

Хлорорганічні сполуки

Лекція №6

Змістовий модуль 2.

РОЗДІЛ 8. Тема 11. Утилізація та переробка хлорорганічних відходів виробництва хлорвмісних сполук. Промислові викиди виробництва вінілхлориду, дихлоретану та інших галогепохідних. Технологічна блок-схеми виробництва 1,2 - дихлоретану і вінілхлориду. Ректифікація дихлоретану. Піроліз дихлоретану.

Тема 12. Властивості хлорорганічних відходів. Методи утилізації хлорорганічних відходів. Нові методи переробки та утилізації хлорорганічних відходів.

, токсичні, хімічні) та використання гептахлору, мірексу та соволу.

Мета: подання студентам основних знань про класифікацію, фізичні і хімічні властивості та методи синтезу хлорпохідних відходів всіх хлорорганічних сполук.

План

Розділ 8. Екологічні проблеми утилізації та переробки хлорорганічних відходів виробництва хлорвмісних сполук

8.1. Промислові викиди виробництва вінілхлориду, дихлоретану та інших галогепохідних

8.1.1. Утворення хлорорганічних відходів

8.1.1.1. Ректифікація дихлоретану

8.1.2. Піроліз дихлоретану.

8.1.3. Джерела викидів шкідливих речовин

8.1.4. Властивості хлорорганічних відходів

8.1.5. Методи утилізації хлорорганічних відходів

8.1.5.1. Метод спалювання хлорорганічних відходів

8.1.5.2. Опис установки спалювання хлорорганічних відходів

8.1.5.3. Інші методи знешкодження хлорорганічних відходів

8.1.6. Нові методи утилізації хлорорганічних відходів

8.1.6.1. Хлорування хлорорганічних відходів

8.1.6.2. Лужне дегідрохлорування хлорорганічних відходів

8.1.6.3. Сополімеризація хлорорганічних відходів

8.1.6.4. Утилізація хлорорганічних відходів переробкою їх в сірковмісні полімерні продукти, тіоколи

8.1.7. Висновки по екології утилізації хлорорганічних відходів

Зміст лекції №6

Розділ 8. Екологічні проблеми утилізації та переробки хлорорганічних відходів виробництва хлорвмісних органічних сполук

Виробництво хлорорганічних сполук є найбільш потужним сектором споживання хлору в промисловості. Це також основний сектор використання хлору, котрий продовжує зростати. До тих пір, поки промисловість не відмовиться від сумішеного виробництва хлору та каустичної соди, виробництво органічних хлорпохідних, імовірно, залишиться основним резервуаром для прийому хлору, оскільки попит на нього в інших секторах знижується.

За останні 10–15 років промисловість прагнула розширити ринки збуту хлорвмісних полімерів: полівінілхлориду (ПВХ), полівініліденхлориду (ПВДХ), хлоропренового каучуку та їх сополімерів в чому було досягнуто суттєвих результатів. На ПВХ замінено чимало традиційних матеріалів, які використовувались для виробництва будівельних профілів та матеріалів, вікон і дверей, упаковочних матеріалів, труб, різного роду покриттів, меблів та ін. Найближчим часом намічається суттєве зростання ринку збуту ПВХ в країнах, що розвиваються [20].

Нарощування виробничих потужностей з виробництва ПВХ супроводжується зростанням кількості промислових хлорорганічних відходів (ХОВ). В світовому масштабі утворюється приблизно 1,2–1,5 мільйонів тонн ХОВ на рік [21, 22]. Найбільш суттєві кількості хлорорганічних відходів утворюються саме на стадії одержання хлорпохідних метану і етилену, наприклад: хлороформу, 1,2-дихлоретану (1,2-ДХЕ), вінілхлориду (ВХ).

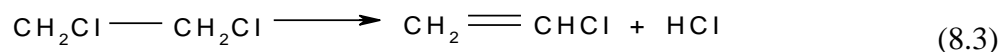
ХОВ, що утворюються на промислових хлорорганічних виробництвах, так чи інакше опиняються в повітрі та воді. Так, повітряна емісія ВХ американською промисловістю згідно її власних даних [20] дорівнює 520 тонн на рік. Ще 240 тонн на рік утворюється, як це не парадоксально, за рахунок виробництв, що утилізують ХОВ спаленням, за рахунок неповного згоряння.

Схема всіх п'яти основних стадій сучасного виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ на ТОВ “Карпатнафтохім” (м. Калуш, Україна) показана на блок-схемах рис.8.1–8,5. При цьому на кожній стадії утворюються свої специфічні хлорорганічні відходи, які змішуються та спалюються на стадії утилізації хлорорганічних відходів та синтезу абгазної соляної кислоти, рис.8.5.

1,2-дихлоретан на цьому виробництві синтезують за допомогою прямого – реакція (8.1) та оксіхлорування – реакція (8.2):



Термічним дегідрохлоруванням 1,2-дихлоретану в паровій фазі одержують вінілхлорид



При цьому спільно з цільовими продуктами 1,2-дихлоретаном і вінілхлоридом утворюються побічні хлорорганічні продукти, або відходи. Ці відходи утворюються через домішки у сировині, за рахунок неповного протікання основних та протікання побічних процесів. Рідкі ХОВ утворюються на стадіях прямого і оксіхлорування етилену та піролізу 1,2-дихлоретану і виділяються на стадіях ректифікації, обезводнення та очистки. На стадії піролізу ДХЕ утворюється тільки незначна кількість газоподібних ХОВ – 10–20 %.

Рідкі легкокиплячі та висококиплячі ХОВ (з температурами кипіння нижче від ДХЕ та відповідно вище) складають близько 85 % усіх відходів цього виробництва. Крім них, утворюються газоподібні ХОВ та незначна кількість твердих відходів, що виділяються

при чистці обладнання. Сумарна кількість усіх утворених ХОВ складає до 3–5 % від кількості одержаного товарного ВХ.

Рідкі ХОВ представляють собою складну, багатокомпонентну суміш хлорованих сполук, які неможливо ефективно розділити за допомогою ректифікації, оскільки вони утворюють азеотропи.

Важливим фактором є те, що хлорорганічні відходи не мають постійного хімічного складу. На склад ХОВ значним чином впливає сировина та технологічні режими роботи стадій прямого та оксіхлорування, а також режими роботи ректифікаційних колон.

Загальна кількість утворених ХОВ при максимальній проектній потужності цього виробництва в 370 тис. тонн ВХ на рік може досягти 6750 т ХОВ у рік. За теперішньою технологією ці всі відходи спалюються з утворенням соляної кислоти [23]. Так, в 2003 році було спалено 6012,6 тонн рідких хлорорганічних відходів, при цьому втрачено 1836 т етилену і 4176 т хлору, тому що отримана соляна кислота, забруднена ХОВ, теж викидається після нейтралізації в стічні води виробництва.

8.1. Промислові викиди виробництва вінілхлориду, дихлоретану та інших галогенпохідних

Тверді і рідкі хлорорганічні відходи утворюються на всіх п'яти стадіях виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду, представлених на рис.8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, а це:

1. Стадія оксіхлорування етилену в 1,2 дихлоретан.
2. Стадія прямого хлорування етилену в 1,2 дихлоретан.
3. Стадії очистки 1,2-дихлоретану, обезводнення і відділення легкокиплячих та ректифікація 1,2-ДХЕ і ВХ.
4. Стадія піролізу дихлоретану і одержання вінілхлориду.
5. Стадія процесу спалювання ХОВ та синтезу абгазної соляної кислоти.

Тверді залишки ХОВ, які утворюються при періодичній очистці фільтрів, ректифікаційних колон, теплообмінників, печей піролізу, ємкісного обладнання і після центрифуги, на стадії очистки стічних вод вивозяться в відвал, і в бочках закопуються в землю.

Рідкі хлорорганічні залишки, які утворюються в процесі виробництва хлорвінілу, до яких відноситься легкокипляча фракція із стадії ректифікації ДХЕ та хлорорганічні залишки із збірника системи спорожнення направляються на стадію спалювання хлорорганічних залишків. Регенований хлористий водень поступає на стадію оксіхлорування або у вигляді соляної кислоти утилізується нейтралізацією.

8.1.1. Утворення хлорорганічних відходів

Технологічні стадії окислювального (рис.8.1) та прямого (рис.8.2) хлорування етилену в 1,2-ДХЕ були описані нами в попередніх розділах 1.7 і 2.1. Тут ми зупинимось тільки на тих процесах, при яких утворюються ХОВ і які не були нами наведені раніше.

8.1.1.1. Ректифікація дихлоретану

Рецикловий дихлоретан, який виділяється на стадії ректифікації хлорвінілу (рис.8.3), поступає в колону виділення легкокиплячих поз.С-401. В колону поз.С-401 також поступає дихлоретан верхнього погону колони поз.С-403. Із верху колони поз.С-401 несконцентровані гази виводяться в санітарну колону поз.С-110 або скидаються через повітропровід з іскрогасником, що безперервно продувається азотом в атмосферу. Із куба колони поз.С-401 дихлоретан подається в колону поз.С-402. Сюди ж подається осушений дихлоретан із куба колони поз.С-301. Несконденсовані гази з верхньої частини колони поз.С-402 поступають в конденсатор поз.Е-411 і скидаються через повітропровід, який безперервно продувається азотом. Куб колони поз. С-403 подається на живлення колони поз.С-403. В колоні поз. С-403 зверху відбирається чистий дихлоретан, а із кубу виводяться важкі фракції на стадію спалювання рис.8.5. Несконденсовані пари ДХЕ і інерти (азот,

хлороводень) поступають в хвостовий конденсатор поз.Е-404 і через повітропровід, який безперервно продувається азотом, викидається в атмосферу.

4.1.2. Піроліз дихлоретану

Дихлоретан-ректифікат подають в піч для піролізу (рис.8.4). Температура в печі піролізу підтримується в інтервалі +460 – +520 °С згорянням паливного газу. Димові гази, що утворюються при згорянні палива викидаються в атмосферу через трубу розсіювання висотою 38 м.

Піролізу піддається 45–60 % дихлоретану. Реакційні гази, які складаються з вінілхлориду, хлороводню і дихлоретану, після печі піролізу поступають в закалювальну колону поз. С-501 А, В, С, де відбувається різке охолодження до температури +60 – +90 °С. Частина утвореного дихлоретану охолоджується і подається на зрошування закалювальних колон, інша частина ДХЕ направляється на стадію ректифікації вінілхлориду в колону поз С-601.

Реакційні гази, які містить хлороводень і вінілхлорид з верхньої частини закалювальної колони поз. С–501 А, В, С з об'ємним розходом 300 м³/г поступають на проміжну конденсацію.

