

## Література

1. Бекиров, Т. М. Технология обработки газа и конденсата [Текст] / Т. М. Бекиров, Г. А. Ланчаков. — М.: Недра, 1999. — 585 с.
2. Мильштейн, Л. М. Нефтегазопромысловая сепарационная техника [Текст] / Л. М. Мильштейн, С. И. Бойко, Е. П. Запорожец. — М.: Недра, 1991. — 241 с.
3. Гриценко, А. И. Научные основы промышленной обработки углеводородного сырья [Текст] / А. И. Гриценко. — М.: Недра, 1977. — 239 с.
4. Мурун, В. И. Технология переработки природного газа и конденсата [Текст] : справочник в 2 ч. / В. И. Мурун, Н. Н. Кисленко, Ю. В. Сурков. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. — Ч. 1 — 517 с.
5. Чуракаев, А. М. Низькотемпературна ректифікація нафтяного газу [Текст] / А. М. Чуракаев. — М.: Недра, 1989. — 150 с.
6. Брусилловский, А. И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа [Текст] / А. И. Брусилловский. — М.: Грааль, 2002. — 575 с.
7. Рамм, В. М. Абсорбция газов [Текст] / В. М. Рамм. — М.: Химия, 1976. — 656 с.
8. Гумеров, Ф. М. Определение параметров фазовых равновесий с участием компонентов биодизельного топлива и сверхкритического диоксида углерода [Текст] / Ф. М. Гумеров и др. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. — 2006. — № 1, Т. 1. — С. 89—100.
9. Гуревич, Г. Р. Сепарация природного газа на газоконденсатных месторождениях [Текст] / Г. Р. Гуревич, Е. Д. Карлинский. — М.: Недра, 1982. — 197 с.

10. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей [Текст] / Р. Рид. — М.: Химия, 1971. — 592 с.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА КОНДЕНСАЦИОННЫМ СПОСОБОМ**

Рассмотрен новый способ подготовки природного газа к транспорту, состоящий в более четком разделении компонентов природного газа на низкокипящие ( $C_{1-4}$ ) и высококипящие ( $C_{5+}$ высшие) за счет рециркуляции части потока подготовленного газа. При этом уменьшается степень растворимости в углеводородном конденсате компонентов  $C_{1-4}$  и увеличивается степень растворимости в нем компонентов  $C_{5+}$ высш.

**Ключевые слова:** конденсат, растворимость, компонент, дегазация, подготовка, газ, ректификация, поток.

*Летюк Євген Олександрович, завідувачий сектором апаратурного оформлення процесів підготовки та переробки природного газу, Український науково-дослідний інститут природних газів, Харків, Україна, e-mail: 12972@i.ua.*

*Летюк Евгений Александрович, заведующий сектором апаратурного оформлення процесов підготовки та переробки природного газу, Український науково-дослідний інститут природних газів, Харків, Україна.*

*Letiuk Eugen, Ukrainian Scientific and Research Institute of Natural Gases, Kharkiv, Ukraine, e-mail: 12972@i.ua*

УДК 547.412.23.07; 541.128.1. 661.723.2

**Курта С. А.,  
Микитин І. М.**

## ЕКОЛОГІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ РЕЦИКЛІНГУ ВИСОКОТОКСИЧНИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

Останнім часом у зв'язку із зростанням екологічних проблем в процесі промислового хімічного виробництва, виникла потреба в підвищенні ступеня перетворення сировини в цільові продукти. В даній роботі описуються ряд нових принципових рішень більш ефективних шляхів переробки та утилізації промислових хлорорганічних відходів на виробництві дихлоретану і вінілхлориду з поверненням — рециклінгом сировини.

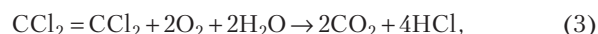
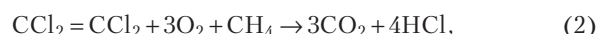
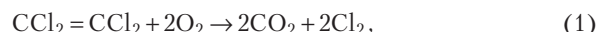
**Ключові слова:** 1,2-дихлоретан, промислові хлорорганічні відходи, діоксин, хлорування, ректифікація, лужне дегідрохлорування.

