

УДК 628.54:661.2:661.723

Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов

М. Г. ВОРОНКОВ, Л. А. ТАТАРОВА, К. С. ТРОФИМОВА, Е. И. ВЕРХОЗИНА,
А. К. ХАЛИУЛЛИН

*Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия)*

E-mail: voronkov@irioch.irk.ru

(Поступила 30.03.2001)

Аннотация

Рассмотрены проблемы утилизации отходов промышленности хлорорганического синтеза и промышленных серосодержащих отходов. Показаны возможности комплексной переработки этих отходов в серосодержащие полимерные материалы и основные направления их практического использования.

ВВЕДЕНИЕ

Генеральной линией обеспечения устойчивого развития является предотвращение негативного антропогенного воздействия промышленного производства на окружающую среду [1]. Это означает переход к новым технологическим процессам, отличающимся пониженными расходными коэффициентами по сырью, материалам и энергии, а также низкими удельными показателями по отходам, сточным водам и аэровыбросам. Пример передовых зарубежных химических производств свидетельствует, что реализация этой стратегии требует значительных финансовых вложений [1, 2]. Учитывая современное состояние отечественной экономики, такое направление природоохранных мероприятий в условиях России представляется проблематичным.

Переработка отходов промышленного производства позволяет уменьшить техногенное воздействие на биосферу при значительно меньших затратах. Это может быть достигнуто в результате использования отходов производства в качестве вторичных материальных ресурсов. При этом следует учитывать, что для успешной реализации природоохранных меро-

приятий необходимо обеспечить их максимальную экономическую целесообразность.

В представленном обзоре рассматривается возможность комплексной переработки отходов промышленности хлорорганического синтеза и серосодержащих отходов нефтехимии в полимерные материалы.

Промышленное производство хлорорганических соединений получило наиболее широкое развитие в последние 40 лет. Эта отрасль потребляет до 75 % всего выпускаемого хлора, мировой объем производства которого превысил 30 млн т/год. Хорошо известны такие хлорсодержащие мономеры, как винилхлорид, винилиденхлорид, эпихлоргидрин, хлоропрен; прекрасные растворители и реагенты с малой пожароопасностью (хлорметаны); разнообразные алифатические и ароматические органилхлориды, используемые для получения лекарственных веществ, красителей, антипиренов и др. [3, 4].

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ

При производстве и применении хлорорганических продуктов образуется большое количество отходов. Их общая масса в миро-

вом масштабе оценивается в миллионы тонн. В первую очередь это пришедшие в негодность хлорсодержащие полимеры (порядка 10 млн т/год) и отходы производственной деятельности предприятий хлорорганического синтеза (примерно 1.5 млн т/год). Последние более опасны в экологическом отношении, так как хлорированные полимеры в обычных условиях нетоксичны или малотоксичны, а непolyмерные отходы содержат компоненты, относящиеся к веществам 1-го и 2-го классов опасности [3–6].

Обезвреживание хлорорганических отходов затруднительно из-за их высокой химической устойчивости и токсичности, а также острого дефицита коррозионно-стойких материалов и оборудования для создания установок обезвреживания. Поэтому затраты оказываются значительно выше, чем при обезвреживании обычных органических отходов. Стоимость установок обезвреживания отходов на предприятиях хлорорганического синтеза в зависимости от количества, свойств отходов и способа обезвреживания составляет от 5 до 30 % затрат всего производства [5].

Обычно для обезвреживания хлорорганических отходов применяются следующие методы: регенерация, окисление, сжигание, химическая и плазмохимическая переработка, электрокрекинг, захоронение [5, 7–11]. Наиболее выгодным методом утилизации является регенерация. Однако этот процесс применим лишь для выделения из отработанных смесей легколетучих хлорорганических растворителей (трихлорэтилена, тетрахлорэтилена и т.п.), которые могут использоваться для обезжиривания металлов.

Сжигание хлорорганических отходов применяется наиболее широко как в отечественной, так и в зарубежной промышленной практике [5, 7, 9]. Установки, необходимые для сжигания хлорорганических отходов, относительно дешевы. Существует даже убеждение [5, 8], что при определенных условиях можно добиться полноты сгорания любых хлорорганических продуктов с образованием только оксидов углерода и хлористого водорода. Однако этот процесс сопряжен с потерей углерода, а при отсутствии спроса на абгазную соляную кислоту теряется и хлор. К недостаткам огневого метода следует отнести тяже-

лые условия эксплуатации основного оборудования – печей, котлов-утилизаторов, систем охлаждения газов, а также трудности, связанные с получением на этих установках концентрированной и свободной от органических примесей соляной кислоты.

Наиболее полно проблемы огневого обезвреживания хлорорганических отходов отражены в обзоре [9]. По мнению его авторов, экологическое несовершенство (наличие в абгазах токсичных продуктов – фосгена и хлора) и экономическая нецелесообразность, обусловленная частичным уничтожением продуктов энергоемкого производства, делают процессы огневого обезвреживания хлорсодержащих отходов лишь временно допустимыми до разработки более совершенных методов. Некоторые авторы [4, 11] считают эти опасения необоснованно преувеличенными и утверждают, что процесс огневого обезвреживания экологически безопасен. Этот оптимизм неубедителен, так как следует опасаться не присутствия в абгазах фосгена и хлора (хотя пренебрегать ими не следует), а возможности образования диоксинов, являющихся чрезвычайно опасными токсикантами. К этому следует добавить, что систематический контроль диоксинов в нашей стране до сих пор практически не налажен.

