

**Хлорорганические отходы.
Проблемы и перспективы
переработки**

**Ласкин Борис Михайлович, ФГУП «РНЦ
Прикладная химия».**

С.-Петербург.

Актуальность проекта.

В последние 20 лет на промышленных предприятиях по производству хлормономеров и хлорполимеров (поливинилхлорид (ПВХ), эпихлоргидрин (ЭХГ) и эпоксидные смолы из него) сложилась критическая экологическая ситуация. В указанной отрасли в настоящее время работают 7 предприятий:

- 1. ОАО «Усольехимпром», Усолье Сибирское;**
- 2. ОАО «Саянскхимпласт», Саянск;**
- 3. ОАО «Химпром», Волгоград;**
- 4. ОАО «Пласткард», Волгоград;**
- 5. ОАО «Азот», Новомосково;**
- 6. ОАО «Сибур-нефтехим», Дзержинск**
- 7. ОАО «Каустик», Стерлитамак.**
- 8. ЗАО «Хлороформ», Кирово-Чапеек»**

Суммарный объём образующихся ХОО в России на предприятиях отрасли составляет около 100 тыс. тонн в год и в ближайшие годы может возрасти на 15-20%.

По химическому составу ХОО представляет собой смесь предельных и непредельных хлоруглеводородов; токсичность отдельных компонентов соответствует 1-3 классу опасности.

Таблица 1 - Усредненный состав ХОО (по данным центральной лаборатории ОАО «Саянскхимпром» 1998 –2006 г.г.)

Компонент	% масс.
1	2
1,2 дихлорэтан (ДХЭ)	10-30
1 хлор – 2 бромэтан	0,25-0,5
1,1,2 трихлорэтан	40-70
1;1,2;2 тетрахлорэтан	2-5
Пентахлорэтан	0-0,25
Гексахлорэтан	0,3-1,5
Трихлорэтилен	следы-0,25
Перхлорэтилен (ПХЭ)	2-7
Изомерные дихлорбутаны	0,5-2
Изомерные трихлорбутаны	0,1-3
Изомерные дихлорбутены	0,2-1,5
Тетрахлорбутадиен	0,1-0,5
Гексахлорбутадиен	0,2-0,7
Изомерные трихлоргексены	0,1-1
Хлорбензол	0,5-1,5
Изомерные дихлорбензолы	0,3-1,5
Изомерные трихлорбензолы	0,3-1,0
Изомерные тетрахлорбензолы	0-0,5
Хлорекс	0,1-0,5

В настоящее время 25-30% ХОО подвергают сжиганию с получением так называемой абгазной соляной кислоты средней .

Основная масса ХОО (70-75%) закачивается в подземные выработки, образовавшиеся от добычи поваренной соли.

По нашим оценкам их суммарное количество может превышать 0,5 млн. тонн.

Разрешения на захоронения ХОО по существу остановили химико-технологические разработки по переработке ХОО и тем самым привели к критическому положению по охране окружающей среды на рассматриваемых предприятиях.

Таким образом, на предприятиях отрасли созданы «экологические бомбы замедленного действия» и эта острая экологическая проблема на предприятиях требует незамедлительных технологических и инженерных решений.

С августа этого года после заключения гос. контракта нами начаты работы по разработке промышленной технологии переработки хлорорганических отходов (ХОО) с получением из них товарных продуктов.

Результатами НИР, которая планируется завершить в октябре 2009г. будут

1.1. Технико-экономическое обоснование оптимальной технологии комплексной переработки ХОО с получением продукции, востребованной в промышленности.

1.2. Исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки по переработке ХОО с получением продукции, востребованной в промышленности.

За это короткое время нами выполнены следующие работы.

Проведен анализ технической литературы и документации по проблеме хлорорганических отходов (ХОО), образующихся на предприятиях РФ по производству винила хлористого (ВХ), поливинила хлорида (ПВХ), эпихлоргидрина (ЭХГ) и других хлорорганических продуктов.

В ХОО предприятий химической отрасли содержится более 40 различных хлорорганических соединений, при этом до 25% составляют, в основном, отходы производства ПВХ – 1,2-дихлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан и 1,1,2,2- тетрахлорэтан, а для производства эпихлоргидрина – аллилхлорид, хлорпропаны, хлорпропены, дихлорглицерины, в производстве хлорметанов основным ХОО является четыреххлористый углерод, хлороформ и хлористый метилен.

На примере ОАО «Саянскхимпласт» рассмотрены процессы утилизации ХОО путем захоронения в подземные выработки, образовавшиеся от добычи поваренной соли методом водного размыва.

В результате анализа научно-технической, патентной и оригинальной литературы по проблеме переработки ХОО и их компонентов установлено, что существующие методы обезвреживания ХОО не решают проблему полной утилизации и переработки указанных отходов. Это обуславливает актуальность и целесообразность проведения исследований по поиску и созданию новых технологических методов переработки ХОО в следующих направлениях:

- аминирование ХОО и его компонентов аммиаком, первичными и вторичными аминами.**
- взаимодействие ХОО и его компонентов со слабыми нуклеофилами: ацетатами, мочевиной, тиомочевинной, алкоголями**
- сульфидирование ХОО и его компонентов сульфидом или полисульфидом натрия как метод получения тиоколов, тиодидов, тиогликолевых кислот.**
- - направленное высокотемпературное окисление ХОО с получением чистого сухого хлористого водорода для возвращения его в процесс синтеза винилхлорида.**

В результате проведенных исследований было установлено:

Методом масспектрологии установлен состав образца ХОО, образующихся в производства эпихлоргидрина на ОАО «Усольехимпром». Состав образца ХОО удовлетворительно соответствует данным о составах ХОО, опубликованных в различных технических документах предприятия периода 1998-2008 г.г.