### 1. Introduction

The treatment or destruction of industrial chlorine organic wastes (OCW) by incineration has been the subject of a large number of studies. The most common is that the thermal treatment of such waste produces a large quantity of hydrochloric acid [1]. The exhaust gases must contain low levels of hydrochloric acid, chlorine, and dioxin equivalents (ITEQ). The European Union Directive requests for the last specification less than 0.1 nanograms per cubic meters. Therefore, to treat exhaust gases in order to achieve these condition involves new stages which are costly [2].

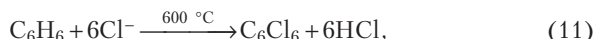
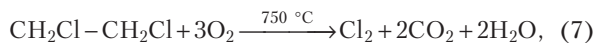
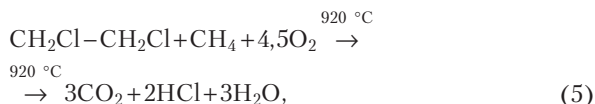
Method is based on the existing production of PVC and does not involve expensive changes. It is based on the annual PVC production at «Carpathian-Petrochemical Ltd.»,

part of «Lukoil Group», located in Kalush, Ukraine which is 379,000 tons per year, with the full capacity of 7 million tons per year. Currently all production wastes are thermally treated, producing OCW-containing hydrochloric acid [3]. These reactions describe perchlorinethylene incineration processes, which contain OCWs from vinyl chloride (VC) and 1,2-dichloroethane (EDC) production:



During OCW incineration, with EDC as an example, multiple satellite reactions occur that produce free chlorine,

phosgene [4], and polychlorinated dibenzo-p-dioxins. 1,2-Dichloroethane full combustion reaction is as follows:



## 2. Analysis of the literature and formulation of the problem

OCWs contain insignificant amounts (ppm) of dissolved chlorine, hydrochloric acid, and not more than 20–200 ppm of water. OCW burning is not economical because all chlorine synthesis products including EDC, 1,2,3-trichloroethane which account for 50–70 % of all OCWs are destroyed. The rest of OCW contains sometimes more than 50 % chlorine by weight. Thus, the thermal treatment of such waste produces a large quantity of hydrochloric acid [5].

It is not possible to obtain pure, concentrated hydrochloric acid because of OCW contamination by other by-products. OCW burning leads to complete loss of bound chlorine when acid is neutralized with the alkali. OCW burning leads to gaseous phosgene and chlorine while even incomplete dioxins burning, in turn, leads to environmental pollution («The United Nations,» 2000). The amount of energy spent on OCW syntheses and disposal is huge. In particular, along burning 7,000 tons of OCW, 2,000 tons of ethylene, 3,000 tons of chlorine, 1,746,000 m<sup>3</sup> of natural gas, and 300,000 m<sup>3</sup> of hydrogen are wasted, along with electricity, steam, other resources, and materials. As a result, 4,232 tons of hydrochloric acid form requiring 4,632 tons of alkali solution to neutralize it [4].

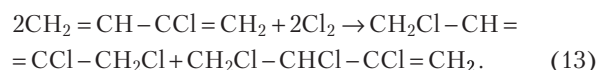
The VC and EDC are produced by straight catalytic chlorination of ethylene. Besides the main OCWs, there are other side products including ethyl chloride, butadiene chloride, 1,1,2-trichloroethane, trichloroethylene, and tetrachloroethylene.

Until now, all these liquid and gaseous OCWs are being incinerated while solid wastes require more expensive treatment before utilization [5].

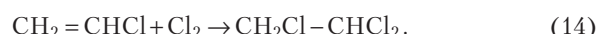
## 3. Results and Discussion

During the first stage of this research, utilization of the primary OCWs from vinyl chloride production was studied by exhaustive chlorination which may also decrease the amount of dioxins in OCWs. The presence of unsaturated hydrocarbons in OCWs prevents them from being used as hydrocarbon raw materials for making chloride-based products [6]. It also complicates EDC and VC rectification processes because of their polymerization

in rectification columns [7]. Chlorination of unsaturated compounds can convert them into saturated compounds. Higher EDC and VC yields can, thus, be achieved along with less contamination of distillation columns [8]. The chemistry of unsaturated hydrocarbons chlorination, contained in OCWs, is described below. Chloroprene chlorination with the formation of 1,2,4-trichlor-2-buten and 2,3,4-trichlor-1-buten:



1,1,2-trichloroethane forms based on the VC chlorination reaction:



EDC reacts with chlorine and forms 1,1,2-trichloroethane:



The substitution reaction between benzene and chlorine results in the chlorobenzene formation:



and hexachlorobenzene:



During chlorination, concentration of saturated OCWs goes down, as seen in Fig. 1 below.

