. – Тольятти: ТГУ, 2011. – 135 с.
43. Заболотских В.В. Основы токсикологии /Учебно-методическое пособие. - Тольятти: ТГУ, 2009. - 43 с.
44. Заболотских В.В., Васильев А.В. Мониторинг токсического воздействия на окружающую среду с использованием методов биоиндикации и биотестирования: Монография – Самара: Издательство Самарского научного центра РАН, 2012. – 233 с. ISBN 978-5-93424-639-7
45. 37.101.8549-2005 «Порядок использования средств пакетирования для отходов производства и потребления в подразделениях».
46. Ивановский, Р. И. Теория вероятностей и математическая статистика : основы, прикладные аспекты с примерами и задачами в среде Mathcad : учеб. пособие / Р. И. Ивановский. – Санкт-Петербург: БХВ-Петербург, 2008. – 528 с.
47. Ильинских И.Н. Использование различных методов биотестирования для мониторинга экологии города./ Е.Н. Ильинских //Б.В.Смирнов, А. Н. Юркин, Н. Н. Ильинских/Проблема экологии и развитие городов: Материалы научно-практической конференции. 2000.С.86-87.
48. Когаловский, М. Р. Перспективные технологии информационных систем / М. Р. Когаловский ; науч. ред. М. И. Лугачев. – Москва : ДМК Пресс, 2009. – 288 с.

49. Королёв, В. А. Мониторинг геологических, литотехнических и эколого-геологических систем [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. А. Королёв ; под ред. В. Т. Трофимова. - Гриф УМО. - М. : КДУ, 2007. - 416 с., [8] с. цв. ил. : ил. - Библиогр.: 408-416 с.

50. Кравцова, М. В. Надежность технических систем и техногенный риск: учеб.-метод. пособие / М. В. Кравцова, Н. С. Потчибий ; ТГУ ; Автомех. ин-т ; каф. "Управление пром. и экол. безопасностью". - ТГУ. - Тольятти : ТГУ, 2011. - 235 с. - Библиогр.: 232-233 с.

51. Краткий справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.Е. Мирошникова, А.С. Поваренных и др. - М.: Недра, 1975.

52. Лотош В.Е. Экология природопользования. — Екатеринбург: Изд-во Ур. гос. экон. ун-та, 2001 г. — 540 с.

53. Мастрюков, Б. С. Мониторинг атмосферного воздуха : учеб. пособие / И. О. Тихонова, В. В. Тарасов, Н. Е. Кручинина. - Гриф МО. - М. : Форум, 2008. - 127 с. : ил. - (Высшее образование). - Библиогр.: 126 с.

54. Методические рекомендации для региональных органов административного управления по анализу и прогнозированию рынка вторичного сырья в регионе: Научно-исследовательский центр по проблемам управления ресурсосбережением и отходами, 1999.- 13 с.

55. Никаноров А.М. Экология для студентов вузов и специалистов экологов/А.М.Никаноров, Т.А. Хоружая,- Экология. - М.: «издательство ПРИОР», 1999.-304 с.

56. Ноосферные знания и технологии: науч. труды. Вып. 3 / РАЕН ; ТГУ ; ТНЦ "Ноосферные знания и технологии" ; [отв. за вып. В. И. Феклин]. - Тольятти: ТГУ, 2002.

57. О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления»: Федеральный закон от 28 июля 2012 №128-ФЗ // Российская газ.-2012.- 30.07.- С. 4

58. О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения: Федеральный закон от 30 марта 1999 №52-ФЗ // Российская газ.- 1999.- 06.04.- С. 29

59. Об охране окружающей среды: Федеральный закон от 10 января 2002 №7-ФЗ // Российская газ.- 2002.- 12.01.- С. 49

60. Об утверждении положения о порядке возмещения убытков собственникам земли, землевладельцам, землепользователям, арендаторам и потерь сельскохозяйственного производства: Постановление Правительства от 28 января 1993 № 77 // Собрание законодательства РФ.- 1993.- N 28. - Ст. 15

61. Охрана окружающей среды /С.В.Белов, Ф.А. Барбинов, А.Ф.Козьяков и др. - М.: Высш. шк., 1991. - 319 с.

