

НАПРАВЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (обзор). ЧАСТЬ 2

© Е. М. Захарян¹, Н. Н. Петрухина¹, Э. Г. Джабаров¹, А. Л. Максимов^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Ленинский горы, д. 1
E-mail: Zakharyan@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 3 июля 2020 г.

После доработки 21 июля 2020 г.

Принята к публикации 30 июля 2020 г.

В обзоре рассмотрены процессы гидролиза отходов поливинилхлорида в щелочных средах и органических основаниях и процессы гидротермальной переработки в критических средах (вода, аммиак, метанол, диоксид углерода) хлорсодержащих отходов. Описаны принципы и механизмы гидродехлорирования и гидроконверсии поливинилхлорида и смесей поливинилхлорид/вакуумный газойль, а также газификации отходов поливинилхлорида и хлорсодержащих муниципальных отходов пластика. Анализируются процессы совместных гидротермальной переработки и газификации отходов поливинилхлорида с биомассой и углем, а также различных специфических методов дехлорирования поливинилхлорида. Показано, что основным преимуществом гидротермальной переработки поливинилхлорида в докритической воде является отсутствие в продуктах хлорированных органических соединений. Основным достоинством гидродехлорирования поливинилхлорид-содержащих отходов является высокая степень удаления органического хлора и высокое отношение Н/С в продуктах переработки.

Ключевые слова: поливинилхлорид; отходы поливинилхлорида; муниципальные отходы пластика; дехлорирование; гидротермальная обработка; критические среды; биомасса; гидродехлорирование; гидроконверсия; газификация; совместная переработка

DOI: 10.31857/S0044461820100011

Введение

Необходимость вторичной переработки хлорсодержащих полимеров не вызывает сомнения, однако важное значение имеет выбор технологии переработки, на который влияет происхождение вторичного сырья (промышленные или бытовые отходы), его чистота, возможность реализации продуктов переработки. В работе [1] были рассмотрены возможности механохимической переработки поливинилхлорида, пиролиз, низкотемпературное каталитическое дехло-

рирование в присутствии оксидов металлов. Данные методы имеют один общий недостаток: образование твердых трудноутилизуемых не находящихся применения отходов — хлоридов металлов, хлорсодержащего кокса. Кроме того, зачастую жидкие продукты такой переработки содержат хлорсодержащие соединения и требуют облагораживания.

Цель работы — анализ данных литературы по проблемам в области переработки хлорсодержащих полимерных отходов для выявления основных тенденций развития технологий дехлорирования, ана-

лиза механизма дехлорирования в различных процессах, оценки перспектив получения мономеров хлорсодержащих высокомолекулярных соединений. Во второй части обзора поставлена задача анализа экологически безопасных подходов к переработке поливинилхлорида, позволяющих получать жидкие углеводороды, не содержащие хлор: гидролиза, гидротермальной переработки в до- и сверхкритической воде, аммиаке, метаноле, совместной гидротермальной переработки с биомассой и углем, гидродехлорирования, газификации отходов поливинилхлорида и хлорсодержащих муниципальных отходов пластика, совместной газификации отходов поливинилхлорида с биомассой и углем.

Использование оснований в качестве катализаторов или сорбентов

Как было отмечено ранее, основания NaOH и KOH являются эффективными сорбентами выделяющегося хлороводорода в ходе разложения поливинилхлорида при его механохимической переработке [2]. Проведение процесса дехлорирования смеси поливинилхлорид/поливинилиденхлорид в растворе приводило к удалению большего количества органического хлора: конверсия составила 92% по сравнению 22%-ной конверсией, достигаемой в твердой гомогенной среде [3]. Таким образом, сочетая два метода, механохимическую переработку и низкотемпературное дехлорирование, можно получать продукт с низким содержанием хлорированных соединений либо вовсе их исключая и без образования токсичных хлорсодержащих соединений (диоксины, фенолы и т. д.).

Значительное удаление органического хлора из поливинилхлорида в среде водного раствора NaOH достигалось либо при повышенной температуре, либо при большей концентрации щелочи [4]. Степень дехлорирования увеличивалась с повышением температуры реакции (табл. 1): при обработке жесткого поливинилхлорида раствором 5 М NaOH при температуре 200°C она составляла 68.9% (5 ч), а при обработке раствором 3 М NaOH при 250°C — около 100% (3 ч). Максимальная скорость дехлорирования наблюдалась в 3 М растворе NaOH. При этом сначала происходило выщелачивание добавок поливинилхлорида (до 4.3 мас%), таких как модификаторы, стабилизаторы, пигменты и т. д., а затем — удаление HCl. В результате реакции был получен пористый полукок с размером пор до 2 мкм.

Добавление раствора гидросульфата тетрабутил-аммония в качестве межфазового катализатора по-

зволило авторам [5] достичь 90% конверсии поливинилхлорида уже при 70°C (6.25 М NaOH, 10 ч).

Добавление катализатора Pd/C_{акт} и 1.76 М раствора H₂O₂ в систему поливинилхлорид/1 М NaOH приводило к удалению 90% органического хлора из поливинилхлорида, тогда как в отсутствие перекиси водорода это значение не превышало 17% (180°C) [6]. Варьирование концентрации NaOH в интервале 0.25–2.5 моль·л⁻¹ при проведении процесса дехлорирования поливинилхлорида показало, что оптимальным является 1 М раствор, в среде которого наблюдалась наибольшая скорость дехлорирования полимера. Дальнейшее повышение молярности раствора щелочи способствовало росту вязкости жидкости, покрывающей активные участки полимерной цепи и катализатора.

Разложение поливинилхлорида в присутствии H₂O₂ протекает двумя путями (схема 1): гидротермальное дегидрохлорирование и непосредственное окисление частично дехлорированного поливинилхлорида до органической кислоты, CO₂ и H₂O₂. Степень полного окисления поливинилхлорида достигала 50%, при этом было образовано до 37.5% нетоксичных органических соединений, таких как щавелевая кислота и ее производные.

Использование органического растворителя (этиленгликоль, полиэтиленгликоль, диэтиленгликоль либо триэтиленгликоль) позволило проводить реакцию дегидрохлорирования поливинилхлорида при более низкой температуре [7, 10, 11], чем при дехлорировании полимера в водном растворе ($T < 250^\circ\text{C}$) [4], а также значительно сократить длительность процесса. Константа дехлорирования при 200°C в 1 М растворе NaOH/этиленгликоль была примерно в 150 раз больше, чем в 1 М растворе NaOH/H₂O [7].

Процесс дехлорирования поливинилхлорида в присутствии щелочи NaOH, растворенной в этиленгликоле [7], предполагал комбинацию механизмов E₂ (удаление HCl) и S_N2 (замещение гидроксильной группы) (схема 2). Элиминирование являлось доминирующим, поскольку наличие OH-групп в продукте, идентифицированное по ИК-спектрам, было незначительно. Дехлорирование поливинилхлорида происходило на границе раздела фаз твердое вещество/жидкость путем взаимодействия Cl⁻ в структурном звене поливинилхлорида с гидроксильной группой растворителя. OH-Группа реагирует с Cl⁻ как на поверхности полимерной частицы, так и внутри нее. Однако при высоких концентрациях NaOH происходит изменение поверхности частиц поливинилхлорида, которое предотвращает дальнейшее проникновение OH-групп внутрь частиц полимера.

Таблица 1

Условия дехлорирования поливинилхлорида в растворах оснований

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
Жесткий ПВХ 0.2 г	52.8	NaOH водный (0–7 М)	0.2 г ПВХ/20 мл раствора NaOH	150–250°C, 0–12 ч	68.9% (5 М NaOH, 200°C, 5 ч)	[4]
ПВХ 10 г	52.8	6.25 М NaOH водный + ТБАГС	10 г ПВХ/200 мл раствора NaOH, 1.7 г ТБАГС	70°C, 10 ч	100% (3 М NaOH, 250°C, 3 ч)	[5]
ПВХ 2 г	56.8	1 М NaOH	2 г ПВХ/1 М NaOH	0.32 г Pd/C _{актв} , 1.76 М Н ₂ O ₂ , 180°C, 1–24 ч	90% (8 ч)	[6]
ПВХ 0.05–0.1 г	56.7	NaOH (0–2 М в ЭГ)	0.05–0.1 г ПВХ/50 мл NaOH/ЭГ	130–190°C, 0–2 ч, поток N ₂	97.8% (1 М, 190°C, 45 мин)	[7]
Чистый ПВХ	56.7	1 М NaOH в ЭГ	1 М NaOH в ЭГ	100–350°C, 1–5 ч	65% (350°C)	[8]
Химически модифицированный ПВХ	56.7	1 М NaOH в ЭГ	1 М NaOH в ЭГ	100–350°C, 1–5 ч	72% (350°C)	[8]
Биологически модифицированный ПВХ	56.7	1 М NaOH в ЭГ	1 М NaOH в ЭГ	100–350°C, 1–5 ч	98% (150°C)	[8]
ПВХ 0.1 г	56.7	1 М NaOH/ПГ	0.1 г ПВХ/50 мл 1 М NaOH/диол	110–150°C, 0–2 ч, N ₂	96% (150°C, 1 ч)	[10]
ПВХ 0.1 г	56.7	1 М NaOH/ДЭГ	0.1 г ПВХ/50 мл 1 М NaOH/диол	110–150°C, 0–2 ч, N ₂	97% (150°C, 1 ч)	[10, 11]
ПВХ 0.1 г	56.7	1 М NaOH/ТЭГ	0.1 г ПВХ/50 мл 1 М NaOH/диол	110–150°C, 0–2 ч, N ₂	98% (150°C, 1 ч)	[10, 11]
ПВХ 0.1 г	52.8	КОН	0.1 г ПВХ/0.3 г КОН	24°C, 10 мл ПЭГ-400/200 мл ТГФ, N ₂	89% (1 ч), 92% (4 ч)	[12, 13]
ПВХ 0.1 г	52.8	КОН	0.1 г ПВХ/0.3 г КОН	24°C, 10 мл ПЭГ-800/200 мл ТГФ, N ₂	98% (1 ч), 99% (4 ч)	[12, 13]
ПВХ 2 г	56.7	КОН	2 г ПВХ/10.8 г КОН	50°C, 1.9 г ПЭГ-300/60 мл ТГФ, N ₂	98% (2 ч)	[14]
ПВХ 5 г	52.8	NaOH	0.16 моль NaOH в 10 мл воды	30–100°C, 100 мл ДМСО, 1–5 ч	98.3% (80°C, 1 ч)	[15]
ПВХ 0.75 г	51.5	—	—	35 мл ПВХ/ТГФ, 10–210°C, 1 ч	50% (210°C)	[16]
ПВХ 0.75 г	51.5	ПЭГ	1 г ПВХ/ПЭГ (3/1 мас.)	35 мл ПВХ/ТГФ, 10–210°C, 1 ч	74.2% (210°C)	[16]
ПВХ 0.15 г	53.4	[Bmim]OH	0.15 г ПВХ/5 мл ионной жидкости	100–180°C, 1–16 ч	91.2% (180°C, 1 ч), η[[Bmim]OH]/Cl = 17:1	[17]
ПВХ 0.15 г	53.4	[Bmim]Cl	0.15 г ПВХ/5 мл ионной жидкости	100–180°C, 1–16 ч	75.8% (180°C, 1 ч), η[[Bmim]Cl]/Cl = 17:1	[17]
ПВХ	56.7	0.34 ммоль C ₄ H ₉ ONa (бутоксид)	ПВХ/C ₄ H ₉ ONa (1.3/1)	ТГФ, 18–45°C, N ₂ , 0–2 ч	52% (45°C, 1.5 ч)	[18]
ПВХ	56.7	C ₅ H ₁₁ N (пиперидин)	ПВХ/C ₅ H ₁₁ N (1.4/1)	ТГФ, 75–120°C, N ₂ , 0–3 ч	17% (108°C, 3 ч)	[18]
ПВХ 200 мг	56.8	C ₅ H ₁₁ ONa (3-метилбутоксид Na)	200 мг ПВХ/10 мл C ₅ H ₁₁ ONa	Нагрев, перемешивание, облучение	17.8% (нагрев + облучение) 24 ч	[19]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, ТБАГС — гидросульфат тетрабутиламмония, ЭГ — этиленгликоль, ПГ — пропиленгликоль, ДЭГ — диэтиленгликоль, ТЭГ — триэтиленгликоль, ПЭГ — полиэтиленгликоль, ТГФ — тетрагидрофуран, ДМСО — диметилсульфоксид.