Окисление [5, 10, 11] хлорорганических отходов осуществляется с применением катализаторов, снижающих температуру процесса. Конечными продуктами являются не только хлористый водород и диоксид углерода, но и трихлорэтилен, перхлорэтилен и полихлорэтаны, содержание которых в образующемся газе составляет до 60 %. Каталитические процессы пригодны для разложения только газообразных или летучих отходов, которые существенно разбавляются воздухом для предотвращения термической дезактивации катализаторов. Эти процессы приводят к образованию смеси хлора и хлористого водорода, извлечение и концентрирование которых зачастую экономически нецелесообразно, а нейтрализация требует большого расхода щелочных реагентов.

Химические методы переработки хлорорганических отходов основаны на их исчерпывающем хлорировании при повышенном давлении (до 20 МПа) и 450–600 °С [3, 8, 10,

11]. Для этого могут использоваться лишь однородные по химическому составу маловязкие отходы, не содержащие смол, твердых включений и примесей, отравляющих процесс, а содержание в них хлора должно превышать 45 %. Химические методы применимы для переработки отходов, поступающих с крупнотоннажных производств, например винилхлорида [3]. Однако функционирование установки в Саянске (крупнейшее отечественное производство винилхлорида) показало, что кубовые остатки при производстве винилхлорида постепенно обогащаются тяжелыми хлорорганическими продуктами, включая полихлорбензолы.

В последнее время значение этого процесса сильно понизилось. Это вызвано тем, что основной продукт хлоролиза (четырёххлористый углерод) до сих пор использовался для получения фторхлоруглеводородов (фреонов). Теперь же их производство прекращено, согласно Монреальскому протоколу об охране озонового слоя атмосферы Земли. Кроме того, ранее главным продуктом электролиза водного раствора хлорида натрия являлся едкий натр. Хлоролиз позволял утилизировать излишние количества одновременно получаемого хлора. В настоящее время едкий натр оказался продуктом ограниченного спроса, поэтому расход хлора в подобных процессах экономически невыгоден.

Другая группа химических процессов, предлагаемых для переработки хлорорганических отходов, – это гидрирование [12]. Направление процессов при гидрировании зависит от условий его проведения, строения гидрируемого соединения, природы катализатора. Основным из них до сих пор является получение топливного газа. НПО "Синтез" на примере отходов производства эпихлоргидрина предлагает газофазный процесс каталитического гидрирования с использованием гетерогенных палладиевых катализаторов. На основе дихлорпропановой, дихлорпропеновой и трихлорпропановой фракций образуется смесь хлористого водорода, пропана и пропилена. Аналогичный процесс, по-видимому, предложен и для переработки кубовых остатков винилхлорида с получением смеси этана, этилена и хлористого водорода. Безусловным достоинством процессов гидрирования является

сохранение углеводородной (наиболее ценной) компоненты отходов. Однако возможность возвращения получаемых смесей продуктов в основной производственный процесс пока не очевидна. Особенно это относится к производству винилхлорида, к чистоте которого предъявляются очень жесткие требования (не менее 99.9 %).

Плазмохимический метод переработки [3, 5, 10, 11] основан на пиролизе или окислении отходов в высокотемпературной струе плазмообразующего газа – водорода, инертного газа или воздуха. При этом в среде водорода или инертного газа образуются хлорорганические вещества, которые можно выделить из продуктов пиролиза с целью их утилизации. Именно с этим процессом бывшее Министерство химической промышленности СССР связывало свои надежды, заявляя с завидным оптимизмом, что проблема переработки хлорорганических отходов в нашей стране отсутствует.

Недостатками плазмохимического метода переработки отходов в водороде и в инертных газах являются дороговизна, высокая энергоёмкость, многостадийность процесса, сложность фракционирования продуктов пиролиза, неустойчивая работа плазмотронов и плазмохимических реакторов. Плазмохимический способ перспективен для крупнотоннажных хлорорганических производств с отходами постоянного химического состава. Изменения в составе отходов отрицательно сказываются на работе плазмохимического реактора и качестве образующихся продуктов [5].

В условиях лавинообразного нарастания количества отходов хлорорганического синтеза и отсутствия оборудования для их обезвреживания нередко прибегают к их захоронению. В случае твердых, нерастворимых в воде отходов это вполне допустимо в обычных экранированных хранилищах химических отходов. Однако захоронение жидких, растворимых в воде и гидролизующихся отходов должно осуществляться в специально обустроенных хранилищах с непрерывным контролем их сохранности. Создание таких хранилищ в условиях обычных (фильтрующих) грунтов является задачей технически сложной и обходится значительно дороже сжигания.

Фактически и в отечественной, и в мировой промышленной практике преимущественно используется либо огневое обезвреживание хлорорганических отходов, либо их захоронение в подземные горизонты.

Наиболее перспективным методом переработки хлорорганических отходов является их превращение в серосодержащие полимерные продукты [13]. При этом наряду с получением материалов, пригодных для использования в различных отраслях народного хозяйства, открывается перспектива значительной экономии углеводородного сырья, которое становится все более дефицитным. Кроме того, этот метод позволяет внести вклад в решение проблемы утилизации серосодержащих отходов нефтехимии.

СЕРСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ

Антропогенная составляющая поступления серы в гидросферу все возрастает и стала соизмеримой с природной (порядка 100 млн т/год). Такое же количество серы выбрасывается в атмосферу различными промышленными предприятиями. Эти величины превышают природную эмиссию серы, обусловленную деятельностью вулканов, пылеобразованием соединений серы и выделением серосодержащих газов при разложении органического вещества и бактериальной редукции сульфатов [14]. Следствием этого являются печальные известные "кислотные дожди" [15].

Один из основных источников значительного поступления серы в атмосферу – сернистые компоненты различных видов углеводородного сырья. В то же время известны апробированные технические решения, позволяющие извлечь серу из углеводородного сырья и продуктов его переработки в виде сероводорода, элементной серы или ее диоксида (гидроочистка, Клаус-процесс и т.п.) [16–22]. В Германии при крупных тепловых станциях действуют промышленные установки десульфуризации дымовых газов. Каждая из них выпускает до 30 тыс. т/год жидкого диоксида серы, серы или серной кислоты [23, 24].

Основным направлением использования продуктов обессеривания углеводородного сырья во всем мире до сих пор остается их

переработка в серную кислоту, гипс или сульфат аммония. Однако низкая стоимость этих продуктов не обеспечивает рентабельности обессеривания. Опытнo-промышленная проверка технологических процессов утилизации соединений серы, разработанных Институтом катализа СО РАН [20], на Норильском горном комбинате наглядно показала, с одной стороны, их техническую осуществимость, с другой – недостаточную экономическую эффективность производства серной кислоты или элементной серы. Рентабельным оказался вывоз из Норильска только серы очень высокой чистоты.

Главный потребитель серной кислоты – производство минеральных удобрений. Поэтому высокий уровень роста объемов ее выпуска отмечается лишь в странах, располагающих возможностью эксплуатации собственных фосфоритных месторождений, к которым России трудно отнести.

Улавливание серосодержащих газов из промышленных аэрозольных выбросов, необходимое для достижения устойчивого развития, должно создать дополнительные ресурсы серы в размере десятков миллионов тонн, что приведет почти к удвоению ее мирового производства. В последние годы рост объемов мирового производства серы происходит лишь за счет увеличения выпуска газовой серы, в то время как добыча природной серы неуклонно снижается [25–28]. Не исключена ситуация, при которой сера и продукты ее переработки окажутся на рынке полностью обесцененными [23, 25]. Особенность производства основного количества серы (около 95 %) как побочного продукта при очистке природного газа, добыча которого сохраняется на постоянном уровне, обуславливает фактическую независимость объемов выпуска серы от спроса на нее. Для отечественного рынка отмечается устойчивое преобладание предложения серы над спросом [27, 28].

Для успешной реализации природоохранных мероприятий необходимо обеспечить их максимальную экономическую целесообразность. Это может быть достигнуто при использовании серы и ее соединений в качестве сырья для получения полимерных материалов. Сера и ее соединения играют важную роль в производстве высокомолекулярных

продуктов, но в большинстве случаев они являются вспомогательными, а не основными составляющими. В промышленности полимерных материалов сера (или ее соединения) применяется в основном при вулканизации каучуков, а также в производстве хлорсульфированного полиэтилена, полисульфидных синтетических каучуков (тиоколов) и катионитов.

В свое время академик В. В. Коршак [29] показал, что наряду с углеродом еще 12 элементов способны образовывать макромолекулы цепного строения. В их число входит и сера. И только атомы углерода связываются между собой более прочными связями, чем атомы серы (336 и 264 кДж/моль соответственно). Простейшим серосодержащим полимером является пластическая аллотропная модификация элементной серы, молекулярная масса которой может достигать в расплаве нескольких миллионов [29, 30]. Цепи полимерной серы в отсутствие посторонних атомов представляют собой бирадикалы [30], что определяет неустойчивость пластической серы и деполимеризацию ее в обычные 8-членные циклы.

Во многих странах мира широкое развитие получили исследования, направленные на создание новых конструкционных и строительных материалов (прежде всего напольных и дорожных покрытий) на основе элементной серы [31–38]. В этих композициях сера играет роль полимерного связующего, поэтому такие материалы получили названия полимерсерных бетонов, серопластов и т.д.

В начале 80-х гг. в США и Канаде были созданы компании, производящие серный бетон (Sulfurcrete), который используется в качестве покрытий полов на предприятиях, выпускающих и применяющих минеральные кислоты, где обычный бетон на основе портландцемента быстро корродирует. Опытное производство изделий из серного бетона (тротуарная плитка) осуществлялось в России трестом "Спецфундаментстрой" Норильского горно-металлургического комбината. В качестве заполнителей серного бетона могут применяться (в зависимости от назначения изделий) кварцевый песок, гравий, щебень, кислотоупорная силикатная мука, молотый кокс или графитовый порошок, известковая мука, золы ТЭЦ и др.

Высокая стоимость полимерсерного бетона (около 600 долл. за 1 м³) компенсируется комплексом его положительных свойств. К ним в первую очередь относятся: быстрый набор прочности, связанный только с периодом остывания серобетонной смеси; высокая износостойкость и прочность; стабильность в кислых агрессивных средах; низкое водопоглощение и высокая морозостойкость. Особенностью серных бетонов является возможность повторного использования бракованных конструкций путем их дробления, вторичного расплава и формования. В отличие от этого обычные цементные или полимерные бетоны после формования изделия утрачивают вяжущие свойства и могут быть использованы в лучшем случае как заполнители (после измельчения брака). Серные бетоны применяются при изготовлении не только сборных, но и монолитных конструкций, а также при различных ремонтных работах.

