ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 696-702

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 696-702

УДК 661.723 + 547.362.365

ISSN 1729-4428

С.А. Курта, О.Ю. Закржевський, М.С. Курта, О.Л. Воронич, Н.В. Іванишак

Поліконденсація хлорорганічних та сульфідовмісних відходів на поверхні розділу фаз

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,кафедра органічної та аналітичної хімії, вул. Б. Хмельницького, м. Калуш, Івано-Франківська обл., Україна

Хлорорганічні відходи (ХОВ) виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду можуть бути перероблені на нетоксичні полімерні сульфідовмісні сполуки – тіоколи. Утилізація проводиться шляхом гетерогенної поліконденсації ХОВ з водно-лужним розчином полісульфідів натрію або калію в присутності каталізатора міжфазного переносу на поверхні розділу фаз. При цьому одночасно можуть бути утилізовані лужні розчини сульфідів натрію ─ відходи термічного крекінгу парафінів при виробництві олефінів. В іншому варіанті поліконденсація ХОВ проводилась з полісульфідом калію, нанесеним на поверхню кремнезему в безводному середовищі. Проведений аналіз одержаних полімерів методом ІЧ-спектроскопії підтвердив можливість отримання тіоколових олігомерів.

Ключові слова: хлорорганічні відходи, 1,2-дихлоретан, вінілхлорид, натрій полісульфід, калій полісульфід, поліконденсація, тіокол.

Стаття поступила до редакції 17.11.2009; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

Одним з найбільш сучасних та перспективних способів утилізації промислових рідких хлорорганічних відходів (ХОВ) є поліконденсація з сульфідами лужних металів [1]. В результаті процесів гетерогенної поліконденсації, що протікають на границі розділу фаз, одержуються нетоксичні полімерні сполуки-тіоколи, з високим вмістом сірки.

Досліджувані нами рідкі ХОВ утворюються на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш, Україна) на стадіях прямого і окисного хлорування етилену, а також при піролізі 1,2-дихлоретану, і виділяються ректифікацією. Рідкі ХОВ виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду є високо токсичною, важкороздільною сумішшю, основні складові якої – 1,1,2-трихлоретан, 1,2-дихлоретан, 1,1,2,2,-тетрахлоретан, перхлоретилен і вищі поліхлоровані вуглеводні, які неможливо ефективно розділити ректифікацією [2].

Усі рідкі та газоподібні хлорорганічні відходи цього виробництва, згідно з діючою технологією, змішують та спалюють. На установці для спалювання ХОВ на ТОВ "Карпатнафтохім" 2006 року було спалено близько 6500 т ХОВ, на що було затрачено близько 200 тис. $м^3$ метану і 700 тис. $м^3$ водню . В результаті одержано близько 15 тис. т технічної 24 % соляної кислоти. Спалювання ХОВ економічно невигідне, оскільки втрачаються цінні складові ХОВ, паливо, водень, а одержана соляна кислота є забрудненою ХОВ і тому має обмежений збут. Суттєвим недоліком спалення ХОВ є ризик утворення в димових газах надзвичайно токсичних і стійких речовин, в тому числі фосгену і діоксину [3,4].

I. Експериментальна частина

Запропонований нами спосіб заснований на гетерогенній поліконденсації ХОВ з розчинами тетрасульфіду натрію або калію в присутності каталізаторів міжфазного переносу [10]. Замість води, під час приготування розчинів тетрасульфідів, використовують так звані сульфідовмісні луги, що є відходами виробництва олефінів. Ці відходи утворюються при термічному крекінзі парафінів в процесі лужної промивки пірогазу від кислих газів – H_2S, CO_2. Сульфідовмісні луги містять 12-20 % сульфіду натрію та 4-6 % гідроксиду натрію. На сьогоднішній день для сульфідовмісних лугів відсутні ефективні методи утилізації, а їх кількість, що утворюється на виробництві етилену потужністю 250 тис. т на рік, доходять до 7 тис. т на рік.

У нашому випадку використовуються дві важко змішувані фази, одна з яких є органічною, що містить рідкі ХОВ, інша неорганічна фаза ─ це водний лужний розчин, що містить моно- і тетрасульфіди калію або натрію. Реакція протікає на поверхні розділу фаз, і є нерівноважною. Процес протікає

тільки за інтенсивного перемішування (n = 300 ÷ 450 об./хв.) з участю диспергуючого засобу – CaO ($Ca(OH)_2$) та міжфазного розчинника – C_2H_5OH, що дозволяє збільшити поверхню контакту. В результаті реакції, яка триває 1 – 4 год., утворюється продукт поліконденсації у вигляді суспензії твердих або смолистих тіоколових олігомерів і полімерів, нерозчинних у жодній фазі.