8.1.3. Джерела викидів шкідливих речовин

Основними постійними джерелами викидів шкідливих речовин виробництва 1,2-ДХЕ і вінілхлориду є:

Газові викиди: а) абгази колони стадій прямого та оксіхлорування поз.М-202, С-103, які являють собою азот, що містить дихлоретан, етан, легкокиплячі і тяжкокиплячі хлорвуглеводні, окис та двоокис вуглецю, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

б) абгази від колони десорбції і відпарної колони поз.С-104; С-102 А, В, які являють собою азот, що містять дихлоретан і легкокиплячі речовини і поступають на стадію спалювання рис.8.5;

в) відхідні гази прямого хлорування етилену після реакторів поз.Р-201 А, В, що складаються із азоту з добавками дихлоретану, хлору, хлороводню і вуглеводнів (етилену і метану), які направляються на санітарну колону;

г) абгази колони обезводнення поз.С-301, що складаються з води, дихлоретану, азоту, легкокиплячих і важкокиплячих речовин, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

д) абгази продуктової колони поз.С-302, які складаються із дихлоретану і ЧХВ. Працюють періодично при виготовленні товарного ДХЕ, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

е) абгази колони виділення легкокиплячих поз.С-401, що складаються із легкокиплячих речовин: азоту, дихлоретану, бензолу, вінілхлориду, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

є) абгази вакуумної колони поз.403, що складаються з азоту і дихлоретану, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

ж) абгази ректифікаційної колони очистки дихлоретану поз.С-402, що складаються з азоту і дихлоретану, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

з) абгази санітарної колони поз.С-110, що складаються з азоту, які містять дихлоретан, кисень, водень, вуглеводні (етилен, етан, метан), хлороводень і хлор, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

и) абгази із промивної колони поз.С-Х03 А, В, які складаються з азоту, що містить вуглекислий газ, кисень, хлороводень, хлор і воду, що поступають на санітарну колону рис.8.5.

Рідкі відходи:

а) легкокипляча рідина із стадії 300 : 400, висококипляча із стадії 400 подається на стадію спалювання хлорорганічних відхоїв та синтезу абгазної кислоти, рис.8.5;

б) соляна кислота із стадії синтезу абгазної колони поз.С-800 подається на завод хлору і каустичної соди;

в) водний розчин із відділення очистки стічних вод поз.С-906, який містить солі і дихлоретан.

8.1.4. Властивості хлорорганічних відходів

Хімічний склад хлорорганічних відходів виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ, визначений хроматографічним методом, показаний в таблиці 8.1. Σx – залишок висококиплячих ХОВ, що неможливо було розділити та ідентифікувати. ХОВ містять також незначну кількість хлористого водню, що викликає корозію обладнання. Кількість вологи в ХОВ не перевищує 200 ppm.

ХОВ є в значній мірі токсичними для людей та шкідливими для природи. Токсичність властива усьому класу хлорорганічних сполук. Приєднання атомів хлору до “вуглецевого скелету” збільшує розчинність хлорорганічних сполук в ліпідах, що суттєво підвищує їх токсичність на молярному рівні [20].

Як видно з таблиці 8.1, ХОВ з виробництва ТОВ “Карпатнафтохім”, так і інших хлорорганічних виробництв [24–27] містять компоненти, що відносяться до речовин 1-го та 2-го класу небезпеки.

Вплив, який чинять ХОВ на робітників виробництв ДХЕ і ВХ, викликає суттєву тривогу в США, оскільки дослідження американських вчених зареєструвало зростання ризику захворювання на рак у працівників виробництва ВХ, особливо ангіосаркоми [20].

Крім токсичності, для хлорорганічних відходів властива стійкість до розкладу. За рахунок приєднання атомів хлору до вуглеводневої основи формується «захисний екран», який надає молекулі стійкість до впливу хімічних, фізичних та біологічних факторів. Чим більша кількість атомів галогену приєднана до вуглеводневої основи, тим сильніше молекула захищена від перелічених вище факторів.

Із тої самої причини ХОВ мають тенденцію накопичуватися-акумуляуватись, якщо попадають в оточуюче середовище.

Хлоровані органічні речовини, що входять в склад ХОВ, достатньо стійкі до дії високої температури і вогню. Але при цьому їх практично неможливо спалювати без утворення суттєвих кількостей продуктів неповного згоряння.

Більшість хлорорганічних речовин, що входять до складу ХОВ, значно краще розчиняються в жирах, на відміну від води. Приєднання хлору до вуглеводневої основи, як правило, сприяє зростанню ліпофільності (тобто розчинності в жирах). Ці речовини, таким чином, знаходять широке застосування в якості органічних розчинників, препаратів для знежирення тощо.

Ця ж сама властивість зумовлює їх нагромадження в харчовому ланцюжку, де вони нагромаджуються в зростаючих концентраціях в жирових тканинах, материнському молоці, репродуктивних органах та мембранах нервових волокон, що містять високі концентрації ліпідів [20].

Отже, утилізація хлорорганічних відходів внаслідок їх токсичності і стійкості ускладнюється, а вартість знешкодження зростає. На вартість установок для знешкодження ХОВ також значним чином впливає те, що для таких установок необхідно застосовувати корозійно-стійкі матеріали. Тому витрати на утилізацію хлорорганічних відходів на виробництвах хлорорганічного синтезу є значно вищими, ніж для утилізації звичайних органічних відходів. Вартість установок для утилізації ХОВ на виробництвах хлорорганічного синтезу в залежності від кількості відходів, їх властивостей та способу знешкодження становить від 5 до 10 % витрат усього виробництва [26].

Таблиця 8.1

Хімічний склад ХОВ виробництва 2-ДХЕ і ВХ

№п\п	Найменування компонента ХОВ	Вміст компонента % мас.
1	Вінілхлорид(хлоретен)	0,0003-0,001
2	Аліл хлористий	0,0039-0,01
3	Транс-1,2-дихлоретилен	0,0009-0,001
4	Чотирихлористий вуглець(терахлорметан)	0,0215-0,1
5	Бензол	0,01-0,1
6	Хлороформ(трихлорметан)	0,0134-0,1
7	1,1,2-трихлоретилен	0,019-0,1
8	1,2-ДХЕ	16,4-30,4
9	Перхлоретилен(терахлоретилен)	0,418-1,0
10	1,1,2-трихлоретан	36,61-22,61
11	1,1,2,2-тетрахлоретан	2,034-5,034
12	Етиленхлоргідрин (ЕХГ)	0,444-0,7
13	1,1-дихлоретан	0,16-0,2
14	∑х Неідентифіковані поліхлоровані вуглеводні Всього:	43,865-39,338 100

8.1.5. Методи утилізації хлорорганічних відходів

В світовій промисловій практиці для утилізації хлорорганічних відходів застосовуються такі методи: регенерація, окиснення, різні варіанти спалювання, хімічна і плазмохімічна переробка, відновлювальний піроліз, електрокрекінг, захоронення [26, 28–32].

Надзвичайно екологічним та перспективним є метод утилізації шляхом **регенерації** найбільш цінних компонентів ХОВ. Однак цей процес можна застосувати тільки для виділення з відпрацьованих сумішей легкокиплячих хлорорганічних розчинників (трихлоретилену, тетрахлоретилену і т. п.), які можуть застосовуватись для знежирення металів. Цей спосіб не підходить для утилізації ХОВ виробництва ДХЕ і ВХ внаслідок низького вмісту в них перчислених вище сполук.

8.1.5.1. Метод спалювання хлорорганічних відходів

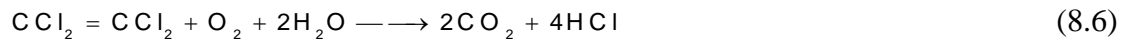
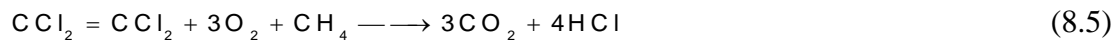
Найбільш широко як у СНД, так і в зарубіжній промисловості високорозвинутих країн застосовують різні варіанти **спалювання** хлорорганічних відходів. Незважаючи на те, що цей метод дуже старий, він продовжує вдосконалюватись, і про це періодично виходять нові публікації та патенти [38].

Термічні (вогневі) способи знешкодження ХОВ, за допомогою яких вони окиснюються до H_2O , CO_2 , та HCl , розподіляються таким чином:

- Сумісне спалювання з паливом у діючих промислових установках
- Спалювання в хімічних, металургійних, клінкерних печах [33].
- Термічне спалювання з внесенням лужних добавок для зв'язування кислих продуктів горіння [34];
- Спалювання в спеціальних вихрових, камерних, циклонних печах [36];
- Спалювання в псевдозрідженому (псевдокиплячому) шарі інертного теплоносія або твердого палива [37-42];
- Спалювання в присутності гомогенних чи гетерогенних каталізаторів.

Розглянемо, наприклад, механізм реакцій, що відбуваються при спалюванні перхлоретилену, що міститься в ХОВ:

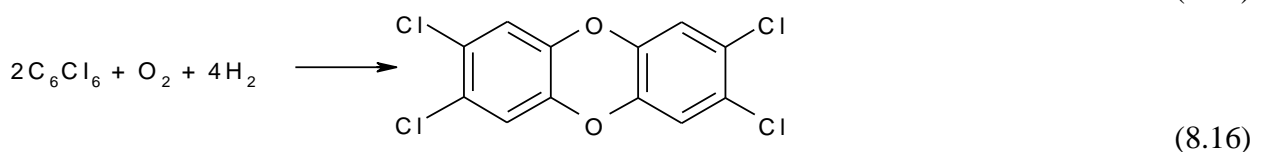
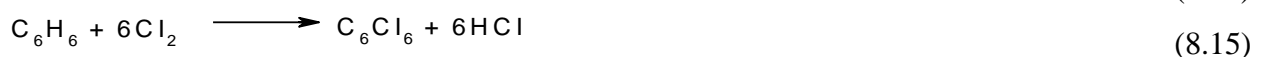
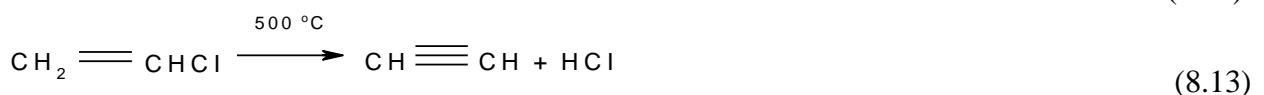
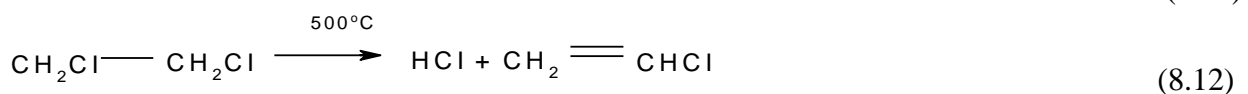
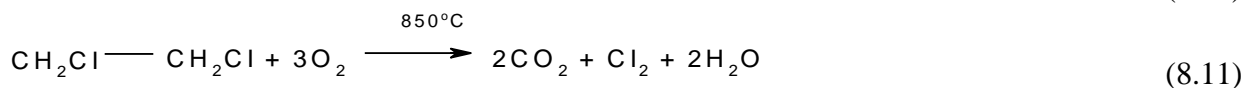
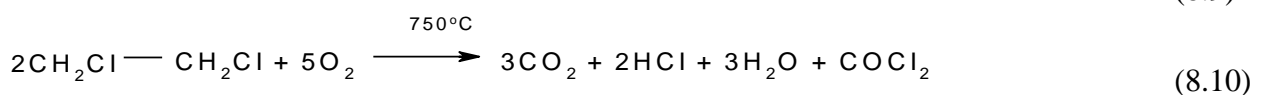




Термодинамічний аналіз показує, що для реакції (8.7), за якої знешкоджується агресивний хлор, $\Delta H^0_{298} = 57,5$ кДж/моль, і для повного проходження реакції вправо необхідна температура вище $+1000$ °С.

