

УДК 547.412.23.07

С.А. КУРТА, к.т.н., завідувач кафедри

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, м. Калуш, Івано-Франківська обл.

О.Ю. ЗАКРЖЕВСЬКИЙ, майстер

ТОВ «Карпатнафтохім», м. Калуш, Івано-Франківська обл.

О.С. КУРТА, аспірант

Державний університет «Львівська політехніка», м. Калуш, Івано-Франківська обл.

МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ТА СУЛЬФІДВМІСНИХ ВІДХОДІВ

Дана робота присвячена питанню вивчення методів утилізації хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і, конкретно, підбору умов обробки виробничих відходів. На сьогодні всі хлорорганічні залишки виробництва 1,2-ДХЕ спалюються. Досліджені методи дозволяють уникнути спалювання відходів, яке призводить до утворення токсичних продуктів, і підвищити екологічну безпеку. Хлорорганічні відходи при цьому не втрачаються, а перероблюються на цільові товарні продукти.

хлорорганічні відходи (ХОВ), утилізація ХОВ, 1,2-дихлоретан (ДХЕ), 1, 1,2-трихлоретан, спалення, вичерпне хлорування, лужне дегідрохлорування ХОВ, фракція C_5-C_9 , сульфідвмісні відходи

Виробництво вінілхлориду (ВХ) та 1,2-дихлоретану (ДХЕ) є найбільшим сектором споживання хлору в про-

мисловості. Крім виробництва хлору та каустичної соди, виробництво ДХЕ, ВХ та в кінцевому результаті – ПВХ,

© С.А. Курта, О.Ю. Закржевський, О.С. Курта



ймовірно, залишиться основним споживачем хлору, оскільки попит на хлор в інших секторах промисловості знижується.

Найбільш суттєва кількість хлорорганічних відходів (ХОВ) утворюється на промислових хлорорганічних виробництвах саме на стадії отримання ДХЕ і ВХ – до 3–5 % від виробничих потужностей галузі, а це десятки тисяч тонн, що у будь-якому разі опиняються в повітрі та воді. Так, повітряна емісія ВХ промисловістю США, за даними американських фахівців, дорівнює 5200 т на рік, крім того, 240 т на рік створюють, як це не парадоксально, виробництва, що утилізують ХОВ спаленням, унаслідок неповного їх згоряння [1]. Ці відходи утворюються через домішки у сировині через неповне протікання основних та побічних процесів. Рідкі ХОВ утворюються на стадіях прямого і оксіхлорування та виділяються на стадіях ректифікації та зневоднення ДХЕ. Рідкі ХОВ – це складна, багатоконпонентна суміш хлорованих сполук, які неможливо ефективно розділити за допомогою ректифікації, оскільки вони утворюють азеотропи [2]. На стадії піролізу ДХЕ утворюється тільки незначна кількість газоподібних ХОВ.

При максимальній проектній потужності цеху ТОВ «Карпатнафтохім» групи «Лукойл» (м. Калуш) у 370 тис. т ВХ на рік загальна кількість утворених ХОВ може сягнути 6750 т на рік. За цією технологією всі відходи спалюються з утворенням технічної соляної кислоти, яка забруднена ХОВ [2–5]. Так, у 2006 р. спалено більше 4000 т рідких хлорорганічних відходів. Склад відходів, що спалюються, надано у табл. 1.

Екологічна недосконалість та економічна недоцільність вогневого знешкодження хлорорганічних відходів обумовлені шляхом спалювання – повним знищуван-

ням продуктів хлорорганічного синтезу, а саме 1,2-дихлоретану та 1, 1,2-трихлоретану, що складають 50–70 % всіх ХОВ, і неможливістю отримання чистої, не забрудненої хлорорганічними домішками, концентрованої соляної кислоти. Спалювання ХОВ призводить до повної втрати фіксованого хлору при нейтралізації кислоти лугами, а також можливості утворення в газоподібних викидах фосгену, хлору і при неповному спалюванні навіть діоксинів, спричиняє екологічне забруднення навколишнього природного середовища та величезні втрати палива, енергії для синтезу та знешкодження відходів, у т.ч. 2000 т етилену, 3000 т хлору, 1746000 м³ природного газу та 300 тис. м³ водню, електроенергії, пари та допоміжних матеріалів і ресурсів. Для нейтралізації 4232 т хлористого водню, що утворюється при цьому, необхідно 4638 т лугу. Загальні втрати складають, за попередніми розрахунками, 3–4 млн дол. США.