Долговечность серных композиционных материалов (СКМ) во многом зависит от температуры эксплуатации и может резко снижаться под действием воды, особенно при наличии в заполнителе набухающей глины. Серный бетон может разрушаться и тионовыми бактериями, что можно предотвратить введением в состав СКМ пентахлорфенолята натрия. Деструкция СКМ может происходить и при воздействии сильных окислителей, щелочей (особенно при повышенных температурах), некоторых органических растворителей. К недостаткам СКМ также следует отнести повышенную хрупкость, низкую огнестойкость и значительный коэффициент линейного температурного расширения.

Полимерсерные бетоны занимают промежуточное положение между цементными бетонами классов В25–В30 и высокопрочными полимербетонами. По химической стойкости и диэлектрическим показателям в сухом состоянии они не уступают большинству видов полимербетонов, а по стоимости значительно ниже наиболее дешевых из них [33].

В настоящее время определились два основных направления применения серы в строительстве. Первое – получение полимерсерных бетонов по асфальтовой технологии из смесей серы с минеральными заполнителями. Благодаря незначительным отличиям техно-

логии серных бетонов от технологии асфальтобетона производство этого вида СКМ может быть налажено на существующих асфальтовых заводах. Для дорожных покрытий в Канаде применяют битумно-серные бетоны (отношение битума к сере 1:1), а для наиболее ответственных участков – серные бетоны, не содержащие битума. Такие покрытия более прочны, обладают хорошим сцеплением, имеют меньшее водопоглощение и значительно большую долговечность [37].

Второе направление – пропитка расплавом серы цементного бетона, асбоцемента, древесины и других пористых материалов, поскольку сера менее дефицитна и значительно дешевле мономеров (олигомеров), используемых для пропитки бетонов. Бетоны, пропитанные серой, по своим физико-механическим свойствам лишь незначительно уступают полимербетонам. С технологической точки зрения, процесс затвердевания серы в порах бетона гораздо проще, чем полимеризация в них органических мономеров. Кроме того, при пропитке бетона расплавленной серой достигается его глубокое обезвоживание, что позволяет исключить стадию сушки в процессе формирования бетонных изделий.

Возможность применения серы в качестве связующего обеспечивается ее модифицированием, предотвращающим переход полимерной серы в орторомбическую после охлаждения сформированного изделия, поэтому в настоящее время при изготовлении СКМ сера в чистом виде практически не используется. Так как в результате модифицирования сера почти полностью теряет свою хрупкость, этот процесс именуется пластификацией серы [31–33]. Такой термин, по нашему мнению, нельзя признать удачным, поскольку суть модифицирования заключается в химической реакции модифицирующего агента и бирадикалов полимерной серы с образованием межцепных связей.

В качестве модификаторов могут быть использованы полимерные материалы (тиоколы, термопрены, атактический полипропилен, резиновая крошка), ненасыщенные углеводороды (стирол, терпены, диены), фосфорная и карбоновые кислоты [33–41]. Наибольшее распространение получили тиоколы, дициклопентадиеп (ДЦПД) или его олигомеры.

При взаимодействии ДЦПД с расплавом элементной серы сначала образуется линейный сополимер. Его макромолекулы включают блоки полимерной серы и звенья ДЦПД, образовавшиеся после раскрытия одной двойной связи в молекуле диена. Далее протекает вулканизация этого преполимера элементной серой за счет второй двойной связи [40, 41]. Преимущественное использование ДЦПД обусловлено большей однородностью структуры композиции и высокой адгезией вяжущего к заполнителю, что увеличивает прочность материала [41].

Низкая теплопроводность серы открывает дополнительные возможности применения СКМ. В качестве теплоизоляционных материалов используются блоки из пеносеры, обладающие хорошо развитой ячеистой структурой, достаточно высокой механической прочностью и небольшой плотностью (160–800 кг/м³) [40, 41]. Серопенопласт может быть изготовлен как в заводских условиях, так и непосредственно на месте для заполнения необходимых объемов с помощью передвижной установки. В отличие от других пенопластов, изготавливаемых на месте, процесс изготовления пеносеры может осуществляться и при пониженных температурах. Более того, низкая температура окружающей среды способствует затвердеванию серопенопласта, обеспечивая тем самым получение однородного по структуре материала и меньшую зависимость его свойств от непостоянства рецептуры. По своим эксплуатационным характеристикам пеносера равноценна жестким пенополиуретанам [41].

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХЛОРО- И СЕРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Рассмотренные в предыдущем разделе пути получения серосодержащих полимерных материалов позволяют утилизировать лишь газовую серу. Нами показана возможность комплексной переработки отходов промышленности хлорорганического синтеза и серосодержащих отходов нефтехимии [12, 42–44].

Основой предлагаемого процесса переработки является поликонденсация смеси органических хлорпроизводных с полисульфидами натрия. Сходные процессы реализованы в

промышленном масштабе для получения полисульфидных каучуков (тиоколов) [45–47]. Однако при этом используются индивидуальные алифатические дихлорпроизводные и только в некоторых случаях их смеси иногда с добавками трихлорпроизводных. Изменение условий сульфидирования смеси хлорорганических соединений (в зависимости от ее состава) позволяет вовлечь в реакцию и тем самым связать в полимерные структуры любые хлорорганические соединения. При этом устранивается их токсичность.