Схема 1

Предполагаемый механизм дехлорирования поливинилхлорида в отсутствие 1.76 М раствора H₂O₂ (а) и с добавкой 1.76 М раствора H₂O₂ (б)

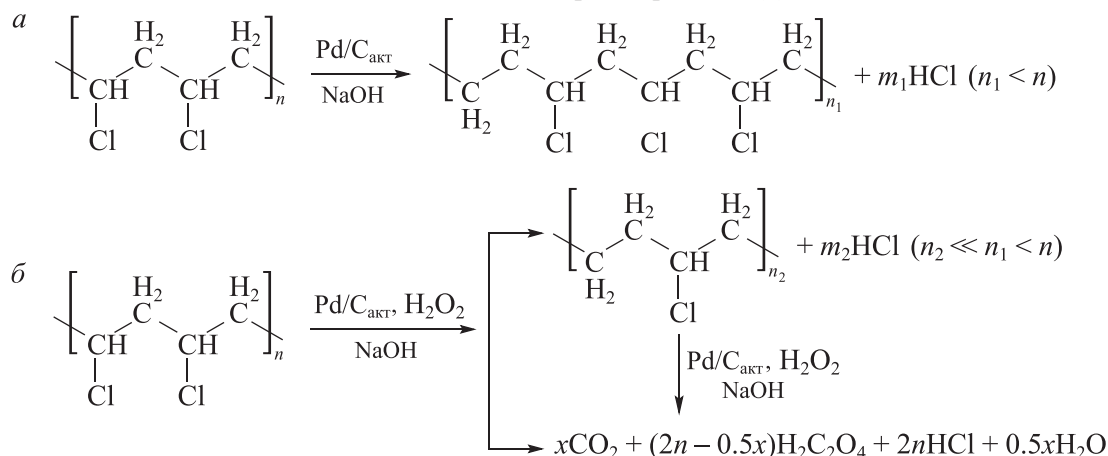
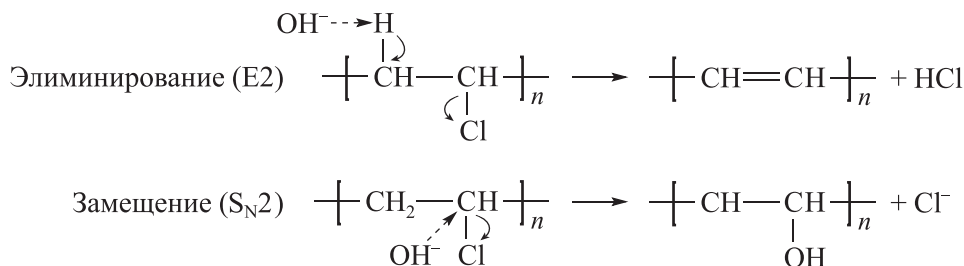


Схема 2

Механизм дехлорирования поливинилхлорида в NaOH/этиленгликоль



Степень дехлорирования росла с увеличением длительности реакции в интервале концентраций NaOH 0.2–2 моль · л⁻¹, достигая максимума в 1 М растворе щелочи (86%, 170°C, 80 мин). С повышением температуры до 190°C степень дехлорирования достигала максимального значения уже через 45 мин реакции — 97.8%, при 130°C она не превышала 5%.

Влияние модификации поливинилхлорида на степень дехлорирования в среде смеси 1 М NaOH/этиленгликоль исследовалось авторами [8]. Химическую модификацию поливинилхлорида проводили в этиленгликоле (180°C, 4 ч) путем его взаимодействия с этиленкарбонатом и гидроксиэтилкарбаматом, образованным в ходе реакции этиленгликоля с мочевиной. Биологическую модификацию поливинилхлорида штаммами бактерий *Pseudomonas fluorescens* и *Aspergillus niger* проводили согласно методике, применяемой в [9].

Биологически модифицированный поливинилхлорид имеет более неоднородную и шероховатую поверхность в отличие от чистого и химически модифицированного поливинилхлорида благодаря взаимодействию штаммов бактерий с поверхностью

химически модифицированного поливинилхлорида. Средняя шероховатость росла в ряду поливинилхлорид < химически модифицированный поливинилхлорид < биологически модифицированный поливинилхлорид с 9.67 до 23.36 нм, как и число зерен — с 17 в поливинилхлориде до 338 в биологически модифицированном поливинилхлориде.

Максимальная степень дехлорирования биологически модифицированного поливинилхлорида (98%) достигалась при 150°C, в то время как для дехлорирования чистого и химически модифицированного поливинилхлорида требовалась более высокая температура. Столь высокое различие в степени дехлорирования чистого и модифицированных поливинилхлоридов, возможно, связано с различным влиянием атомов кислорода (химически модифицированный) и азота (биологически модифицированный) в структурах полимеров на скорость процесса дехлорирования.

Влияние природы органического растворителя NaOH на дехлорирование поливинилхлорида исследовали в [10, 11]. В качестве растворителя использовали различные диолы: диэтиленгликоль, триэтилен-

гликоль и пропиленгликоль. Степень дехлорирования поливинилхлорида в растворе 1 М NaOH (110°C, 2 ч) повышалась в ряду этиленгликоль < пропиленгликоль < диэтиленгликоль < триэтиленгликоль с 8 до 50%, что объясняется различной растворимостью поливинилхлорида в растворителе. Чем лучше растворимость поливинилхлорида в диоле, тем быстрее и лучше проникают молекулы растворителя в структуру поливинилхлорида и тем быстрее и эффективнее протекает дегидрохлорирование полимера. С повышением температуры и времени реакции значительно увеличивается степень дехлорирования поливинилхлорида: уже спустя 1 ч она превышала 90%, а спустя 2 ч реакции достигала 96–98%.

Авторы [12, 13] проводили дехлорирование поливинилхлорида с добавлением КОН в смешанной гомогенной среде тетрагидрофуран/полиэтиленгликоль, ($M_{cp} = 200, 400, 800 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) уже при комнатной температуре. Выбор данной системы растворителей обусловлен тем, что тетрагидрофуран является хорошим растворителем поливинилхлорида, а полиэтиленгликоль — неорганических оснований, таких как КОН. В данном процессе полиэтиленгликоль действует в качестве растворителя основания и катализатора реакции.

На скорость дехлорирования значительно влияла природа растворителя. Так, при использовании гликоля дехлорирование практически не протекало даже после четырехчасовой реакции, поскольку гликоль не проявлял каталитических свойств. Добавление полиэтиленгликоля ($800 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) к гликолю либо использование полиэтиленгликоля молярной массы 200, 400 или $800 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ значительно ускорило процесс дехлорирования и приводило к конверсии 96, 49, 92 и 99% (4 ч) соответственно, т. е. длина цепи полиэтиленгликоля определяла его каталитическую активность. При использовании полиэтиленгликоля молярной массы 400 и $800 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ конверсия поливинилхлорида составляла 89 и 98%, что объясняется возможностью полиэтиленгликоля не только растворять неорганическое основание, но и координироваться с катионами основания (в данном случае с K^+) для образования короноподобных полимерных гидроксидов в качестве активного агента. При использовании большего количества КОН возможно протекание побочной реакции — замена Cl^- на гидроксильную группу. Чем больше молекулярная масса полиэтиленгликоля, тем длиннее цепь сопряженного полиена [$n(C=C) = 23-28$], образованного в результате дегидрохлорирования поливинилхлорида, и тем меньше вероятность протекания побочных процессов.

Дехлорирование поливинилхлорида в тех же условиях, что и в работах [12, 13], с последующим окислением в среде кислорода (0.5–8 МПа) приводило к образованию водорастворимых кислот (муравьиная, фумаровая и малеиновая) при 100°C и к выделению CO_2 при $T > 150^\circ C$ [14]. Связи $C=C$ в дехлорированном поливинилхлориде легко окисляются на воздухе при высоких температурах — выше 80°C, а сам дехлорированный поливинилхлорид разлагается при температуре выше 200°C до летучих соединений, включая CO_2 и воду. Выход водорастворимых соединений увеличивался с повышением давления O_2 до 8 МПа и достигал максимальных 82% (100°C, 1 ч). С повышением температуры, а также времени реакции увеличивался выход уже CO_2 за счет быстрого окисления двойных связей дехлорированного полиена.

Мягкий щелочной гидролиз поливинилхлорида в диметилсульфоксиде приводил к образованию дегидрохлорированного полиена и поливинилового спирта [15]. Поскольку поливинилхлорид гидролизует в диметилсульфоксиде частично, добавление небольшого количества воды (10 мл) способствовало большей эффективности процесса. Повышение температуры и продолжительности процесса дехлорирования позволило достичь высоких результатов: так, при 80°C степень дехлорирования составляла 98.3% (1 ч), тогда как при 60°C — 90.1 (5 ч). Исследование возможности рециркуляции реагентов показало, что отфильтрованный и повторно использованный диметилсульфоксид способствовал удалению до 74.6% органического хлора из поливинилхлорида.

Использование полиэтиленгликоля в качестве катализатора дехлорирования поливинилхлорида и реакционной среды в отсутствие неорганических оснований (щелочей) было исследовано в [16], при этом было исключено образование побочных продуктов, таких как хлориды натрия или калия.

Высокая скорость дехлорирования в смеси поливинилхлорид/полиэтиленгликоль ($400 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) по сравнению с чистым поливинилхлоридом обусловлена взаимодействием полиэтиленгликоля и поливинилхлорида. С добавлением полиэтиленгликоля начальная температура разложения поливинилхлорида смещалась с 171.9 до 138.2°C, а пиковая температура (T_{max}) — с 289.1 до 250°C. Дехлорированный поливинилхлорид, полученный при гидрообработке с добавлением полиэтиленгликоля ($400 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) в течение 1 ч, имел шероховатую поверхность с пористыми структурами, в то время как дехлорированный поливинилхлорид в отсутствие полиэтиленгликоля — гладкую поверхность, что соответствовало степени

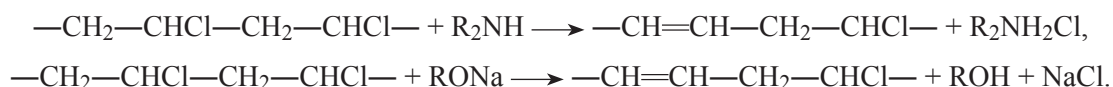
их деградации. Стабильность полиэтиленгликоля доказывается 10-кратным повторным использованием в дехлорировании поливинилхлорида.