62. Очистка и рекуперация промышленных отходов: учебное пособие /Антонова-Антипова И.П., Шевердяев О.Н., Капелина И.Е. Издательство Московского государственного открытого университета, 2011. - 98 с.

63. Передельский, Л. В. Экология: учебник / Л. В. Передельский, В. И. Коробкин, О. Е. Приходченко. - М. : Проспект, 2009. - 507 с. : ил. - Библиогр.: 499-501 с.

64. Переработка отходов производства и потребления. Бобович Б.Б.,Девяткин В.В., Изд-во Интермет инжиниринг496 стр., 2000 г.

65. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве. Рег. № 6229-91 / Минздрав СССР. - М., 1991.

66. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоёмов /Под ред. М.Н. Кашинцева. - М.: Медиор, 1995.

67. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней

воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (1204 величин ПДК и 2 ОБУВ). - М.: Изд-во ВНИРО, 1999. - 304 с.

68. Половко, А. М. Mathcad для студента / А. М. Половко, И. В. Ганичев. - СПб. : БХВ-Петербург, 2006. - 336 с. : ил. - Библиогр.: 335-336 с.

69. Попов К.Н. Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики: Учебное пособие для студ. проф. технич. училищ./К.Н. Попов. - М.: Изд-во Высшая школа, 1978.-72 с.

70. Поршнева, С. В. Численные методы на базе Mathcad : учеб. пособие для вузов / С. В. Поршнева, И. В. Беленкова. - Гриф УМО. - СПб.: БХВ-Петербург, 2005. - 450 с.: ил. + CD. - Библиогр.: 447-448 с.

71. Потапов Ю.Б Полимерные покрытия для железобетонных конструкций/ Соломатов В.И., Селяев В.П. // - М.: Стройиздат, 1973. - 128с.163

72. Приказ МПР России от 01.09.2011 № 721 «Об утверждении порядка учета в области обращения с отходами»;

73. Приказ МПР России от 1 сентября 2011 г. N 721 «Об утверждении порядка учета в области обращения с отходами»;

74. Приказ МПР России от 18.12.2002 № 868 «Об организации профессиональной подготовки на право работы с опасными отходами»;

75. Приказ МПР РФ от 02.12.2002 № 786 «Об утверждении федерального классификационного каталога отходов» (с изменениями на 30.07.2003);

76. Приказ МПР РФ от 15.06.2001 № 511 «Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды»;

77. Пузаков А. В. Определение класса опасности медицинских отходов методом биотестирования / Неумоина А.А., Исаева С.В., Сафронова Л.А. // Экология: синтез естественнонаучного, технического и гуманитарного

знания: мат. Всерос. науч.-практ. конференции, Саратов, 19-22 октября 2010 г. – Саратов: Изд-во Сарат. гос. тех. ун-та, 2010. – С.167-168.

78. Самарстат [Электронный ресурс]: Федеральная служба государственной статистики//статистический регистр

79. СанПиН 2.1.7.1322-03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления».

80. СП 2.1.7.1386-03 «Санитарные правила по определению классов опасности токсичных отходов производства и потребления»;

81. Справочник помощника санитарного врача и помощника эпидемиолога /, Д.П. Никитин, Ю.В. Новиков, А.В. Рощин и др. / Под ред. Д.П. Никитина. - М.: Медицина, 1990. - 512 с.

82. Статистико-вероятностная оценка прочностной надежности элементов механических систем: методические указания / состав. А.Б. Колобов. – Иваново: ИГЭУ. – 40 с.