Реальні процеси некаталітичного спалювання для багатьох видів відходів потребують температури в інтервалі $+1000$ – 1600 °С. Наводяться дані про те, що в присутності 2 % мас води і надлишку кисню не утворюється вільного хлору і сажі. Відмічено також, що для меншої втрати енергії відходи необхідно спалювати в спеціальному пальнику при 1400 – 2000 °С з використанням палива, наприклад метану. [43-46].

При згорянні ХОВ, на прикладі 1,2-дихлоретану, крім реакції повного згорання (8.9), проходить значна кількість побічних процесів (8.9)-(8.15), внаслідок яких утворюються вільний хлор, фосген на поліхлоровані діоксини, наприклад дибензо-*n*-діоксини (8.16):



*тетрахлордобензо-*n*-діоксин*

Висока токсичність діоксинів добре відома.

8.1.5.2. Опис установки спалювання хлорорганічних відходів

При нормальному режимі роботи системи спалювання (схеми на рис. 8.6, 8.7) окиснюються всі рідкі і газоподібні хлорорганічні відходи, що утворюються на установці виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ. Більша частина тепла спалювання утилізується з отриманням гриючої пари. Хлористий водень, що утворюється при спалюванні, абсорбується з утворенням соляної кислоти. Кислота очищається за допомогою фільтра та іонообмінника і десорбується. Утворений при цьому газ HCl планувалось повертати на стадію оксихлорування, але це не досягається, оскільки він забруднений хлорорганічними відходами-ХОВ. Можлива також робота стадії без системи десорбції з відкачкою технічної соляної кислоти споживачам.

Рідкі залишки із стадії ректифікації ДХЕ поступають у збірник важкокиплячих залишків поз.1, рис.8.6. Із збірника насосом через фільтри поступають на спалювання до печі поз.2, рис.8.6. В лінію залишків, безпосередньо перед пальником, через регулятор витрати подаються легкокиплячі залишки з різних стадій (в основному із стадії оксіchlорування). Крім рідких залишків, безпосередньо в камеру спалювання направляються газоподібні залишки із колекторів вологих абгазів (GWW) і сухих абгазів (GWD). В камері спалювання поз.2 спалюються всі рідкі залишки і абгази з додаванням повітря і технологічної води, а також, якщо необхідно, водню при тиску близько 0,03 МПа (0,3 бар) і температурі 1250°C. При спалюванні утворюються HCl, CO₂, H₂O і сліди хлору, можливе утворення низки інших небажаних продуктів (в тому числі діоксинів).

В якості паливного газу використовують метан. Для зменшення утворення вільного хлору під час спалювання рідких залишків у піч подається водень. Максимальна витрата водню складає 107 м³/год.

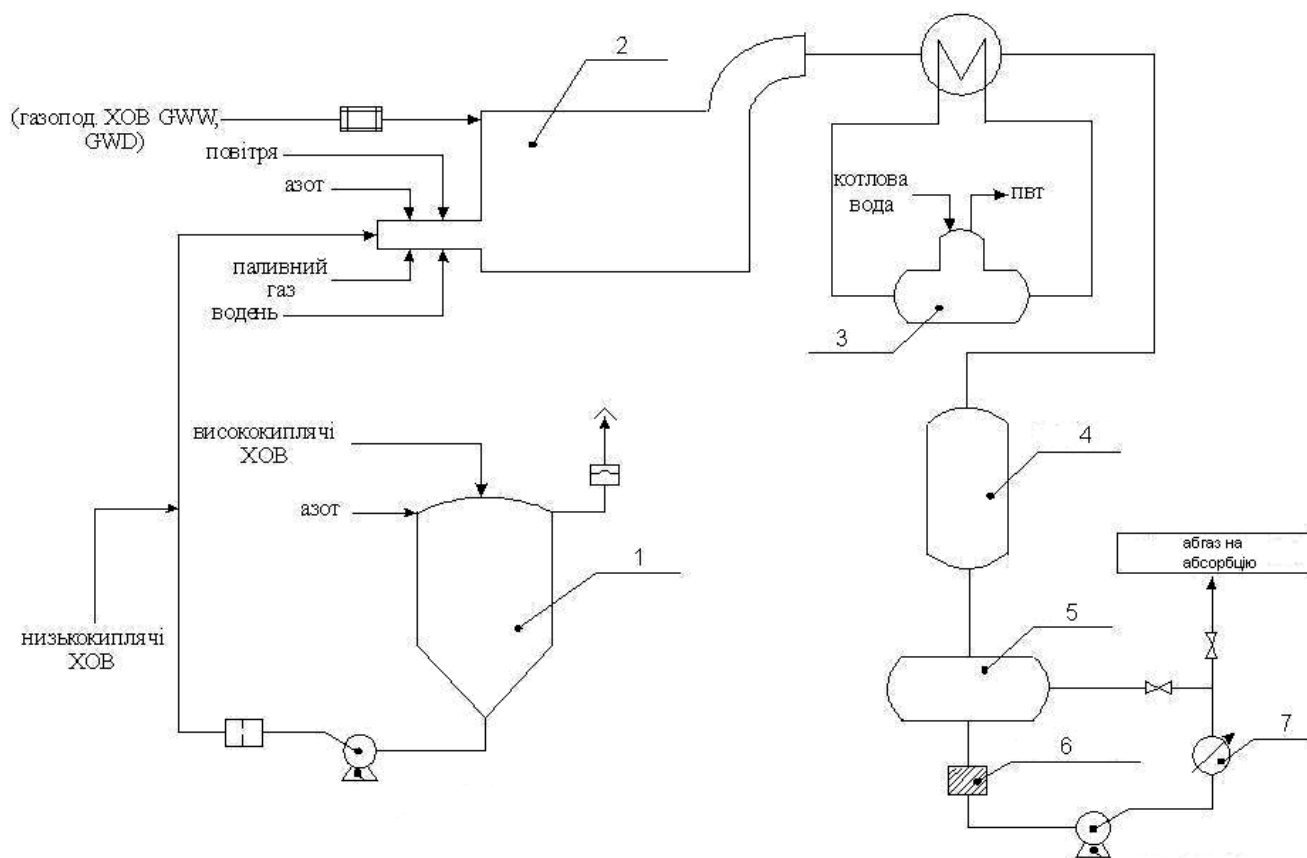


Рис.8.6. Схема стадії спалення хлорорганічних відходів виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ.

1 – збірник важкокиплячих залишків; 2 – камера спалювання; 3 – паровий генератор; 4 – гартувальна колона; 5 – збірник; 6 – фільтр і рН-метр; 7 – водяний холодильник.

Для продувки штуцерів подачі рідких залишків ХОВ і технологічної води після перекриття подачі (при блокуванні чи зупинці печі) використовується азот, який подається автоматично по клапанах після зупинки.

Димові гази із печі спалювання поступають у парогенератор поз.3. В парогенераторі температура димових газів знижується приблизно від 1250 °С до 320–250 °С. Тепло газів спалювання передається в міжтрубному просторі парогенератора котловій воді. Утворена при цьому пара збирається у паровому барабані поз.3 і з тиском до 1,2 МПа (12 бар) виводиться у колектор пари високого тиску.

перепаду тиску. Температура кислоти регулятором може за допомогою теплообмінника поз.10 приводитись у відповідність з вимогами ентальпії. Циркулюючий потік – абсорбер-десорбер повинен встановитись таким, щоб в кубі десорбера, по можливості, утворювалася концентрована соляна кислота без збільшення вмісту HCl у абгазі.

Димові гази, насичені водяними парами з 20-ї тарілки, охолоджуються у парціальному конденсаторі поз. 11, рис 8.7 до 40 °С. Конденсат збирається у збірнику поз.12. Частина конденсату подається насосом у вигляді флегми на колону абсорбції поз.8. Частина води від насоса може виводитись до промивної колони поз.14. Якщо кількість флегми встановлюється недостатньою, в колону промивки може попасти HCl з димовими газами. Причиною проскоку HCl може бути недостатня кількість абсорбційної рідини, тобто концентрація кислоти на виході з куба колони абсорбції зависока. По колоні абсорбції ведеться постійний контроль температурного режиму за допомогою приладів (3-я і 15-та тарілки відповідно).

Потік кислоти із куба абсорбера від насоса проходить через водяний холодильник поз.13. Далі кислота проходить послідовно через фільтри для видалення сажі і домішок, що можуть бути в кислоті. При простій стадії оксіхлорування (або, у нашому випадку, неможливості використання HCl-газу) і десорбції, потрібна утилізація HCl у вигляді кислоти. В такому випадку злив із куба абсорбера служить абсорбційною рідиною для ковпачкових тарілок. При необхідності можна через холодильник поз.13, фільтри і іонообмінники 15А/В організувати циркуляцію від насоса назад на 12-ту тарілку колони абсорбції поз.8.

Іонообмінники 15А/В призначені для видалення заліза, що міститься у циркуляційній кислоті. Проходження через іонообмінники здійснюється зверху вниз, зворотна промивка ведеться знизу вверх технологічною водою. Іонообмінники обладнані системою трубопроводів із клапанами – приладами перепаду тиску. Якщо десорбція не працює, то кислота після іонообмінника повертається на абсорбер. Потік кислоти після іонообмінників проходить через міжтрубний простір протитечійного теплообмінника поз.9, де підігрівається кислотою із куба десорбера і через регулятор витрати подається на насадку колони десорбції.

Димовий газ із абсорбера після парціального конденсатора поступає у промивну колону поз.14. Колона промивки являє собою сталевий гумований апарат, котрий має всередині два шари насадки. Над нижньою насадкою вводиться промивний розчин, що поступає від циркуляційного насоса через водяний холодильник поз.18. На всмоктування насоса подається розчин NaOH. Колона промивки видаляє залишковий HCl і Cl₂, які можуть проскочити із стадії абсорбції. Вільний хлор шляхом взаємодії з розчином NaOH перетворюється у хлорид і гіпохлорид натрію. Це хімічне перетворення відбувається у нижній частині колони.

