ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 523-526

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 3 (2006) P. 523-526

УДК 541.128.1. 661.723.2

ISSN 1729-4428

С.А. Курта[1], О.Ю. Закржевський[1], О.С. Курта[2]

Вивчення дегідрохлорування хлорорганічних відходів на границі розділу фаз

[1]Прикарпатський університет ім. В. Стефаника, кафедра органічної і аналітичної хімії, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка 57, 76025, E-mail: kca@arte-fact.net, zahar_au@rambler.ru
[2]Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, вул. С. Бандери, 12

Стаття присвячена вивченню утилізації хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану, головним чином умовам переробки відходів. На сьогоднішній день всі хлорорганічні відходи виробництва 1,2-дихлоретану спалюються. В роботі досліджено метод утилізації, який оснований на лужному дегідрохлоруванні хлорорганічних відходів та послідуючою сополімеризацією з ненасиченою фракцією C_5-C_9.

Ключові слова: хлорорганічні відходи, ненасичена фракція C_5-C_9, 1,2-дихлоретан, 1,1,2-трихлоретан, вінілхлорид, вініліденхлорид, сополімеризація.

Стаття поступила до редакції 07.02.2006; прийнята до друку 15.06.2006.

Промислове виробництво хлорорганічних сполук безперервно розвивалося протягом останніх 40 років. Світовий об'єм виробництва хлорорганічних сполук перевищує 30 млн. тонн на рік. Але розвиток хлорорганічного синтезу і безперервне нарощування його потужностей супроводжується збільшенням кількості утворюваних хлорорганічних відходів (ХОВ). Відходів промислової діяльності хлорорганічних виробництв у світі утворюється приблизно 1,5 млн. т/рік [1]. Промислові ХОВ більш небезпечні в екологічному відношенні, оскільки відпрацьовані хлоровмісні полімери при звичайних умовах нетоксичні або малотоксичні. Утилізація ХОВ ускладнена через їх високу хімічну стійкість і токсичність. Найбільш екологічно несприятливими є спалення та захоронення ХОВ. Саме ці способи найбільш розповсюджені в промисловості, оскільки є простими і дешевими.

Спалювання не може бути економічно вигідним, оскільки безповоротно втрачаються всі хлорорганічні речовини, а також паливо. При згорянні ХОВ утворюються токсичні сполуки, що забруднюють атмосферу. Встановлено, що при процесах спалювання ХОВ є імовірність утворення фосгену, діоксинів або діоксиноподібних сполук [2,3].

Хоча постійно ведуться роботи по вдосконаленню методів спалення [4], можна зробити висновок, що спалення ХОВ допустиме тільки тимчасово, до розробки більш екологічно безпечних методів. Гарантувати повну відсутність діоксинів можуть тільки безкисневі методи переробки [5]. Однак екологічна безпека, на жаль, не є визначальним фактором при впровадженні того чи іншого методу утилізації в промисловість. Щоб новий спосіб утилізації ХОВ мав комерційний успіх, він повинен бути економічно рентабельним. В якості такого способа ми пропонуємо співполімеризацію ХОВ з ненасиченою фракцією C_5-C_9, з попереднім дегідрохлоруванням перших.

В промисловому виробництві 1,2-дихлоретана (ДХЕ) і вінілхлориду (ВХ) дихлоретан синтезується прямим і окислювальним хлоруванням етилену. При цьому на стадії ректифікації ДХЕ відділяється від ряду рідких відходів виробництва. Вони утворюються за рахунок протікання побічних реакцій та домішок у сировині. При проектній потужності виробництва 370 тисяч тонн ВХ на рік, кількість ХОВ, що утворюється, може досягти 6750т у рік. В промислових умовах ХОВ неможливо ефективно розділити ректифікацією. Хімічний склад цих ХОВ, визначений хроматографічно, слідуючий:

1,2-дихлоретан – 10-50%.
1,1,2-трихлоретан – 40-20%.
Перхлоретилен – 10-3%.
Тетрахлоретан – 1-0,5%.
Дихлорбензол + хлорбензол – 0,5-3%.
Чотирьоххлористий вуглець – 0,1-1%.
1,1-дихлоретан – 0,01-0,1%.
Хлористий етил – 0,01-0,1%.
Поліхлоровані вуглеводні – 38,38-22,3%.