83. Страхова, Н. А. Экология и природопользование : учеб. пособие / Н. А. Страхова, Е. В. Омельченко. - Ростов н/Д : Феникс, 2007. - 253 с. : ил. - (Высшее образование). - Библиогр.: 250-253 с.

84. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т. 2 / Под ред. В.П. Глушко. - М.,1977.

85. Федорова А. Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учебное пособие для студ. высш. уч. заведений./ А.Н. Федорова, А.Н. Никольская.М.:Гуманит.. изд. центр Владос. 2001.- 288 с.

86. Чернов Н.С. Повышение экологической безопасности транспортировки и хранения токсичных материалов на примере лакокрасочных материалов / Заболотских В.В., Кутмина С.В. // Изд. ООО «Калвис», Ежемесячный научно-технический журнал «Экология и промышленность России», 2016. Т.20. №11. С.16 - 19 ISSN 1816 – 0395

87. Чура, Н. Н. Техногенный риск : учеб. пособие / Н. Н. Чура ; под ред. В. А. Девисилова. – М.: КНОРУС, 2011. – 280 с.

88. Шкляр, М. Ф. Основы научных исследований : учеб. пособие / М. Ф. Шкляр. - 3-е изд. - Москва : Дашков и К , 2010. - 243 с. - Библиогр.: с. 242-243. - Прил.: 213-241 с.
89. Экоконтроль [Электронный ресурс]: Экология производства
90. Экология и безопасность: Справочник / Н.Г. Рыбальский, М.А. Малярова, В.В. Горбатовский и др. / Под ред. Н.Г. Рыбальского. - М.: ВНИИПИ, 1993. – Т. 1, 2.
91. Lang P. et al. Solvent recovery from a multicomponent mixture by batch extractive distillation and hybrid process / Distillation Absorption, 2010, pages 295-300
92. Scrivener K.L., Kirkpatrick J. Innovation in use and research on cementitious material/ Cement and Concrete Research, № 38 (2008). – Elsevier, 2008. – 128 – 136с.
93. Hegely L. Improvement of batch distillation separation of azeotropic mixtures. PhD thesis at Institut National Politechnique de Toulouse, 2013, 197 pages

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Приложение А

**Таблица А.1 - Стоимость органических растворителей на ООО «Озон»**

Название вещества	Формула	Класс опасности	ПДК мг/м <sup>3</sup>	Количество литров в год	Цена, руб
Анилин	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	2	0,1	2	3356
Ацетон	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	4	800	17	39253
Ацетонитрил	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	10	3	1330	2074800
1,4-Бутандиол	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	5	3	1	3049
Бензиловый спирт	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	5	3	2	5842
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3	2	8	2072
Бутиловый спирт/бутанол-1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	10	3	11	2541
Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	300	4	8	13288
Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		4	3	13152
N,N-диметилацетамид	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	3	10	7	36505
1,2-Дихлорэтан	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2	2	1	963
1,4-диоксан	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3	10	4	14728
Дибутиловый эфир	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	4	585	1	5221
Диизопропиловый эфир / Изопропиловый эфир	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	4	100	2	6852
Диметилсульфоксид	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	4	20	16	24624
N,N-Диметилформаид	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	2	10	7,5	10387,5
Дифениламин	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	3	10	0,3	1092
Дихлорметан	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4	50	30	6510
Диэтиловый эфир	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	3	300	23	18906
Изобутиловый спирт	iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	3	10	2	8668
Изооктан	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	3	100	4	2408
Изопропиловый спирт	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	3	10	40,5	10003,5
м-Ксилол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	3	50	0,05	1534
1-метил-2-пирролидон	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	4	100	2	5304
Метанол	CH <sub>3</sub> OH	3	5	750	1140000
Метилэтилкетон	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	3	10	3	1317
Муравьиная кислота 98%	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	1	3	486

