



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 59463

(13) C2

(51) 7 A62D3/00, C08F8/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ ГАЛОГЕНОВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

1

2

(21) 2001042958

(22) 01 10 1999

(24) 15 09 2003

(86) PCT/DK99/00517, 01 10 1999

(31) PA 1998 01248

(32) 02 10 1998

(33) DK

(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р.

(72) Просіда Ян, DK

(73) Просіда Ян, DK

(56) US 3826789 A, 30 07 1974

US 5324817 A, 28 06 1994

DATABASE WPI, Section Ch, Week 197601 Derwent
Publication Ltd., London, GB, Class A14, AN 1976-
00973X, XP002122987PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol 1997, no 05,
30 05 1997

WO 9629118 A, 26 09 1996

EP 0617984 A, 05 10 1994

(57) 1 Спосіб обробки галогеновмісних органічних
відходів для їх розкладу, який включає наступні
стадії

(I) гідролітичне нагрівання суспензії однієї частини
за масою відходів у подрібненому стані у 1-10 час-
тинах за масою водного середовища у присутності
основи до температури, яка лежить у діапазоні
значень між 250 та 280 °C, під тиском, достатнім,
щоб підтримати воду у рідкому стані, протягом
проміжку часу, достатнього для конверсії практич-
но усього органічно зв'язаного галогену у неор-
ганічні галогеніди,

(II) поділ гідролізату, одержаного на стадії (I), на
тверду фазу та рідку фазу,

(III) пост-нагрівання твердої фази гідролізату, одер-
жаного на стадії (II), для виділення з вказаної
твердої фази органічних сполук, які мають точку
плавлення нижче кімнатної температури та точку
кипіння вище кімнатної температури

2 Спосіб за п. 1, в якому водне середовище на
стадії (I) містить 1-3, переважно 1,1-2,0 моль-

еквіваленти основи відносно вмісту галогену у
галогеновмісних органічних відходах

3 Спосіб за п. 1, в якому гідролітичне нагрівання
на стадії (I) здійснюють протягом проміжку часу
між 30 хвилинами та 5 годинами

4 Спосіб за п. 3, в якому гідролітичне нагрівання
здійснюють протягом проміжку часу між 50 хвили-
нами та 90 хвилинами

5 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в яко-
му як основу використовують гідроксид лужного
металу, гідроксид лужноземельного металу або їх
суміш

6 Спосіб за п. 1, в якому стадію (III) здійснюють
шляхом пост-нагрівання твердої фази гідролізату
зі стадії (II) практично під атмосферним тиском,
при поступовому збільшенні температури до
кінцевої температури 450-600 °C

7 Спосіб за п. 1 або 6, в якому тверда фаза
гідролізату зі стадії (II) являє собою вологий
фільтрувальний корж, який має вміст води 20-60
% за масою

8 Спосіб за будь-яким з пп. 1, 6 або 7, в якому
пост-нагрівання на стадії (III) здійснюють у реак-
торі, забезпеченому у верхній його частині випуск-
ним отвором, який веде до конденсатора,
з'єданого з приймачем

9 Спосіб за будь-яким з пп. 1, 6, 7 або 8, в якому
пост-нагрівання на стадії (III) здійснюють з одно-
часним фракціонуванням органічних сполук, які
виділяють

10 Спосіб за будь-яким з пп. 1, 6, 7, 8 або 9, в
якому стадію (I) гідролітичного нагрівання
здійснюють в умовах відсутності кисню

11 Спосіб за будь-яким з пп. 1, 6, 7, 8, 9 або 10, в
якому пост-нагрівання на стадії (III) здійснюють в
умовах відсутності кисню

12 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в
якому відходами є полівінілхлорид

Даний винахід відноситься до способу гідролі-
тичної обробки галогеновмісних • органічних від-
ходів, зокрема, відходів галогеновмісних пластмас,
таких як ПВХ (полівінілхлорид). За допомогою цього
способу відходи перетворюють у різні фракції,

які є безпечними для навколишнього середовища
і/або які можуть бути повторно використані безпеч-
ним для навколишнього середовища методом.
Крім того, така обробка є переважною з економіч-
ної точки зору унаслідок отримання як продуктів

(13) C2

(11) 59463

(19) UA

розкладу цінних органічних сполук, які не містять галогени

Поховання галогеновмісних органічних відходів, які включають, зокрема, галогеновмісні пластики, такі як матеріали, що містять полівінілхлорид (ПВХ) полівініліденхлорид, полівінілфторид, полівініліденфторид або політетрафторетилен (ПТФЕ), є важкою задачею, звичайно зв'язаною з проблемами забруднення навколишнього середовища. Так, при спаленні галогеновмісних органічних відходів утворюються шкідливі продукти згоряння. У несприятливих умовах спалення можуть утворюватися діоксини, які є дуже токсичними речовинами, але звичайно виділяються галогеноводневі кислоти, такі як HCl , які забруднюють навколишнє середовище і можуть спричинити серйозні пошкодження обладнання унаслідок корозії.

WO 96/29118(NKT) розкриває спосіб сухої піролітичної обробки ПВХ-вмісного матеріалу, при якому такий матеріал на стадії розкладу нагрівають у зоні реакції у закритій системі, без додання води до температури від 150 до 750°C, переважно 250-350°C, у присутності реакційноздатної по відношенню до галогенів сполуки, вибраної з гідроксидів лужних металів, гідроксидів лужноземельних металів, карбонатів лужних металів та карбонатів лужноземельних металів та їх сумішей, так, щоб встановити регульований автогенний тиск, який значно перевищує атмосферний тиск, протягом досить тривалого часу реакції для перетворення практично всього галогену, що міститься у відходах, у галогенід лужного металу або галогенід лужноземельного металу, вказана замкнута система переважно також виключає зону конденсації, в якій відбувається конденсація водяної пари та летких сполук, які виділяються з водного матеріалу. Залишок, який утворюється на стадії розкладу, промивають водою та розділяють розчинну і нерозчинну частини залишку. За допомогою цього способу галоген витягують з відходів, не спричиняючи нерегульованого виділення галогеноводневих кислот у довкілля. WO 96/29118 не описує того, як можна здійснити піроліз, щоб забезпечити

розклад частини молекул ПВХ, яка не містить хлору, з високим виходом органічних сполук, які не містять хлору, та які є рідкими при нормальних умовах навколишнього середовища і які можна розділити традиційним способом на ряд цінних, придатних для використання продуктів.