На першій стадії синтезу ми проводили лужне дегідрохлорування ХОВ [5]. При цьому проходять слідуючі реакції:

$$2CH_2Cl - CH_2Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CH_2 = CHCl + CaCl_2 + 2H_2O, \quad (1)$$
$$2CH_2Cl - CHCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CH_2 = CCl_2 + CaCl_2 + 2H_2O, \quad (2)$$
$$CH_2Cl - CHCl_2 + NaOH \longrightarrow CH_2 = CCl_2 + NaCl + H_2O, \quad (3)$$
$$ClCH_2 - CH_2Cl + NaOH \longrightarrow CH_2 = CHCl + NaCl + H_2O, \quad (4)$$
$$CH_2 = CHCl + NaOH \longrightarrow CH \equiv CH + NaCl + H_2O. \quad (5)$$

Дегідрохлорування проводилось на лабораторній установці, що складається з чотирьохгорлої колби, поміщеної в термостат, термометра, капельної воронки для подачі ХОВ, зворотнього холодильника, спеціальної мішалки і трубки для подачі азоту. Синтез проходить на протязі 3,5-4,5 годин при температурах 77-80^{0}С і постійному продуванні азотом.

Використання двох лугів одночасно пояснюється тим, що розчини гідроксиду натрію (а він є більш активним реагентом, що відщеплює хлористий водень) і кубові ХОВ практично одразу ж розшаровуються, утворюється поверхня розділу і реакція у гетерогенному середовищі протікає повільно. А гідроксид кальцію, у випадку малої кількості води утворює стабільну суспензію, у якій добре диспергуються водний розчин NaOH та масляниста рідина кубових. Середовище гомогенізується, і при інтенсивному перемішуванні реакція протікає набагато швидше. Реакція (5) є небажаною, тому кількість лугів береться в недостачі.

На другій стадії вінілхлорид і вініліденхлорид, що утворилися, та частина ХОВ вступають у реакцію співполімеризації з ненасиченою фракцією C_5-C_9. Ця фракція (загальні характеристики показані в таблиці 1) є побічним продуктом, що утворюється при піролізі дизельного палива, на виробництві олефінів. Вона утворюється у вигляді дистиляту при розділенні пірогазу при його охолодженні та компримуванні.

Таблиця 1

Загальні характеристики фракції C_5-C_9.

№	Назва показника	Норма
1.	Густина при 20^{0}С, г/см^3, не менше	0,700
2.	Фракційний склад:	
	- температура початку кип.,^{0}С, не нижче	30
	- температура кінця кип., ^{0}С, не вище	200
3.	Масова концентрація фактичних смол, мг/100см^3, не більше	500
4.	Масова частка хлору, %, не більше	0,002
5.	Масова частка загальної сірки, %, не більше	0,1
6.	Густина, кг/м^3	670-730
7.	Бромне число Br_2 /100г продукту	100-180

Фракція C_5 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 C_5-C_9. Полімеризацю відходів ми проводили в середовищі органічних розчинників, в якості якого випробовували ксилол, толуол, гептан, чотирихлористий вуглець, диметилфеніламін. В якості каталізатора застосовувався $AlCl_3$. Інтервал температури проведення процесу – 15-60^{0}С. Полімеризація проводилась при зміні об'ємного співвідношення компонентів: ХОВ, фракції C_5-C_9, розчинника. Максимальний вміст вологи в відходах не повинен перебільшувати $2*10^{-4}$%, в іншому випадку можливий гідроліз каталізатора. Результати представлені на таблиці 2 та на графіках.