Продолжение таблицы А.1

Название вещества	Формула	Класс опасности	ПДК мг/м <sup>3</sup>	Количество литров в год	Цена, руб
Нитрометан	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	3	30	1	10000
Пикриновая кислота	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1	0,1	0,25	9000
Пиридин	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	3	5	1	962
Пропиловый спирт	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	3	10	4	1112
Тetraгидрофуран	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	3	100	10,5	12138
Толуол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	3	50	10	2270
Триэтиламин	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	3	10	1	3123
Углерод четыреххлористый	CCl <sub>4</sub>	2	20	1	350
Уксусная кислота ледяная	CH <sub>3</sub> COOH	3	5	66	11748
Уксусный ангидрид	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3	5	17	42381
Фишера сольвент				2	2400
Фишератитрант				2,5	3000
Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	2	20	63	14742
Цетиловый спирт	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH			0,5	3492
Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3	1,4	10	4180
Этанол абсолютированный				15	75000
Этилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	200	19	3800

Хроматограммы азеотропных смесей при разных температурах.

Таблица Б.1 - Параметры хроматограмм

Интервал температур, °С	Название анализируемого объекта	Площадь, мВ	Высота, мВ	Площадь хроматограммы, %	Время удерживания, мин
65-70	Метанол	1171283,015	223514,498	47,530	4,205
	Ацетонитрил	1293034,795	129654,852	52,470	6,627
70-75	Метанол	1328085,562	2333506,594	46,593	4,242
	Ацетонитрил	1522291,224	140095,850	53,407	6,677
75-80	Метанол	1214684,468	221614,731	47,897	4,226
	Ацетонитрил	1321347,061	130779,844	52,103	6,655
80-100	Метанол	1097089,847	213306,948	54,348	4,225
	Ацетонитрил	921554,176	108766,021	45,652	6,609