Патент США 5324817 (Saleh et al.) розкриває спосіб депрохлорування ПВХ шляхом нагрівання ПВХ у деоксигенованій рідкій воді при температурах від приблизно 200°C до критичної температури, при якій воду можна підтримувати у рідкій фазі. Цей процес не є особливо ефективним, оскільки з ПВХ витягують тільки максимум 90% за масою хлору. Обробку переважно здійснюють при pH до 7, тобто, у кислотному діапазоні, що вимагає, таким чином, використання кислототривкого обладнання. У цій публікації також не розкривається утворення цінних, органічних сполук, що містять хлор, унаслідок процесу розкладу.

Патент США 5386055 (Lee et al.) описує спосіб деполімеризації полімерів шляхом часткового окислення при надкритичних умовах або умовах, які наближаються до надкритичних для води. При

використанні цього способу полімер переважно швидко доводять до температури, яка перевищує критичну температуру води (374°C), шляхом прямого контакту полімеру з надкритичною водою та підвищення таким чином температури обробленої суміші практично вміть і виключення утворення вугілля. Цю обробку проводять протягом проміжку часу, який лежить у межах від трьох секунд до приблизно однієї години, запобігаючи таким чином дуже глибокому розкладу, що приводить до утворення CO та H_2O , при цьому метою є розклад полімерів до вихідних мономерів для повторного використання. Таким чином, у деякій мірі утворюються також димери, тримери та олігомери. Якщо полімером є ПВХ, то метою цього способу є, таким чином, розклад його до вінілхлориду. З фігур 3,4,7 та 8 видно, що утвориться не тільки вінілхлорид, але також інші низькомолекулярні хлоровані вуглеводні, включаючи дихлоретилен, хлоретан, дихлоретан та дихлорпропан. Отримання цінних органічних сполук, що не містять галогену, не передбачається.

Патент США 5315055 та патент США 5728909 (Butcher) обидва розкривають спосіб деполімеризації полімерного матеріалу шляхом плавлення луку, при якому готують розплав реакційної суміші, яка включає лужний матеріал, джерело міді та вказаний полімерний матеріал, та підтримують розплавлену суміш при температурі, достатній для кип'ятіння вказаної розплавленої суміші із зворотним холодильником протягом часу, достатнього для деполімеризації вказаного полімерного матеріалу. Цей процес здійснюють під атмосферним тиском та без додання технічної води, увесь процес протікає у розплаві. Вказані патенти не показують того, як отримати продукти розкладу, що не містять галогенів, та, які містять значну кількість цінних органічних сполук.

WO 98/08880 (3M) розкриває спосіб дегідрофторування фторполімера, при якому водну емульсію фторполімера змішують з лужною сполукою, а потім нагрівають до 40-100°C протягом часу від 3 хвилин до 100 годин. Матеріал, який утворюється, описаний як дегідрофторований фторполімер, що вказує на те, що основний полімерний ланцюг не розпався унаслідок такої обробки при температурі нижче 100°C. Таким чином, сам матеріал являє собою полімер, а не суміш цінних органічних сполук, які є рідкими при нормальних умовах навколишнього середовища.

Опублікована патентна заявка Японії №50109991 (Fujikura) розкриває обробку ПВХ при 160-300°C у лужному водному розчині на прикладі нагрівання 22г ПВХ, 16г NaOH , 400мл води та 5мл 70%-ого водного розчину етиламіну при 200°C протягом однієї години. При такій обробці дехлорований полімерний матеріал не буде розкладатися і давати великий вихід суміші цінних органічних сполук, які є рідкими при нормальних умовах навколишнього середовища.

Патент США 3826789 (Yokokawa) розкриває теплову обробку ПВХ у лужному водному розчині. Вказано, що температура становить від приблизно 180°C до приблизно 300°C, але згідно з стовпцем 4, рядки 6-8, переважними умовами реакції є нагрівання при температурі від 190 до 250°C протя-

гом проміжку часу від 30 хвилин до приблизно 5 годин Yokokawa не пропонує змінити умови, щоб отримати цінні органічні сполуки, які є рідкими при нормальних умовах навколишнього середовища і які можна використати повторно. Навпаки, дехлорований матеріал спалюють у печі для спалення, дивися стовпець 4, рядки 34-39.

Патент США 5608136 (Maezawa et al.) розкриває спосіб піролітичного розкладу ПВХ. Обробку здійснюють при відносно високій температурі у діапазоні значень від 300 до 600°C, та дехлорований продукт піролізу включає важкі сполуки, які можуть бути сконденсовані при охолодженні до 200-350°C і направлені у рецикл на стадію піролізу, масляну фракцію, яку використовують як паливо, а також приблизно 10 частин за масою газу, який після очищення на установці для обробки вихлопних газів спалюють у печі для пост-обробки (стовпець 22, рядки 17-20, стовпець 43 та 44, експерименти 98 та 99 і таблиця 7). Таким чином, і високомолекулярні сполуки, і низькомолекулярні газоподібні сполуки знаходяться у продуктах піролізу, які, унаслідок цього, повинні бути додатково фракціоновані та оброблені.