Стічна вода із куба колони самозливом поступає на стадію очистки стічних вод. У верхню частину колони по витратоміру подається технологічна вода з метою вимивання частинок NaOH, якщо вони проникли в абгази, а також для кінцевої і тонкої очистки абгазу

Найважливішим параметром печі спалювання ХОВ є час контакту в зоні підвищеної температури. У звичайних камерних, вихрових та інших печах час контакту в гарячій зоні становить 0,8–2,0 с, печі потребують вузлів охолодження продуктів згоряння (“закалка”) та нейтралізації кислих продуктів спалення.

Спалювання в печах ХОВ потребує великих витрат на паливо для створення температури 1000–1600 °С, а товарним продуктом такого процесу може бути тільки абгазна (неочищена) соляна кислота у разі високого вмісту хлору у відходах.

Знешкодження хлорорганічних відходів вогнем включає в себе ще одне важливе завдання: очистку абгазів від фосгену і хлористого водню перед їх викидом в атмосферу. Для цього розроблений спосіб каталітичної гідратації фосгену в присутності вапнякової суспензії [47].

Внесення лужних агентів – водних розчинів чи суспензій – для зв'язування агресивних газів призводить до локальних зон зниження температури, появи в димових газах хлоратів, підвищеної корозії обладнання.

Спосіб спалювання ХОВ при низьких температурах і великих тисках характеризується низькою продуктивністю [33].

В дослідженні авторів [48] доповідається про можливість мінімізації об'ємів відходів, що утворюються на установках по спаленню – таких, як золи, шлаки, пил, стічні води. Для цього, згідно технології TAZAS, в зону горіння вводиться кисень в значних концентраціях при температурі 1300–1400 °С. При цьому руйнуються практично всі органічні речовини і відділяються важкі метали.

В науковій літературі не існує єдиної думки щодо екологічної безпеки спалювання хлорорганічних відходів. Практично в усіх варіантах спалювання ХОВ необхідна подальша очистка димових газів від слідів фосгену та хлору. Але найбільшу небезпеку становлять хлорзаміщені дибензо-пара-діоксини та дибензофурани, що утворюються при неповному (особливо низькотемпературному) згорянні ХОВ [12, 49]. Діоксини є надзвичайно небезпечними токсикантами. Будова, токсикологія діоксинів та сучасний стан досліджень механізмів їх утворення, розробки технологій, спрямованих на зниження викидів діоксинів, добре висвітлено в огляді [51].

Деякі автори вважають, що при певних умовах можна добитись повноти згорання ХОВ з утворенням тільки оксидів вуглецю та хлористого водню, отже, процес спалювання ХОВ може бути цілком екологічно безпечним [1, 32]. Автори публікацій [33, 37] посилаються на нормативи Європейського Союзу, а саме на “правило 2-х секунд”. Згідно нього, для гарантованого знищення діоксинів при спалюванні геометрія гарячої зони печі повинна забезпечити перебування газів в зоні з температурою не менше 850 °С на протязі не менше 2-х секунд при концентрації кисню більше 6 %.

Для дотримання цих нормативів на ВАТ “КНДІ”СИНТЕКО” розробили спосіб спалення хлорорганічних відходів в клінкерній печі діаметром 2,5 м та довжиною 75 м (!). Спалення проводиться при температурах 1100–1500 °С. За таких умов досягається відсутність фосгену та хлорорганічних сполук в димових газах [33].

Технологія високотемпературного спалювання, розроблена НДІ “Кристалл”, реалізує виконання умов “правила 2-х секунд” в технології спалювання відходів в шлаковому вспіненому розплаві при подачі кисню в газоліфтному режимі. При цьому відходи, попадаючи на шар вспіненого розплаву шлаку(при співвідношенні 1:100), повністю газифікуються і спалюються при температурі 1500–1600 °С на протязі 10 сек.

Однак в літературі обґрунтовується також протилежна точка зору. На думку авторитетного еколога Л.А.Федорова [52, 53], діоксини практично неможливо знищити спалюванням, оскільки при поступовому охолодженні газової суміші на виході з печі вони здатні до відновлення. Щоб відновлення діоксинів не відбувалось, закалка (тобто охолодження газової суміші) повинна складати десятки долі секунди, чого практично неможливо досягти на практиці.

Дослідження [54] установки спалювання хлорорганічних відходів на ЗАТ “Каустик” м. Стерлітамак, Росія, показало, що викиди дибензо-пара-хлор-діоксинів і дибензофуранів з твердими відходами складає 93–99 % від загальної емісії установки. Захоронення цих відходів створює вторинні джерела забруднення діоксинами.

На установці по спалюванню хлорорганічних відходів в Треді (Франція) димові гази проходять перед викидом у атмосферу 6 стадій очистки: електрофільтр, 4 промивні башти (вапнякове молоко, вода, луг) і мокрий електрофільтр. Повідомляється, що ця установка, вартість якої складає 150 млн. франків, розрахована на спалювання 40 тис. т/рік хлоровмісних відходів, є надзвичайно дорогою як за капіталовкладенням, так і в експлуатації, не приносить доходу [55].

Підсумовуючи недоліки способу спалювання хлорорганічних відходів, можна сказати наступне:

- Метод спалювання є економічно недоцільним, оскільки при цьому втрачається вуглеводнева сировина, органічний хлор, а також паливо.
- Хлористий водень, що утворюється при цьому, забруднений ХОВ і не може бути використаним в процесі оксихлорування, а збут на технічну соляну кислоту, забруднену ХОВ, в теперішній час обмежений.
- З аналізу публікацій про дані питання можна зробити висновок, що спалення ХОВ достатньо ризиковане в екологічному відношенні.

8.1.5.3. Інші методи знешкодження хлорорганічних відходів

Метод окиснення хлорорганічних відходів [31, 32, 56, 57] здійснюється з застосуванням каталізаторів, що понижують температуру процесу. Каталізаторами процесу служать сполуки, що містять 3-х та 6-и-валентний хром, а також хроміт кобальту із структурою шпінелі [58]. Можливе проведення процесу в псевдокиплячому шарі каталізатора з використанням в якості окисника повітря або кисню [59]. Кінцевими продуктами окиснення хлорорганічних відходів є не тільки хлористий водень та діоксид вуглецю, але і трихлоретилен, перхлоретилен та поліхлоровані етани, вміст яких в утвореному газі складає до 60 %. Каталітичне окиснення хлорорганічних відходів можна застосовувати тільки для газоподібних або летких відходів, які суттєво розводяться повітрям для запобігання термічної дезактивації каталізаторів.

Пропонується також [60] окиснювати ХОВ, попередньо адсорбовані піском під дією перекису водню в присутності солей заліза. При даних умовах ефективно розкладаються навіть такі стійкі ароматичні сполуки, як пентахлорфенол, при чому органічно зв'язаний хлор виділяється у вигляді хлорид-іону.

Процеси окиснення в результаті призводять до утворення сумішей хлору і хлористого водню, розділення та концентрування яких економічно недоцільно, а нейтралізація вимагає значних кількостей лужних реагентів.

Один з найстаріших методів хімічної переробки хлорорганічних відходів оснований на їх **вичерпному хлорюванні** при підвищених тисках (і температурах) [24, 29, 32]. При вичерпному хлорюванні хлорорганічних відходів одержується суміш перхлорвуглеводнів, головним чином чотирихлористого вуглецю і перхлоретилену [61, 62, 63]. Процес проводять при 500–700 °С в спеціальних циліндричних реакторах і тиску від 200 до 320 атмосфер. В інших патентах процес проводиться з використанням киплячого шару активованого вугілля, перліту, оксиду алюмінію, кремнезему, карбідів металів.

Застосування киплячого шару активованого вугілля [61] Al_2O_3 , SiO_2 , карбідів металів [64], мікросілікагелю [65] дозволяє знизити температуру процесу в межах 240–250 °С, 250–500 °С, 200–700 °С. В патенті [66] використовують в якості каталізаторів хлориди металів. Конструкції реакторів передбачають погашення горіння компонентів реакції.

Для **хлоролізу** можна використовувати тільки однорідні за хімічним складом малов'язкі відходи, що не містять смоли, тверді включення та домішки, що отруюють процес. Вміст хлору в ХОВ повинен бути більше 45 %.

Вичерпне хлорювання можливо застосовувати тільки для хлорорганічних відходів, що поступають з великотоннажних виробництв ВХ [24]. Однак ХОВ, що утворюються на ТОВ “Карпатнафтохім”, не задовільняють таким вимогам. Російські великотоннажні виробництва ВХ, наприклад установка в Саянську, також не можуть застосовувати цей метод утилізації для своїх хлорорганічних відходів, оскільки останні збагачені вищими хлорорганічними похідними, а також поліхлорованими бензолами.

На сьогоднішній день значення процесу хлоролізу сильно понизилось. Це пояснюється тим, що основний продукт вичерпного хлорювання – чотирихлористий вуглець (ЧХВ) – в основному використовувався для виробництва фторхлорвуглеводнів (фреонів). Згідно Монреальського протоколу про охорону озонового шару Землі, виробництво фреонів скорочено. Отже, ЧХВ став продуктом обмеженого попиту.

Інша група хімічних процесів, що пропонується для утилізації хлорорганічних відходів – **гідрування** [67–72]. Напрямок процесів при гідруванні залежить від умов його

проведення, складу ХОВ, природи каталізатора. Основним із процесів гідрування хлорорганічних відходів є добування паливного газу.

НДІ “Синтез” пропонує технологію переробки ХОВ виробництва ВХ методом **газофазного каталітичного гідрування** [5].

Процес здійснюється в присутності паладієвих каталізаторів на носії при температурі 200–300 °С або каталізаторах на основі оксидів нікелю при температурі 350 °С. При проведенні процесу всі основні компоненти хлорорганічних відходів перетворюються, в основному, в легкі вуглеводні, що не містять хлору.

Дослідження процесу гідрування ХОВ на протічній установці ідеального витіснення показали, що паладієві каталізатори, що володіють високою активністю, забезпечують протікання реакцій гідродехлорування дихлоретану та трихлоретану з переважним одержанням етану (50–57 % мол.) В присутності нікель-хромового каталізатора селективність утворення етилену досягає 90–95 %. Нікель-хромовий каталізатор стабільно працює не менше 200 годин, та здатний до регенерації.

Гідрування хлорованих вуглеводнів фракції C_2 протікає практично з повною конверсією всіх компонентів відходів і призводить до утворення етилену і етану (вихід більше 90 %). В оптимальних умовах можливо досягти селективності процесу за етиленом до 90 %.

Реакційна суміш, що містить в основному етилен, етан, хлористий водень і водень, подається в реактор окислювального хлорування етилену. Спосіб, таким чином, дозволяє утилізувати ХОВ та зменшити розхід сировини на виробництво вінілхлориду.