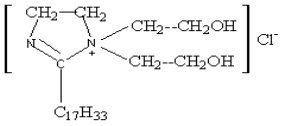
Як каталізатори процесу міжфазної поліконденсації широко застосовуються похідні тетраорганіламонію (ТОА) (четвертинні солі амонію). Відомо [5], що активність похідних ТОА в якості каталізатора міжфазного переносу зростає із збільшенням об'єму катіона тетраалкіламонію, внаслідок збільшення його ліпофільності.

Хлорорганічні відходи виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду на виробництві „Карапатнафтохім" (м. Калуш, Івано-Франківської обл., Україна) мають не постійний склад, який залежить від того на якій із п'яти стадій вони утворюються і може коливатися в таких межах:

1) 1,2- дихлоретан – 10-50 %;
2) 1,1,2-трихлоретан – 36-2 0%;
3) перхлоретилен – 3-10 %;
4) тетрахлоретан – 1-0,5 %;
5) дихлорбензол + хлорбензол – 0,5-3 %;
6) чотирихлористий вуглець – 0,1-1 %;
7) 1,1-дихлоретан – 0,01-0,1 %;
8) хлористий етил – 0,01-0,1 %.
9) поліхлоровані вуглеводні – 42,2-22,3 %.

Багатокомпонентність ХОВ є фактором, що полегшує процес їх утилізації методом конденсації. Коливання в складі ХОВ вимагають лише незначної корекції параметрів технологічного процесу. Зміна складу хлорорганічних відходів пояснюється двома причинами. Перша причина – зміна технологічних параметрів процесів прямого і окисного хлорування етилену, а також ректифікації 1,2-дихлоретану, а саме – температури, навантаження та переходу на більш досконалі каталізатори. Друга причина полягає в постійному вдосконаленні самого виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду на ТОВ «Карпатнафтохім», що відбувається під час чергових реконструкцій. Так, на сьогодні, кубові залишки виробництва 1,2-дихлоретану практично не містять хлорованих ароматичних сполук, що полегшує їх переробку.

Для наших досліджень ми застосовували власний оригінальний каталізатор Імідостат О, що є похідним 1,3-діазолу:



(1)

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

Ми застосовували в якості диспергуючого засобу CaO, який у водному середовищі утворює суспензію $Ca(OH)_2$ [11]. У промисловому виробництві тіоколів в якості диспергуючих засобів часто використовують магній гідроксид, а також дрібнодисперсні оксиди, гідроксиди або карбонати лужноземельних металів [6].

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

$$Cl-CH_2-CH_2-Cl+NaS_4Na \xrightarrow{80-90^0C} \xrightarrow{80-90^0C} Cl-CH_2-CH_2-S_4-Na+NaCl \quad (2)$$

$$ClCH_2-CH_2-S_4Na+Cl-CH_2-CH_2-Cl \longrightarrow \longrightarrow ClCH_2-CH_2-S_4-CH_2-CH_2-Cl+NaCl \quad (3)$$

$$ClCH_2-CH_2-S_4-CH_2-CH_2Cl+NaS_4Na \rightarrow \rightarrow Cl-CH_2-CH_2-S_4-CH_2-CH_2-S_4Na+NaCl \quad (4)$$

$$nCl-CH_2-CH_2-Cl+nNaS_4Na \xrightarrow{t,кат.} \xrightarrow{t,кат.} -(-CH_2-CH_2-S_4-)_n+2nNaCl \quad (5)$$

Характерна відмінність цього процесу від класичних реакцій поліконденсації полягає в тому, що полімери з високою молекулярною масою (2 – $5\cdot10^5$) одержуються тільки під час застосування великого (4-6 раз) надлишку полісульфіду натрію [7]. Надлишок неорганічного полісульфіду забезпечує одержання макромолекули з кінцевими групами – S_nNa, взаємодія яких між собою приводить до зростання молекулярної маси полімеру:

$$-S_n-R-S_nNa+NaS_n-R\sim \longrightarrow \longrightarrow \sim S_n-R-S_n-R+Na_2S_n \quad (6)$$

Завдяки реакціям міжланцюгового обміну, що протікають в умовах процесу поліконденсації по механізму 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 утворюватися в результаті побічної реакції – гідролізу галогеновмісних кінцевих груп органічного мономеру лужним полісульфідом або гідроксидом натрію, що міститься в сульфідовмісних лугах [8,9]:

$$\sim S_n-R-S_n\sim+\sim S_n-R-S_n-R`-OH \Leftrightarrow \Leftrightarrow \sim S_n-R-S_n\sim R-S_n\sim+\sim R`-OH \quad (7)$$

$$\sim(S_n-R-S_n-)_m-R`-OH+S_n^{2-} \Leftrightarrow \Leftrightarrow (-S_n-R-S_n)_m+\sim S_nR`OH \quad (8)$$