Использование ионных жидкостей, таких как [Bmim]OH и [Bmim]Cl (гидроксид и хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия), в качестве реакционной среды в [17] приводило к удалению до 91% органического хлора из поливинилхлорида, в то время как в отсутствие растворителя дехлорирование поливинилхлорида не превышало 38% (180°C). Большая основность гидроксида 1-бутил-3-метилимидазолия по сравнению с [Bmim]Cl объясняет повышенную реакционную способность [Bmim]OH дехлорирования поливинилхлорида. В [Bmim]OH вместе с гидроксид-ионом образуется карбен, способствующий

выведению HCl и замене атома хлора в структурном звене поливинилхлорида (схема 3).

Скорость дехлорирования повышалась при увеличении количества [Bmim]OH. При молярном соотношении [Bmim]OH/Cl = 17:1 степень дехлорирования достигала 21.1%, в то время как при молярном соотношении 67:1 — уже 43% (100°C, 1 ч), что было аналогично результатам дехлорирования поливинилхлорида в водном и спиртовом растворах NaOH [7].

Влияние органических оснований (н-бутоксид натрия, 3-метилбутоксид натрия и пиперидина) и температуры на дехлорирование поливинилхлорида исследовалось в [18, 19]. В ходе взаимодействия поливинилхлорида с C₄H₉ONa и C₅H₁₁N в тетрагидрофуране осаждался дисперсный сопряженный полиен [18]:



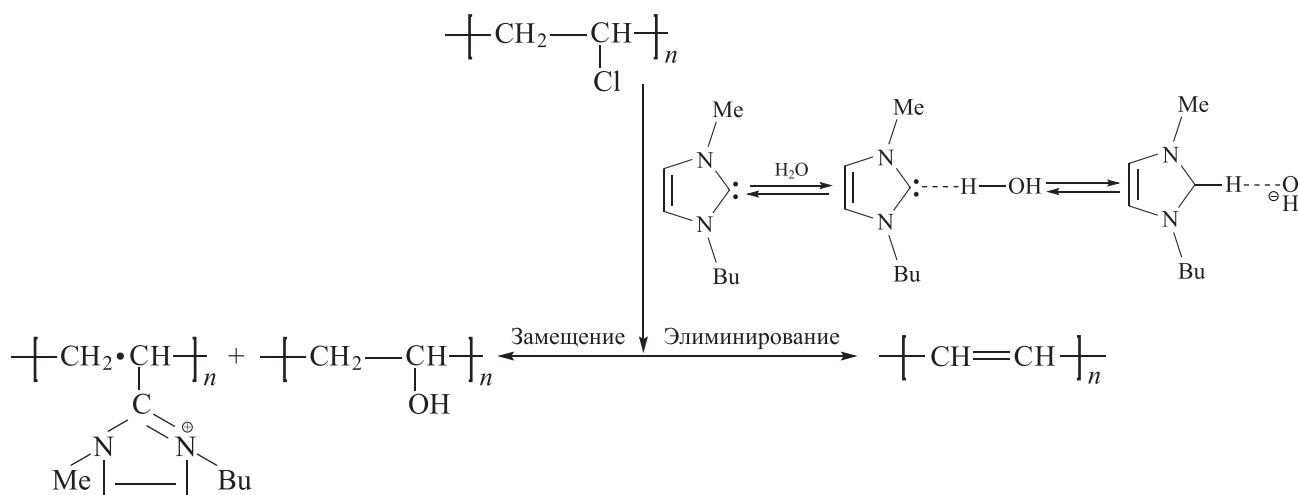
Дегидрохлорирование поливинилхлорида протекало по механизму бимолекулярного элиминирования (E2), в котором взаимодействие аллильного вторичного атома водорода и атома хлора с органическим основанием приводило к удлинению конъюгированных полиеновых последовательностей в полимерной цепи.

Процесс дехлорирования поливинилхлорида протекал в присутствии C₄H₉ONa быстрее по сравнению с C₅H₁₁N, что обусловлено его основными свойствами (табл. 1). Дехлорирование поливинилхлорида в присутствии 3-метилбутоксид при нагревании и облучении не превышало 17.8% [19].

Достоинством гидролиза поливинилхлорида в присутствии оснований является отсутствие в продуктах токсичных хлорированных диоксинов, бензолов и фенолов. Значительную эффективность дехлорирования поливинилхлорида в среде водного щелочного раствора при пониженных температурах удалось достигнуть благодаря использованию межфазного агента [5] и катализатора Pd/C_{акт} с добавлением раствора H₂O₂ [6]. Проведение процесса в диоловых растворах щелочи позволило снизить температуру до 150°C и сократить время до 1 ч по сравнению с водным раствором [10, 11], а в смеси тетрагидрофуран/полиэтиленгликоль — уже при комнатной температуре [12, 13].

Схема 3

Механизм дехлорирования поливинилхлорида в присутствии ионной жидкости

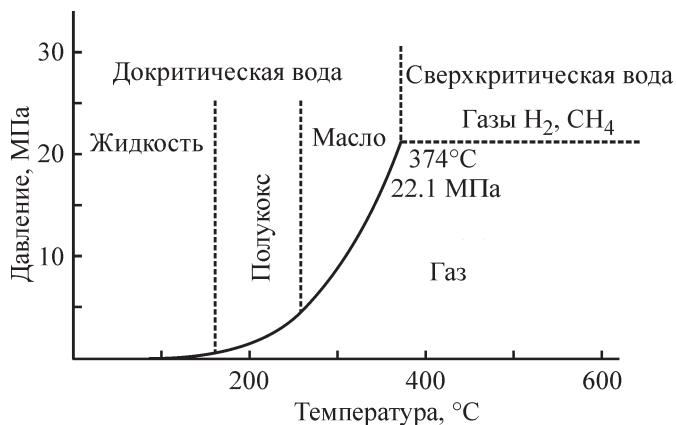


Гидротермальная обработка поливинилхлорида в критических средах

Разложение чистого поливинилхлорида и его отходов в водных средах. Гидротермальную обработку можно классифицировать на три типа в зависимости от температуры процесса ($T < 250^\circ\text{C}$, $250 < T < 350^\circ\text{C}$, $T > 350^\circ\text{C}$) и соответственно давления. Воду в указанных температурных интервалах можно рассматривать как пар, докритическую и сверхкритическую воду (см. рисунок). Продуктами гидротермальной обработки сырья являются гидротермальные полукоксы, масло и газы [20, 21].

При высоких температурах ($>400^\circ\text{C}$) разложение поливинилхлорида протекает путем ионной цепной реакции и крекинга, приводящего к образованию ароматических и низкомолекулярных соединений. При добавлении в систему воды нуклеофильное замещение ОН-группы становится конкурентным процессом наряду с дехлорированием ионной пары с образованием полиольных структур (схема 4) [22, 23].

При плотностях воды, превышающих критическое значение, повышение температуры приводит к более низкой скорости образования полиола, что может быть связано с повышенной реакционной способностью образованных полиеновых структур, дегидратацией полиолов с образованием полиеновых структур и с разложением и гидролизом полиольных структур до соединений, имеющих более низкую молекулярную массу, таких как три-, ди-, пропиленгликоли, которые в дальнейшем расщепляются до гидроксиацетона. Таким образом, температура ниже 450°C и высокая плотность воды способствует



Классификация гидротермальных процессов биомассы в зависимости от давления и температуры на фазовой диаграмме воды [20, 21].*

ОН-нуклеофильному замещению в водной среде, действующей как нуклеофильный агент.

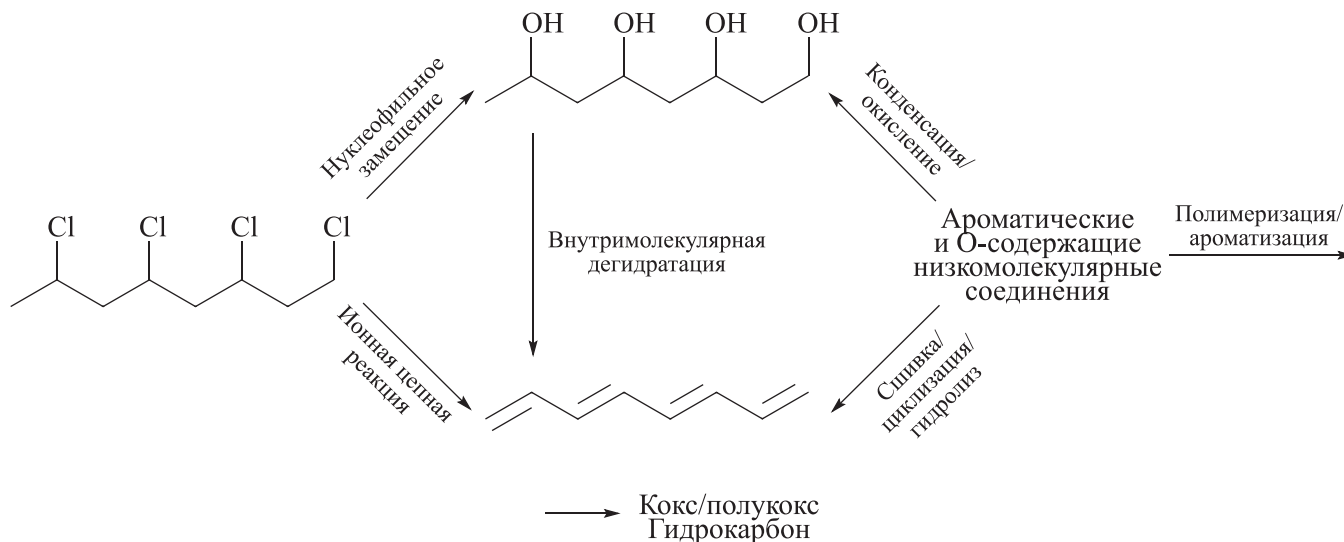
Как правило, при гидротермальной обработке поливинилхлорида полимер разлагается в два этапа: в первой области ($T < 250^\circ\text{C}$) происходит дегидрохлорирование поливинилхлорида с образованием полиена, при более высокой температуре происходит разложение полиена на низкомолекулярные соединения [23].

Обработка паром (до 75 об%) смолы и гибкого поливинилхлорида проводилась в [24]. Основная потеря массы смолы поливинилхлорида происходит при $T > 210^\circ\text{C}$, гибкого поливинилхлорида — при

* Разрешение на публикацию получено 14.07.2020, © 2015 Elsevier.

Схема 4

Предполагаемые пути разложения поливинилхлорида при гидротермальной обработке



170–180°C, что связано с потерей пластификатора диизоноилфталата, составляющего до 50% массы гибкого поливинилхлорида. В работе [25] при дегидрохлорировании поливинилхлорида в среде смеси NaOH/этиленгликоль появление OH-колебаний в ИК-спектрах связывали с нуклеофильным замещением СГ гидроксигруппами (S_N2). Но поскольку вода в газообразном состоянии [24] является более слабым нуклеофилом, чем гидроксильная группа, авторы предположили, что замещение в данном случае протекало по механизму S_N1 (схема 5).