Як видно з вищевикладеного, було розроблено декілька підходів до утилізації галогеновмісних органічних відходів, таких як ПВХ, допустимим для навколишнього середовища способом, і деякі з них передбачають обробку теплом у присутності лужної сполуки та у присутності або у відсутності води. Однак, хоча відомі способи у більш або менш ефективному вигляді можуть трансформувати галоген, що міститься, у прийнятні для навколишнього середовища галогеніди, обидва вони є складними та дорогими, і не всі продукти реакції є безпечними для навколишнього середовища або можуть бути повторно використані у безпечній для навколишнього середовища формі.

Несподівано було встановлено, що якщо піролітичну обробку відходів провести у відносно вузьких діапазонах умов реакції, залишок відходів, який не містить галоген, можна розкласти, щоб отримати суміш цінних та придатних для застосування органічних сполук, що не містять галогенів, з якими легко працювати і які легко виділити з реакційного середовища та фракціонувати на цінні, продукти, які повторно використовуються, тому що основна їх частина знаходиться у рідкій формі при нормальних умовах навколишнього середовища, тобто, при навколишній температурі (наприклад, 10-30°C) та атмосферному тиску.

Відповідно, метою даного винаходу є розробка способу обробки галогеновмісних органічних відходів, при якому відходи перетворюють у різні фракції, які усі безпечні для навколишнього середовища або можуть бути повторно використані у безпечній для навколишнього середовища формі, при якому галоген, який міститься у відходах, ефективно перетворюють у неорганічні галогеніди, галогеноводневі кислоти, які утворилися, нейтралізуються основою, і при якому економічність способу може бути забезпечена на основі цінних, органічних сполук, що не містять галогену, та отриманих як продукти розкладу.

Ця мета досягається за допомогою способу даного винаходу для піролітичної обробки гало-

геновмісних органічних відходів, при якому 1 частина за масою відходів, суспендованих у подрібненому стані в 1-10 частинах за масою водного середовища, у присутності основи нагрівають до температури між 250-280°C під тиском, достатнім, щоб підтримувати воду у рідкому стані, протягом часу, достатнього для перетворення практично усього присутнього органічно пов'язаного галогену у неорганічні галогеніди.

При підтриманні вищезгаданих умов піролітичної обробки відповідно до даного винаходу, несподівано велика кількість органічної частини молекул ПВХ не тільки звільняється від токсичного галогену, але також перетворюється в органічні сполуки, з якими легко працювати і які легко витягувати у вигляді цінних сполук і/або композицій унаслідок несподівано встановленого факту, що практично всі органічні сполуки то ттс містять галогену, які отримуються є рідкими при нормальних умовах навколишнього середовища.

Один з варіантів здійснення даного винаходу для витягання вказаних цінних, органічних сполук, що не містять галогену, передбачає обробку галогеновмісних органічних відходів з метою розкладу вказаних галогеновмісних органічних відходів, який включає стадії

(I) піролітичного нагрівання суспензії 1 частини за масою відходів у подрібненому стані у 1-10 частинах за масою водного середовища у присутності основи при температурі між 250-280°C під тиском, достатнім, щоб підтримати воду у рідкому стані протягом проміжку часу, достатнього для перетворення практично усього присутнього органічно пов'язаного галогену у неорганічні галогеніди,

(II) розділення піролізованого матеріалу (тобто піролізату), отриманого на стадії (I), на тверду фазу та рідку фазу,

(III) пост-нагрівання твердої фази піролізату, отриманого на стадії (II), з метою виділення з вказаної твердої фази органічних сполук, які мають точку плавлення нижче кімнатної температури та точку кипіння вище кімнатної температури.

Ступінь застосовності даного винаходу стає ясним з наступного докладного опису. Однак потрібно розуміти, що докладний опис та конкретні приклади просто включені, щоб проілюструвати переважні варіанти здійснення винаходу, і що на основі докладного опису фахівцям стануть зрозумілі різні зміни та модифікації у межах обсягу даного винаходу.

В основі даного винаходу лежить ідея про те, що лужний піроліз використовують для видалення галогену з органічних відходів, зокрема і тут представлено на прикладі видалення хлору з ПВХ, при одночасному утворенні неорганічних галогенідів, таких як хлорид натрію.

Крім необхідної теплової енергії, значна частина витрат на здійснення процесу пов'язана з споживанням лугу. Тому дуже важливо у способі даного винаходу не тільки забезпечити зв'язування галогену у безпечній для навколишнього середовища формі у вигляді галогеновмісних солей, але також - що є відмінною особливістю даного винаходу

- щоб частина молекул ПВХ, яка залишилася,

перетворилася у цінні органічні сполуки, з якими легко працювати і які легко розділити на ряд високоцінних сполук та продуктів

Ця особливість реалізовується за допомогою даного винаходу унаслідок того несподіваного факту, що майже всі органічні речовини, що не містять галогенів, - які можуть бути отримані і виділені з гідролізату, який утворюється унаслідок такої обробки

- мають таку молекулярну масу, що ці сполуки знаходяться у рідкому стані при нормальних умовах навколишнього середовища. Так може бути отримана органічна фракція, що не містить галогенів, причому ця фракція несподівано не містить сполуки, які знаходяться у газоподібному стані при нормальних умовах навколишнього середовища та лише дуже невелика частина є твердою при нормальних умовах навколишнього середовища

Вказані тверді сполуки будуть міститися у залишку вуглеводу та деяких неорганічних сполуках, включаючи важкі метали, а також цей залишок може бути повторно використаний безпечним для навколишнього середовища шляхом, таким як спосіб Carbogrit, або як цінний інгредієнт для отримання шлакової вати. У процесі Carbogrit відстій стічної води компостується, плавиться у ротаційній печі, подрібнюється шляхом швидкого охолодження та розпилюється, щоб отримати матеріал для піскоструминної обробки

У порівнянні з відомими способами, які включають гідроліз або піроліз галогеновмісних органічних відходів, таких як ПВХ, спосіб даного винаходу їх перевершує унаслідок того факту, що ніякий органічний матеріал не повинен спалюватися, що могло б призвести до забруднення атмосфери, і ніякий з матеріалів, які утворюються, не повинен бути закладений на місці утилізації відходів