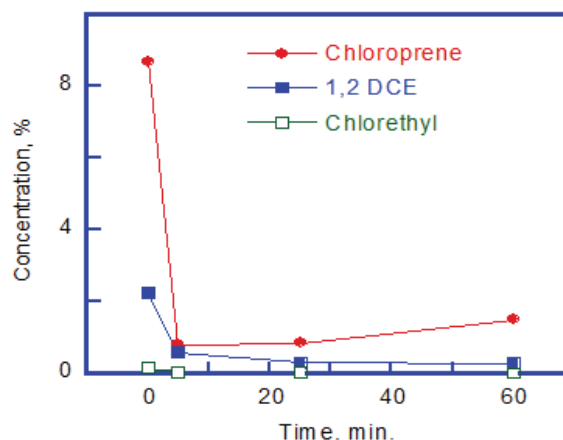


Fig. 1. Concentration change of OCW unsaturated compounds inside the rectification column after chlorination. 1-chloroprene, 2,1,1-dichloroethilen, 3-chlorethil at 60 °C, 1:10 OCW to Cl<sub>2</sub> molar ratio, Fe catalyst [7]

Based on these results, it is possible to utilize unsaturated OCW chlorination at the rectification stage to obtain additional 15 % of EDC (Fig. 2). At the same time, the amount of unsaturated compounds decreases from 12 % to 1 % [2].

1,2-EDC and 1,1,2-trichloroethane can be returned to the production process, reducing the amount of unsaturated OCWs [8].

The second part of this work considers EDC processing into VC and tetrachloroethylene processing into vinylidene chloride (VDC). Based on EDC and 1,1,2-trichloroethane, the following reactions occur during alkali dehydrochlorination of OCWs [9]:

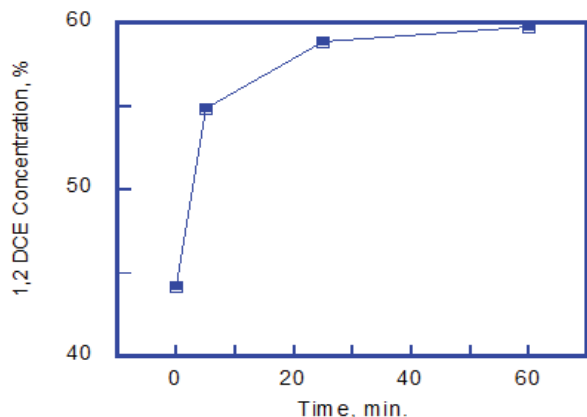
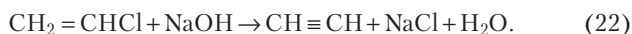
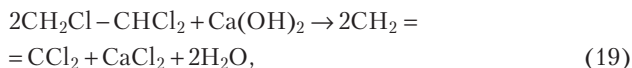
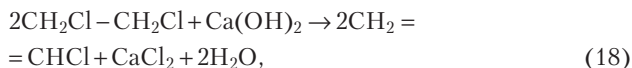


Fig. 2. EDC concentration change in OCW inside the rectification column after chlorination at 60 °C, 1:10 OCW to Cl<sub>2</sub> molar ratio, Fe catalyst

#### 4. Conclusions

1. Economical inefficiency and environmental hazards of the method OCW burning now used in industrial production of chlororganic products, losses on disposal of OCW by this method, and wastes totalling 1.5 million US dollars per year for only one company were explained.

2. The study on chlorination of unsaturated chlorinated wastes showed that the additional treatment with chlorine to reduce the amount of unsaturated OCW and to increase the content of 1,2-dichloroethane in chlororganic waste at 9–15 % reduced the loss of 1,2-dichloroethane when burned.

3. The study optimized the conditions of the process of alkali dehydrochlorination, using a freshly prepared suspension of Ca(OH)<sub>2</sub> in NaOH, which allows to process the 1,2-dichloroethane and 1,1,2-trichloroethane with a total conversion of 95–96 % of trade vinyl chloride and vinylidene chloride to the outputs of the last 25–70 %. This method can reduce the amount of waste incinerated chlororganic 2–5 times. The estimated economic effect of using this method only at one enterprise can save about 2.6 million dollars per year [10].