С повышением температуры и давления пара степень дехлорирования поливинилхлорида увеличивалась в обоих случаях (смола и гибкий поливинилхлорид), при этом она значительно превышала это значение при термическом разложении. Так, например, при 250°C (50 об% пара, 1 ч) степень дехлорирования смолы поливинилхлорида составляла 76% вместо 61%, достигнутой в атмосфере N₂. При более высоких концентрациях воды в газообразном состоянии эффективное удаление органического хлора из смолы поливинилхлорида затруднительно ввиду быстрого поверхностного образования полиена, который в свою очередь вследствие экранирующего эффекта препятствует дальнейшему дегидрохлорированию, что наблюдалось и при использовании различных диолов в качестве растворителей и промоторов [10, 11].

В случае дехлорирования гибкого поливинилхлорида обработка паром также способствовала улучшению результатов: степень дехлорирования 69% по сравнению с 51% при термообработке в N₂ (табл. 2). Экранирующий эффект в данном случае не наблюдался, что, возможно, связано с увеличением пористости в результате улетучивания пластификатора, за счет чего раскрывалась структура для проникновения пара. Кроме того, стабилизатор ингибировал быстрое дегидрохлорирование в начале реакции, позволяя пару проникать в поры полимера. Степень дехлори-

рования гибкого поливинилхлорида достигала 97% спустя 3 ч (230°C, пар 50 об%).

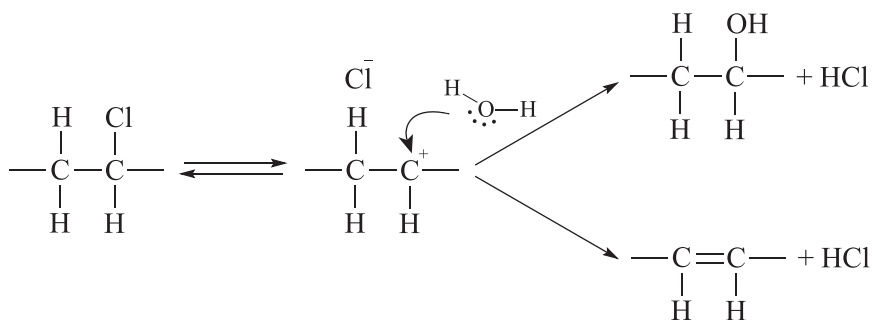
Разложение поливинилхлорида в докритической воде [26] приводило к образованию полукокса, являющегося основным продуктом, в котором молярное соотношение С/Н составляло 1:1, что предполагало образование остатка из конъюгированных алкенов (—СН=СН—СН=СН—)_n с высокой молекулярной массой. Содержание ароматических углеводородов составляло ~1% от общей массы поливинилхлорида. На термогравиметрических кривых при 200°C заметных потерь массы поливинилхлорида не наблюдалось. При повышении температуры реакции до 250°C потеря массы составила 50%, при 300 и 350°C — 56%, что соответствовало удалению практически всего количества органического хлора из полимерной структуры поливинилхлорида. До 80% всего хлора было обнаружено в виде хлорид-иона в водной фазе.

Дехлорирование поливинилхлорида большей массы в [27] в докритической воде по сравнению с дехлорированием полимера в [26] позволило получить полукокс с содержанием атомов хлора 3.03% при 260°C, при этом доля атомов углерода в нем составляла 82%, аналогично битуминозному углю. С повышением температуры с 200 до 260°C увеличивалась степень дехлорирования, поскольку содержание атомов хлора падало с 42.7 до 3.03%, также снижался выход полукокса с 96.1 до 43.9%. С ростом температуры обработки улучшались топливные качества полукокса, теплотворная способность повышалась до 36.87 МДж·кг⁻¹, при этом высокая температура приводила к интенсивной ароматизации и увеличению степени конденсации, а также снижению площади поверхности за счет разрушения полостей в продукте.

С повышением температуры дехлорирования отходов поливинилхлорида до 280°C (1 ч) [28] теплотворная способность увеличивалась до 37.21 МДж·кг⁻¹,

Схема 5

Механизм реакции S_N1 и ионного элиминирования



а при большей длительности дехлорирования при 250°C (90 мин) — до 38.54 МДж·кг⁻¹. Авторы статьи также обнаружили, что увеличение длительности процесса (более 60 мин) способствовало снижению выхода золы при сжигании полученного в процессе гидротермальной обработки полукокса.

Обработка поливинилхлорида паром, как в [24], и в докритической, и сверхкритической воде, как в [26], проводилась в [29]. В ходе дехлорирования полимера давление в реакторе увеличивалось с повышением температуры до 55.7 МПа при 600°C.

Почти полное удаление органического хлора из поливинилхлорида (степень дехлорирования 99%) достигалось уже при 280°C, что обусловлено полным выделением HCl из поливинилхлорида при данной температуре. Хлорсодержащих соединений в жидкой и газовой фазах обнаружено не было; весь органический хлор, удаленный из поливинилхлорида, представлял собой растворенный в воде хлороводород.

С ростом температуры и массы поливинилхлорида значительно повышался выход газа и снижалась доля твердого остатка. При температуре от 250 до 350°C поливинилхлорид превращается в полиен в твердом остатке и низкомолекулярные ароматические и алифатические соединения в жидкой и газовой фракциях. При 300°C газовая фаза состоит только из водяного пара, CO₂ и бензола, в то время как при 400°C в составе газа появляются предельные и непредельные углеводороды C₁–C₅. Дальнейшее разложение полимера при температуре свыше 350°C в сверхкритической воде приводит к превращению его в ацетон, фенол, бензол, производные бензола и алифатические алканы и алкены благодаря процессам циклизации, гидролиза и окисления кратных связей частично растворенным в воде кислородом.

Доля атомов С и Н в твердом остатке повышалась до 88.8 и 7.5% при 300°C по сравнению с долей атомов С и Н в поливинилхлориде — 38.5 и 4.9% соответственно. Содержание атомов хлора в полукоксе составляло 1.1%, что является предельно допустимым в отходах после обработки поливинилхлорида. Энтальпия горения твердого остатка составила 9270 ккал·кг⁻¹, что превышает энтальпию горения угля и кокса (4500–8000 и 6000–7500 ккал·кг⁻¹ соответственно) и свидетельствует о том, что этот остаток может быть использован в качестве топлива.

Исследование влияния лимонной кислоты на гидротермальную карбонизацию отходов поливинилхлорида в докритической воде проводили в [23]. Эффективность дегидрохлорирования поливинилхлорида увеличивалась с повышением температуры реакции и достигала почти 100% уже при 235°C, как и в

[26, 29]. Добавление лимонной кислоты не повлияло на дехлорирование во всем диапазоне температур обработки. pH раствора значительно снизился с нейтрального до pH 2.4 и pH 3.2 при 260 и 180°C соответственно не только за счет выделения HCl и его растворения в воде, но и благодаря образованию таких низкомолекулярных кислот, как уксусная, пропионовая, муравьиная и янтарная, полученных в результате окисления кратных связей. Доля атомов хлора в полукоксе, полученном при 240°C, составила 1.6 мас%, а в полукоксе, полученном при 260°C, — уже 0.24 мас% по отношению к доле органического хлора в поливинилхлориде. Молярное отношение Н/С в полукоксе по сравнению с молярным отношением Н/С в поливинилхлориде (1.46) снижалось от 1.3 при 180°C до 0.71 при 260°C.

Хлорированные углеводороды, в том числе хлорфенолы, могут быть определены только в следовых количествах, поскольку некоторое количество не удаленного органического хлора связано с *sp*²-гибридизованными атомами углерода в олефиновых и ароматических структурах, которые проявляют химическую инертность по отношению к нуклеофильному замещению гидроксильными ионами. Полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны обнаружены не были. В водной фазе был обнаружен широкий спектр полициклических ароматических углеводородов: от фенолов, диолов и нафтолов до антрацена и фенантрена в суммарной концентрации 140 мкг на 1 г поливинилхлорида при 240°C, что согласовалось с данными, полученными в [26, 29].

В [30] был разработан процесс частичной окислительной обработки гибкого поливинилхлорида в критической воде с целью его дехлорирования и восстановления продуктов процесса в ценное химическое сырье. С повышением температуры, как и в бескислородном процессе [27], значительно снижался выход твердого остатка: с 80 при 200°C до 20 и 12% при 400°C. Разная доля твердого остатка при 400°C обусловлена различным соотношением твердого вещества и жидкости. Молекулы воды в критических условиях могут диффундировать в поливинилхлориде через пористую структуру, способствуя образованию и удалению газовых продуктов из пор поливинилхлорида, тем самым ускоряя реакцию дегидрохлорирования и циклизации.

Доля хлорид-анионов в водной фазе, составлявшая при 200°C около 10%, при 250°C резко повышалась до 85.5%, а при 300°C достигала 95%, что подтверждает тот факт, что практически весь органический хлор из поливинилхлорида удаляется с во-

дой. Наличие добавок в гибком поливинилхлориде несколько снижало выход хлороводорода при температуре менее 300°C, что связано с ингибирующими и стабилизирующими свойствами меркаптида олова, входящего в состав гибкого поливинилхлорида, а при температурах свыше 300°C эти различия были незначительны.

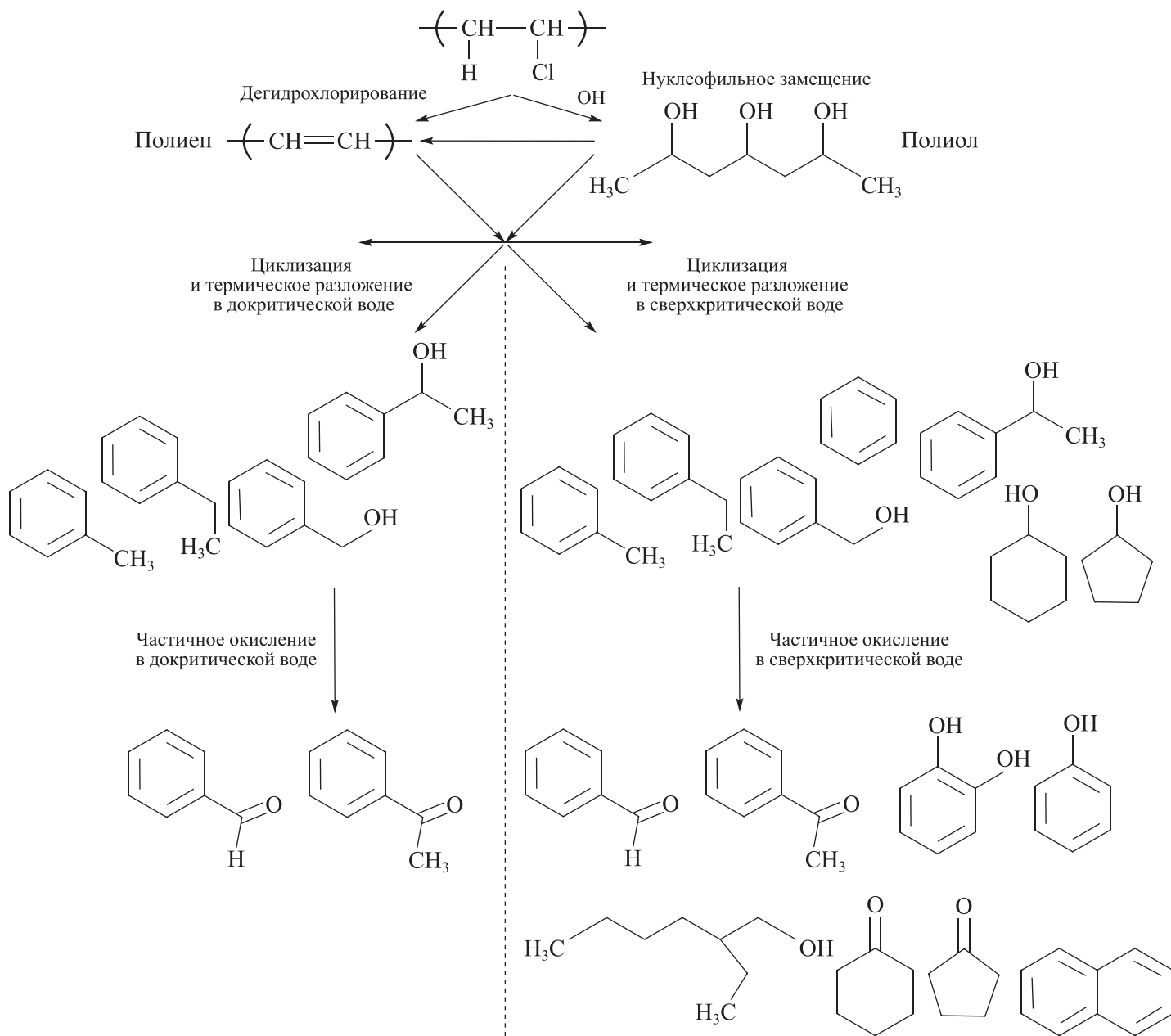
Основным продуктом в бескислородном процессе при 300–400°C являлся ацетон [29], а за счет наличия большого количества кислорода (массовое отношение поливинилхлорида к O₂ было около 32) при этих же температурах — бензальдегид и ацетофенон [30] —