Вартість установок для вогневого знешкодження хлорорганічних відходів на подібних виробництвах відомих світових фірм складає від 5 до 10 % всіх затрат, а кількість утворених при цьому відходів – 3–5 % від загальної продуктивності виробництва хлорорганічних продуктів, тому вирішення цієї екологічної проблеми є актуальним завданням.

На першому етапі роботи були проведені дослідження з метою перевірки можливості утилізації основної частини ХОВ виробництва вінілхлориду шляхом їх вичерпного дохлорування.

Один з найстаріших методів хімічної переробки хлорорганічних відходів оснований на їх вичерпному дохлоруванні за підвищеними тисками і температурами [6]. Під час вичерпного хлорування хлорорганічних відходів отримується суміш перхлорвуглеводнів, головним чином чотирихлористого вуглецю (ЧХВ) і перхлоретилену (ПХЕ). Процес проводять у спеціальних циліндричних реакторах за температурами 500–700 °С і тиском від 200 до 320 атмосфер. В інших патентах процес проводиться з використанням киплячого шару активного вугілля, перліту, оксиду алюмінію, кремнезему та карбідів металів за температурами 250–500 °С [7].

Для хлоролізу можна використовувати тільки однорідні за хімічним складом малов'язкі відходи, що не містять смоли, твердих включень та домішок, які отруюють каталізатори. Попередній вміст хлору в ХОВ при хлоролізі повинний бути більшим за 45 %.

Наявність ненасичених хлорорганічних вуглеводнів заважає використанню легкокиплячих ХОВ, що утворюються як побічні продукти в основному в процесі оксіхлорування етилену, як вуглеводної сировини у виробництві чотирихлористого вуглецю і перхлоретилену [5, 6]. Шляхом дохлорування ненасичених сполук ХОВ у при-

Таблиця 1 – Хімічний склад хлорорганічних відходів виробництва 1,2 –ДХЕ і ВХ на ТОВ «Карпатнафтохім», м. Калуш

Найменування компонента ХОВ	Вміст компонента ХОВ, % мас.
1,2-дихлоретан	– 10–50 %
1,1,2-трихлоретан	– 40–20 %
Перхлоретилен	– 10–3 %
Тетрахлоретан	– 1–0,5 %
Дихлорбензол	– 0,5–3 %
Чотирихлор. вуглець	– 0,1–1 %
1,1-дихлоретан	– 0,01–0,1 %
Хлористий етил	– 0,01–0,1 %
Поліхлоровані вуглеводні	– 38,38–22,3 %
Етиленхлоргідрин (ЕХГ)	– 0,1–0,5 %
Хлороформ	– 0,01–0,02 %
Бензол	– 0,001–0,0009 %
Вінілхлорид	– 0,0001–0,0003 %

сутності сполук заліза можна перевести їх у насичені хлорорганічні сполуки.

Обробка хлором не чинить суттєвого впливу на склад висококиплячих ХОВ, однак при сумісній переробці всіх ХОВ в суміші вона може бути рекомендована [8]. У результаті проведених досліджень можна запропонувати спосіб дохлорування ненасичених ХОВ з ректифікаційних колон основного виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ як один із способів зменшення ненасичених ХОВ у відходах та збільшення кількості 1,2-ДХЕ і 1, 1,2-трихлоретану до 70–80 %, які допустимо повернути в процес виробництва ВХ, ЧХВ і ПХЕ.