Під час реакції відбувається поліконденсація 1,2-дихлоретану,основного компонента в складі ХОВ, з моносульфідом натрію, який присутній у розчині:

$$nCl-CH_2-CH_2-Cl+nNa_2S \longrightarrow \longrightarrow -(-CH_2-CH_2-S-)_n+2nNaCl \quad (9)$$

Проходить також значна кількість побічних реакцій:

Утворення діетилтіоефірів:

$$2C_2H_5Cl+Na_2S \longrightarrow C_2H_5-S-C_2H_5+2NaCl \quad (10)$$

Гідроліз сульфіду натрію до гідросульфіду:

$$Na_2S + H_2O \longrightarrow NaSH + NaOH \quad (11)$$

Утворення хлоретиленмеркаптанів, етилендитіолів і їх натрієвих солей:

$$Cl-CH_2-CH_2-Cl + NaSH \xrightarrow{-NaCl} Cl-CH_2-CH_2-SH \xrightarrow{+NaSH} \xrightarrow{+NaSH} HS-CH_2-CH_2-SH + NaCl \quad (12)$$

$$HS-CH_2-CH_2-SH + NaOH \xrightarrow{-H_2O} Na-S-CH_2-CH_2-SH \xrightarrow{+NaOH} \longrightarrow NaS-CH_2-CH_2-SNa + H_2O \quad (13)$$

1,1-дихлоретилен, вінілхлорид, перхлоретилен та етиленхлоргідрин можуть утворюватися як побічні продукти за рахунок лужного дегідрохлорування ХОВ:

$$ClCH_2CHCl_2 + NaOH \xrightarrow{Ca(OH)_2} \xrightarrow{Ca(OH)_2} CH_2 = CCl_2 + NaCl + H_2O \quad (14)$$

$$ClCH_2CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{Ca(OH)_2} \xrightarrow{Ca(OH)_2} CH_2 = CHCl + NaCl + H_2O \quad (15)$$

$$CH_2 = CHCl + HCl \xrightarrow{FeCl_3} CH_3CHCl_2 \quad (16)$$

$$CH_2Cl_2 - CCl_3 + NaOH \xrightarrow{Ca(OH)_2} \xrightarrow{Ca(OH)_2} CCl_2 = CCl_2 + NaCl + H_2O \quad (17)$$

$$ClCH_2CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{Ca(OH)_2} \xrightarrow{Ca(OH)_2} ClCH_2CH_2OH + NaCl \quad (18)$$

$$ClCH_2CH_2Cl + C_2H_5OH \xrightarrow{NaOH} \xrightarrow{NaOH} ClCH_2CH_2OH + C_2H_5Cl \quad (19)$$

Можливе також протікання реакції обміну з утворенням 1,1-дихлоретану:

$$ClCH_2CH_2Cl + ClCH(Cl) - CH_2 - Cl \Leftrightarrow \Leftrightarrow ClCH_2CHCl_2 + Cl_2CH - CH_3 \quad (20)$$

Побічні реакції (10) – (20) призводять до гальмування росту полімерного ланцюга [11].

Поліконденсація ХОВ проводилась в скляному реакторі, обладнаному мішалкою, термометром і зворотнім або прямим холодильником. Реактор поміщали у водяний термостат для підтримки необхідної температури.

У розчині сульфідовмісних лугів розчиняли задану кількість полісульфіду натрію або калію (ПСФ), оксид кальцію та, або етиловий спирт. До нього повільно під час перемішування доливається ХОВ. Температуру процесу (83-90 °С) регулюють подачею ХОВ у реактор і водяним термостатом.

Ми випробували також метод поліконденсації ХОВ з полісульфідом калію, нанесеним на високодисперсний кремнезем (марки А-380) у безводному середовищі. Співвідношення K_2S_4 : SiO_2, як 2:1, обумовлене обмеженою можливістю нанесення тетрасульфіду лужного металу на поверхню SiO_2 без зменшення активної поверхні нижче 10-50 м^2/г. Проведення поліконденсації в таких умовах дозволяє уникнути протікання побічних реакцій (10) – (20) і одержати практично чистий, зшитий тіоколовий полімер високої молекулярної маси, наповнений діоксидом кремнію [10].

Після припинення реакції поліконденсації, залишок непрореагованих ХОВ відганявся і аналізувався за допомогою газової хроматографії. Зміну складу ХОВ визначали відповідно до ТУУ–24.1.-31256759-005-2004 за допомогою хроматографа Carlo Erba GC 8000s з детектором іонізації в полум'ї.

Одержану дисперсію полімеру у воді промивали декантацією водою, після чого проводили коагуляцію мінеральною кислотою. Полімер відділяли за допомогою вакуум-фільтрування, промивали і сушили.