У способі даного винаходу галогеновмісні органічні відходи обробляють у подрібненому вигляді, звичайно при розмірі часток максимум 5мм, переважно - макс 3мм, такому як, приблизно 1-2мм. Матеріал суспендують у воді при інтенсивному перемішуванні. Кількість використовуваної води повинна бути достатньою, щоб підтримувати присутню у системі NaOH, а також утворений NaCl у розчиненому стані протягом всього процесу обробки. Так, використовують, принаймні, 1 частину за масою, переважно, принаймні, 2 частини за масою і звичайно 4-10 частин за масою, найбільш переважно - від 5 до 7 частин за масою, як наприклад, приблизно 6 частин за масою води на 1 частину за масою відходів. Обробку здійснюють під тиском, переважно автогенним тиском, достатнім для підтримки води у рідкому стані

Для забезпечення достатнього розкладу температура гідролізу повинна бути не менше 250°C. З іншого боку, більш високі, ніж 300°C температури, призвели б до сильного піролізу, який супроводиться як подальшим розкладом, що призводить до утворення газоподібних матеріалів, так і утворенням більшої кількості залишку, який включає більше твердих речовин, у тому числі і елементарного вуглеводу. Таким чином такі більш високі температури дають меншу кількість цінних органічних сполук, що не містять галогену, та які є рідкими при нормальних умовах навколишнього се-

редовища

Тому гідролітичну обробку даного винаходу потрібно здійснювати при температурі не вище 280°C, переважно - при 255-265°C

Тривалість гідролітичної обробки повинна бути достатньою, щоб забезпечити повне дегалогенування органічних компонентів, і звичайно вона становить не менше 30хв, переважно - не менше 45 хвилин. Звичайно достатньою є тривалість гідролітичної обробки 5 годин, переважно максимум приблизно 2 години. Переважно час гідролітичної обробки між 50 та 90 хвилинами, такий як приблизно 1 година, є достатнім

Для того, щоб у процесі обробки уникнути умов окислення, переважно до початку обробки через матеріал необхідно продути інертний газ. Якщо у гідролітичному реакторі міститься кисень, то він може викликати взаємодію деяких H груп полімеру з киснем з утворенням діоксиду вуглеводу, перешкоджаючи таким чином тому, щоб ці H групи увійшли до складу придатних для використання, цінних сполук, що не містять хлору. Використання інертним газом може бути, наприклад, азот або діоксид вуглеводу або інший інертний газ або їх суміш

Вибір основи для використання не є критичним параметром даного винаходу, але за економічними міркуваннями основу звичайно вибирають з гідроксидів лужних металів або гідроксидів лужноземельних металів, наприклад, гідроксиду натрію, гідроксиду калію або гідроксиду кальцію, зокрема, гідроксиду натрію або гідроксиду кальцію. Основа може бути використана у чистому вигляді або у вигляді суміші. При використанні гідроксиду як основи основна або уся кількість гідроксильних груп - які виділяються при реакції галоїдоводневих кислот, які утворюються при гідролізі - буде зв'язуватися з органічними сполуками, які знаходяться у реакторі. У такому випадку значну частину рідких цінних органічних сполук, отриманих при гідролітичній обробці, будуть становити особливо цінні спирти

Прикладами спиртів, які можуть утворитися у способі даного винаходу, є наступні: n-бутанол, бензиловий спирт, α-метилбензиловий спирт та різні октаноли, включаючи 2-етилгексанол. Вважають, що деякі ароматичні спирти утворюються з пластифікаторів, як це очевидно фактично, пластифікатори гідролізуються у спирти або аналогічні сполуки в умовах даного способу, і, таким чином, у будь-яких обставинах конвертуються і витягаються безпечним для навколишнього середовища методом. Однак, при обробці чистого ПВХ, тобто ПВХ, який не містить пластифікатора, також виявлені ароматичні спирти. Відповідно до цього, було висловлено припущення, що гідроліз довгих вуглецевих ланцюгів супроводиться утворенням коротколанцюгових молекул, якими циклізуються та дегідрогенуються з утворенням ароматичних сполук

Кількість основи, яка використовується повинна бути достатньою для того, щоб забезпечити нейтралізацію галогену, який міститься у відходах, який гідролізують до галоїдоводню, з утворенням водорозчинних галогеновмісних солей. Таким чином, використовують, принаймні, один моль-

еквівалент основи відносно вмісту галогену, переважно його невеликий надлишок. Типова кількість основи становить величину, яка лежить між 1 та 2 моль-еквівалентами, переважно - між 1 та 1,3 моль-еквівалентами, більш переважно - між 1,05 та 1,15, таким як приблизно 1,1 моль-еквівалент.

При визначенні необхідної кількості основи, безумовно, потрібно брати до уваги чистоту галогеновмісних органічних відходів, які підлягають обробці. Типові ПВХ-вмісні відходи звичайно містять 40-60% за масою ПВХ, наприклад, приблизно 50% за масою.

Після гідролітичної обробки отриманий гідролізат можна розділити на декілька цінних, придатних для використання матеріалів та продуктів і безпечних для навколишнього середовища матеріалів простим та легким способом, який передбачає використання добре відомих фізичних і/або хімічних методів. Таким чином, гідролізат спочатку розділяють на рідкий водний розчин та тверду фазу за допомогою традиційного методу поділу, переважно - звичайною фільтрацією. Отримані дві фази гідролізату також можуть бути розділені на фазу рідкого гідролізату та фазу твердого гідролізату, відповідно. Фаза твердого гідролізату звичайно знаходиться у вигляді відносно великих частинок, які легко відділити від фази рідкого гідролізату методом фільтрації.