В Иркутском институте химии имени А. Е. Фаворского СО РАН проведены систематические фундаментальные исследования процессов поликонденсации органических полихлорпроизводных с сульфидом и полисульфидами натрия. Установлен механизм поликонденсации, изучено влияние состава и строения хлорорганического реагента на его реакционную способность, исследованы строение и свойства полученных полимеров [48–62]. Разработанный процесс апробирован на пилотной установке. Закреплено авторское право на получаемые сернистые полимеры и материалы на их основе [63–66].

Изучение процессов неравновесной поликонденсации полихлорпроизводных аренов с сульфидами и полисульфидами щелочных металлов позволило предложить различные варианты технологического процесса переработки отходов хлорорганической промышленности. Во всех случаях осуществляется взаимодействие смеси органических полихлоридов с водным раствором полисульфида натрия. Главным фактором, определяющим выбор того или иного варианта, является состав отходов, а именно, содержание в них хлорированных бензолов и этиленов. Как известно, нуклеофильное замещение атомов хлора в производных алканов не вызывает затруднения. В то же время хлорзамещенные этилены и бензолы мало активны в реакциях нуклеофильного замещения.

Реакции замещения атома хлора в аренах обычно осуществляются при температурах выше 200 °С в среде диполярных апротонных растворителей: N-метилпирролидона, диметилсульфоксида, гексаметапола, сульфолана, N,N-диметилформамида (ДМФА) и т.п. Это значительно повышает затраты из-за

высокой стоимости растворителей и большой энергоемкости как процесса поликонденсации, так и регенерации растворителей. Некоторые растворители (например, наиболее дешевый ДМФА) токсичны, что вызывает необходимость дополнительной очистки сточных вод от неизбежной примеси растворителя.

Исключить применение диполярных апротонных растворителей и реализовать реакцию в мягких условиях позволяет применение катализаторов межфазного переноса, в качестве которых использованы производные тетраорганиламмония (ТОА). Как известно, активность ТОА в качестве катализатора межфазного переноса возрастает с увеличением объема катиона тетраалкиламмония, что обусловлено повышением его липофильности. Нами установлено [62], что такое сравнение может быть корректным лишь при одинаковом анионе. Однако изменение природы аниона катализатора существенно изменяет его активность. На примере производных тетрабутиламмония показано, что их эффективность возрастает при переходе от бромидов к гидроксиду и далее к перхлорату и иодиду. При этом иодид тетрабутиламмония оказывается более активным, чем некоторые ТОА с более объемными катионами, но содержащие в качестве анионов хлорид, бромид или метилсульфат.

В двухфазной системе неполярный органический растворитель/вода в присутствии ТОА в мягких условиях (25–50 °С) удастся вовлечь в реакцию даже малоактивные дихлорбензолы при использовании добавки малых количеств нитрохлораренов [67]. В качестве активирующей добавки могут быть использованы также хлоралканы, отличающиеся высокой лабильностью атомов хлора в реакциях нуклеофильного замещения. Так, индивидуальный гексахлорбензол образует с тетрасульфидом натрия лишь олигомерные сернистые продукты поликонденсации (не более декамера). При введении в реакционную смесь тетрахлорэтана или гексахлорэтана в поликонденсацию вовлекаются все полихлорпроизводные. Это обусловлено изменением природы нуклеофила в процессе осернения. В начальной стадии им является анион полисульфида натрия, а затем – тиолят-анионы, образовавшиеся при замещении ато-

мов хлора в полихлоридах. Более реакционноспособные алифатические полихлориды первыми вступают в реакцию замещения, образуя тиолят-анионы с большей нуклеофильностью, чем исходные неорганические анионы.

Таким образом, многокомпонентность хлорорганических отходов является фактором, облегчающим процесс их осернения. Колебания в составе отходов требуют лишь незначительной корректировки параметров технологического процесса. В то же время в большинстве известных методов сложность и непостоянство состава отходов затрудняют и даже делают невозможной их переработку.

Возможности предложенного метода проверены на отходах ряда хлорорганических производств (винилхлорида, эпихлоргидрина) различного состава. Для получения полисульфида натрия использовались каустическая сода (в настоящее время продукт ограниченного спроса), а также газовая сера или отработанные сернистые щелоки стадии абсорбции абгазов пиролиза (получение этилена и пропилена) ОАО "Ангарская нефтехимическая компания".

Изменение состава хлорорганических отходов объясняется постоянным совершенствованием производства винилхлорида на ОАО "Саянскхимпром" и эпихлоргидрина на ОАО "Усольехимпром". Ранее кубовые остатки производства винилхлорида включали около 60 компонентов, основными из которых были дихлорэтан (30–50, иногда до 75 %), далее трихлорэтан, три- и тетрахлорэтилены, тетрахлорэтан, ди- и трихлорбутены, а также хлорбензолы. В настоящее время основными компонентами отходов являются трихлорэтан (более 50 %), затем дихлорэтан, тетрахлорэтилен, изомеры хлоридов бутенов и гексенов.