II. Результати та обговорення

В умовах дослідів № 1, № 2 і № 3 одержували смолистий олігомер чорного кольору з сильним неприємним запахом. В умовах досліду № 4 одержували каучукоподібний полімер, також чорного кольору. У п'ятому досліді ми одержали кристалічний порошок коричневого кольору, без запаху.

На основі даних, представлених у табл. 1 і 2 та проміжних точок експерименту по зміні концентрації складових ХОВ під час поліконденсації з сульфідами в ході експериментів № 1 – 5 були побудовані криві зміни концентрацій компонентів від часу реакції для ХОВ (1,2-ДХЕ, 1,1,2,2,-тетрахлоретану, 1,1,2-ТХЕ, та неідентифікованого залишку поліхлорованих ХОВ – ∑х) (рис. 1 – 4). Додатково на графіках була приведена крива зростання вмісту тіоколових високомолекулярних сполук (ТВМС) від часу реакції в умовах синтезів, наданих у табл. 2.

В умовах синтезу № 2 (рис. 2), проведеного з використанням каталізатора міжфазного переносу (Імідостат О) (табл. 2), сумарна конверсія ХОВ склала 55,22 %. Зростання кількості непрореагованих і побічних продуктів, у порівнянні із синтезом №1, зменшилась. У той же час, вихід ТВМС для синтезу № 2 виріс до 62 %, тобто приблизно в 3 рази. Це говорить про ефективність використаного каталізатора міжфазного переносу в процесі конденсації ХОВ і полісульфідів у гетерогенному водно-органічному середовищі.

Якщо розглянути результати експериментів № 3 і № 4 (рис. 4), для яких була зменшена кількість використаних водних розчинів сірчистих лугів (в експерименті № 4 зменшена в 2 рази кількість диспергатора CaO, в порівнянні з експериментом № 3) і при цьому збільшена кількість полісульфідів та ХОВ у реакційній масі на 30 %. У результаті ми одержали такий результат: сумарна конверсія ХОВ у досліді № 3 досягла максимального рівня – 98,79 %, що можна пояснити оптимальним співвідношенням усіх компонентів реакції. Вихід ТВМС не перевищив 49 %. На відміну від досліду № 3, у досліді № 4 ми одержали меншу сумарну конверсію – 57,86 %, кількість побічних продуктів теж зменшилась . Вихід ТВМС в експерименті виявився найбільшим і склав 70,4 %. Це можна пояснити більш високою концентрацією ХОВ і полісульфідів у реакційній суміші, а також більш високою реакційною здатністю полісульфідів калію в порівнянні з полісульфідами натрію.

У досліді № 5 (рис. 4) ми відмовились від каталізатора міжфазного переносу в умовах

безводного середовища, а також провели його без сульфідовмісних лугів, спирту та CaO.

Натомість реакцію проводили між ХОВ та ПСФ у присутності SiO_2 (пірогенний кремнезем) на поверхню якого був нанесений K_2S_4 (K_2S_4 до SiO_2, як 2:1).

Таблиця 1

Склад компонентів реакційної суміші та параметри процесу поліконденсації ХОВ і полісульфідів Na(K)

№	Сульфідо-вмісні луги	Сульфідуючий агент	CaO	Етиловий спирт	ХОВ	Співвідношення ХОВ : Na_2S_4 (K_2S_4)	Каталізатор Імідостат О	Час реакції	Конверсія ХОВ
	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.		% мас.	хв.	%
1	52,6	Na_2S_4 – 21,1	10,5	5,3	10,5	1:2	0	160	84,91
2	40	Na_2S_4 – 32	8	4	16	1:2	0,22	150	55,32
3	32	Na_2S_4 – 32,5	12,8	6,4	16,3	1:2	0,41	75	97,79
4	16,6	K_2S_4 – 42,3	6,6	6,6	21,2	1:2	0,46	120	57,86
5	0	K_2S_4 – 20	0	0	66,7	3:1	SiO_2(A-380) 13,3	240	69,09

Таблиця 2

Зміна складу ХОВ після конденсації з полісульфідами (ПСФ).