**Проведены следующие исследования на выбранной модели – 1,2-дихлорэтаноле (ДХЭ).
Взаимодействие ДХЭ с N-алкиламинами.**

В лабораторных исследованиях показано, что ДХЭ взаимодействует с N-алкиламинами с образованием N-алкил,N-хлорэтиламинов с эквивалентным элиминированием хлор-иона (дихлорирование).

Показано, что в реакциях взаимодействия ДХЭ с ацетамидом, карбамидом и тиокарбамидом при температуре кипения ДХЭ (82 °С) при атмосферном давлении происходит дехлорирование с выходом до 45%, и при этом образуются соответствующие этилацетамиды, а в реакциях ДХЭ с карбамидами в условиях МФК в присутствии жидкости образуются этилендиамины.

Взаимодействие ДХЭ с низкоосновными нуклеофилами– карбонатами, ацетатами, алкоголятами и фенолятами при температуре до 100 °С протекают процессы дехлорирования с высокой конверсией с образованием этиленгликоля (при использовании карбонатов) или простых эфиров гликоля при применении фенолятов и алкоголятов.

При взаимодействии ДХЭ и четыреххлористого углерода с перекисью водорода, азотной кислотой, кислородом и его смесями с азотом (обогащенный воздух) происходит полное окисление ДХЭ с образованием хлористого водорода, диоксида углерода и воды. Содержание хлористого водорода в газообразных продуктах реакции составляет от 25 до 30 %.

Установлено, что растворы полисульфида натрия в мягких условиях гладко алкилируются дихлорэтаном и 1,2-дихлорпропаном, приводя к поли (алкиленполисульфидам - тиоколам) с выходом до 50 - 70%.

Расчет равновесий пар-жидкость для смесей ХОО и равновесных составов в окислительных процессах. С использованием разработанных методов расчета определены давление паров компонентов ХОО при различных температурах. Рассчитаны составы паровой и жидкой фазы типового состава ХОО при различных температурах.

Разработана на базе теории термодинамических равновесий методика расчета состава продуктов окисления ХОО в интервале температур 600-1000 °С. Определены составы продуктов окисления ХОО и их отдельных компонентов перекисью водорода, кислородом и азотно-кислородными смесями. Определены тепловые эффекты окислительных процессов. Рассчитаны условия и соотношения компонентов окислительных процессов для получения хлористого водорода с высоким содержанием его в реакционных продуктах (до 40 об. %).

Таблица 2 - Равновесный состав продуктов окисления ХОО различными окислителями и физико-химические свойства продуктов окисления.

№ п/ п	Состав исходной смеси		Состав продуктов окисления ¹										Содержание примесей в газе в об. % *10 ⁻⁶			Физико-химические свойства газовой смеси		
			CO ₂		HCl		H ₂ O		O ₂		N ₂		C O	Cl 2	NO x	T _a ди аб° К	р к Д ж/ кг	М М газ ов
	компо нент	% м ас с	% об	% масс	% об	% масс	% об	% масс	% об	% масс	% об	% масс						
1	XOO ² O ₂	45 55	44	54	30	29	16	8	1 0	9	-	-	75	12 0	-	28 40	1	36
2	XOO O ₂ N ₂	31 38 31	28	37	19	20	10	6	6	6	37	31	45	11 0	180	26 50	1	33
3	XOO O ₂ N ₂	37 45 18	34	44	23	24	13	7	8	7	23	19	60	10 0	120	27 80	1	34
4	XOO 50% H ₂ O ₂	17 83	10	20	7	11	82	67	1	2	-	-	21	50	-	13 70	2	22
5	XOO 67% HNO ₃ XOO	30 70	20	33	13	18	54	36	2	3	10	11	38	60	87	18 70	2	27
6	Ca(N O ₃) ₂ *4H ₂ O 4	22 78	17	20 (31 ³)	-	-	66	31 (48 ³)	5	4 (6 ³)	12	9 (14 ³)	24	70	56	16 20	1	24

Примечание:

1. Состав продуктов окисления рассчитан из условия равновесия при 423К (150°С)

2. Молекулярная формула 1 кг ХОО C₂₇H₃₈Cl₁₉

3. Массовые %%, считая на газовую фазу.

4. В продуктах окисления присутствует конденсированная фаза (% масс.) 22,0% CaCl₂+13,2% CaCO₃

Возможные области применения полученных результатов

В результате выполненных синтетических исследований по переработке ХОО синтезированы, охарактеризованы новые соединения, представляющие интерес как товарные продукты:

- Полиамины – отвердители эпоксидных смол и изоцианатов, ингибиторы водной, кислотной, сероводородной коррозии, поверхностно-активные вещества;**
- Фениловые эфиры этиленгликоля – биологически активные вещества, гербициды и т.д.**
- Амиды этилендиамина, этиленбисмочевины, этилмочевины – источники промышленных аминов (этилендиамин).**
- Алкиленполисульфиды, тиоколы - источники высокоэффективных герметоков, вулканизирующих агентов, комплексонов и т.д.**

Работы по разработке технологии переработки ХОО будут продолжены в течении 2009 г. и завершаться разработкой сравнительного технико экономических расчетов и исходных данных для проектирования опытно-промышленной установки.