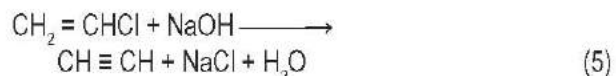
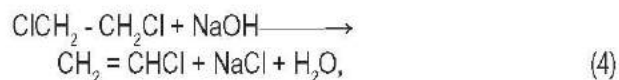
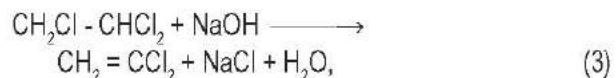
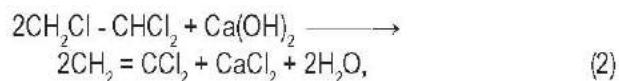
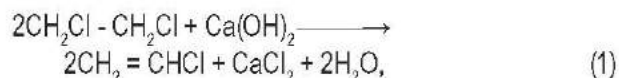
У табл. 2 показано, як змінюється склад легкокиплячої фракції ХОВ унаслідок обробки хлором у присутності сполук заліза.

Виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок про можливість використання дохлорованих легкокиплячих ХОВ із стадій виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ як сировини під час одержання ЧХВ і ПХЕ.

На другому етапі роботи для дослідження був запропонований удосконалений спосіб переробки ДХЕ у вінілхлорид (ВХ), а ТХЕ – у вініліденхлорид (ВДХ) шляхом лужного дегідрохлорування суміші цих вуглеводів у кубових відходах виробництва ДХЕ. Ці мономери можна віді-

лити та використати для синтезу полівінілхлориду і полівініліденхлориду [2–4, 9, 10].

Під час процесу лужного дегідрохлорування ХОВ на прикладі 1,2-ДХЕ, 1, 1,2-ТХЕ відбуваються такі реакції (1–5):



Процес лужного дегідрохлорування кубових висококиплячих ХОВ проводять у присутності лужних компонентів NaOH : Ca(OH)₂ у співвідношенні 1 : 2 у кількості, що не перевищує 20–30 % від реакційної маси хлорорганічних відходів, за температурами 50–75 °С протягом 1–2 годин при інтенсивному перемішуванні n = 150–300 об/хв. Після розділення продуктів отримується вініліденхлорид та вінілхлорид з виходом 50–70 %. При цьому конверсія трихлоретану і дихлоретану становить відповідно 92 % і 98 %.

На третьому етапі роботи запропоновано спосіб полімеризації отриманих вінілхлориду і вініліденхлориду та ненасичених ХОВ одразу після стадії лужного гідролізу хлорорганічних відходів без вузла їх розділення та довготривалого зберігання, що здешевлює капітальні витрати на установку та підвищує промислову безпеку всього виробництва [11, 12]. Крім того, полімери дешевше транспортувати та більш вигідно реалізувати як добавки до ПВХ-композицій.

На цій стадії пропонується проводити співполімеризацію вінілхлориду і вініліденхлориду з ненасиченою фракцією C₅-C₉ [13]. Ця фракція є побічним продуктом піролізу дизельного палива на виробництві олефінів у м. Калуші. Вона утворюється у вигляді дистилляту при розділенні пірогазу під час його охолодження та компримування. Фракція C₅-C₉ містить значні кількості цінних дієнових мономерів: 20–25 %, ізопрену, 20–25 % циклопентадієну, інших дієнів 10–14 %.

Полімеризація відходів проводилася в середовищі органічних розчинників (ксилол, толуол, гептан, чотирихлористий вуглець, диметилфеніламін). Як каталізатор