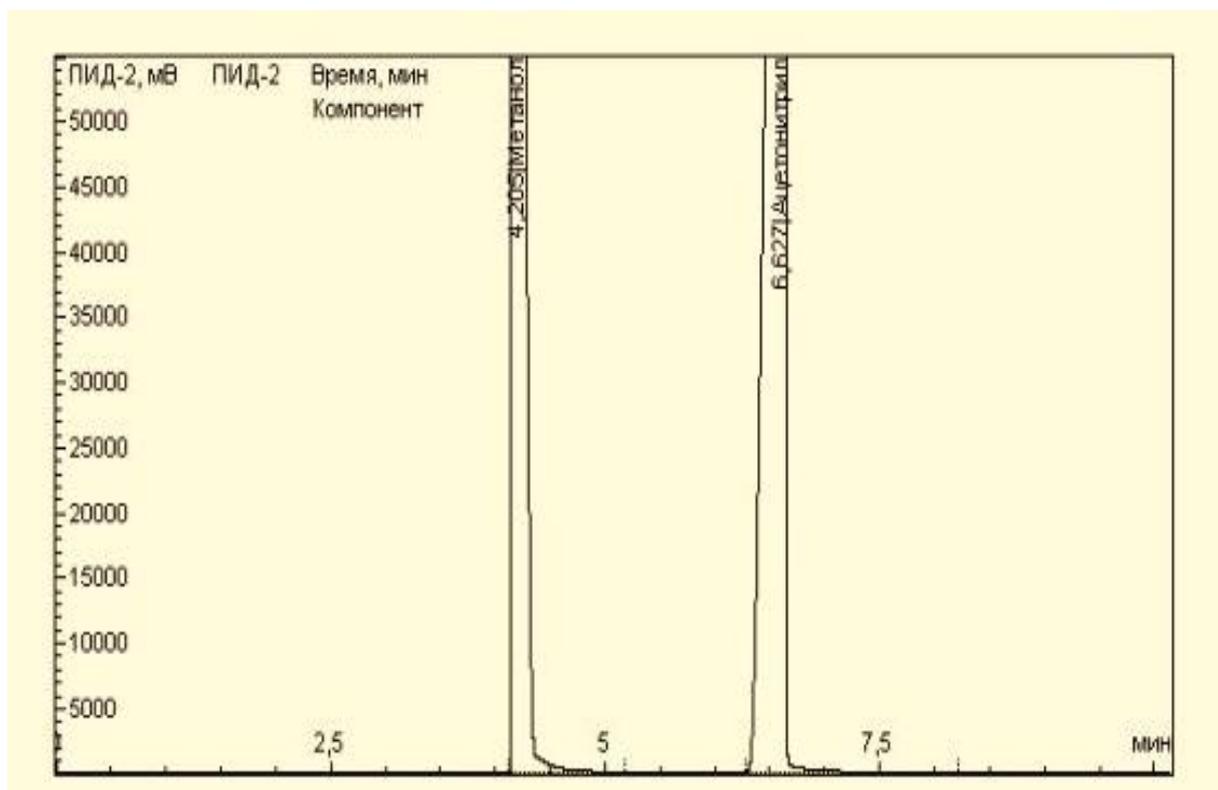
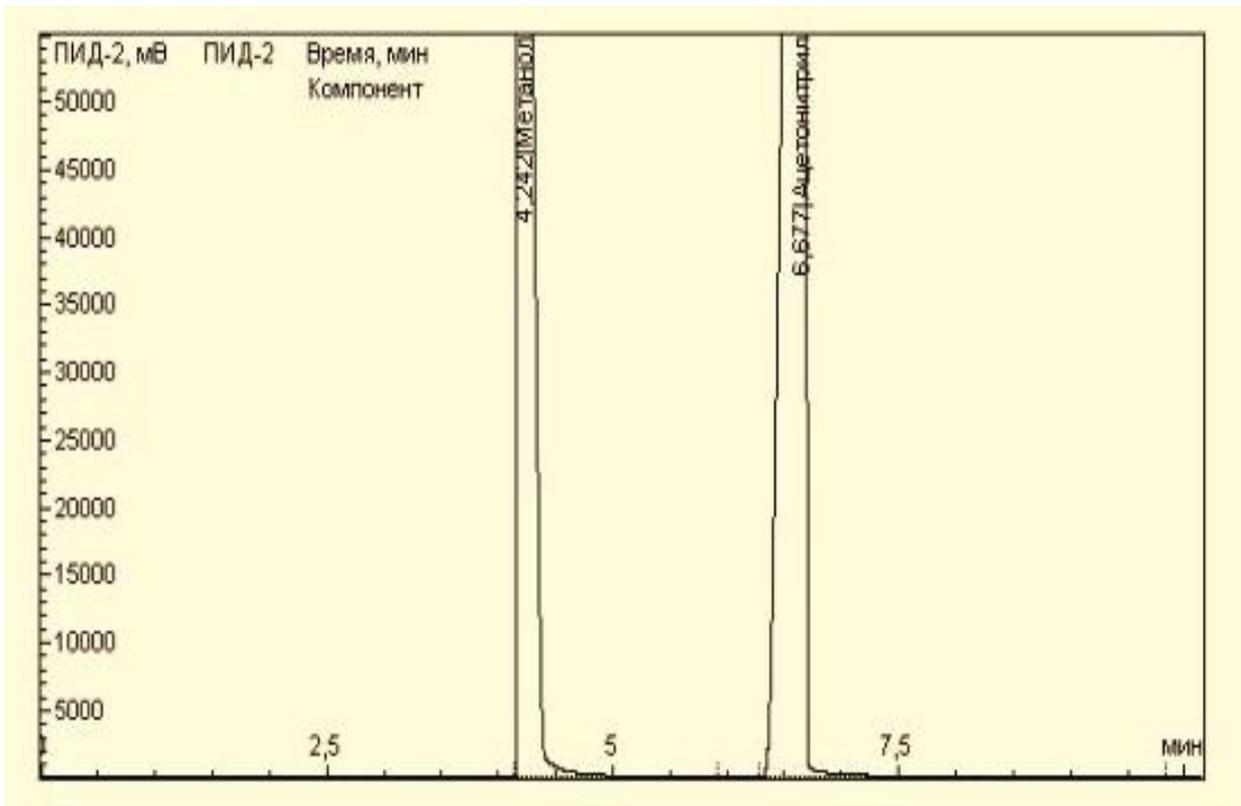