Тяжелая фракция отходов производства эпихлоргидрина представляла собой двухфазную смесь. Твердая фаза содержала преимущественно гексахлорбензол (до 80 %), жидкая – включала около 25 компонентов, главные из которых: четыреххлористый углерод, пентахлорэтан, гексахлорэтан, тетрахлорэтилен, гексахлорбутадиев. Тяжелая фракция являлась вторичным отходом, образующимся при переработке легких фракций в четыреххлористый углерод и тетрахлорэтилен ис-

черпывающим хлорированием. После отказа от хлоролиза в производстве эпихлоргидрина образуются более легкие фракции: дихлорпропановая и трихлорпропановая. Первая включает дихлорпропан (более 70 %) и дихлорпропен (более 20 %), вторая – преимущественно трихлорпропан (более 80 %).

Переработка отходов, содержащих преимущественно полихлориды алканов, не вызывает принципиальных затруднений. Более сложной химической задачей является переработка отходов, содержащих значительные количества ароматических и этиленовых хлоридов, например, тяжелой фракции отходов производства эпихлоргидрина. В этом случае процесс, проводимый в отсутствие диплярного апротонного растворителя, требует применения катализатора межфазного переноса. Наибольшей активностью обладают ТОА с несимметричными катионами, содержащими один длинноцепной алкильный радикал: гексадецилтриметиламмонийбромид, алкилбензилдиметиламмонийхлорид (промышленный продукт катамин АБ), где алкил включает 10–16 атомов углерода.

Низкий расход катализатора (1–3 % от массы органических полихлоридов) по сравнению с ДМФА (380 %) обеспечивает существенное повышение экологической безопасности процесса переработки отходов и значительный экономический эффект в результате исключения ДМФА. Отпадает необходимость в узле регенерации ДМФА и устраняются его неизбежные потери, составляющие более 20 %.

В качестве катализаторов межфазного переноса в указанном процессе могут быть использованы водорастворимые полимерные электролиты (поликатионы): диметилдиаллил-аммонийхлорид (промышленный ВПК-402), полигексаметиленгуанидинийгидрохлорид (промышленный метоцид), поливинилтриазолийметилсульфат, поливинилпиридинийэтильбромид и др. [68]. Активность полимерных катализаторов несколько выше, чем низкомолекулярных ТОА (процесс реализуется при содержании катализатора 0.5 % от массы органических хлоридов), и практически не зависит от их строения.

Таким образом, показана возможность переработки смеси органических полихлорпро-

изводных, содержащих до 50 % ароматических производных. Методом газожидкостной хроматографии установлено полное отсутствие органических хлоридов в водной фазе после осаждения продукта поликонденсации, полученного в оптимальных условиях.

Серосодержащие полимерные продукты, полученные осернением хлорорганических отходов, представляют собой в основном порошки от коричневого до темно-коричневого цвета. На основе отходов, содержащих преимущественно дихлоралканы, образуются каучукоподобные полимерные продукты. Все серосодержащие полимеры практически нерастворимы в органических растворителях. Однако они обладают термопластичностью даже при глубоких степенях превращения хлора (массовая доля остаточного хлора не более 1–5 %). Термопластичность полимерных продуктов, полученных даже при высоких степенях замещения хлора (более 0.9), объясняется циклоцепной структурой образующихся макромолекул. Образование пространственной сетки затруднено даже в случае бинарной сополиконденсации полихлоридов с сульфидом или полисульфидами натрия вследствие нарушения регулярности строения макромолекул [69]. При осернении многокомпонентной смеси органических полихлорпроизводных этот процесс выражен в еще большей степени.

Возможно совмещение полученных полимеров с эмульсионным и суспензионным поливинилхлоридом (ПВХ), эпоксидными композициями, минеральными наполнителями (воластонит, диоксид, тальк, слюда, цеолиты) и битумами. Полученные полимеры являются эффективными отвердителями эпоксидных композиций, повышающими при этом их кислотостойкость [44, 70, 71]. Для этих целей лучше подходят продукты с наименьшей температурой размягчения (60–100 °C). Композиции более теплостойких полимеров с ПВХ перспективны для получения кислотостойких пластикутов.

Прочностные свойства пленок, включающих 30 массовых частей серосодержащего полимера на 100 массовых частей ПВХ, практически не изменяются после 48-часового погружения в 25 % растворы азотной или серной кислот, а также в концентрированную

соляную кислоту. Прочностные характеристики аналогичных пленок без этой добавки снижаются на 30–40 %. Полученные композиционные пластикуты перспективны для футеровки металлических поверхностей и для изготовления масло-, бензо- и кислотостойких прокладок [72].

Введение порошкообразных серосодержащих полимерных продуктов в битумы повышает теплостойкость материала, однако это не сопровождается увеличением хрупкости (в отличие от традиционной термоокислительной обработки). Каучукоподобные полимеры повышают эластичность битумных композиций, что позволяет рекомендовать их для модификации асфальтобетонных смесей, используемых для дорожных покрытий [73].

Полученные серосодержащие полимеры могут использоваться для удаления ртути из водных сред [74, 75]. С этой целью изучались как модельные растворы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и HgCl_2 (при различных pH среды), так и пробы локального стока электролизного производства АО "Усольехимпром" (10 мг Hg/л). Сорбционная емкость полимеров составляет 150–680 мг Hg/г. После очистки стоков ртуть не определяется стандартными методами.