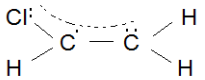
Найменування компонента ХОВ	Склад ХОВ до реакції	Склад продуктів після реакції поліконденсації ХОВ				
		Дослід №1	Дослід №2	Дослід №3	Дослід №4	Дослід №5
	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.	% мас.
1. Вінілхлорид	0,0003	Сліди	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
2. Алліл хлористий	0,0039	Сліди	Сліди	Сліди	Відс.	Сліди
3. Транс-1,2-дихлоретилен	0,0009	Сліди	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.
4. ЧХВ	0,0215	0,1505	0,148	0,1519	0,1402	0,128
5. Бензол	0,01	0,0681	0,0732	0,0760	0,070	0,068
6. Хлороформ	0,0134	0,092	0,005	0,01	Сліди	0,0469
7. 1,1,2-трихлоретилен	0,019	0,949	Відс.	Відс.	Відс.	0,037
8. 1,2-ДХЕ	16,4	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	3,045
9. Перхлоретилен	0,418	2,926	0,922	1,146	Сліди	1,490
10.1,1,2-трихлоретан	36,61	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	14,936
11.1,1,2,2-тетрахлоретан	2,034	Відс.	Відс.	Відс.	Відс.	0,8036
12.Етиленхлоргідрин	0,444	3,108	0,203	0,078	0,0632	3,030
13.1,1-дихлоретан+x_1	0,16	79,708	54,520	97,9	57,839	65,219
14.∑x	43,865	12,999	44,0292	0,5120	41,887	11,035
15.1,1-дихлоретилен	Відс.	Відс	Сліди	0,126	Відс	1,160

(ЧХВ – чотирихлористий вуглець, ∑x – залишок неідентифікованих поліхлорованих висококиплячих ХОВ)

При цьому сумарна конверсія ХОВ склала 69,09 %, тобто суттєво не зменшилась, і подібна до конверсій у синтезах № 1 – 4. Але вихід ТВМС в експерименті № 5 склав тільки 13,4 %. Це пояснюється зменшенням концентрації сульфідів у реакційній масі до 2,5 разів. Зменшення ж концентрації сульфідів обумовлено тим, що використання в якості сульфідуючого агента K_2S_4, нанесеного на поверхню SiO_2 як 3:1, приводить до сильного загущення реакційного середовища і тому обмежує кількість сульфідів, введених у зону реакції.

Високий вміст у залишкових пробах органічної фази 1,1-ДХЕ пояснюється такими причинами. Хлорзаміщений вуглеводень із атомами хлору, що знаходяться біля одного атома вуглецю, є малоактивними в реакціях нуклеофільного заміщення. Тому 1,1-ДХЕ практично не реагує з ПСФ. Механізм додаткового утворення 1,1-ДХЕ може проходити в умовах проведення поліконденсації ХОВ з ПСФ внаслідок реакції обміну, що протікає через утворення іон-радикалів [13]:

$$ClCH_2{-}CH_2Cl + SH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl{-}CH_2{-}CH_2{}^{\bullet-}Cl + SH^\bullet \quad (21)$$
$$Cl{-}CH_2{-}CH_2{}^{\bullet-}Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl{-}CH_2{-}CH_2{}^\bullet + Cl^- \quad (22)$$
$$Cl{-}CH_2{-}CH_2{}^\bullet \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl{-}CH^{\bullet-}{-}CH_2 + H^+ \text{ (при pH >> 7)} \quad (23)$$

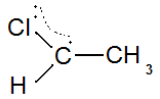


$$Cl{-}CH^{\bullet-}{-}CH_2 + ClCH_2{-}CH_2Cl \rightarrow \quad (24)$$

$$\rightarrow Cl_2CH{-}CH_2^- + Cl{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet} \quad (25)$$

$$Cl_2CH{-}CH_2^- + H^+ \rightarrow Cl_2CH{-}CH_3 \quad (26)$$

або



(27)

$$Cl{-}CH^{\bullet}{-}CH_2 + ClCH_2{-}CH_2Cl + H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl_2CH{-}CH_3 + Cl{-}CH_2{-}CH_2^{\bullet} \quad (28)$$

(при pH >> 7)

$$Cl{-}CH^{\bullet}{-}CH_3 + {}^{\bullet}SH \rightarrow HSC(Cl)H{-}CH_3 \quad (30)$$

$$2\ HS^{\bullet} \rightarrow H{-}S{-}S{-}H \quad (31)$$

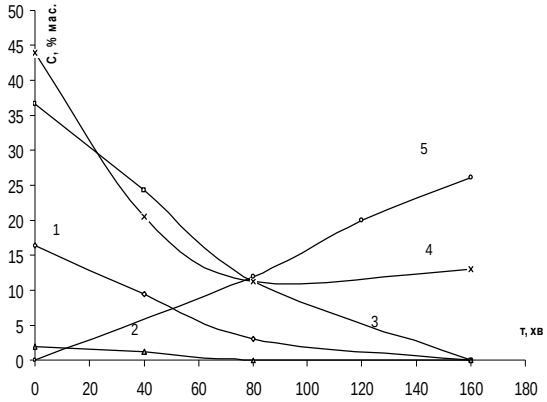


Рис. 1. Зміна концентрацій (С) компонентів ХОВ та вихід тіоколових ВМС у процесі поліконденсації з ПСФ в експерименті № 1. Крива 1 – 1,2-ДХЕ, крива 2 – 1,1,2,2- тетрахлоретан, крива 3 – 1,1,2-ТХЕ, крива 4 – ∑х залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ, крива 5 – вихід тіоколових ВМС.