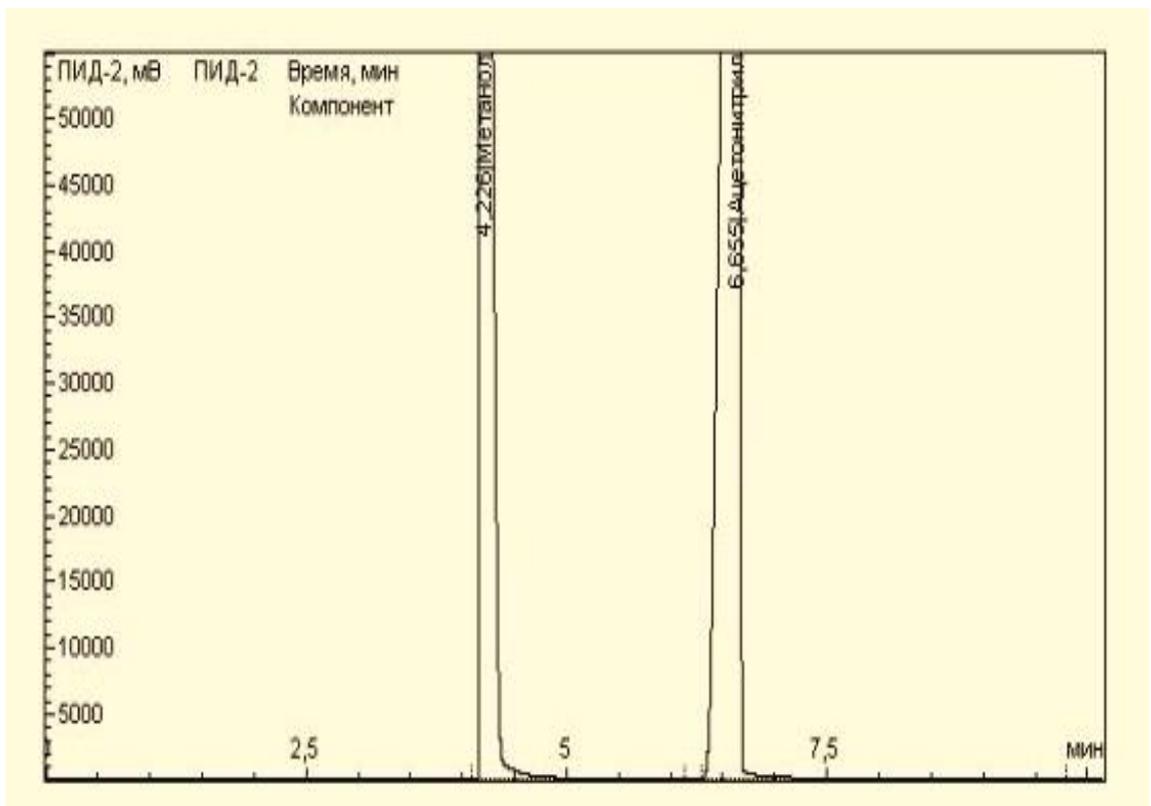