При переробці 1 т освітлених хлорорганічних відходів можна одержати до 200 кг етилену. Розхід водню складає 700–800 н. м³/год.

Технологія та обладнання процесу гідрування достатньо прості. Відходи, що подаються в процес, освітлюються і випаровуються з використанням теплообмінника «труба в трубі». Потім ХОВ змішуються з воднем і подаються в реактор гідрування, а вторинні відходи спалюються.

Процес гідрування здійснюється в кожухотрубному реакторі з системою теплообміну. Пуск реактора і теплообмін проводиться за допомогою високо-температурного органічного носія (оптимальний варіант) або води і пари високого тиску.

Безумовною перевагою процесів гідрування хлорорганічних відходів є збереження вуглеводневої, найбільш цінної, компоненти відходів. Але автори рекомендують даний спосіб для переробки ХОВ, що одержані при роботі стадії піролізу ДХЕ при пониженому тиску, коли в відходах відсутні хлоровані похідні ароматичних вуглеводнів. На практиці ж хлоровані ацени практично завжди містяться в ХОВ.

Реакційні гази пропонується без додаткової обробки подавати на **стадію оксіхлорування**, але можливість цього викликає великі сумніви. Вартість створення вузла гідрування хлорорганічних відходів оцінюється авторами розробки в мільйон доларів США, тобто достатньо висока.

Розроблені наукові основи [72] безкисневого методу переробки ХОВ, оснований на відновленні хлорорганічних відходів газоподібним аміаком. Процес проходить при 500–600 °С. Перевагами запропонованого процесу є більш низькі капітальні та експлуатаційні витрати, ніж при гідруванні, та можливість переробки широкого спектру хлорорганічних сполук (бойові отруюючі речовини, отрутохімікати).

Але щодо хлорорганічних відходів виробництва ДХЕ і ВХ даному способу властиві ті самі недоліки, що і гідруванню.

Останнім часом увага приділяється дослідженню **піролізу** хлорорганічних відходів. Цей процес дозволяє одержувати з ХОВ безводний хлористий водень, хлорорганічні та деякі інші продукти [73–77].

Деякі з хлорорганічних сполук – компонентів ХОВ – термодинамічно нестабільні і при їх піролізі виділяється енергія, тобто має місце екзотермічний ефект. Цей ефект

відомий і застосовується на практиці, при цьому процес проходить автотермічно [74, 77], що сприяє ініціюванню піролізу, який починається при 400–600 °С.

Плазмохімічний спосіб переробки хлорорганічних відходів [24, 26, 31, 32, 78] оснований на піролізі або окисленні відходів у високотемпературному струмені плазموутворюючого газу – водню, інертного газу або повітря. При цьому в середовищі водню або інертного газу утворюються хлорорганічні речовини, які можна виділити з продуктів піролізу з метою їх утилізації. Саме з цим процесом Міністерство хімічної промисловості колишнього СРСР пов'язувало свої надії, заявляючи, що проблеми утилізації хлорорганічних відходів в нашій країні не існує.

Недоліками плазмохімічного методу переробки ХОВ у водні і інертних газах є дороговизна, висока енергоємність, багатостадійність процесу, складність фракціонування продуктів піролізу, нестабільна робота плазмотронів та плазмохімічних реакторів.

Плазмохімічний спосіб перспективний для великотоннажних хлорорганічних виробництв з відходами постійного хімічного складу. Зміни в складі відходів негативно впливають на роботу плазмохімічного реактора і якість утворених продуктів [26].

Окремою групою серед перелічених методів утилізації хлорорганічних відходів є знешкодження і знищення їх **біологічною деградацією**. Запатентований також спосіб очистки і схема процесу, щодо забезпечення видалення із зольних залишків продуктів спалювання хлорорганічних відходів. Процес [79] забезпечує видалення з вихідного матеріалу поліхлорованих дибензо-парадіоксинів, хлорованих дибензофуранів та планарних дифенілів.

Процес очистки пропонується здійснювати при переміщенні вихідного матеріалу через реактор, що містить біологічні середовища, які забезпечують видалення вказаних хімічних сполук. Процес очистки триває декілька днів, а повна очистка досягається через 30 днів.

Запропонований ще спосіб [80] біологічного розкладу поліхлорованих ароматичних сполук в ґрунті клітинними слизовими грибами, з яких в живильному середовищі одержуються бактерії.

Пропонується очищати вентиляційне повітря за допомогою заселених мікроорганізмами біофільтрів, що здатні перетворювати шкідливі речовини (хлоровані, у тому числі і ароматичні вуглеводні) в вуглекислий газ, воду та солі [81]. Дослідженням виявлено, що швидкість руйнування шкідливих речовин в подібних фільтрах може досягати 30–40 г/м·год, а ступінь розкладу перевищує 90 %.

Біологічні методи здатні ефективно очищати повітря, стічні води та ґрунти від забруднення ХОВ в невеликих кількостях. Однак вони не здатні вирішити проблему утилізації десятків тисяч тонн концентрованих хлорорганічних відходів і, головне, цінні складові ХОВ при такій очистці втрачаються.

В умовах стрімкого зростання кількості відходів хлорорганічного синтезу і відсутності недешевого обладнання для їх утилізації хлорорганічні відходи подекуди захороняють у підземні горизонти [82–83].

У випадку твердих, нерозчинних у воді відходів це допустимо в звичайних екранованих камерах. Але захоронення рідких відходів повинно здійснюватись в спеціально обладнаних камерах з неперервним контролем їхнього стану. Створення таких полігонів в умовах звичайних ґрунтів є технічно складним завданням і обходиться значно дорожче від спалювання.

8.1.6. Нові методи переробки та утилізації хлорорганічних відходів.

8.1.6.1. Хлорування хлорорганічних відходів

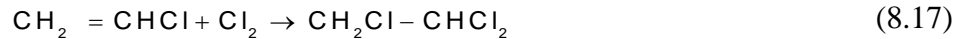
На Україні експлуатувався процес фірми “Спейшем” виробництва перхлоретилену (ПХЕ) і чотирихлористого вуглецю (ЧХВ) методом високотемпературного хлорування вуглецевої сировини при температурі 565–585 °С, в якому в якості вуглецевої сировини можуть бути використані рідкі хлорвуглеводні. Це виробництво на сьогоднішній день зупинено через причину нерентабельності. З метою перевірки можливості утилізації

основної частини ХОВ виробництва вінілхлориду шляхом їх вичерпного хлорування на цій установці авторами була проведена дана робота [84].

Наявність ненасичених вуглеводнів заважає використанню ХОВ в якості вуглеводневої сировини у виробництві чотирьохлористого вуглецю і перхлоретилену. Шляхом хлорування ненасичених сполук можна перевести їх у насичені сполуки [84].

Хімізм хлорування ненасичених вуглеводнів такий:

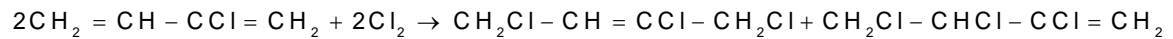
Вінілхлорид (ВХ): реакція хлорування йде з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



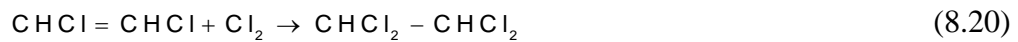
Хлористий аліл хлорується з утворенням 1,2,3-трихлорпропану:



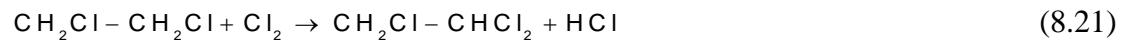
Хлоропрен хлорується до 1,2,4-трихлор-2-бутену і 2,3,4-трихлор-1-бутену:



Транс-1,2-дихлоретилен: хлорування йде з утворенням 1,1,2,2-тетрахлоретану:



1,2-дихлоретан реагує з хлором з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



Бензол з хлором вступає в реакції заміщення з утворенням хлорбензолу:



Можлива також реакція приєднання хлору з утворенням гексахлорбензолу:



8.1.6.2. Лужне дегідрохлорування хлорорганічних відходів

Відомий спосіб [114] одержання вініліденхлориду водно-лужним дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану в присутності каталізатора та спиртової добавки відрізняється тим, що водно-лужному дегідрохлоруванню при температурі 15–200 °С в присутності каталізатора диетилаліл-γ-хлорпропеніламоній-хлориду або ди-β-оксіетилаліл-γ-хлорпропеніламоній-хлориду і спиртової добавки ROH, де R – аліл C₂–C₄, ClCH = CH – CH₂OH, при мольному співвідношенні каталізатора до спиртової добавки 1 : 1–3, піддають 1,1,2-трихлоретан (за реакціями 8.24, 8.25) в суміші освітлених хлорорганічних відходів виробництва перхлорвінілу з подальшим виділенням вініліденхлориду, трихлоретилену та 1,1,1,2-тетрахлоретану з органічної фази.

Недоліком цього способу є по-перше те, що для нього потрібно використовувати тільки освітлені відходи виробництва перхлорвінілу. По-друге, складність процесу обумовлюється використанням складного каталізатора міжфазного переносу та спеціальної спиртової добавки, в якості якої використовуються насичені і ненасичені спирти з вмістом вуглецю C₂–C₄, які після синтезу потрібно видаляти з реакційної маси.

Близьким до описаного способу є спосіб одержання вініліденхлориду водно-лужним дегідрохлоруванням трихлоретану [115] дією водного NaOH в присутності каталізатора. Водно-лужному дегідрохлоруванню піддають трихлоретан, що міститься в освітлених відходах виробництва вінілхлориду, добутого газофазним дегідрохлоруванням дихлоретану, без виділення його з суміші відходів, що містять:

- 1,1,2-трихлоретану – 50–70 %;
- 1,2-дихлоретану – 10–15 %;
- перхлоретилену – 15–20 %;
- тетрахлоретану – 2–3 %;

При температурі 15–20 °С в присутності каталізатора диетилаліл-γ-хлорпропеніламонійхлориду ((C₂H₅)₂ – CH₂ – CH = CH₂; – CH₂ – CH = CHCl – N⁺/Cl⁻) або ди-β-оксіетилаліл-γ-хлорпропеніламоній хлориду (HOCH₂)₂ – CH₂ – CH = CH₂; – CH₂ – CH =

$\text{CHCl} - \text{N}^+/\text{Cl}^-$) з добавкою до нього спирту формули ROH , де R – алкіл $\text{C}_2\text{--C}_4$, $\text{HOCH}_2 - \text{CH} = \text{CHCl}$, при мольному співвідношенні спирту до каталізатора 1 – 3 : 1, з подальшим видаленням випавшого в осад NaCl і органічної фази, розділенням її на індивідуальні продукти, вініліденхлорид, дихлоретан і перхлоретилен.

Складність процесу обумовлена використанням спеціального каталізатора міжфазного переносу в кількості 0,8 % – 1 % до трихлоретану.