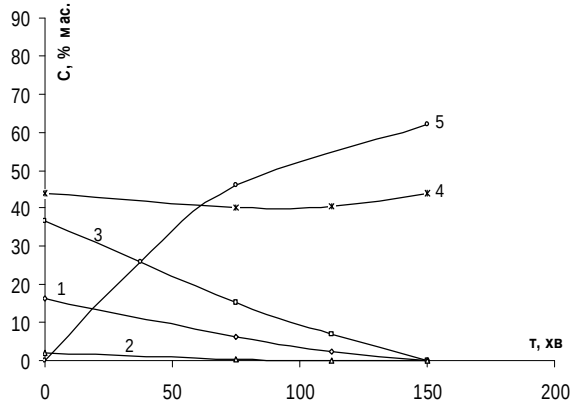


Рис. 2. Зміна концентрацій (С) компонентів ХОВ та вихід тіоколових ВМС у процесі поліконденсації з ПСФ в експерименті № 2. Крива 1 – 1,2-ДХЕ, крива 2 – 1,1,2,2-тетрахлоретан, крива 3 – 1,1,2-ТХЕ, крива 4 – ∑х залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ, крива 5 – вихід тіоколових ВМС.

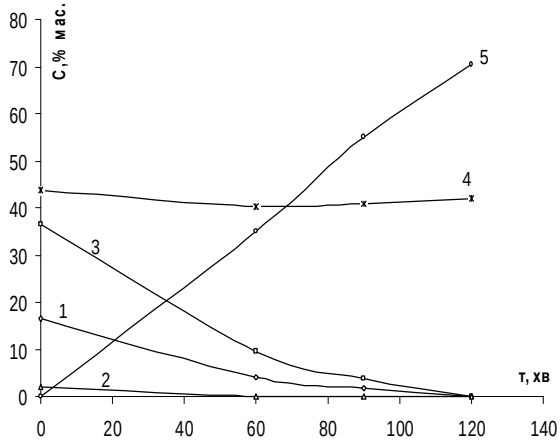


Рис. 3. Зміна концентрацій (С) компонентів ХОВ та вихід тіоколових ВМС у процесі поліконденсації з ПСФ в експерименті № 4. Крива 1 – 1,2-ДХЕ, крива 2–1,1,2,2-тетрахлоретан, крива 3–1,1,2-ТХЕ, крива 4 – ∑х залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ, крива 5 – вихід тіоколових ВМС

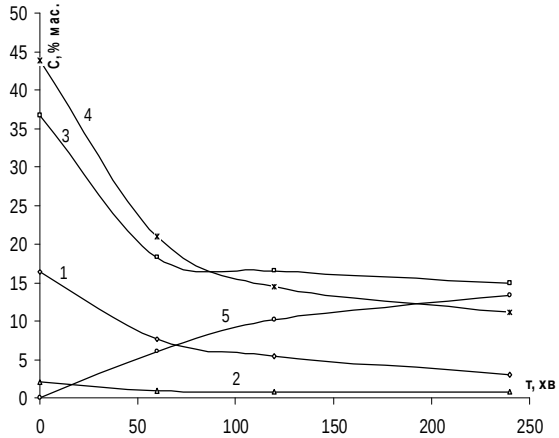


Рис. 4. Зміна концентрацій (С) компонентів ХОВ та вихід тіоколових ВМС у процесі поліконденсації з ПСФ в експерименті № 5. Крива 1 – 1,2-ДХЕ, крива 2 – 1,1,2,2-тетрахлоретан, крива 3– 1,1,2-ТХЕ, крива 4 – ∑х залишок неідентифікованих поліхлорованих ХОВ, крива 5 – вихід тіоколових ВМС.

Аналіз ІЧ-спектрів сірковмісних полімерів одержаних з ХОВ. ІЧ-спектри одержаних сірковмісних полімерів реєстрували на приладі THERMO NICOLET NEXUS FT-IR, у діапазоні частот 4000-400 см$^{-1}$, використовуючи приставку дифузного відбиття з розділенням 4 і числом сканів 50. Для аналізів використовувались зразки у вигляді порошку, попередньо розбавлені в KBr у співвідношенні 180 : 20 (зразок : KBr, мг).

Після аналізу ІЧ-спектрів тіоколових полімерів, одержаних у синтезах № 3 і № 5, можна сказати наступне: по ІЧ-спектру смоли, одержаному в синтезі № 3, будова молекули загальної формули $-(R{-}S_n{-})_m$ підтверджується частотами поглинання коливань −(C−S)− в області 611-798 см$^{-1}$, що відповідає як валентним, так і деформаційним коливанням у сульфідах різної будови [12]. При цьому твердження, що ці сполуки є полісульфідами, для яких ступінь полісульфідності n = 2-4, є те, що в ІЧ-спектрі цих сполук є характеристичні частоти поглинання коливань S−S в області 528-450 см$^{-1}$.