Таблиця 2 – Зміна складу легкокиплячих ХОВ у результаті дохлорування

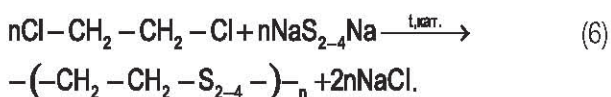
Назва компонента	Од. вим.	Вміст			
		До хлорування	Після хлорування		
			5 хв	25 хв	60 хв
Вінілхлорид	% мас	9,38	0,124	0,006	0,135
хлористий етил	% мас	0,1508	0,0514	0,0322	0,017
1,1,-дихлоретилен	% мас	2,24	0,581	0,3076	0,288
хлоропрен	% мас	8,69	0,803	0,8514	1,5
ЧХВ + 1,1ДХЕ	% мас	17,98	10,48	10,45	11,85
бензол	% мас	0,9341	1,01	0,3657	–
1,1,2-ТХЕ-лен + + цис-1,2ДХЕ-лен	% мас	2,24	1,4	1,41	3,3
хлороформ	% мас	14,18	15,93	15,63	15,2
1,2-ДХЕ	% мас	44,25	54,89	58,921	59,79
Sx (неідентифіковані ХОС)	% мас	–	0,0895	0,0236	0,0185
хлорбензол	% мас	–	0,003	0,4454	1,59
1,1,2-ТХЕ-ан + +1,1,1,2тетрахлорпропан	% мас	–	4,42	4,61	5,82
Sx (неідентифіковані ХОС)	% мас	–	0,5061	0,1438	2,2334
1,2, 3-трихлорпропан	% мас	–	1,27	1,75	–
1,1,2,2-тетрахлоретан	% мас	–	0,8714	0,8714	0,8137
хлорекс	% мас	–	1,15	1,09	0,1439
Sx (неідентифіковані ХОС)	% мас	–	2,3744	2,24	2,4425



застосовувався $AlCl_3$. Інтервал температур під час процесу – 15–60 °С. Полімеризація проводилася при зміні об'ємного співвідношення компонентів: ХОВ, фракції C_5-C_9 , розчинника. У результаті досліджень визначені оптимальні умови ведення процесу. Отримані олігомерні смолоподібні продукти можна рекомендувати до використання як гідроізоляційний матеріал та складові полімерні композиції галогенвмісних полімерів.

На четвертому етапі досліджень запропоновано новий спосіб утилізації ХОВ, який оснований на поліконденсації ХОВ з розчинами тетрасульфіду натрію або калію у присутності каталізаторів міжфазового переносу [14–15]. Замість води під час приготування розчинів тетрасульфідів використовували як розчинник так звані сульфідвмісні луги, що є відходами виробництва олефінів. Вони утворюються на виробництві етилен-пропілену в процесі лужної промивки пірогазу від кислих газів – H_2S , CO_2 . Сульфідвмісні луги містять 12–20 % сульфїду натрію та 4–6 % гідроксиду натрію. На сьогодні для сульфідвмісних лугів відсутні ефективні методи утилізації, тоді як їх кількість, що утворюється на установці з виробництва етилену потужністю 250 тис. т/рік, сягає майже 7000 т на рік (м. Калуш).

Під час утилізації ХОВ на прикладі 1,2-дихлоретану і сульфїдів натрію відбуваються реакції (11–13), що забезпечують зростання полімерного ланцюга



Поліконденсація хлорорганічних відходів та сульфїдів натрію і калію відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення SN_2 хлору в ХОВ полісульфідними і сульфідними аніонами. Нуклеофільне заміщення атомів хлору в похідних алканів відбувається без ускладнень за невисоких температур і атмосферним тиском. У той самий час хлорзаміщені етилені і ароматичні сполуки, що входять до складу ХОВ, малоактивні у реакціях нуклеофільного заміщення. Тому для повної нейтралізації ХОВ у м'яких умовах необхідно використовувати каталізатори міжфазового переносу. Як каталізатори процесу міжфазної поліконденсації широко застосовуються похідні тетраорганіламонію – четвертинні солі амонію.

Реакція відбувається на поверхні розділу фаз і є нерівноважною [14]. Процес відбувається тільки при інтенсивному перемішуванні $n = 300-450$ об/хв за участі диспергуючого засобу – CaO ($Ca(OH)_2$) та міжфазного розчинника – C_2H_5OH або без нього, у присутності вискодисперсного кремнезему- SiO_2 марки АСИЛ-120, що дозволяє збільшити поверхню контакту. У результаті реакції тривалістю 1–4 години утворюється продукт поліконденсації у вигляді суспензії твердих або смоло-

подібних тіололових олігомерів і полімерів, які є нерозчинними у жодній фазі.