продукты частичного окисления толуола, этилбензола, фенилкарбинола и 1-фенетилового спирта.

Процесс частичной окислительной обработки в критической воде разделяется на три этапа (схема 6). Первый этап — дегидрохлорирование поливинилхлорида и образование полиена (200–300°C). Другой возможный путь — преобразование поливинилхлорида путем нуклеофильного замещения СГ гидроксигруппой (ОН) в полиол с его последующей дегидратацией до полиена. Второй этап — разложение и циклизация полиена и полиола в критической воде. Третья стадия — частичное окисление. Основными

Схема 6

Механизм частичного окисления в докритической и сверхкритической воде



реакциями процесса частичного окисления в докритической воде (ниже 374°C) являются разложение и циклизация полиена на второй стадии с образованием толуола и этилбензола, которые были частично окислены до бензальдегида и ацетофенона на третьей стадии. В сверхкритической воде (выше 374°C) помимо толуола и этилбензола были получены бензол и циклоалканы, которые в свою очередь превращались в бензальдегид, ацетофенон, фенол/фенольные производные, нафталин, алифатические алканола и цикланоны на третьей стадии.

Увеличение температуры частичной окислительной обработки способствовало повышению реакционной способности кислорода, участвующего в системе, и протеканию побочных реакций, приводящих к образованию производных фенола, нафталина, алифатических алканолов и цикланонов.

Дебромирование бромсодержащих антипиренов, входящих в состав печатных плат, было проведено в докритической воде в [31]. Как и в случае дехлорирования поливинилхлорида, дебромирование анти-

пиренов практически не протекало при температурах ниже 200°C и ускорялось с увеличением температуры до 275°C. Выход твердого остатка составлял 95.7, 85.3 и 83.9 мас% при 225, 250 и 275°C соответственно, а содержание атомов брома в нем — 2.8, 2.3 и 1.4 мас%. Бром, выделявшийся в виде HBr, сразу же растворялся в воде. При 225°C было удалено 18.5% органического брома, присутствующего в антипиренах, при 250°C — 39.6%, а при 275°C — уже 63.6%. Полученный полукок с низким атомным содержанием брома можно в дальнейшем подвергать пиролизу, минимизируя выбросы бромированных соединений, поскольку при обычном пиролизе бромированных антипиренов при 850°C в инертной атмосфере более 99% брома выделяется в форме HBr, Br₂ и бромированных соединений. Образование полициклических ароматических углеводородов и бромированных фенолов снижалось с увеличением температуры обработки (225, 250 и 275°C), при этом основными соединениями являлись 2-, 3-, 4-Br-фенолы (12.8–16.9 мг на 1 кг бромированных печатных плат).

Таблица 2

Условия дехлорирования поливинилхлорида в критической воде

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
Смола ПВХ 0.5 г	56.7	Пар (0–75 об%)		170–250°C, 0–3 ч	82% (230°C, 50 об%, 3 ч) 76% (250°C, 50 об%, 1 ч)	[24]
Гибкий ПВХ 0.5 г	28.4	Пар (0–75 об%)		170–250°C, 0–3 ч	97% (230°C, 50 об%, 3 ч) 69% (250°C, 50 об%, 1 ч)	[24]
ПВХ 100 мг	56.6	Вода	3 мл воды	105–350°C, 1 ч 0.13–17 МПа	99% (350°C, 17 МПа, 1 ч)	[26]
ПВХ 10 г	56.9	Вода	90 мл воды	200–260°C, N ₂ , 1 ч	97% (260°C), в полукок- се 3.03% хлора	[27]
ПВХ 20 г	56.9	Вода	200 мл воды	220–280°C, N ₂ , 30–90 мин	99%	[28]
ПВХ 10–200 мг	56.6	Вода	10 мл воды	200–600°C, 1.6– 55.7 МПа H ₂ O, Ar	99% (10–200 мг ПВХ, 280°C, 1 ч, Ar)	[29]
ПВХ 25 мг	56.8	Вода	17 мл воды	180–260°C, 15 ч, He	99% (235°C, 15 ч, He)	[23]
Гибкий ПВХ 3 г	32.8	Вода	200–300 мл воды	200–400°C, 1 ч, ПВХ/O ₂ = 32/1	95% (300°C, 1 ч, O ₂)	[30]
БПП 100 г	3.24 Br, 0.067 Cl	Вода	500 г воды	225–275°C, 2.5– 6 МПа, 3 ч	63.6% (275°C, 6 МПа)	[31]
Отходы ПП, ПЭ, ПВХ (20 г)	56.27 в ПВХ	Вода	100 мл воды	280°C, 1–2 ч, N ₂	—	[32]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, БПП — бромированные печатные платы, ПП — полипропилен, ПЭ — полиэтилен.

Гидротермальная обработка отходов пластика, состоящего из полипропилена, полиэтилена и поливинилхлорида, при 280°C (2 ч) приводила лишь к разложению и дехлорированию поливинилхлорида [23]. Полипропилен и полиэтилен в результате данной обработки подвергались только изменению физической формы: структура полимеров из гранулята переводилась в шитую и блочную форму [32].

Главным достоинством гидротермальной обработки чистого поливинилхлорида и его отходов в критической воде является отсутствие хлорированных органических соединений в продуктах процесса, поскольку практически весь органический хлор, удаляемый из поливинилхлорида, превращается в растворимый в воде HCl. Докритическая вода действует в качестве реакционной среды и катализатора, усиливающего растворение исходного сырья и его реконденсацию в полукокс. В интервале температур 180–280°C такая обработка применяется для производства полукокса [26–29], который в дальнейшем можно использовать в качестве топлива. Так, например, в [27, 28] получали полукокс лучшего качества по сравнению с битуминозным углем: при повышении температуры и длительности процесса был образован продукт с большей теплотворной способностью, до 37–38.5 МДж·кг⁻¹.

Обработка паром чистого поливинилхлорида и его отходов [24] значительно улучшала качество полукокса по сравнению с обычным низкотемпературным дехлорированием.

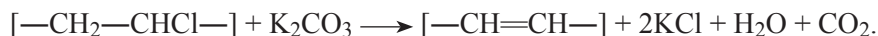
Разложение полимера при температуре выше 350°C [29, 30] в сверхкритической воде приводило к превращению полимера в ацетон, фенол, бензол, про-

изводные бензола и алифатические алканы и алкены за счет процессов циклизации, гидролиза и окисления кратных связей частично растворенным в воде кислородом. При частичном окислении в докритической воде основными продуктами являлись бензальдегид и ацетофенон, а в сверхкритической воде помимо них были образованы фенол и его производные, нафталин, алифатические алканола и циклоны [30].

Дебромирование бромсодержащих антипиренов, входящих в состав технических отходов, в докритической воде позволило удалить до 63.6% органического брома, получив полукокс с минимальным содержанием атомов Br 1.4 мас% [31].

Разложение чистого поливинилхлорида и его отходов в водных средах с добавками. Добавление различных щелочных реагентов при дехлорировании поливинилхлорида в критических средах предполагало повышение эффективности удаления органического хлора из полимера благодаря его большему связыванию в щелочной среде.

Влияние K₂CO₃ в качестве щелочной добавки в гидротермальной обработке отходов поливинилхлорида (полимерные покрытия кабеля, содержащие 82.28% поливинилхлорида и 17.2% полиэтилена) исследовалось в [33]. При изменении концентрации от 0.025 до 0.125 моль·л⁻¹ K₂CO₃ максимум дехлорирования отходов наблюдался в среде 0.05 моль·л⁻¹ раствора K₂CO₃ (200°C, 1–4 ч), что было впоследствии выбрано в качестве оптимальной концентрации. Повышение концентрации щелочной добавки приводило, как и в [34], к блокированию процесса дехлорирования за счет дезактивации активных центров на поверхности хлорид-ионами.



С повышением температуры от 175 до 250°C степень дехлорирования поливинилхлорида возрастала с 4.7 до 92.6% при соотношении K₂CO₃/Cl = 1:25 (0.05 М K₂CO₃), что связано с полным удалением органического хлора при данной температуре. С увеличением времени реакции в 0.05 М растворе K₂CO₃ от 1 до 4 ч степень дехлорирования поливинилхлорида повышалась только при 250°C с 8 до 92.6%, что связано с высоким давлением пара, приводящего к увеличению пористости полимера, способствующей проникновению OH-нуклеофилов и протеканию быстрой карбонизации полимера [24]. При остальных температурах она не превышала 20–45%. Уменьшив соотношение K₂CO₃/Cl до 1:50 (0.025 М K₂CO₃), авторы смогли достичь 99.1% извлечения атомов хлора.

С повышением температуры и времени реакции увеличивалась доля твердого остатка и соотношения в нем C/H. Так, при 250°C (4 ч) потеря массы составила 48.8%, половина от которой связана с удалением органического хлора из поливинилхлорида (0.05 М K₂CO₃). Теплотворная способность полученного полукокса составила 34.51 МДж·кг⁻¹, что предполагает использование его в виде высококачественного топлива для доменной печи или сырья для производства активированного угля [27].

Добавление Ni²⁺-содержащей воды также способствовало значительному ускорению процесса дехлорирования поливинилхлорида [35]. При 220°C степень дехлорирования резко возрастала с 10.5 до 59% после добавления 0.01 М Ni(NO₃)₂. С увеличением концентрации раствора Ni(NO₃)₂ эффектив-

ность дехлорирования росла: степень дехлорирования хлорированного и чистого поливинилхлорида при добавлении 0.2 М раствора Ni^{2+} достигала 78 и 93% (220°C) соответственно. Добавление 0.1 М Ni^{2+} -содержащей воды при 220°C приводило к удалению 76% органического хлора, а при 260°C — 87% (табл. 3). Дальнейшее повышение температуры способствовало усилению процесса коррозии.

