

Сергій Курта, Микола Хабер, Олександр Закржевський

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБУ УТИЛІЗАЦІЇ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

Вступ

У діючому виробництві хлорвінілу на ЗАТ "Лукор" (м. Калуш) збалансованою схемою дихлоретан синтезується прямим і окислювальним хлоруванням етилену, при цьому, крім цільового продукту 1,2-дихлоретану, одержуються побічні хлороорганічні продукти: на прямому хлоруванні - хлористий етилен, трихлоретан і інші, на окислювальному хлоруванні -чотирьохлористий вуглець, хлороформ, хлористий етил тощо. Крім того, на стадії піролізу 1,2-дихлоретану, крім прямих продуктів вінілхлориду і хлористого водню, також утворюється низка побічних продуктів, які виділяються ректифікацією-бензол, хлоропрен та інші.

За цією технологією всі відходи змішують і спалюють, при цьому використовується велика кількість електро- і теплової енергії, та втрачається одночасно вся кількість 1,2- дихлоретану (ДХЕ) і 1,1,2-трихлоретану(ТХЕ) та інших поліхлорованих вуглеводів, які можна було б переробити, розділити і випускати у вигляді товарної продукції.

При вичерпному хлоруванні хлороорганічних відходів одержують суміш перхлорвуглеводнів, головним чином, чотирьохлористого вуглецю (ЧХВ) і перхлоретилену (ПХЕ)[1-3]. Процес проводять при 500-700⁰С в спеціальних циліндричних реакторах і тиску від 200 до 320 атм. Процес також проводять з використанням киплячого шару активного вугілля, перліту, оксиду алюмінію, кремнезему, карбідів металів[1,4,5]. Застосування киплячого шару активного вугілля[1], Al_2O_3 , SiO_2 , карбідів металів [4], мікросілікагелю[5] дозволяє знизити температуру процесу і проводити його в межах 240-250⁰С, 250-500⁰С, 200-700⁰С. У роботах [5,6] використовують в якості каталізаторів хлориди металів

Конструкції реакторів передбачають погашення горіння компонентів реакції. Істотним недоліком даного способу утилізації хлороорганічних відходів є, по-перше, інтенсивна корозія обладнання, а по-друге, та обставина, що в даний час потреба в CCl_4 задовільняється діючими виробництвами [7, с.18]. Виходячи з цього, в теперішній час найбільшого

розповсюдження одержав метод спалювання відходів при високих температурах в спеціальних печах.

Знешкодження хлорорганічних відходів спалюванням поширене на багатьох виробництвах хлорвуглеводнів [8-10]. При цьому відходи, які містять до 75% зв'язаного хлору, при 800-1300⁰С спалюються з адсорбцією хлористого водню водою чи розбавленою соляною кислотою. Приводяться дані про те, що в присутності 2% води і надлишку кисню не утворюється вільного хлору і сажі. Відмічено також, що для меншої втрати енергії відходи необхідно спалювати в спеціальному пальнику при 1400-2000⁰С з використанням палива [8-10].

Дані роботи [12] вказують на неповну дефлорсацію хлору, а більш детальне дослідження [13, с.67] привело до того, що в продуктах згоряння знайдено вміст 1,5-6,5% фосгену і вільного хлору і сліди діоксину [13, с.67]. При виробництві ДХЕ і вінілхлориду (ВХ) в цеху виробництва хлористого вінілу ЗАТ "Лукор" на декількох стадіях утворюється ряд рідких відходів виробництва, характеристика і кількості яких різні.

При проектній потужності цеху 370 тисяч тонн ВХ на рік, можна розрахувати, яка кількість відходів утворюється, загальна кількість відходів у 1999р. складала 876,8 т, 2000р. – 1232 т, а при максимальній потужності цеху може досягти 6750 т у рік.

Беручи це до уваги, а також те, що за теперешньою технологією ці всі відходи спалюються або захоронюються, при цьому використовується велика кількість електро- і теплової енергії та втрачається одночасно весь ДХЕ, ТХЕ і інші поліхлоровані вуглеводні, які можна було переробити, розділити і випускати у вигляді товарної продукції, та враховуючи приблизний склад відходів, що містять 40 – 60% ДХЕ, 20 – 30% ТХЕ і 10 – 20% поліхлорованих вуглеводнів, можна розрахувати, що втрати за ДХЕ складають 1347 т і ТХЕ – 898,4 т, які можна було б рекуперувати і утилізувати та повернути в технологічний процес.

Однак, сучасна технологія не дозволяє більш ефективно розділити і використати вище вказані хлоровані вуглеводні. Тому представляє інтерес провести дослідження і вивчити інші можливі способи утилізації і рекуперації кубових відходів виробництва ДХЕ і ВХ.