Для всіх графіків об'ємне співвідношення ХОВ виробництва ВХ і фракції C_5-C_9 = 1:1; об'ємне співвідношення ХОВ виробництва ВХ і розчинника = 3:1; розчинник – ксилол.

Виходячи з залежності конверсії ХОВ і фракції C_5-C_9 від концентрації каталізатора (рис. 1, крива 1) видно, що при зростанні концентрації каталізатора від 1 до 8% конверсія зростає з 78% до 99%. При подальшому збільшенні вмісту каталізатора конверсія не змінюється. Враховуючи те, що в процесі сополімеризації крім взаємо розчинних полімерів, що є олігомерними продуктами, можуть утворюватись і нерозчинні високомолекулярні сполуки, нами було проведено дослідження залежності виходу цих полімерів від кількості каталізатора і температури. Результати представлені на рисунках 1 і 2, крива 2. Виходячи з представлених залежностей видно, що кількість нерозчинного полімеру не перевищує 25-30%. Це на нашу думку, може бути пов'язано з утворенням високомолекулярних полівініл- і полівініліденхлоридів, що нерозчинні в використаних нами розчинниках. Так як цих мономерів у вихідній суміщі небагато, то і кількість утворених нерозчинних полімерів незначна. В цьому випадку температура (рис. 1, крива 2) виявляє більшу дію на інтенсифікацію процесу, так як її зростання дає збільшення виходу нерозчинного полімеру з 10 до 25%.

Таблиця 2

Результати каталітичної сополімеризації продуктів лужного гідролізу ХОВ і фракції C_5-C_9.

№	Розчин-ник	Об'ємне співвідношення ХОВ виробництва ВХ і фр.C_5-C_9 олефінового заводу	Об'ємне співвіднош. ХОВ виробництва ВХ і розчинника	К-сть $AlCl_3$ %ваг. по відходам	Темпера-тура процессу ^0C	Конверсія відходів, %	Вихід розчин-ного ВМС, %	Вихід нерозч ВМС, %
1.	Ксилол	0:1	3:1	5	50	99	99	1
2.	Ксилол	1:1	3:1	8	50	99	75	25
3.	Ксилол	1:1	3:1	7	50	95	85	15
4.	Ксилол	1:1	3:1	6	50	89	96	4
5.	Ксилол	1:1	3:1	4	50	77	99	1
6.	Ксилол	1:1	5:1	5	50	66	97	3
7.	Ксилол	1:1	4:1	5	50	78	99	1
8.	Ксилол	1:1	2:1	5	50	91	88	12
9.	Ксилол	1:1	3:1	5	15	84	99	1
10.	Ксилол	1:1	3:1	5	30	85	99	1
11.	Ксилол	1:1	3:1	5	60	87	89	11
12.	Ксилол	4:1	3:1	5	50	50	98	2
13.	Ксилол	3:1	3:1	5	50	56	98	2
14.	Ксилол	2:1	3:1	5	50	67	99	1
15.	Ксилол	1:1	3:1	5	50	85	99	1
16.	Ксилол	1:1,5	3:1	5	50	97	99	1
17.	Ксилол	1:2	3:1	5	50	99	99	1
18.	Толуол	1:2	3:1	5	50	99	99	1
19.	Гептан	1:2	3:1	5	50	64	55	45
20.	ЧХВ	1:2	3:1	5	50	37	12	88
21.	ДМФА	1:2	3:1	5	50	-	-	-
22.	Ксилол*	1:2	3:1	5	50	66	73	27
23.	Ксилол*	1:2	3:1	5	50	34	61	39

*процес проведений в присутності хлористого заліза;
**процес проведений в присутності хлористого цинку.