Фазу твердого гідролізату, переважно у вигляді вологого фільтрувального коржа, отриманого унаслідок звичайного фільтрування гідролізату, можна легко переробити за допомогою подальшої термічної обробки, переважно під тиском навколишнього середовища, унаслідок якої виділяються різні органічні сполуки, ймовірно унаслідок незначної деструкції самих великих молекул. Переважно вологий фільтрувальний корж, який поступає на подальшу стадію термічної обробки, буде звичайно знаходитися разом із значною кількістю фази рідкого гідролізату, пов'язаної з фазою твердого гідролізату, у такому співвідношенні рідини до твердого речовини, як від 0,5 до 2,1, особливо приблизно 1:1.

У процесі пост-нагрівання такий вологий фільтрувальний корж нагрівають при, в основному, атмосферному тиску, поступово підвищуючи температуру до кінцевої температури 450-600°C у реакторі, забезпеченому у верхній частині випускним отвором, який веде до конденсатора, сполученого з приймачем. Переважно вказаний реактор являє собою звичайний пристрій для перегонки.

Поступове нагрівання вологого фільтрувального коржа може бути здійснено шляхом постійного підведення теплової енергії, яка забезпечує нагрів матеріалу доти, доки його температура не досягне 450-600°C протягом часу від 30 хвилин до 2 годин, переважно - від 45 хвилин до 90 хвилин, наприклад, протягом приблизно однієї години. У процесі цього пост-нагрівання з твердої фази гідролізату внаслідок сублімації і/або випаровування виділяється ряд цінних органічних сполук, що не містять галогену, і після охолодження збирається у приймачі.

Іншими словами, таке пост-нагрівання здійснюють як звичайну перегонку. Однак вважається, що швидкість нагріву має деяке значення і що во-

на не повинна бути дуже високою, оскільки існує ймовірність того, що деякі із сполук будуть зв'язуватися один з одним хімічним або фізичним чином, таким як абсорбція або адсорбція, і таким чином їх необхідно буде десорбувати і/або піддавати подальшій деструкції. Однак, як вважають, перший рівень нагріву до 100°C не вимагає такої низької швидкості нагріву.

Точний склад твердої фази гідролізату після її отримання у результаті гідролізу та фільтрації не відомий, але важливим і несподіваним новим фактом є те, що пост-нагрівання цієї твердої фази гідролізату під атмосферним тиском, здійснене, головним чином, як звичайна перегонка, призводить до дуже високого виходу органічних сполук, що не містять галогену, та які, коли вони включають деякі водорозчинні органічні сполуки, які можуть бути витягнуті з рідкої фази гідролізату, дають загальний вихід органічних сполук, що не містять галогену, дуже близький до кількісного виходу частини молекул ПВХ, що не містить галогенів. Ще однією несподіваною перевагою є те, що основною частиною цих органічних сполук - деякі з яких можуть бути використані у вигляді сумішей - є цінні та легкі у роботі сполуки, оскільки вони є рідкими при нормальних умовах навколишнього середовища.

За допомогою експериментів, проведених, щоб оцінити даний винахід, була отримана фракція цінних органічних сполук, що не містить галогенів, у вигляді суміші декількох сполук, щоб продемонструвати, що досягається дуже високий вихід таких сполук, розрахований відносно теоретично можливого виходу вуглеводневих залишків, що не містять галогенів, молекул ПВХ. При практичному здійсненні заявленого способу можуть бути використані відомі методи для поділу отриманої суміші органічних сполук на чисті сполуки і/або придатні для використання промислові суміші, які включають, але які не обмежуються в обсязі намагає, промислові розчинники та антидетонатори (тобто агенти, які підвищують октанове число).

Після пост-нагрівання вологого фільтрувального коржа з випаровуванням і у деяких випадках, ймовірно, також з сублімацією цінних органічних сполук у реакторі залишається залишок. Цей залишок буде включати деякі неорганічні сполуки, які включають сполуки важких металів, а також незначну кількість вуглеводу. Цей залишок може бути використаний безпечним для навколишнього середовища чином, наприклад, у так званому процесі Carbogrit, в якому залишок - як такий або разом з компостованим відстоєм стічних вод, отриманим унаслідок пост-обробки рідкої фази гідролізату, як описаним нижче - розплавляють у ротаційній печі, гранулюють шляхом різкого охолодження та розпилюють, щоб отримати матеріал для піскоструминної обробки. Іншим прикладом є використання залишку і/або відстою стічних вод як інгредієнта при отриманні шлакової вати. Для отримання шлакової вати необхідна певна частина важких металів - у деяких випадках вони вже містяться у використаних вихідних матеріалах, але в інших випадках необхідно введення важких металів, і тут може бути використаний і одночасно

утилізований залишок зі стадії пост-нагрівання і/або відстій

У деяких випадках важкі метали можуть міститися у залишку і/або відстої у відносно високій концентрації, у цьому випадку важкий метал може бути витягнутий як такий економічно привабливим способом

Фаза рідкого гідролізату у вигляді фільтрату, отриманого при фільтруванні гідролізованого матеріалу, який є рідкою водною фазою, в якій розчинені неорганічні галогеновмісні сполуки, такі як хлорид натрію або хлорид кальцію, буде також включати декілька водорозчинних спиртів. Такі спирти є цінними і можуть бути виділені за допомогою добре відомих у хімії методів. Інша частина рідкої фази гідролізату може бути перероблена далі безпечним для навколишнього середовища способом. Додаткові деталі будуть очевидні з описаної нижче загальної методики. Загальна методика

Методика, описана нижче, являє собою загальний варіант здійснення способу даного винаходу для обробки 1000кг змішаних ПВХ відходів

Обробка ПВХ відходів перед стадією гідролізу

Характерна суміш продуктів, яка містить ПВХ, звичайно включає ПВХ трубки, обрізки кабелю, штучну шкіру, пластикові плівки, деталі машин, підлогові покриття, іграшки, одноразові вироби та тому подібне. Відходи зберігають і очищують вручну, змиваючи сторонні матеріали, такі як крупний пісок та бруд. Також видаляють метал. Якщо можливо, переважно також видалити пластики інших типів. Такі пластики інших типів не шкідливі для даного способу, але вважається недоцільним як з точки зору навколишнього середовища, так і економіки, здійснювати лужний гідроліз пластиків, що не містять галогенів