Експериментальна частина

З цієї метою був вибраний один із найбільш перспективних способів переробки ДХЕ у ВХ а ТХЕ - у вініліденхлорид, шляхом лужного гідролізу суміші цих вуглеводів у кубових відходах виробництва ДХЕ.

Так як до складу відходів входить ряд органічних залишків у вигляді хлорорганічного полімеру, що розведений хлорованою фракцією, то було випробувано процес розчинення суміші у певному розчиннику і фільтрації осаду. Це б дозволило для подальших досліджень вибрати ефективний розчинник.

Для експерименту було вибрано такі розчинники: 1,2 – ДХЕ; фракція C_5-C_9 з олефінового заводу; флегма з колони С-401; флегма з колони С-301.

Для проведення дослідження лужного гідролізу кубових хлорорганічних відходів використали кубові залишки колони поз.С-403 виробництва ВХ, і аналізували їх хроматографічним методом Дегідрохлорування кубових залишків колони поз.С-403 велося на лабораторній установці, зібраній у витяжній шафі.

Аналіз виконувався на хроматографі типу "Цвет" 3700 з детектором іонізації в полум'ї. Розрахунок хроматографом вели методом внутрішнього нормування.

Результати та обговорення

На рис.1 представлена залежність концентрації розчинених твердих кубових відходів в розчинниках (C_v) від вмісту твердих кубових хлорорганічних відходів, взятих для розчинення при 20^0C (C_k).

C_v , %

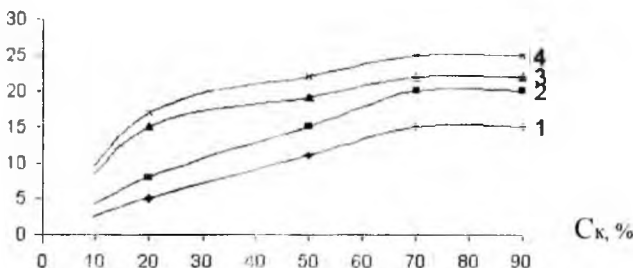


Рис.1 Залежність ефективності розчинення твердих кубових хлорорганічних відходів від концентрації і природи розчинника: 1 – 1,2-ДХЕ; 2 – фракція C_5-C_9 ; 3 – флегма ректифікаційної колони С-401; 4 – флегма С-301

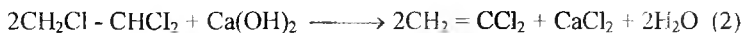
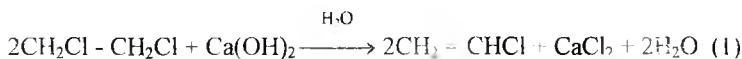
Із рис.1 випливає, що максимальне розчинення відходів куба (до 22%) пройшло у флегмі колони С-301. Пояснити цей факт можна тим, що у кубі міститься легка фракція хлоропохідних до 25% у розчиннику.

Відфільтрувати осад частково вдалося, хоч і проходило забивання фільтрів. Тому пропонується розчиняти відходи куба колони у флегмі колони С-301 або С-401 при цьому концентрація твердих відходів у розчині повинна бути не більше 15-20%.

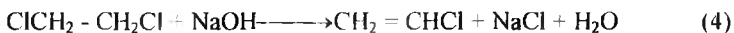
За результатами аналізу, в кубових залишках колони С-403 виробництва ВХ міститься:

1,2 - дихлоретану 17,648 ...43 08%; 1,1,2 - трихлоретану 27 526 38 569%; 4,7 – перхлоретилену 5,9%; поліхлорованих вуглеводнів 4,702 9,99%; 1,1 – дихлоретилену (вініліденхлориду) менше 0,0008%; 1,1 дихлоретану - сліди; чотирихлористого вуглецю 0,1 ... 0,01%, хлористий етил менше 0,004%.

За рівнянням реакції взаємодії ТХЕ і ДХЕ з вапняковим молоком визначили, яку кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потрібно для досліду



Оскільки вініліденхлорид можна виділити з ТХЕ а вінілхлорид з ДХЕ дією їдкого натрію, то до реакційної суміші добавляли їдкого натрію:



З експериментальних даних, представлених в табл.1, видно, що при переробці (утилізації) кубових залишків вакуумної колони С-403 виробництва ВХ у вінілхлорид та вініліденхлорид шляхом лужного гідролізу їдким натрієм та вапняковим молоком, 1,2 дихлоретан і 1,1,2-трихлоретан, які містяться в кубових залишках колони С-403, можна переробити у вініліденхлорид і вінілхлорид відповідно.