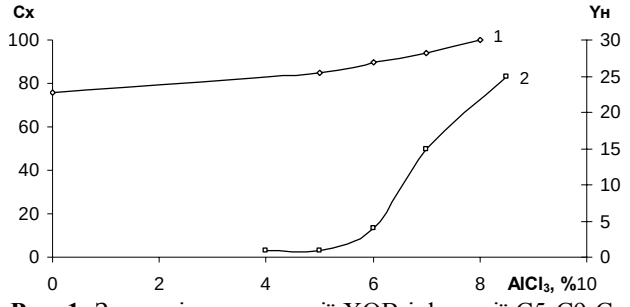

Рис. 1. Залежність конверсії ХОВ і фракції С5-С9 Сх (крива 1) та виходу нерозчинного полімеру Yн (крива 2) від концентрації каталізатора.

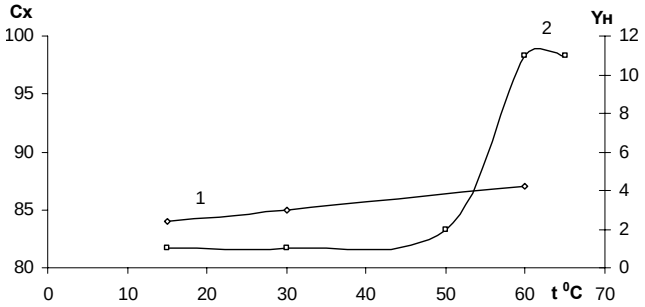

Рис. 2. Залежність конверсії ХОВ Сх (крива 1) і виходу нерозчинного полімеру Yн від температури (крива 2).

В той же час нами було перевірено вплив температури на швидкість сополімеризації через конверсію, що представлено на рис. 2, крива 2. Зростання температури від 25^0 до 65^0C дає незначне прискорення швидкості реакції сополімеризації, яке виражається збільшенням конверсії з 84% до 87% в цьому діапазоні температур. Це може бути обумовлено іонним механізмом реакції сополімеризації ХОВ і фракції C_5-C_9. Більший вплив має кількість каталізатора.

Враховуючи одержані результати, можна зробити висновок, що на перших стадіях процесу сополімеризації відбувається іонна полімеризація і сополімеризація ненасичених складових, яка залежить від вмісту каталізатора і майже не залежить від температури. При підвищенні температури можливе протікання вільно радикальних процесів гомополімеризації і сополімеризації вінілхлориду і вініліденхлорида, що підтверджується результатами. Одержані олігомерні смолоподібні продукти можна

рекомендувати до використання в якості гідроізолюючого матеріалу.

Курта С.А. – к.т.н., доцент кафедри органічної і аналітичної хімії;
Закржевський О.Ю. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії;
Курта О.С. – студент спеціальності хімія.

[1] М.Г. Воронков, Л.А. Татарова, К.С. Трофимова, Е.Н. Верхозина, А.К. Халиуллин. Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов // *Химия в интересах устойчивого развития*, **9**(3), сс. 393-403 (2001).
[2] Л.А. Федоров. В Уфе знают про диоксины // *Проблемы химической безопасности. Химия и жизнь.* "UCS-PRESS", (2001).
[3] Л.А. Федоров. *Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы.* М.: Наука, 266 с. (1993).
[4] А.С. Мальцева, Ю.Е. Фролов, Н.Н. Жарова, А.И. Розловский // *Химическая промышленность.* (1), сс. 19-22 (1984).
[5] С.А. Курта, М.В. Хабер, О.Ю. Закржевський. Дослідження способу утилізації хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану шляхом лужного гідролізу // *Хімічна промисловість України*, (6), сс. 38-40 (2004).

S.A. Kurta[1], O.Yu. Zakrzhevskyy[1], O.S. Kurta[2]

Study Dehydrochlorination of Chlororganic Waste on Border of Phases Division

[1] 'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
[2]National university "L'viv polytechnics", L'viv, 12, S. Bandery Str.

This article deals with the study of utilization chlororganic waste production 1,2-dichlorethane, and, mainly, the condition of the processing waste. At this moment all chlororganic waste production 1,2-dichlorethane is burnt. Our work includes the investigation of the method, which is based on the alkaline dehydrochlorination of chlororganic waste with the simultaneous copolymerization with the unsaturated fraction C_5-C_9.