Ni^{2+} способствовал расширению пор в поливинилхлориде и замене групп Cl^- на OH^- (схема 7), при этом он использовался в качестве катализатора, не расходуясь в данном процессе, что доказывало возможность повторного использования Ni^{2+} -содержащей воды. Увеличение концентрации Ni^{2+} до 0.2 моль·л⁻¹ не способствовало повышению эффективности дехлорирования поливинилхлорида, что обусловлено реакцией терминции, включающей циклизацию и сшивание с ростом полиена, что предотвращало тем самым полное дехлорирование.

Гидротермальное дехлорирование поливинилхлорида в докритической 0.01 М Ni^{2+} -содержащей воде с добавлением Na_2CO_3 , KOH , $NaOH$, $NH_3 \cdot H_2O$,

CaO и $NaHCO_3$ проводили в [36]. Высокая степень дехлорирования, составляющая 65.1%, наблюдалась при использовании Na_2CO_3 , самая низкая — 26% — при $NaHCO_3$. Продукт, полученный при добавлении Na_2CO_3 , имел структуру более пористую и рыхлую, с большей площадью поверхности, что способствовало ускорению процесса дехлорирования поливинилхлорида. Степень дехлорирования полимера падала в ряду $Na_2CO_3 > KOH > NaOH > NH_3 \cdot H_2O > CaO > NaHCO_3$. При добавлении $NaOH$ и KOH в Ni^{2+} -содержащую воду степень дехлорирования снижалась с повышением концентрации щелочи с 0.02 до 0.08 моль·л⁻¹: с 62 до 40.3% для $NaOH$ и с 62.9 до 40.7% для KOH , что связано с поверхностным загрязнением активной фазы в результате образования частиц хлоридов металлов.

Выход твердого продукта составлял 63.4–79.6% в зависимости от природы добавки. Органический хлор, удаляемый из поливинилхлорида при его дехлорировании в виде хлорид-анионов, способствовал снижению скорости извлечения твердого вещества. Большая часть органического хлора из поливинилхлорида была превращена в водорастворимый хлор в жидкой фазе, т. е. HCl , до 65% при добавлении Na_2CO_3 и до 34% при добавлении $NaHCO_3$. Доля атомов хлора в твердых остатках составляла от 34 (Na_2CO_3) до 54% ($NaHCO_3$). В ИК-спектрах твердого остатка фиксировались пики, относящиеся не только к сопряженным $C=C$ -связям, но и к ароматической структуре, что свидетельствует о протекании реакции циклизации/ароматизации.

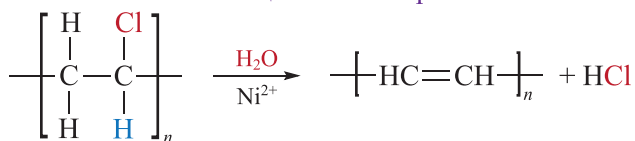
Добавление щелочных реагентов, дополнительно связывающих выделяющийся из поливинилхлорида хлороводород, приводило к повышению эффективности процесса не только за счет более полного удаления органического хлора, но и за счет снижения температуры и сокращения длительности процесса. При 220°C степень дехлорирования поливинилхлорида резко возрастала с 10.5 до 59% после добавления 0.01 М $Ni(NO_3)_2$ [35]. А добавление 0.2 М раствора $Ni(NO_3)_2$ приводило к удалению 93% органического хлора из поливинилхлорида (220°C, 30 мин), тогда как в работе [27] сопоставимая степень дехлорирования (97%) без добавок достигалась при 260°C (1 ч). В полупромышленном подходе (50 г отходов поливинилхлорида) авторам удалось получить полукок с высокой теплотворной способностью (34.51 МДж·кг⁻¹) и высокой степенью извлечения хлора (99.1%) путем добавления карбоната калия [33].

Разложение поливинилхлорида в других критических средах. Гидротермальная обработка гибкого

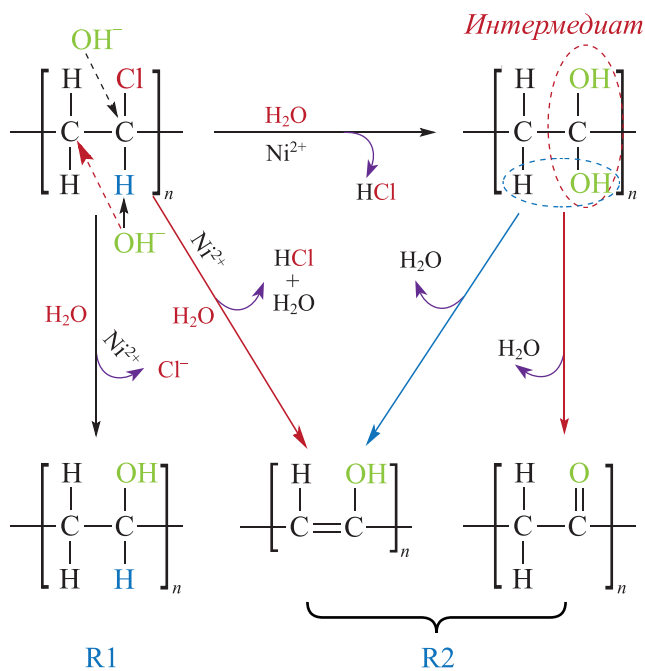
Схема 7

Механизм дехлорирования ПВХ в Ni^{2+} -содержащей воде

Реакция элиминирования



Реакция замещения



поливинилхлорида в критическом 1–5%-ном водном растворе NH_3 исследовалась в [37]. Эффективность дехлорирования возрастала с увеличением концентрации аммиака и при низких температурах. Так, при 210°C степень дехлорирования увеличивалась с 30.8 до 65.2% с ростом концентрации NH_3 от 1 до 5% (табл. 4). При дальнейшем повышении температуры до 250°C степень дехлорирования достигала 94.8% (5% NH_3), а уже при 300°C наблюдалась 100%-ная эффективность дехлорирования.

При низкой температуре (210°C) содержание Cl в твердом продукте и водной фазе составляло 34.8 и 65.2% соответственно (5% NH_3 , 1 ч). С повышением температуры реакции до 400°C доля атомов хлора в твердой фазе снизилась до 0.2%, а в водной, наоборот, возросла до 99.8%.

Авторами [38] был разработан процесс дехлорирования медицинских отходов поливинилхлорида [трубка для переливания (отходы 1), коллектор для мочи (отходы 2)] в окологкритическом метаноле, действующем в качестве реакционной среды и реагента. Как и в [26], резкое увеличение степени дехлорирования (до 90%) наблюдалось при повышении температуры до 250°C , а уже при 300°C она составила 95%. Извлечение атомов хлора из образцов падало в ряду отходы 1 > чистый поливинилхлорид > отходы 2. Наличие пластификаторов, содержащихся в составе отходов 1 (гибкого поливинилхлорида), приводило к снижению температуры дехлорирования полимера, что способствовало практически полному удалению органического хлора уже при 250°C , в то время как термостабилизаторы в отходах 2 (жестком поливинилхлориде) вели себя в качестве ингибиторов, сдерживая удаление HCl из поливинилхлорида.

Эффективность удаления органического хлора значительно увеличивалась с повышением соотношения твердого вещества и жидкости, что обусловлено влиянием давления внутри реактора. Молекулы критической жидкости с более высоким давлением могут легче диффундировать в частицы твердых отходов. Кроме того, повышение давления внутри реактора также может способствовать диффузии газа HCl, т. е. более высокое давление в реакционной системе может ускорить удаление HCl из поливинилхлорида и способствовать процессу дегидрохлорирования. При этом оптимальным соотношением твердого вещества и жидкости с учетом расхода растворителя и эффективности оказалось 1:10 г:мл (степень дехлорирования >90%). Зависимость атомного распределения хлора в твердой и жидкой фазах была аналогична зависимости, полученной в работе [37], с той лишь

разницей, что при 400°C доля атомов хлора в полукксе составила 1.9%, а в воде — 98.1% (отходы 1).

Благодаря существенной разнице температур кипения представляется возможным отделение пластификаторов (дибутилфталата, диоктилфталата и диметилфталата) и стабилизаторов (гексадекановой и октадекановой кислот) от метанола с помощью процесса дистилляции. Примечательным является тот факт, что метанол можно повторно использовать в данном процессе, поскольку чистота регенеративного метанола достигает 99.5% после пятикратного цикла.

Отходы пластиковых корпусов и электронного дисплея, имеющие в своем составе поливинилхлорид и антипирен тетрабромбисфенола в качестве огнестойкой добавки, обрабатывали сверхкритическим CO_2 [39]. Эффективность дебромирования варьировалась от 1.1 (200°C , 3.5 ч, 0.5 МПа) до 99.4% (550°C , 6 ч, 1.5 МПа), эффективность дехлорирования — от 3 до 98.9% в аналогичных условиях. Степени дебромирования и дехлорирования значительно повышались с ростом температуры. Первоначальное давление 2.5 МПа повышалось до 9.8 МПа при 550°C , что означало достижение сверхкритического состояния системы, в которой достигается низкая вязкость, высокий коэффициент переноса, высокая диффузионная способность и высокая растворимость органических веществ. Кроме того, коэффициент набухания, пластичность, реакционная способность сверхкритического CO_2 повышались при высоких давлениях и температурах, что приводило к значительному повышению эффективности дебромирования и дехлорирования.

Выход твердого продукта увеличивался с температурой. Содержание атомов C в твердых продуктах повысилось с 31.3 до 81.3% в интервале температур 375 – 550°C . Это подтверждает тот факт, что более высокие температуры способствовали образованию твердого углерода. Масло, полученное обработкой сверхкритического CO_2 при 375°C , в основном состояло из соединений, полученных путем разложения антипирена тетрабромбисфенола. С повышением температуры до 550°C доля этих компонентов масла снижалась за счет преобразования ароматических углеводородов в углеродные материалы. В газовой фазе основными составляющими были диоксид углерода, водород, монооксид углерода, метан и этан, которые могут быть использованы в качестве топлива.

По сравнению с водной средой критические аммиак и метанол оказались более эффективными в дехлорировании отходов поливинилхлорида [37, 38]. Почти полное удаление органического хлора достигалось уже при 250°C , тогда как в докритической воде это

Таблица 3
Условия дехлорирования поливинилхлорида в критической воде с добавками

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПВХ 50 г	22.6	0.025–0.125 М K_2CO_3 (250 мл)	1:5	175–250°C, 1–4 ч, 1–3.8 МПа	99.1% (250°C, 4 ч, 0.025 М K_2CO_3)	[33]
ХПВХ 7 г	61.5	0–0.2 М $Ni(NO_3)_2$ (105 мл), 0.35 г NaOH	1:15	220–260°C, 30–90 мин	87% (в виде NaCl) 260°C, 30 мин, 0.1 М $Ni(NO_3)_2$	[35]
ПВХ 7 г	56.5	0–0.2 М $Ni(NO_3)_2$ (105 мл), 0.35 г NaOH	1:15	220–260°C, 30–90 мин	93% (в виде NaCl) 220°C, 30 мин, 0.2 М $Ni(NO_3)_2$	[35]
ПВХ 5 г	61.5	100 г 0.01 М $NiCl_2$ + 0.01–0.04 М Na_2CO_3 , 0.02–0.08 М KOH , 0.02–0.08 М NaOH, 0.02–0.08 М $NH_3 \cdot H_2O$, 0.02–0.08 М CaO, 0.02–0.08 М $NaHCO_3$	1:20	220°C, 30 мин	65.1% 58.7% 51.1% 47.5% 36.9% 26%	[36]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, ХПВХ — хлорированный поливинилхлорид.