Таблиця 1

Параметри	Номер досліду				
	1	2	3	4	5
Вихідні:					
Маса кубових залишків, г	200	200	200	200	200
Маса 30% р-ну Ca(OH) ₂ , г	179	100	100	100	100
Маса NaOH, г	0	10(1%)	20(6%)	30(9%)	
Температура синтезу (С°)	77	77	78	78	40(12%)
Час синтезу, год	4,5	4,5	4,5	3,5	79
Відгуку :					3,5
Вага реакційної маси після синтезу, г	320	290	270	275	
Втрати	49	5	10	5	265
Вага одержаного продукту, г	10	15	40	50	5
Вміст ВДХ в продукті, %	2,14	8,15	30,0	58,2	70
Вихід ВДХ від теоретичного, %	0,2	1,6	15,5	37,5	74,5
					67,5

На рис.2 представлена залежність практичного виходу вінілденхлориду від вмісту NaOH.

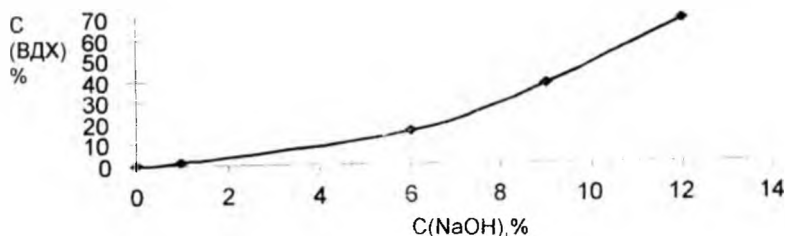


Рис.2 Залежність практичного виходу вінілденхлориду від вмісту NaOH

Як, видно з рис 2, кількість вінілденхлориду зростає відповідно до збільшення вмісту лугу (NaOH) в реакційній суміші від 1,5%ВДХ при 3%NaOH до 67,5% при 12%NaOH

Висновки

Проведений пошуковий експеримент по вивченню можливостей переробки(утилізації) кубових залишків вакуумної колони С-403 виробництва вінілхлориду у вінілденхлорид шляхом лужного гідролізу

ідким натрієм та вапняковим молоком, показав, що дихлоретан та трихлоретан, які містяться в кубових залишках колони С-403, можна переробити у вініліденхлорид відповідно з виходом 15-67% основного продукту (вініліденхлориду) від теоретичного шляхом збільшення концентрації лугу NaOH.

1. А.С.№ 303860(СССР). - Р.Ж.Х, 1975. - Реф.І6Н30П.
2. Патент № 1920848(ФРГ).- Р.Ж.Х, 1974.- Реф. 17Н3СП.
3. Патент № 1174583(Англия).- Р.Ж.Х, 1976.- Реф. 2Н13П.
4. Патент №1250894(Англия).- Р.Ж.Х, 1972.- Реф. 8Н12П.
5. Патент №1208975(Англия).- Р.Ж.Х 1971.- Реф. 10Н25П.
6. Патент №1326920(Англия).- Р.Ж.Х, 1974. Реф. 11Н1311
7. Дубова Л.И.// Хімічна промисловість, - 1982 - №11.- Реф 18,19.
8. Патент№ 261637(Австралия), 1968.
9. Патент №481012(Швейцария), 1969.
10. Патент №1430146(Англия), 1976.
11. Дмитрієв В.И., Стучков Г.С. //Промислова технологія, - 1988.-№5.-С.93-97, 100. Рос.рез.англ. Р.Ж.Х, 1989, Реф.24765.
12. А.С. № 695685(СССР), 1979, Б. Изобр., №41, 20(1979).
13. А.С. Мальцева та інші// Ж.В.Х.О ім.Д.И. Менделєєва, - 1982,- Т 27 - №1, - С.67.

Kurta S., Haber N., Zakrzhevsky A. Investigation of the method utilization of the chlororganic waste production 1,2-dichlorethane. This work is denoted question of the study utilization chlororganic waste production 1,2-dichlorethane, and concretely, condition of the processing waste. At the this moment all chlororganic waste production 1,2-dichlorethane are burned or buries in depot of hexchlorbenzene. Beforehand, there was investigated dessolve semisolid waste in the solvents of different concentration. On the base of these data was chose most effective solvent, for dissolution hard waste, herewith improves effective of their incinerations. Besides, work was realized on conversion chlororganic waste in vinylchloride(2-chlorethene) and vinyliden chloride (2,2-dichlorethane) by method of alkaline hydrolysis of the 1,2-dichlorethane and 1,1,2-threechloroethane accordingly.