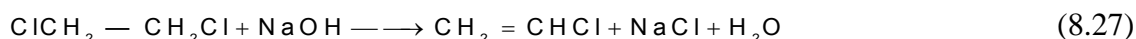
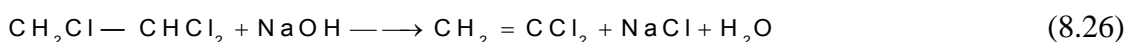
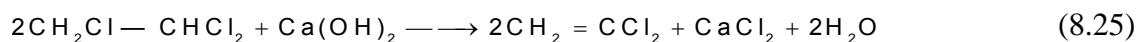
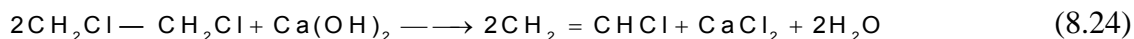
Додаткове використання хлорпропенілового спирту в кількості від 1–3 вагових частин у відношенні до 1 вагової частини каталізатора, який потім необхідно відділяти від реакційної маси.

Відносно велика кількість використовуюваного NaOH , необхідна кількість якого становить 1,3–1,5 моль на 1 моль трихлоретану, тобто 30 % NaOH від маси реакційної суміші, при цьому вихід вініліденхлориду не перевищує 92–97 %, а конверсія трихлоретану – 98–99 %.

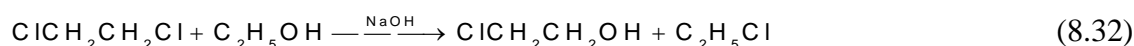
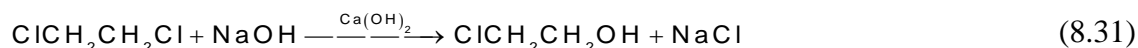
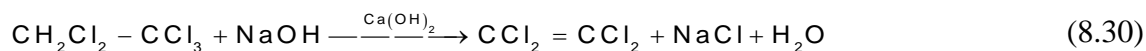
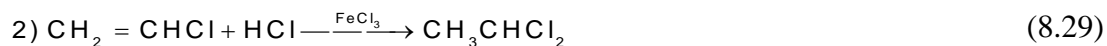
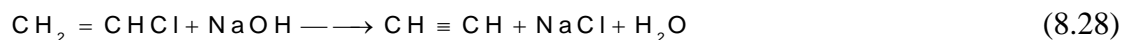
В основу запропонованого авторами книги методу утилізації ХОВ [78] поставлене завдання спрощення та інтенсифікації технологічного процесу лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду зі збільшенням кількості виділених з продуктів реакції вінілхлориду і вініліденхлориду і інших ненасичених мономерів та використання для цього процесу суміші лужних компонентів $\text{NaOH} : \text{Ca}(\text{OH})_2$ в співвідношенні 1 : 2 і кількості, що не перевищує 20–30 % від реакційної маси хлорорганічних відходів, при температурі 50–75 °С на протязі 1–2 годин при інтенсивному перемішуванні $n = 150\text{--}300$ об/хв.

Використання для гомогенізації та інтенсифікації процесу, замість спиртової добавки, високооберткових пропелерних мішалок, які гомогенізують гетерофазну систему рідких хлорорганічних відходів, водного розчину NaOH та свіжоприготовлену суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в одну гетерофазну систему, що приводить до прискорення процесу лужного дегідрохлорування, та збільшення виходу ненасичених мономерів, в тому числі вінілхлориду та вініліденхлориду, а також збільшення конверсії дихлоретану і трихлоретану.

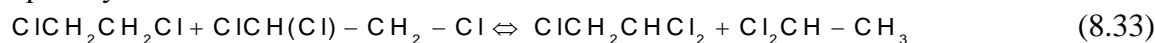
Під час процесу відбуваються наступні основні реакції утворення вінілхлориду і вініліденхлориду :



Крім цього, відбувається утворення побічних продуктів ацетилену, 1,1-дихлоретану, тетрахлор(перхлор)етилену і етиленхлоргідрину:



Можливе також протікання реакцій обміну з утворенням 1,1-дихлоретану і трихлоретану:



8.1.6.3. Сополімеризація хлорорганічних відходів

Промислова установка для лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів у випадку, якщо кінцевими продуктами виробництва були б ВХ і вініліденхлорид, включала б в себе громіздкі стадії з ректифікації та розділенню ВХ і ВДХ, холодильні установки для зрідження одержаних продуктів, газгольдери для зберігання зріджених ВХ і ВДХ, зливно-наливні естакади для транспортування цих продуктів залізничним або автомобільним транспортом.

Перечислені фактори здорожують вартість установки для утилізації відходів на 25–30 %. Крім того, зважаючи на надзвичайну пожежо-вибухонебезпечність продукції, на такому виробництві повинен діяти постійний складний комплекс заходів техніки безпеки.

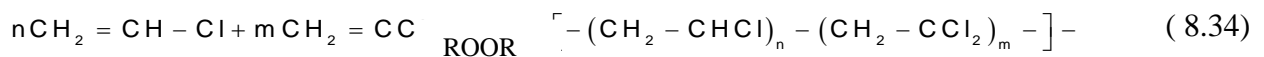
Тому авторами було запропоновано новий спосіб [79] проведення полімеризації одержаних вінілхлориду і вініліденхлориду одразу після стадії лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів, без вузла їх розділення та довготривалого зберігання, що здешевлює капітальні витрати на установку та підвищує промислову безпеку усього виробництва.

На цій стадії ми пропонуємо проводити співполімеризацію вінілхлориду і вініліденхлориду, що утворилися, та частини ХОВ з ненасиченою фракцією С₅–С₉. Ця фракція є побічним продуктом, що утворюється при піролізі дизельного палива, на виробництві олефінів. Вона утворюється у вигляді дистилату при розділенні пірогазу при його охолодженні та компримуванні. Фракція С₅–С₉ містить значні кількості цінних дієнових мономерів: ізопрену до 20–25 %, циклопентадієну 20–25%, інших пентадієнів 10–14 %.

Попередньо проводиться лужне дегідрохлорування ХОВ, де в першу чергу реагує 1,1,2-трихлоретан (ТХЕ) потім ДХЕ. Потім в середовищі цих же самих ХОВ, збіднених на ТХЕ і збагачених на вініліденхлорид і ВХ, проводиться співполімеризація з фракцією С₅–С₉ [85–87].

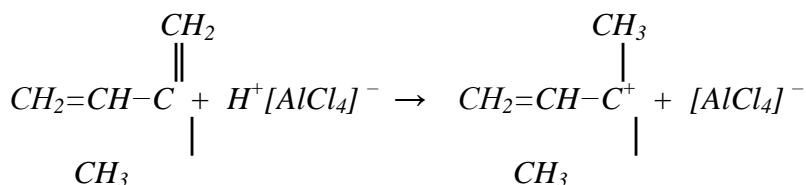
Хімічні процеси утворення полімерних сполук, що відбуваються при сополімеризації хлорорганічних відходів (ХОВ) та ненасиченої фракції С₅–С₉ (30% ізопрена), можна описати такими реакціями [85]:

1. Утворення сополімерів ВХ і ВДХ в складі ХОВ по вільнорадикальному механізму [116]:

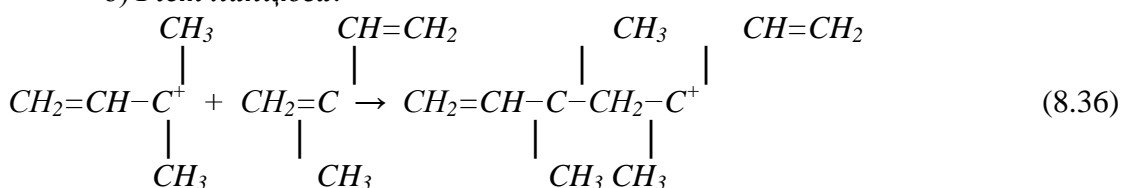


2. Полімеризація ненасичених компонентів фракції С₅–С₉, що відбувається по катіонному механізму на прикладі ізопрена:

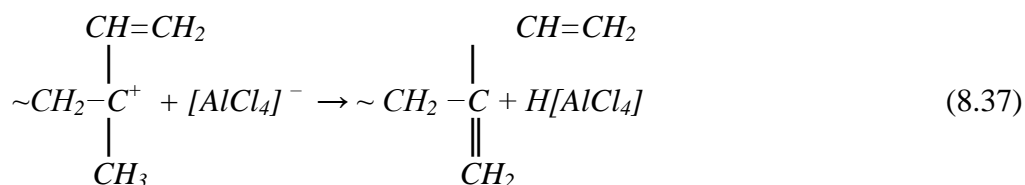
а) *Каталіз* полімеризації ізопрена за участю хлориду алюмінію та хлороводню, що міститься в ХОВ, через стадію утворення карбокатиону:



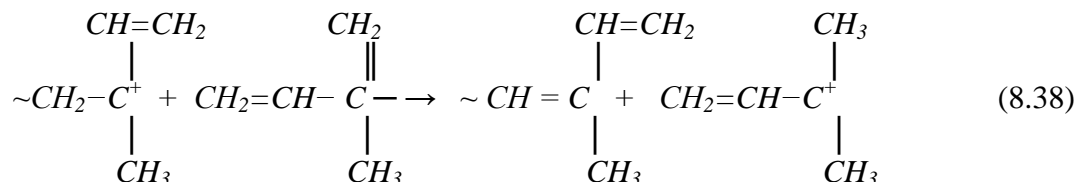
б) *Ріст ланцюга*:



в) *Обрив ланцюга* передачею ланцюга на противоіон каталізатора:



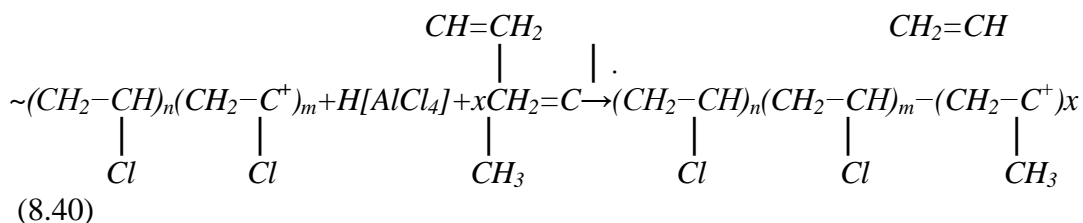
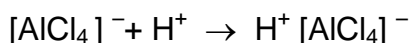
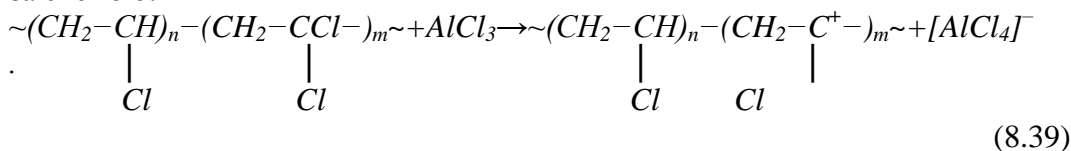
г) **Обрив ланцюга** передачею ланцюга на мономер:



Хімічна взаємодія сополімерів ВХ і ВДХ з апротонною кислотою AlCl_3 приводить до утворення карболанцюгових макроіонів, які здатні викликати полімеризацію олефінів і дієнів, що входять до складу фракції $\text{C}_5\text{--C}_9$ [86]. Поряд з полімеризацією і сополімеризацією олефінів, що входять до складу ненасиченої фракції $\text{C}_5\text{--C}_9$, протікає також процес іонного прищеплення ізопрену, пентадієну і н-пентену на сополімерах ВХ і ВДХ. Одержання привитих полімерів проводиться в середовищі органічного інертного розчинника, в якості якого автори [117] випробували ксилол, толуол, гептан, чотирихлористий вуглець та диметилфеніламін.