Рисунок Б.1: хроматограмма смеси ацетонитрил – метанол – вода.

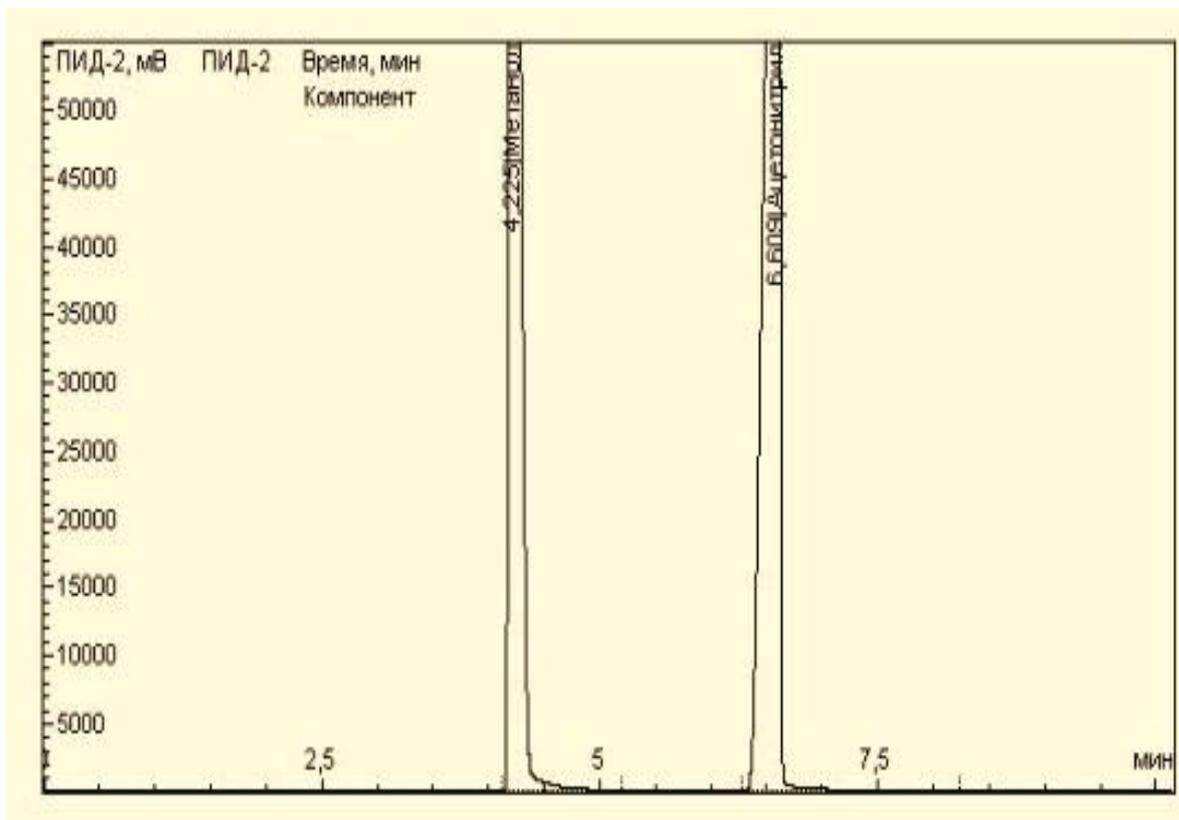
Фракция 65 - 70°С



**Рисунок Б-2: хроматограмма смеси ацетонитрил – метанол – вода.  
Фракция 70 - 75<sup>0</sup>С**



**Рисунок Б -3: хроматограмма смеси ацетонитрил – метанол – вода.  
Фракция 75 - 80<sup>0</sup>С**



**Рисунок Б -4: хроматограмма смеси ацетонитрил – метанол – вода.**

**Фракция 80 - 100°С**

**Патентный поиск**

Патентный поиск, представленный в таблице 2, осуществлялся на изучение существующих способов и методов утилизации отходов органических растворителей в промышленных масштабах.