Наилучшие результаты показали сорбенты, полученные из трихлорпропановой фракции отходов производства эпихлоргидрина. Гранулированный сорбент на основе этих отходов получается в реакторе непосредственно при проведении поликонденсации. Полученные гранулированные сорбенты показали хорошие результаты при сорбции ртути из 0.005 М растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (250–680 мг/г). Измельчение гранул в порошок повышает емкость сорбента в 1.5–2 раза. Однако порошкообразный сорбент менее удобен для практического применения, так как резко повышает гидродинамическое сопротивление фильтров (неподвижный слой сорбента), снижая их производительность. Гранулированные сорбенты удаляют 60 % ртути даже из растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с очень низкой концентрацией (0.0025 и 0.005 мг/л).

Работа выполнена при поддержке Государственной научно-технической программы "Экологически безопасные процессы химии и химической технологии" и Региональной научно-технической программы "Сибирь".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. А. Коптюг, *Химия в интересах устойчивого развития*, 1 (1993) 309.
- 2 А. М. Форд, Там же, 1 (1993) 89.
- 3 Ю. А. Трегер, Т. Д. Гужновская, Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы, *Химия*, Москва, 1989.
- 4 Промышленные хлорорганические продукты, Под. ред. Л. А. Ошина, *Химия*, Москва, 1978.
- 5 В. И. Дмитриев, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 38 (1988) 586.
- 6 R. U. Ayres, *J. Industrial Ecology*, 2 (1998) 91.
- 7 В. И. Абрамова, А. А. Крашениникова, Переработка, использование и уничтожение отходов в производстве хлорорганических продуктов, НИИТЭХИМ, Москва, 1977.
- 8 Ю. А. Трегер, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 30 (1985) 242.
- 9 А. С. Мальцева, Ю. Е. Фролов, А. И. Розловский, Там же, 27 (1982) 67.
- 10 С. Г. Баширова, А. М. Савчук, Т. А. Соловьева, В. Я. Либман, *Хим. пром-сть*, 2 (1990) 81.
- 11 Ф. Ф. Муганлинский, Ю. А. Трегер, М. М. Ляшин, *Химия и технология галогенорганических соединений*, *Химия*, Москва, 1991.
- 12 А. К. Khaliullin, K. S. Trofimova, M. G. Voronkov, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 153-154 (1999) 421.
- 13 Р. Кроуз, В. А. Гриненко, *Природа*, 1 (1993) 60.
- 14 Ю. А. Трегер, Л. М. Карташов, *Рос. хим. журн.*, 6 (1998) 58.
- 15 Г. Е. Заиков, С. А. Маслов, Г. Е. Рубайло, *Кислотные дожди и окружающая среда*, *Химия*, Москва, 1991.
- 16 М. А. Менковский, В. Г. Яворский, *Технология серы*, *Химия*, Москва, 1985.
- 17 В. С. Велов, И. А. Голубева, С. А. Низова, *Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа*, *Химия*, Москва, 1991.
- 18 В. Р. Грунвальд, *Технология газовой серы*, *Химия*, Москва, 1992.
- 19 Ю. Ш. Матрос, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 35 (1990) 9.
- 20 А. Ермакова, В. А. Кириллов, Н. Н. Кундо и др., Там же, 35 (1990) 22.
- 21 Н. Н. Кундо, *Рос. хим. журн.*, 37 (1993) 22.
- 22 З. П. Пай, А. Н. Ермакова, Н. Н. Кундо, В. А. Кириллов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 2 (1994) 483.
- 23 Н. J. Pietrzyeniuk, *TIZ-Fachberichte*, 110 (1986) 874.
- 24 Н. В. Коровкина, *Экол. вестник*, 5-6 (1992) 1.
- 25 W. R. True, *Oil and Gas J.*, 91 (1993) 41.
- 26 *Кокс и химия*, 2 (1999) 45.
- 27 Н. И. Кудинова, *Химический комплекс России*, 8 (1996) 5.
- 28 А. С. Соколов, *Химия в России*, 1 (1998) 6.
- 29 В. В. Коршак, К. К. Мозговая, *Успехи химии*, 28 (1959) 783.
- 30 F. G. R. Gimbel, *Inorganic Polymer Chemistry*, London, 1963, p. 209.
- 31 New Uses of Sulfur, *Adv. Chem. Ser.*, 140 (1975).
- 32 New Uses of Sulfur-II, *Adv. Chem. Ser.*, 165 (1978).
- 33 В. В. Патуроев, *Полимербетоны*, Стройиздат, Москва, 1987.
- 34 А. С. Диденкул, И. А. Мацарин, Ю. И. Орловский и др., *Серные композиционные материалы и перспективы их применения в Молдавской ССР, МолдНИИ-ТИ, Кишинев*, 1989.
- 35 А. Н. Волгушев, Н. Ф. Шестеркина, В. А. Елфимов, *Строит. материалы*, 10 (1990) 21.
- 36 В. В. Михайлов, В. В. Патуроев, Р. Крайс, *Полимербетоны и конструкции на их основе*, Стройиздат, Москва, 1989.
- 37 G. Minke, *Deutsche Bauzeitschrift*, 10 (1978) 1385.
- 38 R. Currall, *Polymers, Paint and Colour J.*, 168 (1978) 674.
- 39 Н. Ф. Шестеркина, Е. В. Сергеева, В сб.: *Новые формы, виды, модификации серы и серной продукции*, ОНИТЭХИМ, Черкассы, 1988, с. 95.
- 40 *Sulfur*, 57 (1965) 36.
- 41 J. M. Dale, A. C. Ludwig, *Sulfur Inst. J.*, 3 (1966) 6.
- 42 М. Г. Воронков, А. К. Халиуллин, Тез. докл. XVII конф. по химии и технол. орг. соединений серы, Казань, 1992, с. 4.
- 43 V. G. Voronkov, A. K. Khaliullin, Proc. 16th Intern. Symp. Org. Chem. Sulfur, Merseburg, 1994, p. 351.
- 44 А. К. Халиуллин, Н. К. Нефедов, О. А. Халиуллина, Тез. докл. IV конф. по интенсификации нефтехимических процессов ("Нефтехимия-96"), Нижнекамск, 1996, с. 203.
- 45 Polyethers, Part III, Wiley, New York etc., 1969.
- 46 E. Dachselt, Thioplaste, Verlag GSI, Leipzig, 1971.
- 47 Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Р. А. Смыслова, *Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе*, *Химия*, Ленинград, 1983.
- 48 М. Г. Воронков, В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин, Л. М. Антоник, *Журн. прикл. химии*, 52 (1979) 374.
- 49 М. Г. Воронков, В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин и др., Там же, 53 (1980) 186.
- 50 М. Г. Воронков, В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин и др., *Пласт. массы*, 5 (1980) 11.
- 51 В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин, Л. Г. Бугун, М. Г. Воронков, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, 24 (1982) 278.
- 52 В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, А. К. Халиуллин и др., *Журн. общ. химии*, 53 (1983) 2409.
- 53 В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, А. К. Халиуллин и др., *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, 26 (1984) 345.
- 54 В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, А. К. Халиуллин и др., Там же, Сер. А, 26 (1984) 1183.
- 55 В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, А. К. Халиуллин и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 3 (1985) 549.
- 56 В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин, Л. Г. Бугун и др., *Журн. прикл. химии*, 58 (1985) 1187.
- 57 В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, А. К. Халиуллин и др., *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, 27 (1985) 346.
- 58 А. К. Халиуллин, В. З. Анненкова, М. Л. Камкина и др., Там же, 28 (1986) 532.
- 59 М. Г. Воронков, В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин и др., *Журн. прикл. химии*, 59 (1986) 1152.
- 60 А. К. Халиуллин, В. З. Анненкова, М. Л. Камкина и др., *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, 29 (1987) 336.
- 61 А. К. Халиуллин, В. З. Анненкова, М. Л. Камкина и др., *Журн. общ. химии*, 57 (1987) 1424.
- 62 А. К. Халиуллин, Р. Г. Султангареев, О. А. Халиуллина и др., *Журн. орг. химии*, 30 (1994) 1825.
- 63 М. Г. Воронков, В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин, Л. М. Антоник, А. с. 804682 СССР, 1981.
- 64 М. Г. Воронков, В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин, Л. М. Антоник, А. с. 806726 СССР, 1981.