Таблица 4
Условия дехлорирования поливинилхлорида в критических средах

Полимер	Содержание хлора, %	Добавки	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
Гибкий ПВХ 5 г	32.8	1–5% NH_3	100 мл раствора NH_3	210–400°C, 0.5–1.5 ч	94.8% (5% NH_3 , 250°C, 1 ч)	[37]
Гибкий ПВХ 1 г	33.5	CH_3OH	5–25 мл	200–400°C, 20–100 мин	95% (250°C, ПВХ/ CH_3OH = 1/10 г·мл ⁻¹ , 1 ч)	[38]
ПВХ 1 г	56.8	CH_3OH	5–25 мл	200–400°C, 20–100 мин	93% (250°C, ПВХ/ CH_3OH = 1/10 г·мл ⁻¹ , 1 ч)	[38]
Жесткий ПВХ 1 г	46.9	CH_3OH	5–25 мл	200–400°C, 20–100 мин	89% (250°C, ПВХ/ CH_3OH = 1/10 г·мл ⁻¹ , 1 ч)	[38]
БВД/ПВХ	4.79 Вт, 1.65 С1	CO_2	2 г ПВХ	200–550°C, 1–6 ч, 0.5–2.5 МПа	99.4% степень дехлорирования (550°C, 6 ч, 1.5 МПа) 98.9% степень дехлорирования (550°C, 6 ч, 1.5 МПа)	[39]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, БВД — bromированная огнестойкая добавка.

происходило при 300–350°C. При этом доля атомов хлора в полукоксе, полученном при обработке гибкого поливинилхлорида при 400°C, составляла 0.2% в случае аммиачной среды [37] и 1.9% — в метаноле [38]. Дополнительным преимуществом обработки отходов поливинилхлорида в метаноле является возможность его повторного использования, поскольку чистота метанола даже после пятикратного цикла достигала 99.5%, а также возможность отделения полученных пластификаторов и стабилизаторов в процессе разложения отходов поливинилхлорида от метанола посредством дистилляции. Высокую эффективность дегалогенирования полимерных отходов показал и сверхкритический диоксид углерода благодаря высокой диффузионной способности и высокой растворимости в нем органических соединений [39].

Совместная гидротермальная карбонизация поливинилхлорида в критических средах

Совместная гидротермальная обработка, как и совместный пиролиз, позволяет в одном процессе переработать два различных вида отходов, поливинилхлорид и биосырье [40, 41], поливинилхлорид и угольные компоненты [42, 43] или поливинилхлорид и технические отходы, тем самым снижая нагрузку на экологию.

Авторами [42] был предложен процесс совместной гидротермальной карбонизации высокощелочного угля и поливинилхлорида с целью удаления хлорида натрия. Доля атомов хлора в необработанном угле снижалась с 32.4 до 8.8% при увеличении отношения поливинилхлорид/уголь с 0.04 до 0.2 г/г. Степень дехлорирования чистого поливинилхлорида при 225°C составляла 78.8%, что было значительно ниже, чем в работе [23], где практически 100%-ное удаление органического хлора достигалось при 235°C. Данный факт можно объяснить лишь длительностью процесса: в работе [23] — 15 ч, в данном исследовании — 1 ч. С повышением температуры эффективность дехлорирования увеличивалась до 95.5 и 96% при 250 и 300°C. Небольшое различие в степенях дехлорирования обусловлено тем, что большая часть хлороводорода выделялась уже при 250°C. Добавление высокощелочного угля к поливинилхлориду приводило к значительному снижению степени дехлорирования с 78.8 до 20.8–22.4% при 225°C в зависимости от массового соотношения поливинилхлорид/уголь. Повышение температуры до 250°C способствовало резкому скачку дехлорирования до 63% при массовом соотношении поливинилхлорид/

уголь = 0.04/1 г/г и до 83.2% при соотношении поливинилхлорид/уголь = 0.2/1 г/г.

Аналогичная зависимость степени выщелачивания от соотношения субстрат/добавка наблюдалась и при удалении натрия. Наименьшая степень выщелачивания наблюдалась при 225°C (44.5–46.4%) и наименьшем массовом соотношении. Степень выщелачивания повышалась с ростом температуры и массы поливинилхлорида в смеси, до 83.4% при 300°C и соотношении поливинилхлорид/уголь = 0.2/1 г/г.

Максимальный массовый выход полукокса составлял 91% при 225°C и с повышением температуры снижался до 84% (300°C). При добавлении поливинилхлорида к высокощелочному углю и с увеличением его доли выход твердого остатка падал до 75.4% (300°C), что обусловлено разложением поливинилхлорида и взаимодействием со щелочным углем. Содержание воды в полукоксе резко сокращалось по сравнению с содержанием воды в необработанном угле как следствие действия температуры. Теплотворная способность угольного гидрокарбона увеличивалась с повышением температуры и соотношения поливинилхлорид/уголь до 27–29 МДж·кг⁻¹ по сравнению с теплотворной способностью необработанного угля (24.3 МДж·кг⁻¹), что позволяет использовать его в качестве синтетического топлива.

Совместная переработка поливинилхлорида с угольной золой и угольной массой, используемыми в качестве усилителей процесса, в докритической воде исследовалась в [43]. Сравнение цвета твердого остатка при обработке чистого поливинилхлорида и его смесей с угольными компонентами при 200°C показало, что присутствие золы и угля способствовало снижению температуры дехлорирования поливинилхлорида и ускорению процесса. Данный синергический эффект угольных добавок обусловлен влиянием каталитических свойств оксидов SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ и сорбирующих свойств щелочных CaO, K₂O, входящих в состав угольных компонент. Большому удалению органического хлора из поливинилхлорида способствовали повышение температуры и увеличение доли усилителя в смеси. Степень дехлорирования при добавлении угольной золы/угольной массы достигала 96 и 97.3% (220°C) соответственно, что оказалось эффективнее критического аммиака [37] и Ni²⁺-содержащей воды [35]. С увеличением длительности процесса до 90 мин извлечение атомов хлора снижается за счет усиления карбонизации полиена и образования пористой структуры, облегчающей повторную фиксацию удаленного хлора в остатке поливинилхлорида, т. е. атомы хлора «закрываются» внутри.

Доля атомов О в остатках чистого поливинилхлорида, смеси поливинилхлорид/угольная зола и поливинилхлорид/угольная масса составляла 20, 20.8 и 21.8% соответственно, что доказывает протекание нуклеофильного замещения хлорид-группы на гидроксильную из воды (схема 8) во время гидротермальной обработки. Наличие угольных добавок способствовало внутримолекулярной дегидратации и окислению продуктов гидроксильного замещения поливинилхлорида, в результате чего были образованы более стабильные углерод-кислородные двойные связи в структуре. В ходе процесса при всех температурах жидких органических продуктов образовано не было, а основная часть хлора была переведена в водную фазу в виде хлорид-анионов.

Положительный синергический эффект на дехлорирование поливинилхлорида в докритической воде оказала и добавка биосырья (кукуруза) [40]. Эффективность дехлорирования смеси кукурузного биосырья и поливинилхлорида была выше (88–94%), чем при разложении поливинилхлорида (87.4%).

Кукурузное сырье в основном состоит из целлюлозы (C₆H₁₀O₅)_n, гемицеллюлозы (C₅H₈O₄)_n и лигнина [44]. Во время процесса гидротермальной карбонизации происходит растворение и гидролиз гемицел-

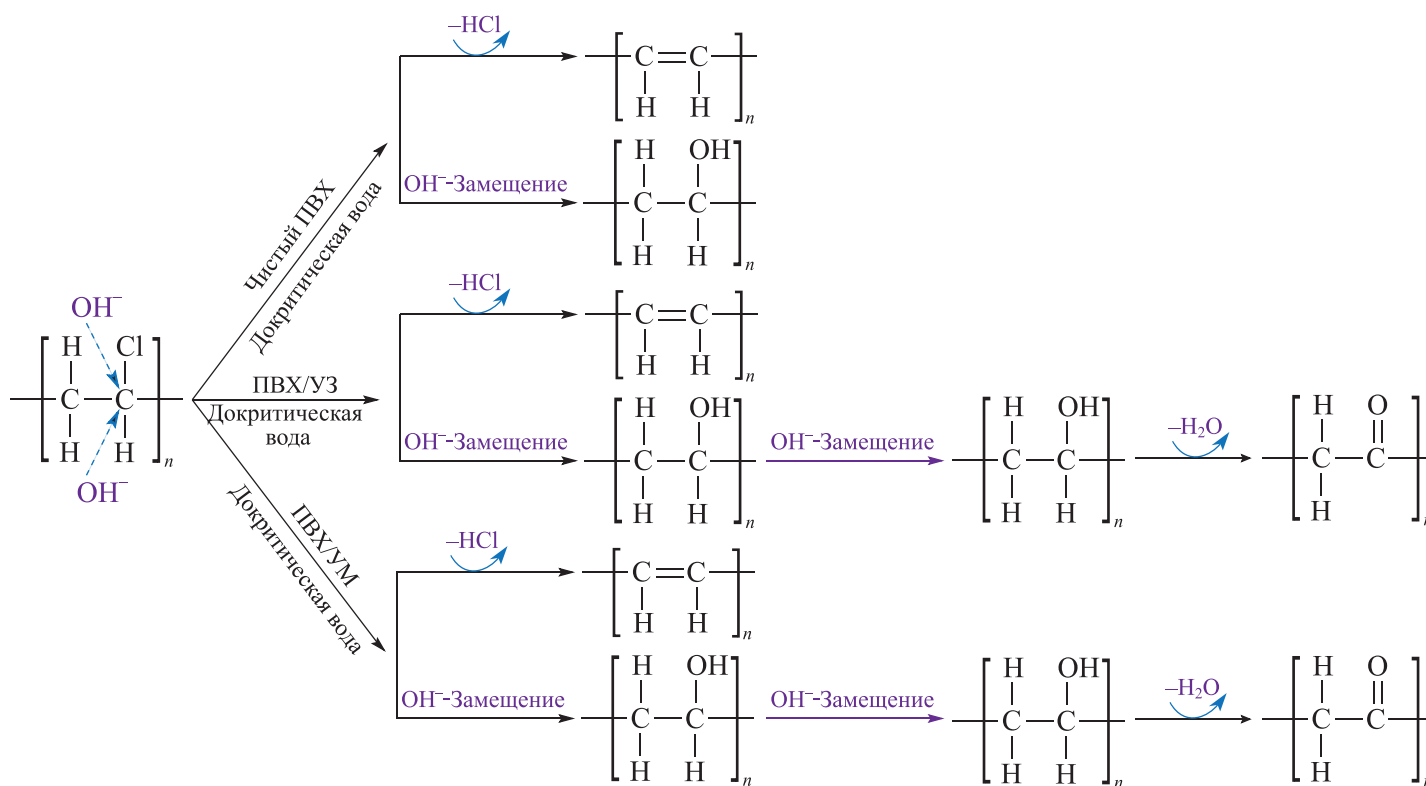
люлозы до ксилозы с последующим образованием фурфурола [45]. Длинноцепочечная целлюлоза при 220°C расщепляется до глюкозы и затем до 5-гексаметилфурфурола или фурфурола [46]. В процессе гидролиза лигнина при 250°C образуются фенольные соединения [47]. Таким образом, гидроксильная группа в образованных фурфурах и фенолах замещается на Cl в поливинилхлориде, тем самым способствуя процессу дехлорирования полимера.