Додатковим підтвердженням будови високомолекулярної сполуки, добутої в синтезі № 3, є поглинання в області 1270-1427 см$^{-1}$, що відповідає за деформаційні коливання C−H зв'язку складних олігомерних продуктів з сіркою і залишковим хлором типу Cl−R−S_n−R−OH, які можуть утворюватись внаслідок реакцій лужного гідролізу. Синтез № 3 проводиться в гетерогенному середовищі водного розчину, що містить значну кількість (до 20 %) моносульфіду натрію. Крім цього, тетрасульфід натрію завжди містить полісульфіди з кількістю атомів сірки від 1 до 5 [3]. У результаті утворюється значна кількість олігомерів з −[−R−S_n−]$_m$, де n = 1-2, що підтверджується низькою інтенсивністю поглинання в області 528-450 см$^{-1}$ для −(S−S)− зв'язку. Ступінь поліконденсації цих олігомерів m = 2 ÷ 3, підтверджується в'язкотекучою консистенцією одержаного олігомеру та літературними даними [7].

Для синтезу № 5, що проводився без додавання води і каталізатора, в присутності диспергованого в ХОВ тетрасульфіду калію, нанесеного на високодисперсний пірогенний SiO_2 (марки А-380), іде утворення більш високомолекулярного тіоколового полімеру (утворюється кристалічний порошок). Можна передбачити протікання наступних реакцій з участю твердої поверхні SiO_2:

$$Cl-CH_2-CH_2-Cl+Na_2S_4+\exists Si-OH \longrightarrow \longrightarrow \exists Si-O-Na+Cl-CH_2-CH_2-S_4-H+NaCl \quad (32)$$

$$\exists Si-O-Na+Cl-CH_2-CH_2-S_4-H \longrightarrow \longrightarrow \exists Si-O-CH_2-CH_2-S_4-H+NaCl \quad (33)$$

$$\exists Si-O-CH_2-CH_2-S_4-H+nCl-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow{Na_2S_4} \xrightarrow{Na_2S_4} \exists Si-O-[CH_2-CH_2-S_4-]_{n+1}-H+HCl \quad (34)$$

У цьому випадку ступінь поліконденсації m = 5 ÷ 10. Це підтверджується характерними частотами інтенсивного поглинання для деформаційних коливань зв'язку C−S з максимумами в області 611-798 см$^{-1}$, інтенсивність яких значно вища, ніж для продукту № 3. Утворення мономерних і димерних органосульфідів і тіоспиртів в умовах синтезу № 3 підтверджується інтенсивною частотою поглинання в області 2508-2597 см$^{-1}$, характерних для коливань S−H зв'язку тіоспиртів і органосульфідів. До цього можна додати інтенсивне поглинання в області 2850-2925 см$^{-1}$, що відповідає за валентні коливання C−H зв'язку органосульфідів і тіоспиртів, у продукті синтезу № 3. У продукті синтезу № 5 вони відсутні, що підтверджується ІЧ-спектром.

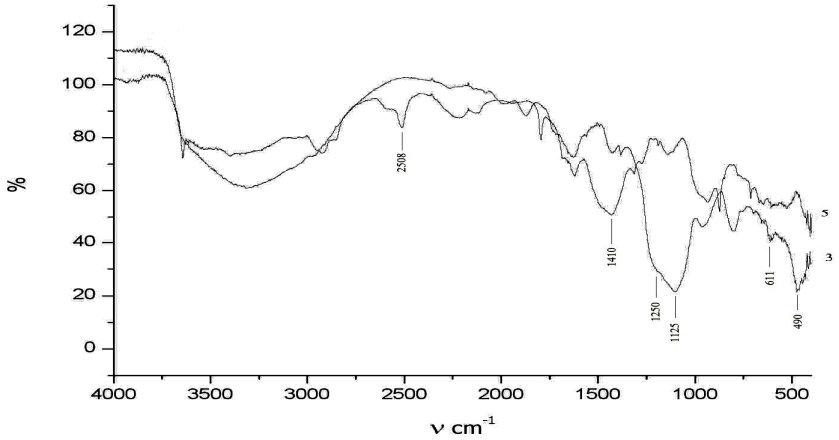


Рис. 5. ІЧ-спектр сірковмісних тіоколових полімерів, одержаних у дослідах № 3 і № 5.