- 65 В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин, Л. Г. Бугун, М. Г. Воронков, А. с. 990774 СССР, 1983.
- 66 М. Г. Воронков, В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин и др., А. с. 1650670 СССР, 1981.
- 67 А. К. Халиуллин, В. З. Анненкова, О. А. Халиуллина, М. Г. Воронков, Тез. докл. Всесоюз. конф. "Ароматическое нуклеофильное замещение", Новосибирск, 1989, с. 9.
- 68 A. K. Khaliullin, L. A. Tatarova, R. G. Sultangareev *et al.*, 18th Intern. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur: Abstr., Florence, 1998, p. 172.
- 69 А. К. Халиуллин, В. З. Анненкова, О. А. Халиуллина, М. Г. Воронков, Тез. докл. Всесоюз. конф. "Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров", Звенигород, 1988, с. 57.
- 70 А. К. Халиуллин, Р. Г. Мирсков, О. А. Халиуллина и др., Тез. докл. науч.-техн. конф. "Основные направления работ по антикоррозионной защите оборудования целлюлозно-бумажных предприятий", Пермь, 1990, с. 49.
- 71 А. К. Халиуллин, В. А. Усов, О. А. Халиуллина и др., Там же, с. 50.
- 72 А. К. Халиуллин, Т. В. Раскулова, О. А. Халиуллина, Р. М. Раскулов, В сб.: Природные цеолиты в народном хозяйстве России, Изд-во Иркутск. ун-та, Иркутск, 1998, с. 65.
- 73 А. К. Халиуллин, Л. А. Татарова, О. И. Дошлов и др., В сб.: Совершенствование транспортно-эксплуатационного состояния автомобильных дорог, т. III, изд. Междунар. академии транспорта, Москва, 1999, с. 250.
- 74 О. А. Халиуллина, С. Н. Суслов, А. К. Халиуллин, Тез. докл. междунар. конф. "Экологически чистые технологические процессы в решении проблем охраны окружающей среды" (Экотехнология-96), Иркутск, 1996, т. 2, ч. 2, с. 164.
- 75 A. K. Khaliullin, A. G. Mal'kina, L. A. Tatarova *et al.*, Intern. Conf. "Problems of Freshwater Mercury Pollution in Natural Manmade Reservoirs and Possible Ways for their Remediation" (Hg-2000): Abstracts of Papers, Irkutsk, 2000, p. 105.