Привитий сополімер ВХ і ВДХ за рахунок розгалуження та зшивки з вище названими олефінами практично нерозчинний у використаних розчинниках і виділяється як нерозчинна фаза у той час, як сополімери цих олефінів розчинні. Треба також зазначити, що каучуки, одержані сополімеризацією олефінів фракції $\text{C}_5\text{--C}_9$, на відміну від мономерних олефінів, нездатні вступати у хімічну взаємодію з сополімером ВХ і ВДХ [118].

Реакція прищеплення до сополімеру ВХ і ВДХ на прикладі ізопрену протікає [119] за схемою:



8.1.6.4. Утилізація хлорорганічних відходів переробкою їх в сірковмісні полімерні продукти – тіоколи

Запропонований авторами [92] спосіб оснований на поліконденсації ХОВ з розчинами тетрасульфіду натрію або калію в присутності каталізаторів міжфазного переносу. Замість води, при приготуванні розчинів тетрасульфідів використовуються в якості розчинника так звані сульфидовмісні луги, що є відходами виробництва олефінів. Ці відходи утворюються на виробництві етилен-пропілену в процесі лужної промивки

пірогазу від кислих газів – H_2S , CO_2 . Сульфідовмісні луги містять 12–20 % сульфиду натрію, та 4–6% гідроксиду натрію. На сьогоднішній день для сульфідовмісних лугів відсутні ефективні методи утилізації, а їх кількість, що утворюється на установці з виробництва етилен-пропілену потужністю 250 тис.т/ рік, доходить до 7000 тонн/ в рік [88–91].

Поліконденсація хлорорганічних відходів сульфідів натрію і калію протікає за механізмом нуклеофільного заміщення SN_2 хлорних груп полісульфід- і сульфід-аніонами. Нуклеофільне заміщення атомів хлору в похідних алканів протікає без ускладнень, при невисоких температурах і атмосферному тиску. В той же час хлорзаміщені етилені і ароматичні сполуки, що входять в склад ХОВ, малоактивні в реакціях нуклеофільного заміщення. Тому для повної нейтралізації ХОВ в м'яких умовах необхідно застосовувати катализатори міжфазного переносу. Катализаторами процесу міжфазної поліконденсації широко застосовуються похідні тетраорганіл-амонію (четвертинні солі амонію). Відомо [88], що активність похідних тетраорганіл-амонію (ТОА) в якості катализатора міжфазного переносу зростає із збільшенням об'єму катіону тетраалкіламонію внаслідок збільшення його ліпофільності. Встановлено, що таке порівняння може бути коректним лише при однаковому аніоні. Однак зміна природи аніона катализатора суттєво змінює його активність [93]. На прикладі похідних тетрабутиламонію показано, що їх ефективність зростає при переході від броміду до гідроксиду і далі до перхлорату та йодиду. При цьому йодид тетрабутиламонію виявляється більш активним, ніж деякі ТОА з більш об'ємними катіонами, але які містять в якості аніонів хлорид, бромід, або метилсульфат. В двофазній системі неполярний органічний розчинник і вода в присутності ТОА в м'яких умовах можливо втягнути в реакцію навіть малоактивні дихлорбензоли при використанні добавки малих кількостей нітрохлораренів. В якості активуючої добавки можуть бути використані також хлоралкани, що відрізняються високою лабільністю атомів хлору в реакціях нуклеофільного заміщення. Так, індивідуальний гексахлорбензол утворює з тетрасульфідом натрію лише олігомерні сірковмісні продукти (не більше декамеру). При введенні в реакційну суміш тетрахлоретану або гексахлоретану в поліконденсацію втягуються усі хлорпохідні.

Таким чином, багатокомпонентність хлорорганічних відходів є фактором, що полегшує процес їх утилізації методом сульфидування. Коливання в складі ХОВ вимагають лише незначної корекції параметрів технологічного процесу. В той же час для більшості відомих методів складність і непостійність складу відходів ускладнюють і навіть роблять неможливою їх утилізацію. Зміна складу хлорорганічних відходів пояснюється двома причинами. Перша причина – зміна технологічних параметрів процесів прямого і оксіхлорування, а також ректифікації 1,2-дихлоретану, таких як температура, навантаження, перехід на більш досконалі катализатори. Друга причина полягає в постійному вдосконаленні самого виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду, що відбувається під час чергових реконструкцій. Так, на сьогоднішній день, кубові залишки виробництва 1,2-дихлоретану практично не містять хлорованих ароматичних сполук, що полегшує їх переробку.

Переробка хлорорганічних відходів, що містять значні кількості ароматичних та ненасичених хлоридів, є більш складною хімічною задачею. В цьому випадку процес сульфидування необхідно проводити або в присутності значної кількості катализатора міжфазного переносу (до 3 % від маси хлорорганічних відходів), або застосовувати біполярний апротонний розчинник.

Реакції заміщення атомів хлору в ароматичних хлорпохідних протікають при температурах вище 200 °С в середовищі біполярних апротонних розчинників: N-метилпіролідону, диметилсульфоксиду, гексаметаполу, сульфолану, N,N-диметилформаміду і т.д. Це значно ускладнює процес і збільшує його вартість через високу вартість розчинників та великої енергоємності як процесу поліконденсації, так і

регенерації розчинників. Більшість розчинників токсичні, що викликає необхідність додаткової очистки стічних вод від домішків розчинника.

Найбільшою активністю володіють ТОА з несиметричними катіонами, які містять один довгий алкільний радикал: гексадецилтриметиламонійбромід, алкілбензилтриметиламонійхлорид (промисловий продукт катамін АБ), де алкіл включає 10–16 атомів вуглецю.

В якості катализаторів у вказаному процесі можуть також використані водорозчинні полімерні електроліти (полікатіони): диметилдіаліламонійхлорид (промисловий ВПК 402), полігексаметиленгуанідинійгідрохлорид (промисловий метоцид), полівінілтриазонійметилсульфат, полівінілпіридинійетилбромід та ін. Активність полімерних катализаторів дещо вища, ніж низькомолекулярних ТОА. При їх застосуванні процес реалізується при вмісті катализатора 0,5 % від маси хлорорганічних ароматичних сполук. При застосуванні полімерних катализаторів показана можливість переробки суміші органічних поліхлорпохідних, що містять до 50 % ароматичних похідних.

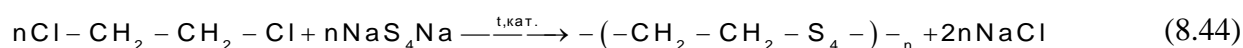
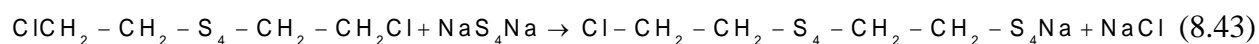
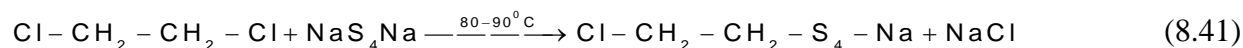
Порівняно низький (до 3 % від маси ХОВ) розхід катализатора міжфазного переносу в порівнянні з розчинником (для N,N-диметилформаміду – 38 %) забезпечує суттєве зростання економічного ефекту в результаті виключення застосування апротонних диполярних розчинників. Відпадає необхідність в вузлі регенерації N,N-диметилформаміду та виключаються його втрати, що складають близько 20 %. Значно підвищується також і екологічна безпека.

Застосовуючи власний оригінальний катализатор Імідостат О, що є похідним 1,3-діазолу, катализ відбувається в результаті повторюваного переносу катіоном імідостату аніонів S^{2-} – S_4^{2-} з водної фази до органічної.

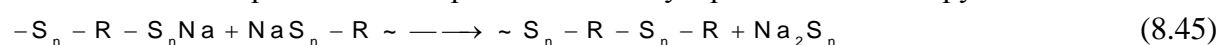
Реакція між хлорорганічними аліфатичними похідними і полісульфідами натрію і калію протікає з виділенням теплоти. Регулювання температури полегшується проведенням поліконденсації в інертному дисперсійному середовищі. Доцільно також проводити реакцію в присутності диспергуючого засобу, щоби продукт реакції одержувався у вигляді водної дисперсії, а не в формі компактної маси, яка внаслідок практичної нерозчинності поліконденсату ускладнювала б наступні операції обробки.

Авторами [92] було застосовано в якості дисперсійного засобу СаО, який у водному середовищі утворює суспензію Са(ОН)₂. В промисловому виробництві тіоколів в якості диспергуючих засобів часто використовується гідроокис магнію, а також дрібнодисперсні оксиди, гідроксиди або карбонати лужноземельних металів [94–95]. Спирт добавляється до дисперсійного середовища з метою збільшення розчинності вихідних речовин в дисперсійному середовищі. Застосування в якості дисперсійного середовища водних розчинів спиртів (в даному випадку) чи ацетону або їх сумішей, має також на меті зменшити неприємний запах полімеру (низькомолекулярні домішки, що надають запах, розчиняються в дисперсійному середовищі і видаляються разом з ним).

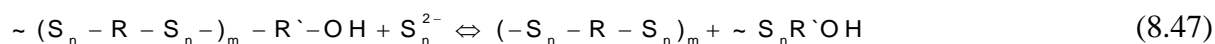
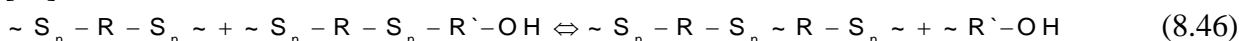
Під час утилізації ХОВ на прикладі 1,2-дихлоретану і сульфідів натрію відбуваються наступні реакції, що забезпечують ріст полімерного ланцюга:



Характерна відмінність цього процесу від класичних реакцій поліконденсації полягає в тому, що полімери з високою молекулярною масою ($2-5 \cdot 10^5$) одержуються тільки при застосуванні надлишку полісульфіду натрію [95]. Надлишок неорганічного полісульфіду забезпечує одержання макромолекули з кінцевими групами $-S_nNa$, взаємодія яких між собою призводить до зростання молекулярної маси полімеру:



Завдяки реакціям міжланцюгового обміну, що протікають в умовах процесу поліконденсації за механізмом нуклеофільного заміщення між полісульфідними зв'язками різних полімерних молекул з кінцевими $-SH$ групами, а також з неорганічним полісульфідом, зі сфери реакції видаляються полімерні фрагменти з гідроксильними кінцевими групами: останні є інгібіторами росту ланцюга і можуть утворюватись в результаті побічної реакції – гідролізу галогенних кінцевих груп органічного мономеру лужним полісульфідом або гідроксидом натрію, що міститься в сульфідовмісних лугах [90]:



Сукупність реакцій (8.41–8.45) забезпечує одержання полімера з високою молекулярною масою в процесі поліконденсації при застосуванні надлишку полісульфиду натрію.