Відсортовані та очищені відходи ПВХ, які звичайно містять 40-60% за масою ПВХ, подрібнюють до частинок розміром максимум 3 мм та суспендують у 5000-10000кг води, наприклад, приблизно 6000кг води. ПВХ відходи звичайно мають більш високу питому щільність, ніж вода, і таким чином стає можливим видалити фракцію матеріалів, які не містять ПВХ, злив її з суспензії

До суспензії, яка перемішується у змішувальній місткості, додають невеликий надлишок гідроксиду натрію, наприклад, 1,1-2,0 моль-еквіваленти гідроксиду натрію відносно прийнятого вмісту хлору у ПВХ відходах, наприклад, у вигляді приблизно 1500кг 27,7% розчину NaOH

Гідроліз

Суспензію вміщують у закриту місткість високого тиску та нагрівають до 250-280°C, звичайно до приблизно 260°C, протягом приблизно 30 хвилин - 5 годин, звичайно приблизно протягом 1 години. Робочий тиск звичайно становить 5-9МПа (50-90бар)

Поділ (фільтрування)

Після завершення гідролітичної обробки матеріал (гідролізат) розділяють на рідку фракцію та тверду фракцію, переважно фільтруванням. Процес такого фільтрування переважно здійснюють за допомогою грубого фільтра, затримуючого матеріал з розміром частинок понад 0,01мм

Фільтрування переважно здійснюють, підтри-

муючи робочий тиск 5-9МПа

Пост-нагрівання

Потім фільтрувальний корж піддають пост-нагріванню при атмосферному тиску у режимі поступового збільшення температури у реакторі, що досягає в кінці 450-600°C. Збільшення температури не повинно бути дуже швидким. Звичайно кінцевої температури досягають не раніше, ніж через одну годину з моменту початку пост-нагрівання. Переважно фільтрувальний корж є вологим, оскільки в експериментах, де фільтрувальний корж сушили перед початком пост-нагрівання, отримують менший вихід цінних рідких органічних сполук, що не містять галогену. Звичайно вологий фільтрувальний корж повинен мати вміст води приблизно 50% за масою до моменту початку пост-нагрівання

Переважно пост-нагрівання проводять як традиційний процес перегонки у звичайному обладнанні для перегонки. Цінні рідкі органічні сполуки, що не містять галогену, отримують у вигляді дистиляту та розділяють на чисті сполуки і/або промислові суміші частково у процесі перегонки, а частково за допомогою подальших відомих методів поділу та очищення

Залишок після пост-нагрівання

Залишок у реакторі після пост-нагрівання містить вуглевод та деякий неорганічний матеріал, який включає сполуки важких металів і NaI, і NaOH. Цей залишок може бути перероблений як такий або разом з іншими фракціями, які містять важкі метали, такими як фракції, отримані при очищенні фільтрату водного гідролізу, що буде описано нижче

Фаза рідкого гідролізату

Фаза рідкого гідролізату, отримана при фільтруванні, тобто фільтрат, включає воду, спирти, аміак (джерелом якого може бути підлогове покриття з підкладкою з рогажі та інші органічні матеріали у відходах), солі важких металів і хлориди натрію та будь-який надлишок гідроксиду натрію. Спирти, що містяться, можна виділити таким чином

Фільтрат подають через редукційний клапан, в якому тиск знижується від робочого тиску до приблизно 0,2-0,5МПа (2-5 бар), у перший випарний резервуар, в якому вода, спирти та аміак випаровуються мимовільно та відокремлюються від залишку, що містить тверду речовину, який включає піпс та інші неорганічні матеріали, включаючи хлорид натрію, гідроксид натрію та сполуки, які містять важкі метали. Парова фаза, отримана у першому випарному резервуарі, проходить через теплообмінник та охолоджується до надходження у редукційний клапан, після чого поступає у другий випарний резервуар. Температура її перед надходженням у другий випарний резервуар трохи вища за точку кипіння води при тиску у другому випарному резервуарі, але нижче, ніж точка кипіння самого низькокиплячого з спиртів, які містяться у ній. Таким чином, температура звичайно лежить у межах між 100 та 116°C, наприклад, приблизно 105°C, якщо у другому випарному резервуарі підтримують атмосферний тиск. У іншому варіанті здійснення даного винаходу у другому випарному резервуарі створюють вакуум. У другому випарно-

му резервуарі відбувається випаровування води, яка містить аміак, тоді як спирти та інші придатні для використання органічні сполуки залишаються у вигляді залишку, з якого вони можуть бути виділені за допомогою традиційних методів очищення, таких як фракційна перегонка, препаративна хроматографія і тому подібне

Залишок з першого випарного резервуара та водна фракція, відігнана з другого випарного резервуара, можуть бути утилізовані відомим та безпечним для навколишнього середовища чином. Залишок з першого випарного резервуара може бути перенесений, наприклад, у змішувальний резервуар і промитий водою. Переважно використати дистиллят з другого випарного резервуара як воду, вказаний дистиллят також містить залишки спирту та аміаку. У цьому процесі промивання відбувається вторинне розчинення солей, які включають основні сполуки важких металів. Після промивання у змішувальному резервуарі будь-який нерозчинений матеріал відфільтровують і необов'язково змішують з водою та пропускають через установку для біологічної обробки стічних вод, де будь-які кількості COD (необхідний хімічний кисень), які залишилися, можуть розкластися.