#### Література

1. Bae, J. W. A novel method of CCl<sub>4</sub> disposal by disproportionation with CH<sub>4</sub> over Pt on various supports [Text] / J. W. Bae, J. S. Lee, K. H. Lee and others // Chemistry Letters. — 2001. — № 3. — P. 264–265.
2. Brenton, M. Treatment technologies for solvent containing wastes [Text] / M. Brenton, P. Frieli, S. Palmer. — New Jersey: Noyes Data Corporation, 1998.
3. Флид, М. Р. Винилхлорид: химия и технология [Текст] / М. Р. Флид, Ю. А. Трергер. — Москва: Калвис, 2008.
4. Papp, R. Organochlorine waste management [Text] / R. Papp // Pure and Applied Chemistry. — 1996. — № 68. — P. 1801–1808.

5. Постійний технологічний регламент цеху по виробництву винілхлориду. Виконання «Фрідріх Уде» і АТ «Хімінтерінженірінг» В-35/95 [Текст]. — Калуш, 1991–1995. — 480 с.
6. Mitoma, Y. Dehalogenation of aromatic halides using metallic calcium in ethanol [Text] / Y. Mitoma, S. Nagashima, S. Simion and others // Environmental Science & Technology. — 2001. — № 35(20). — P. 4145–4148.
7. Закржевський, О. Ю. Дослідження процесу ректифікації хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і винілхлориду [Текст] / О. Ю. Закржевський, С. А. Курта // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2006. — № 6/3(24). — С. 41–45.
8. Закржевський, О. Ю. Дослідження умов хлорування відходів виробництва винілхлориду [Текст] / О. Ю. Закржевський, С. А. Курта, М. В. Хабер // Вісник національного університету «Львівська політехніка». — 2005. — С. 129–133.
9. Спосіб виділення винілхлориду та виніліденхлориду з хлорорганічних відходів лужним дегідрохлоруванням: Патент України № 85565 / Курта С. А., Закржевський О. Ю., Хабер М. В.; власник Прикарпатський національний університет імені В. Стефаника. — заявл. 27.03.2006; опубл. 10.02.2009. — Бюл. № 3.
10. Kurta, S. A. Environmentally-friendly organochlorine waste processing and recycling [Text] / S. A. Kurta, A. A. Volinsky, M. S. Kurta // Journal of Cleaner Production. — 2013. — Vol. 54. — P. 150–156.

#### ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА СИЛЬНОТОКСИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

В последнее время в связи с ростом экологических проблем в процессе промышленного химического производства, возникла потребность в повышении степени превращения сырья в целевые продукты. В данной работе описывается ряд новых принципиальных решений более эффективных путей переработки и утилизации промышленных хлорорганических отходов на производстве дихлорэтана и винилхлорида с возвращением — рециклингом сырья.

**Ключевые слова:** 1,2-дихлорэтан, промышленные хлорорганические отходы, диоксин, хлорирование, ректификация, щелочное дегидрохлорирование.

**Курта Сергій Андрійович**, академік АН України, кандидат технічних наук, професор, кафедра органічної та аналітичної хімії, Інститут природничих наук, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, Україна, e-mail: kca2007@mail.ru.

**Микитин Ігор Михайлович**, кандидат технічних наук, викладач, кафедра органічної та аналітичної хімії, Інститут природничих наук, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, Україна, e-mail: mib80@mail.ru.

**Курта Сергей Андреевич**, академик АН Украины, кандидат технических наук, профессор, кафедра органической и аналитической химии, Институт природоведческих наук, Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника, Украина. **Мыкытын Игорь Михайлович**, кандидат технических наук, преподаватель, кафедра органической и аналитической химии, Институт природоведческих наук, Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника, Украина.

**Kurta Sergey**, Institute of Natural Sciences, Vasyl Stefanyk Pre-carpathian National University, Ukraine, e-mail: kca2007@mail.ru. **Mykytyn Igor**, Institute of Natural Sciences, Vasyl Stefanyk Pre-carpathian National University, Ukraine, e-mail: mib80@mail.ru