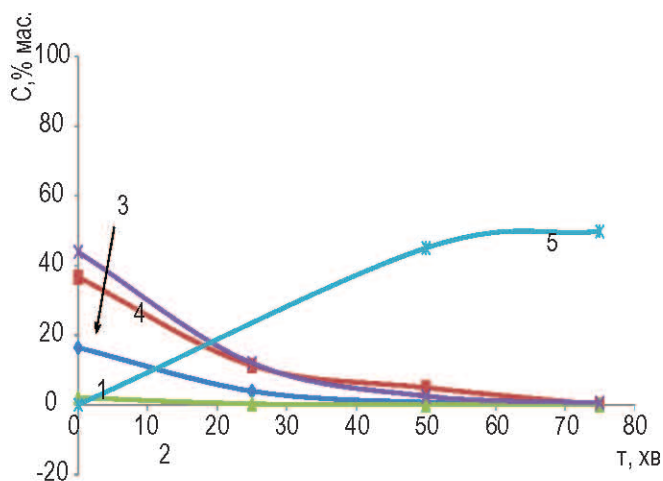


Рисунок 1 – Зміна концентрацій компонентів ХОВ та тіололових ВМС у процесі поліконденсації з сульфїдами: крива 1 – 1,2-ДХЕ; крива 2 – 1, 1,2, 2-тетрахлоретан; крива 3 – 1, 1,2-ТХЕ; крива 4 – залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ Σ ; крива 5 – тіололові високомолекулярні сполуки

У результаті синтезу, який проведено у найсприятливіших умовах із застосуванням каталізатора Імідостат О (рис. 1), що є похідним 1,3-діазолу, досягнуто сумарну конверсію ХОВ на рівні 98–99 % – найвищу з усіх експериментів. Це можна пояснити оптимальним співвідношенням всіх компонентів реакції. Залишковим продуктом в основному є 1,1-дихлоретан, що не вступає у реакцію поліконденсації. Вихід тіололоподібних ВМС сягав 49 %.

ВИСНОВКИ

Запропоновано 4 способи переробки ХОВ виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ: дохлорування, лужне дегідрохлорування, сополімеризація з фракцією C_5-C_9 та поліконденсація з сульфїдами лужних металів.

Указаними методами можна переробляти в цільові продукти та утилізувати з конверсією 55–98 % хлорорганічних рідких відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду.

Шляхом переробки та утилізації ХОВ, що на даний час спалюються, можна отримати вінілхлорид та вініліденхлорид, високомолекулярні речовини та сірковмісні полімерні продукти з виходом 26–70 %, які можуть використовуватися як модифікатор асфальтобетонних і бітумних та інших полімерних композицій, що збільшує їх морозостійкість.

Запропонований новий метод утилізації ХОВ дозволяє одночасно сумісно утилізувати майже 70–90 % ХОВ

і 100 % сульфідвмісних відходів виробництва етиленпропілену (сірковмісні луѓи), для яких на сьогодні відсутній ефективний метод утилізації.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Применение стратегии практической ликвидации к сырью химической промышленности – хлору: Специальное исследование. Сообщение для рабочей группы по практической ликвидации промышленного производства и использования вредных химических веществ / Т. Muir, T. Eder, P. Muldoon, S. Lerner / перевод с англ. Е. Маркова // Байкальская экологическая волна. – 1993. – С. 14–15, 9.
2. Курта, С. А. Дослідження способу утилізації хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану / С. А. Курта, М. В. Хабер, О. Ю. Закржевський // Вісник Прикарпатського університету. Хімія. – 2002. – Вип. III. – С. 29–34.
3. Курта, С. А. Експериментальне дослідження методу переробки хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану / С. А. Курта, О. Ю. Закржевський // Хімія і сучасні технології : тези доповідей І Міжнар. наук.-техн. конф. студентів та аспірантів, (Дніпропетровськ, 26–28 травня 2003 р.), – С. 163.
4. Курта, С. А. Утилізація хлорорганічних відходів з виробництва вінілхлориду / С. А. Курта, О. Ю. Закржевський // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : зб. тез доповідей III наук.-техн. конф., (Львів, 14–16 вересня 2004 р.), – С. 322.
5. Закржевський, О. Ю. Вивчення властивостей хлорорганічних відходів з виробництва 1,2-дихлоретану / О. Ю. Закржевський, С. А. Курта // Вісник Прикарпатського університету. Хімія. – 2004. – Вип. IV. – С. 47–49.
6. Трегер, Ю. А. Интенсификация хлорорганических производств / Ю. А. Трегер, Т. Д. Гужновская // Высокоэффективные каталитические системы. Химия. – М., 1989.
7. Чухаджян, Г. А. Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена: инструкция НПО «Наирит» / Г. А. Чухаджян, Н. Т. Бабаян. – Ереван, 1980. – С. 155, 156, 179.