Фільтрат із змішувального резервуара подають на установку для осадження важких металів, в якій відбувається осадження важких металів, розчинених у вигляді солей, за допомогою, наприклад, NaS або NaOH або відповідним традиційним методом. Осадження важких металів здійснюють найпереважнішим способом, а кількість твердих речовин присутніх у фільтраті до початку осадження, дуже мала. Відповідно, осаджується корж відстою, який містить важкий метал у такій високій концентрації, що цей корж відстою можна переробити з метою екстракції з нього важких металів, які таким чином можуть бути повторно використані. Після осадження використану технічну воду можна направити на установку для біологічної обробки стічних вод або повторно направити у процес.

В установці для біологічної обробки стічних вод органічні речовини, які залишилися, розкладаються, а неорганічні речовини осаджуються з біологічним відстоєм стічних вод. Цей відстій може бути дегідратований та відновлений до рослинного пилу і таким чином використаний у різних цілях. Прикладом переважного для навколишнього середовища методу утилізації відстою стічних вод є так званий процес Carbogrit, при якому відстій стічних вод компостують, плавлять у ротаційній печі, подрібнюють різким охолодженням та розпилюють, щоб отримати матеріал для піскоструминної обробки.

Приклад 1 (Гідроліз)

Для проведення експериментів використовують стандартні ПВХ відходи, що поставляються Європейською Радою виробників вінілу (The European Council of Vinyl Manufacturers, ECVM), які складаються з суміші промислових ПВХ продуктів, включаючи ізоляцію проводів та інше, і включаючи наповнювачі, які забарвлюють добавки, пластифікатори та ін., а також інші типи пластиків. ECVM стандарт містить 40,7% за масою ПВХ, 29,6% за масою пластифікаторів, остача припадає на наповнювачі та інші компоненти у незначних кількостях. Визначено, що величина ТОС (загальний органічний вуглевод) становить 41,1г на 100г. Стандартні ПВХ відходи постачають у подрібненому стані з максимальним розміром частинок 2-3мм. Така стандартна композиція нагадує ПВХ відходи, які звичайно зустрічаються на заводах по переробці ПВХ, і її використовують для проведення різних порівняльних експериментів в Європі.

100г стандартних ECVM ПВХ відходів, 500г води та 100мл 27,7% розчини NaOH нагрівають до 270°C протягом 30 хвилин в атмосфері, яка не містить кисню (продування азотом), у лабораторному автоклаві, забезпеченому магнітною мішалкою, та витримують при цій температурі ще протягом 60 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури вміст автоклава фільтрують, автоклав промивають 600мл води. У результаті отримують 1,02кг фільтрати та пористий, жовтуватосірий фільтрувальний корж. Маса вологого фільтрувального коржа становить 191,8мг.

Приклад 2 (Гідроліз)

В умовах, аналогічних тим, що у прикладі 1, 100г стандартних ПВХ відходів, 600 г води та 100 мл 27,7% розчину NaOH нагрівають в автоклаві до 250°C протягом 30 хвилин.

та витримують при цій температурі ще протягом 60 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури вміст автоклава фільтрують, автоклав промивають 500мл води. Вихід становить 0,94кг фільтрати та 182,5 г вологого пористого жовтуватосірого фільтрувального коржа.

Приклад 3

Ряд лабораторних дослідів здійснюють в умовах, відповідних умовам вищеописаної загальної методики для стадії гідролізу, з подальшою екстракцією фази рідкого гідролізату.

Досліди 1 та 2 здійснюють з сирим ПВХ без пластифікатора, щоб показати, що джерелом спиртів, які утворилися, не є пластифікатори.

Досліди 3,4 та 5 здійснюють із зразками аутентичних ПВХ відходів частково невідомого складу.

Умови проведення дослідів та отримані результати показані у наступній таблиці.

Таблиця

Дослід №	ПВХ	Вода (мл)	NaOH 27,7% (мл)	Час (хв)	Темп (°C)	Спирт загальний 1 ¹⁾ (г)	Органіч хлор
1	100г чист	700	300	60	280	2-4	немає
2	100г чист	700	300	805	265	2-4	немає
3	100г відх	600	200	50	240	4-7	немає
4	100г відх	600	200	130	265	4-8	немає
5	100г відх	600	200	65	280	4-8	немає

¹⁾ У цих дослідях частина спирту адсорбована на твердій фазі

Екстракцією фази рідкого гідролізату, отриманого у досліді 1, визначають наявність у ній н-бутанолу, бензипового спирту, α -метилбензипового спирту та 2-метилбензипового спирту. Дослід 2 дозволяє виявити присутність н-бутанолу, але не трьох останніх спиртів.

Екстракцією рідкої фази, отриманої у дослідях 3, 4 та 5, визначають присутність н-бутанолу і різних октанолів, включаючи 2-етилгексанол, та незначні кількості бензипового спирту і α -метилбензипового спирту.

Проводять інфрачервоний спектроскопічний аналіз (FTIR) зразка матеріалу з досліді №1, частково на екстрагованому матеріалі (А) та частково на екстракті метилхлориду (В).

А (см⁻¹) 3440(-ОН), 3019(-СН-, ароматичне кільце), 2925 (-СН₂-, аліфатична), 2858 (-СН₂-, аліфатична), 1696 (джерелом може бути група органічної кислоти), 1635 (джерелом може бути циклізація), 1568 (джерелом може бути основний ланцюг бензольного кільця), 1448 (-СН₂-, аліфатична), 1380 (-СН₃-), 1065 (джерелом може бути С-О простого ефіру), 964 (аліфатичний подвійний зв'язок, транс) та 702 (бензольне кільце).

В (см⁻¹) 3440 (-ОН), 3060-3020 (-СН-, від ароматичного кільця), 2960 (-СН₃), 2925 (-СН₂-, аліфатична), 2860 (-СН₂-, аліфатична), 1703 (джерелом можуть бути групи органічної кислоти), 1602 (бензольне кільце), 1455 (-СН₂-), 1374 (-СН₃-), 970 (аліфатичний подвійний зв'язок) та 702 (бензольне кільце).