В процесі поліконденсації поліхлорпохідних ХОВ з полісульфідами натрію і калію, як і в будь-якому іншому поліконденсаційному процесі, поряд з утворенням ланцюгових молекул протікає реакція циклоутворення. Особливість цього процесу полягає в тому, що незалежно від ступеня полісульфідності застосованого полісульфиду натрію завжди утворюються тільки циклічні моноссульфіди. Кількість утворених циклів з моноссульфідним зв'язком залежить як від структури використаних хлорпохідних, так і від ступеня полісульфідності неорганічного полісульфиду [94].

Не можна виключити при цьому можливість утворення макроциклів з ди- і полісульфідними зв'язками. Але ці сполуки в умовах проведення процесу легко полімеризуються з розкриттям циклу, утворюючи високомолекулярні ланцюгові молекули [95].

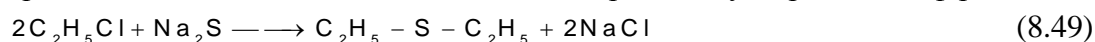
Ступінь полісульфідності полімеру відповідає ступеню полісульфідності вихідного неорганічного полісульфиду. В залежності від вмісту сірки в складі полісульфідного ланцюга розрізняють тетрасульфідні і дисульфідні полімери. Фізичний стан полімеру визначається будовою органічного радикалу і числом атомів сульфуру у полісульфідному ланцюгу. Всі тетрасульфідні полімери, незалежно від будови органічного радикалу, каучукоподібні; всі полімери з моноссульфідними ланцюгами некаучукоподібні, порошкоподібні. Дисульфідні полімери володіють властивостями еластомерів, якщо в органічному радикалі міститься 4 і більше атомів вуглецю [95]. В залежності від величини молекулярної маси полімеру тетрасульфідні і дисульфідні полімери-тіоколи можуть бути рідкі або тверді.

Реакційна здатність три- і тетрасульфідних зв'язків в 10^3 разів вища, ніж дисульфідного зв'язку, а енергія дисоціації відповідно в 2 рази менша. Зв'язки в полісульфіді нерівноцінні, тому що міжатомна відстань центрального зв'язку відрізняється від відповідної відстані у крайніх зв'язках [95].

Під час реакції відбувається поліконденсація ХОВ з моноссульфідом натрію, що присутній в розчині:



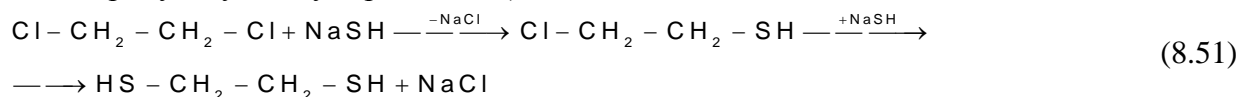
Проходить також значна кількість побічних реакцій, утворення тіоефірів:

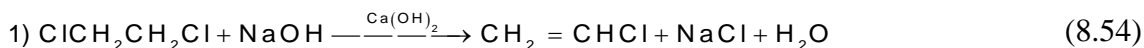
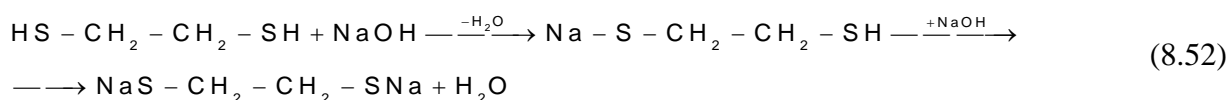


гідроліз сульфиду натрію до гідросульфиду:



Утворення хлормеркаптанів, дитіолів і їх натрієвих солей, вініліденхлориду і вінілхлориду в лужному середовищі (8.51–8.54):





З наведених рівнянь реакції (8.41) – (8.45) відповідальні за утворення тіоколоподібного полімеру. Інші реакції конкурують з ними, замінюють вихідні речовини або ланцюг полімеру, що росте, на неактивні угруповання. Реакції (8.49) – (8.54) призводять до гальмування росту полімерного ланцюга. Однак реакції (8.41) – (8.45) здебільшого домінують, про що свідчить значна молекулярна маса полімерних продуктів, одержаних даним методом.

8.1.7. Висновки по екології утилізації хлорорганічних відходів

В підсумку можна зробити такі висновки і рекомендації щодо екології синтезу хлорорганічних сполук та зменшення кількості хлорорганічних відходів виробництв хлорвмісних продуктів та їх переробки і утилізації.

1. Удосконалення виробництва хлорорганічних сполук суттєво зменшить кількість шкідливих хлорорганічних відходів, що можна досягнути шляхом реконструкції виробництв хлорорганічних продуктів та перейти на маловідходні та екологічно безпечні безвідходні технології синтезу хлорорганічних сполук.

2. Зменшення викидів шкідливих речовин існуючих виробництв хлорвмісних сполук під час їх експлуатації досягається вдосконаленням технологічних вузлів уловлення, переробки та утилізації хлорорганічних відходів із відхідних газів, стічних вод з метою видалення хлорорганічних сполук з абгазів та стоків, що скидаються в атмосферу та у водний басейн Землі.

3. Проведення екологічної та техніко-економічної оцінки процесу отримання хлорвмісних продуктів при хлоруванні метану, етану, етилену та іншої сировини дасть реальні пропозиції, що до їх удосконалення.

4. Покращити процес очистки хлорорганічних сполук зі зменшенням кількості рідких, твердих і газоподібних відходів шляхом їх рекуперації, переробки або екологічного спалювання з одержанням чистої соляної кислоти та регенерацією сировинних матеріалів – вуглеводнів.

5. Зменшити викиди каталізаторів хлорування і гідрохлорування парафінів і олефінів шляхом їх ефективнішого уловлення, регенерації та повторного використання.

6. Знизити закоксування печей піролізу хлорорганічних сполук на стадії їх синтезу шляхом оптимізації процесів та використання каталізаторів піролізу і інгібіторів коксування;

7. Підвищити чистоту вихідної сировини та проміжних продуктів, які використовуються в процесах одержання хлорорганічних сполук, що приведе до зменшення кількості утворення побічних хлорорганічних речовин і відходів.

8. Використовуючи вище описані новітні технології синтезу хлорорганічних сполук та утилізації хлорорганічних відходів, можливо буде переробляти концентровані рідкі, тверді та газоподібні хлорорганічні відходи виробництва хлорорганічних продуктів, з конверсією до 60–98 % в нетоксичні продукти.

9. На основі запропонованих методів утилізації можна одержати з хлорорганічних відходів, що на даний час спалюються, дешеві та нетоксичні полімерні продукти, з виходом 50–78 %, які можуть використовуватися в різних сферах промисловості, техніки та сільського господарства.

10. Представлені в розділі методи переробки хлорорганічних відходів дозволяють одночасно сумісно утилізувати сірко- та сульфідовмісні відходи інших виробництв, для яких на сьогоднішній день відсутній ефективний метод утилізації. Використання каталізаторів міжфазного переносу дозволяє перетворити до 98 % хлорорганічних та сульфідовмісних відходів у малотоксичні полімерні продукти.

11. Оцінка стану та перспектив технології виробництва хлорорганічних продуктів вимагає подальшого детального вивчення та аналізу, тому що вже сьогодні 5–30% всіх фінансових затрат цих виробництв потребує уловлення, очистка, переробка та утилізація хлорорганічних відходів, які при цьому утворюються.

Література

1. Флид М. Р. Винилхлорид: химия и технология : в 2 кн. / М. Р. Флид, Ю. А. Трегер. – М. : Калвис, 2008. – Кн. 1. – 581 с. ; кн. 2. – 368 с.
2. Курта С.А. Монографія. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. ЦІТ ПНУ «Плай», Івано-Франківськ, -2009 р.-264с.
3. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.. “Химия”, 1982. 205с.
4. А.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. Уч. Пособ. Для вузов. Высшая школа. М. 1981.-668с.
5. Полинг Л. Общая химия. Москва. »Мир»,1973 .
7. Курта С.А. Будова речовини. Навчально – методичний посібник, Івано-Франківськ ЦІТ ПНУ «Плай», Івано-Франківськ, 2006р . 163с.
9. Справочник. Промышленные хлорорганические продукты / Ошин Л. А., Трегер Ю. А., Моцарев Г. В. [и др.] ; ред. Л. А. Ошин. – М., 1978. – 654 с.
10. Курта С. А. Хімія органічних сполук : підруч. для вищих навч закладів /С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ : Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту. ім. В. Стефаника, 2013. – 599 с.
11. Закржевський О. Ю. Комплексна переробка та утилізація хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду : дис. канд. техн. наук : спец. 05.17.04 “Техн. Прод. Орган. синтезу” , – Львів, 2011. – 175 с.
12. Аветьян М. Г. Разработка малоотходной ресурсосберегающей технологии получения винилхлорида из этилена по схеме : автореф. дис. канд. тех. наук : спец. 05.17.04 “Техн. прод. основн. орг. синтеза” – М., 1988. – 18 с.
13. Микитин І. М. Удосконалення технології окислювального хлорування етилену на каталізаторах Cu(I)(II)/ γ -Al₂O₃ : дис. канд. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / І. М. Микитин. – Львів, 2009. – 202 с.
14. Курта С.А. Удосконалення технології виробництва хлористого вінілу. дис. док. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / С.А.Курта. – Львів, 2015. – 372 с.

Завдання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте основні способи утилізації та переробки хлорорганічних відходів виробництва хлорвмісних сполук.
2. Перчисліть основні промислові викиди виробництва вінілхлориду, дихлоретану та інших галогенопохідних.
3. Опишіть технологічну блок-схеми виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду стадію ректифікація 1,2-дихлоретану.
4. Опишіть технологічну блок-схеми виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду стадію піролізу 1,2-дихлоретану.
5. Опишіть основні джерела викидів хлорорганічних відходів.
6. Висвітліть властивості хлорорганічних відходів.
7. Опишіть відомі методи утилізації хлорорганічних відходів.