Данная работа посвящена вопросу изучения методов утилизации хлорорганических отходов производства 1,2-дихлорэтана и, конкретно, подбору условий переработки промышленных отходов. На сегодняшний день все хлорорганические отходы производства 1,2-ДХЕ сжигаются. Исследованные методы позволяют избежать сжигания отходов, которое приводит к образованию токсичных продуктов, и повышают экологическую безопасность. Хлорорганические отходы при этом не утрачиваются, а перерабатываются в целевые товарные продукты.

8. Закржевський, О. Ю. Вивчення впливу хлору на склад хлорорганічних відходів / О. Ю. Закржевський, С. А. Курта, М. В. Хабер // Динаміка наукових досліджень-2005 : матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф., (Дніпропетровськ, 20–30 червня 2005 р.), – 2005. – Т. 65, Сер. Хімія. – С. 41–42.
9. Пат. України на винахід. Спосіб виділення вінілхлориду та вініліденхлориду з хлорорганічних відходів лужним деїдрохлоруванням / Курта С. А., Закржевський О. Ю., Хабер М. В., Курта М. С. – № а 2006 03302 ; від 27.03.2006.
10. Курта, С. А. Вивчення деїдрохлорування хлорорганічних на границі розділу фаз / С. А. Курта, О. Ю. Закржевський, О. С. Курта // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 3. – С. 523–526.
11. Kurta, S. Utilization of the chlororganic waste by the method polymerization of there / S. Kurta, A. Zakrzhevsky // Polymers of special applications : III Polish-Ukrainian Conference. – Radom, Poland, 2004. – P. 9.
12. Пат. України на корисну модель. Спосіб переробки хлорорганічних відходів шляхом сополімеризації продуктів їх деїдрохлорування з ненасиченими мономерами в присутності каталізаторів / Курта С. А., Закржевський О. Ю., Скакун П. Т., Курта О. С. – № 24612 ; зареєстровано 10 липня 2007 року.
13. Kurta, S. Utilization of the chlororganic waste by method of their catalytic copolymerization [Text] / S. Kurta, A. Zakrzhevsky, M. Chaber // Polymer, Instytut Chemii Przemyslowej, Warszawa. – 2007. – № 1. – P. 51–55.
14. Курта, С. А. Вивчення сумісної утилізації сірковмісних і хлорорганічних відходів / С. А. Курта, О. Ю. Закржевський // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 2. – С. 158–160.
15. Пат. України на корисну модель. Спосіб утилізації хлорорганічних відходів / Курта С. А., Закржевський О. Ю., Скакун П. Т., Курта М. С. – № 2006 09335 ; від 28.08. 2006; зареєстровано 10 квітня 2007 року № 21838.

Поступила в редакцию 03.03.2009

This work concerns the study of methods for recycling chlororganic wastes from 1,2-dichlorethane production and, particularly, conditions of wastes processing. At present, all chlororganic wastes from 1,2-dichlorethane production are incinerated.

Methods, in question, are environmentally friendly as enable avoiding wastes incineration. Moreover, chlororganic wastes are processed into valuable marketable products.