**Таблица В 1 - Анализ существующих методов утилизации отходов органических растворителей**

	№ патента	Краткое описание патента	Достоинства	Недостатки
1	2	3	4	5
1	97948	1. Линия трехступенчатого обезвреживания нефтесодержащих отходов и грунтов, содержащая вибросито и центрифугу, отличающаяся тем, что линия содержит две ступени отмывки и отжима на центрифугах и дополнительную третью ступень термообработки отмытого продукта, соединенные последовательно.	Техническим результатом является создание простого устройства для обезвреживания загрязненных нефтесодержащих отходов и грунтов, с наименьшими энергозатратами, за счет линии трехступенчатого обезвреживания нефтесодержащих отходов и грунтов, содержащей две ступени отмывки и отжима на центрифугах и дополнительную третью ступень термообработки отмытого продукта, соединенные последовательно	При отмывке применяли воду с добавкой 0,5% ПАВ при соотношении 1:1 (загрязненный продукт и моющая жидкость).
2	164192	Устройство для отделения гликоля из газожидкостной смеси, включающее емкость с патрубками входа исходной смеси, камеры сбора разделенных фаз, снабженные патрубками выхода, сепарационное	По результатам проведенных исследований работы коагулирующего узла отделителя гликоля выявлена стабилизация содержания продуктов термической деструкции	Недостатком данного метода является невозможность его использования для некоторых ЛКМ.

**Продолжение таблицы В 1**

1	2	3	4	5
		<p>устройство, отличающееся тем, что дополнительно содержит успокоительную перегородку и узел коагуляции, выполненный из полимерного сетчатого материала, при этом коагулирующий узел герметично закреплен внутри разделителя после успокоительной перегородки.</p>	<p>(разложения) рабочего раствора ТЭГ в системе регенерации, что позволило минимизировать темпы ухудшения эксплуатационных свойств абсорбента и значительно увеличить период его замены на промысле.</p>	
3	99779	<p>Устройство переработки попутных нефтяных или сырых природных газов каталитической конверсией, состоящее из системы запуска, системы подачи и дозирования реагентов, конвертора, теплообменников, системы управления, отличающееся тем, что в конверторе установлен, по крайней мере, один слой катализатора, позволяющего при температуре не выше 450°С конвертировать в метан углеродсодержащие соединения, присутствующие в попутных нефтяных или сырых природных газах. Устройство отличающееся тем, что нагрев или испарение реагентов, а также управление температурой конвертора</p>	<p>Конструкция устройства, в том числе материалы, из которых выполнено устройство, позволяет проводить конверсию в присутствии кислородсодержащих соединений, например, паров воды и/или углекислого газа, и/или кислорода и/или воздуха.</p>	<p>Недостатком способа является высокие капиталозатраты процесса и низкий спрос на получаемые высокоароматизированные жидкие углеводороды.</p>

**Продолжение таблицы В 1**

1	2	3	4	5
		производят при помощи электрического и/или пламенного нагревателя, и/или за счет рекуперации тепла газов, выходящих из конвертора, и/или путем контакта с теплоносителем.		
4	114915	Установка углубленной переработки углеводородного сырья, включающая устройства подготовки, насосное оборудование, устройства нагрева сырья до необходимой температуры или нагрева и термического крекинга сырья, аппарат разделения углеводородного сырья на легкую парогазовую часть разделения в виде низкокипящих фракций (НКФ), высокомолекулярную жидкую часть разделения в виде высококипящих фракций (ВКФ) и/или на более узкие фракции, устройства диспергирования, устройство сепарации парогазовой части разделения НКФ, теплообменное оборудование, в том числе рекуперативные теплообменники, приборы для контроля технологических параметров работы установки	Переработка остатков нефтепереработки и нефтехимии, нефтешламов и других отходов позволяет оздоровить экологическую обстановку и получить дополнительную прибыль за счет получения дополнительного количества легких продуктов. Предлагаемые установка и устройства просты в эксплуатации и не требуют больших капитальных и эксплуатационных затрат.	Переработке не подвергаются лакокрасочные материалы содержащие масла; так же из – за больших размеров установки рекомендуется её расположение на полигоне.