Приклад 4 (Пост-нагрівання)

Вологі фільтрувальні коржі з прикладу 1 та прикладу 2 об'єднують. Об'єднаний фільтрувальний корж (321,6г, за даними аналізу відповідних 146г сухої речовини) поступово нагрівають в атмосфері, яка не містить кисню, протягом однієї години до кінцевої температури са 550-600°C під атмосферним тиском, у реакторі, забезпеченому хоподильником, який обладнаний приймальною місткістю. Перший період нагріву до 100°C можна здійснювати не дуже повільно, але після цього необхідне відносно повільне нагрівання. При температурі приблизно 360°C відбувається зниження температури, що вказує на те, що відбувається крекінг полімерних сполук, що залишилися. У приймальну місткість поступає дві незмішувані фази, водна фаза та в'язка, органічна фаза. У кінці теплової обробки у реакторі залишається залишок. Дві рідкі фази розділяють та отримують 168,2г водної фази та 66,3г в'язкої органічної фази.

Залишок (79,7г), який залишається у реакторі

після пост-нагрівання жовтого фільтрувального коржа, отриманого у результаті гідролізу, містить 32,1г вуглеводу, 7,0г NaCl та 40,6г інших неорганічних матеріалів.

Аналізують водну фазу, отриману у результаті пост-нагрівання, і визначають, що вона містить 17,4г водорозчинних органічних матеріалів, включаючи ряд цінних спиртів.

Таким чином, загальна кількість рідких органічних сполук, що не містять хлору, отриманих з об'єднаних фільтрувальних коржів, становить 17,4г+66,3г=83,7г. Приклад 5 (Гідроліз + пост-нагрівання).

В умовах, аналогічних тим, що у прикладі 1, здійснюють 14 дослідів, кожний раз використовуючи 100г стандартних ECVM ПВХ відходів, 500г води та 100мл 27,7% розчину NaOH, які нагрівають в автоклаві до 260°C протягом 30 хвилин і підтримують при цій температурі ще протягом 60 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури вміст автоклава фільтрують та промивають 500мл води, унаслідок чого отримують від 0,907 до 1,030кг фільтрату (у середньому 0,991кг) та пористий, жовтувато-сірий фільтрувальний корж у вигляді вологого фільтрувального коржа масою від 152,3 до 195,2г (у середньому 166,0г).

Приготували 7 порцій вологого фільтрувального коржа, кожну з яких отримали, об'єднавши дві з 14 отриманих вище фільтрувальних коржів, та в умовах, аналогічних тим, що у прикладі 4, здійснюють пост-теплову обробку цих об'єднаних порцій. Унаслідок цих дослідів отримують сумарно 1376г водної фази, 369г органічної фази та 453,6г залишків.

Ці 1376г водної фази об'єднують з 14 фільтрами, отриманими унаслідок вищеописаних 14 дослідів по гідролізу. Ця водна частина, в якій не визначаються органічні галогеновмісні сполуки, включає 169,4г органічних сполук, що не містять галогену.

Також і в отриманій органічній фазі не містяться ніякі органічні галогеновмісні сполуки, що визначаються. Таким чином, загальна кількість цінних органічних сполук, що не містять галогену, отриманих з 1400г ПВХ відходів, що містять 40,7% за масою ПВХ, тобто 569,8г, становить 538,4г. Безумовно, джерелом якоїсь частини цього виходу є, ймовірно, пластифікатори.

Згідно з результатами хімічного аналізу, залишок містить приблизно 15% за масою SiO₂, 55,6% за масою CaO, 9,5% за масою TiO₂, 4,7% за масою втрати на вигорання (950°C, карбонізовані органічні сполуки) та залишок складають незначні кількості інших неорганічних сполук. Основними ком-

понентами залишку є вапно, кварц, тальк та као-
лін, джерелами яких є наповнювачі. Цей залишок
вважається дуже цінним вихідним матеріалом для
виробництва методом Carbogrit або за допомогою
інших методів плавлення.

Засновуючись на результатах TOC (загальний
органічний вуглевод) аналізу, можна скласти на-
ступний розподіл за масою:

	TOCг
ПВХ відходи	41,1
Об'єднані водні фази	6,2
Органічна фаза	19,2
Залишок	9,8
CO ₂	0,2

Втрати

5,7

Вихід цінних рідких органічних сполук, що не
містять галогену, які можна витягнути, становить
 $100 \times (6,2 + 19,2) / 741,1 = 61,8\%$

Потрібно зазначити, що досліді згідно з даним
прикладом здійснюють у лабораторних умовах з
неминучою втратою матеріалу, наприклад, визна-
на втрата має

місце при перенесенні фільтрувальних коржів
з фільтрувального паперу у реактор для пост-
нагрівання. Коли цей метод оптимізували у зв'язку
з майбутньою повномасштабною роботою, очіку-
вані втрати становили значно меншу величину.

Таблиця

Сполука	Водні фази кількість (мг)	Органічна фаза кількість (мг)	Усього (мг)
C ₁₋₂ алканова кислота	1489	не визначається	1489
Ароматичні кислоти	6880	не визначаються	6880
C ₁₋₄ алканоли	554	не визначаються	554
C ₃₋₄ кетон	223	не визначаються	223
Ароматичні вуглеводні	19	33365	33384
Стирол	1,6	16811	16813
Бензальдегід	8,8	0	8,8
2-етилгексанол	84	14225	14309
Бензиловий спирт	48	0	48
Феноли	221	2500	2721
Інші (GC-MS)	165	60350	60515
Інші (GC-FID)	не визначаються	317271	317271

GC-MS Газова хроматографія-мас-
спектрометрія

GC-FID Газова хроматографія-плазменний іо-
нізаційний детектор

Представлений вище опис винаходу робить
очевидним той факт, що він може бути і змінений

різним чином. Такі зміни не треба розглядати як
такі, що не входять в обсяг домагань винаходу, і
усі такі модифікації, які очевидні фахівцям, також
потрібно розглядати в обсязі домагань прикладе-
ної формули винаходу.