Поглинання в області 1230-1270-1432 см$^{-1}$ в пробі продукту № 3 відповідають за валентні коливання в CH- і CH_2- групах, що безпосередньо з'єднані з атомами сірки та OH- групою. Таким чином, за результатами аналізу ІЧ-спектра можна зробити загальний висновок про те, що будова поліорганосульфідів, одержаних із ХОВ та сульфідів лужних металів сильно відрізняється за складом продуктів у залежності від компонентів реакційної суміші та умов процесу. Для гетерогенного процесу, що здійснюється в умовах 2-х фазної системи водно-лужного розчину сульфідів та органічної фази ХОВ, в присутності каталізатора міжфазного переносу протікає значна кількість побічних процесів. У результаті побічних реакцій утворюються низькомолекулярні тіоспирти, органосульфіди, а також циклічні тіоефіри (зразок № 3). Молекулярна маса одержаного в цьому випадку полімеру невисока, ступінь поліконденсації не перевищує m=2-4.

У той же час для гетерогенного процесу в синтезі № 5, де поліконденсація здійснюється шляхом реакції між тонкодисперсним порошком K_2S_4, нанесеним на поверхню SiO_2 із хлорорганічними відходами в безводному середовищі, характерне проходження інших реакції (31-33), які приводять до утворення вказаних вище продуктів реакції.

Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної і аналітичної хімії,
Закржевський О.Ю. –інженер,
Курта М.С. – менеджер,
Воронич О.Л. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії,
Іванишак Н.В. – студент-хімік.

[1] М.Г. Воронов, 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] Постійний технологічний регламент № В-35/95 цеху з виробництва хлорвінілу. Книга 1, ВАТ „Оріана”, Калуш, 169 с. (1995).
[3] Л.А. Федоров. *Диоксины как экологическая опасность: Ретроспектива и перспективы*. Наука, М. 266 с. (1993).
[4] Федоров Лев А. В Уфе знают про диоксины // *Проблемы химической безопасности. Химия и жизнь,* «UCS-PRESS» (2001).
[5] А.К. Халиуллин, Р.Г. Султангареев, О.А. Халиуллина и др. // *Журнал органической химии*, **30**, сс. 18-25 (1994).
[6] О.Б. Литвин. *Основы технологии синтеза каучуков.* Государственное научно-техническое издательство химической литературы, М. сс. 487-488 (1959).
[7] *Синтетический каучук* / Под. Ред. И. В. Гармонова. 2-е изд., перераб. Химия, Л. сс. 472-474 (1983).
[8] *E.R. Bertozzi. Rubb. Chem. Techn*. **44**(1), pp. 115 (1968).
[9] *R.H. Gobran, M.B. Berenbaum. In: Polymer Chemistry of Syntetic Elastomers* / Ed. J. P. Kennedy, E. G. Tornqwist. London, **2**, 805 p. (1969).
[10] Пат. на корисну модель №21838 Україна, МПК^{51} С07 С 17/25 21/00 Спосіб утилізації хлорорганічних відходів / Курта С.А., Закржевський О.Ю., Скакун П. Т., Курта М.С., заявник і патентоволодар Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № 2006 09335 заявл. 28.08. 2006, опубл. 10.04.2008 бюл. № 4.
[11] Пат. UA № 85565 Україна МПК^{51} С07С 17/25; С07С 21/00 Спосіб виділення вінілхлориду та вініліденхлориду з хлорорганічних відходів лужним дегідрохлоруванням / Курта С.А., Закржевський О.Ю., Хабер М.В., Курта М.С., заявник і патентоволодар Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. - № а 2006 03302 заявл. 27. 03. 2006, опубл. 10.02.2009, бюл.№ 3.
[12] Г.Ф. Большаков, Е.А. Глебовская, З. Г. Каплан. *Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений.* Химия, Л. (1967).
[13] З. В. Тодрес. *НОН – радикалы в органическом синтезе*. Химия, М. 240 с. (1986).

S.A. Kurta, O.Yu. Zakrzhevsky, M.S. Kurta, O.L. Voronych, N.V. Ivanyshak

Interphase Boundary Polycondensation of Chloroorganic and Sulfide Content Waste Products

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, Organic and analytical chemistry department,
B. Khmelnitski str., Kalush, Ukraine

Chloroorganic wastes of 1,2-dichloroethane and vinyl chloride manufacture can be reprocessed into nontoxic polymeric sulfide content compounds – thiokols. Waste utilization is made by polycondensation with water-alkaline solution of sodium or potassium polysulfide and interphase transfer catalyst. During this method could be simultaneously utilized sulfide content wastes of olefin producing petrochemical industry. The other way of polycondensation can be realized with potassium polysulfide spread on porous silica in waterless medium. Ability of synthesis thiokol oligomeres was confirmed by IR-spectral analysis of received polymers.

Key words: chloroorganic wastes, 1,2-dichloroethane, vinyl chloride, sodium polysulfide, potassium polysulfide, polycondensation, thiokol.