Исследование влияния среды водного раствора показало, что среди всех добавок наиболее эффективной оказалась лимонная кислота с максимальной эффективностью дехлорирования, равной 95.2% при pH 5, самая низкая степень дехлорирования — 87.1% при pH 11 при добавлении Na₂CO₃ (табл. 5). Аналогичная зависимость наблюдалась в работе [33], в которой эффективность дехлорирования сначала увеличивалась, а затем уменьшалась с повышением концентрации Na₂CO₃ от 0.01 до 0.04 моль·л⁻¹.

Доля атомов углерода в полученном полукоксе варьировалась от 68.8 до 75.9%. Уменьшение содержания биосырья в смеси приводило к резкому снижению доли атомов углерода, а увеличение доли биосырья способствовало снижению выхода полукокса, поскольку биосырье легче разлагается на газы

Схема 8

Предполагаемые пути дехлорирования поливинилхлорида в докритической воде
 ПВХ — поливинилхлорид, УЗ — угольная зола, УМ — угольная масса



и гидролизат, чем поливинилхлорид. Теплотворная способность полученного полукокса достигала 29.2–32.8 МДж·кг⁻¹.

В отличие от добавки кукурузы [40] добавка бамбука способствовала ускорению процесса дехлорирования поливинилхлорида только при 200°C, а не во всем температурном диапазоне [48]. При 230 и 260°C степени дехлорирования смеси поливинилхлорид/бамбук были ниже, чем при гидротермальной обработке чистого поливинилхлорида, что свидетельствует об отрицательном синергическом эффекте данной биомассы. Это связано с тем, что полученные посредством реконденсации и полимеризации нерастворимого лигнина при высокой температуре фенольные гидрокарбонаты [49] покрывают поверхность образующегося полукокса поливинилхлорида, забивая его поры, тем самым затрудняя удаление «внутреннего» органического хлора жидкой фазой. С повышением температуры процесса, как и ожидалось, снижался выход полукокса до 38–42% и улучшались его топливные свойства. По теплотворной способности гидрокарбон, полученный из бамбука, был аналогичен бурому углю, тогда как гидрокарбон из поливинилхлорида и смеси поливинилхлорид/бамбук — полибитуминозному.

Исследование влияния модельных компонентов биомассы на дехлорирование поливинилхлорида показало, что большую эффективность проявлял лигнин [50, 51]. Степень дехлорирования падала в ряду лигнин/поливинилхлорид > целлюлоза/поливинилхлорид > гемицеллюлоза/поливинилхлорид > поливинилхлорид с 15.8 до 6.3% при 210°C. Дальнейшее промывание водой полученных гидрокарбонатов способствовало повышению эффективности от 48.2 (поливинилхлорид) до 89.5% (поливинилхлорид/лигнин).

Совместная гидротермальная обработка медицинских отходов поливинилхлорида с древесной щепой в пилотной установке промышленного масштаба (масса смеси отходов составила 500 кг) привела к удалению 38% органического хлора из поливинилхлорида, тогда как степень дехлорирования чистого поливинилхлорида составила всего 15% в тех же условиях. Дальнейшее промывание дистиллированной водой повышало эффективность до 80%, а конденсированной — до 83%. При добавлении древесной щепы к поливинилхлориду теплотворная способность полученного полукокса повышалась с 24.2 до 30.5 МДж·кг⁻¹.

Влияние добавки сосновых опилок при дехлорировании жесткого поливинилхлорида в докритической воде исследовалось в [52]. С повышением темпера-

туры процесса при соотношении поливинилхлорид/сосновые опилки, равном 1:1, росла эффективность дехлорирования и достигала 93% при 280°C, при этом выход гидрокарбона снижался с 72.6 (200°C) до 42.6% (280°C). С повышением доли поливинилхлорида в смеси с опилками выход полукокса увеличивался с 44.4 до 51%, при этом повышение доли соляной кислоты в жидкой фазе приводило к снижению выхода полукокса.

Структура частиц полукокса, полученного из сосновых опилок, была однородная с гладкой поверхностью, в то время как у дехлорированного поливинилхлорида, наоборот, неоднородна и многослойна. При добавлении поливинилхлорида к опилкам наблюдалась агрегация наночастиц, размер которых повышался с увеличением доли поливинилхлорида в смеси. Размер пор/пористости в полукоксе связан с гидролизом гемицеллюлозы и лигнина [41, 53], в ходе процесса воздуху легче получить доступ к внутренней структуре полукокса. Исследование влияния температуры на дехлорирование поливинилхлорида в смеси показало, что наименьшее содержание органического хлора в гидрокарбоне было достигнуто при 280°C и составляло 3.98%.

Основными компонентами жидких продуктов при гидротермальной обработке опилок являлись фурфурол (32.5%) и 5-гидроксиметилфурфурол (15.3%), полученные посредством гидролиза лингноцеллюлозной биомассы [46] с дальнейшей дегидратацией и изомеризацией. Поскольку жесткий поливинилхлорид содержит в своем составе большое количество пластификатора, основными компонентами жидких продуктов оказались продукты гидролиза и переэтерификации диоктилфталата — 2-этил-1-гексанол (26%) и фенол (9.6%). При совместной обработке поливинилхлорида и биосырья 5-гидроксиметилфурфурол, полученный из лигнина, дополнительно дегидратируется с образованием левулиновой и муравьиной кислот, которые в свою очередь вступают в реакцию этерификации со спиртами до превращения в метиллевулинат (49.9%) [54].

Влияние температуры, времени процесса и размера частиц сосновых опилок на гидротермальное дехлорирование поливинилхлорида при соотношении поливинилхлорид/опилки, равном 1:9, исследовали в [55]. Степень дехлорирования, как и в работах [40, 43, 52], увеличивалась с повышением температуры и длительности процесса, а в данном исследовании еще и с уменьшением размера частиц биосырья за счет тепло- и массопереноса: степень дехлорирования составляла 79.1% при размере частиц опилок, равном 0.22–0.49 мм, и 71.1 — при размере, равном 0.6–0.9 мм (260°C, 30 мин).

Таблица 5
Условия совместной обработки поливинилхлорида и био-/техносырья в критической воде

Субстрат	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПВХ/уголь 20 г	56.8 в ПВХ, 1.09 в угле	Вода (150 мл)	—	ПВХ/С=(0.04–0.2)/1 г/г, 1 ч, 22.5–300°C, Ar	83.2% (250°C, ПВХ/С = 0.2/1 г/г, Н/С = 0.69, 27.2 МДж·кг ⁻¹)	[42]
ПВХ 1.6–4.8 г	56.8	Вода (48 мл)	—	200–250°C, 30–90 мин, ПВХ/вода = 1:(10–30)	78% (220°C, 60 мин, т:ж = 1:30, Н/С = 0.72)	[43]
ПВХ/УЗ 1.6–4.8 г	56.8	Вода (48 мл)	0.1–0.8 г УЗ/УМ	200–250°C, 30–90 мин, т:ж = 1:(10–30)	96% (220°C, 60 мин, т:ж = 1:30, 0.4 г доб., Н/С = 0.67)	[43]
ПВХ/УМ 1.6–4.8 г	56.8	Вода (48 мл)	0.1–0.8 г УЗ/УМ	200–250°C, 30–90 мин, т:ж = 1:(10–30)	97.3% (220°C, 60 мин, т:ж = = 1:30, 0.4 г доб., Н/С = 0.65)	[43]
ПВХ 8 г	35.1	Вода (100 мл)	—	260°C, 1 ч, рН 3–11	88% (рН 7, в угле С/Н = 0.98, 4.4% хлора, 33.5 МДж·кг ⁻¹)	[40]
ПВХ/кукуруза 8 г	35.1 3.26	Вода (100 мл)	ПВХ/кукуруза = 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7	260°C, 1 ч, рН 3–11	93.6% (ПВХ/кукуруза = 4:6, рН 7, в угле С/Н = 1.1, 0.9% хлора, 31.3 МДж·кг ⁻¹)	[40]
Кукуруза 8 г	3.26	Вода (100 мл)	—	260°C, 1 ч, рН 3–11	94.1% (рН 7, в угле С/Н = 1.12, 0.19% хлора, 27.5 МДж·кг ⁻¹)	[40]
ПВХ 10 г	43.9	Вода (200 мл)	—	200–260°C, 1 ч, N ₂	97% (260°C, в угле Н/С = 0.98, хлора 3.03%, 36.9 МДж·кг ⁻¹)	[48]
ПВХ/бамбук 10 г/10 г	43.9/0.06	Вода (200 мл)	Бамбук 10 г	200–260°C, 1 ч, N ₂	91.8% (260°C, в угле Н/С = 1.0, 4.4% хлора, 32.2 МДж·кг ⁻¹)	[48]
Бамбук 10 г	0.06	Вода (200 мл)	—	200–260°C, 1 ч, N ₂	17% (260°C, в угле Н/С = 1.01, 0.05% хлора, 29.5 МДж·кг ⁻¹)	[48]
ПВХ 5 г	57	Вода (20 г)	—	210°C, 2.2 МПа, 30 мин	6.3% (после промывки 48.2%)	[50, 51]
ПВХ/лигнин 5 г/5 г	—	Вода (20 г)	Лигнин 5 г	210°C, 2.2 МПа, 30 мин	15.8% (после промывки 89.5%)	[50, 51]
ПВХ/целлюлоза 5 г/5 г	—	Вода (20 г)	Целлюлоза 5 г	210°C, 2.2 МПа, 30 мин	9.6% (после промывки 76.3%)	[50, 51]
ПВХ/кеилан 5 г/5 г	—	Вода (20 г)	Ксилан 5 г	210°C, 2.2 МПа, 30 мин	7.8% (после промывки 71.5%)	[50, 51]
Мед. отходы ПВХ (250 кг)	~57	Вода (350 л)	—	210°C, 2.4 МПа, 30 мин	15% (в угле С/Н = 0.81, 24.2 МДж·кг ⁻¹)	[50, 51]

Таблица 5 (продолжение)

Субстрат	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПВХ/древесная щепа 250/250 г/кг	~57 в ПВХ	Вода (706 л)	250/250 г/кг	210°C, 2.2 МПа, 30 мин	38% (в угле C/H = 0.70, 30.5 МДж·кг ⁻¹)	[50, 51]
Сосновые опилки 10 г	0.03	Вода (70 г)	—	280°C, 1 ч	0.03% хлора в угле (C/H = 1.18, 24.3 МДж·кг ⁻¹)	[52]
ПВХ 10 г	~48.3 в ПВХ	Вода (70 г)	—	280°C, 1 ч	3.98% хлора в угле (C/H=1.07, 30.9 МДж·кг ⁻¹)	[52]
ПВХ/сосновые опилки 10 г смеси	~48.3 в ПВХ	Вода (70 г)	ПВХ/сосновые опилки (3:1, 1:1, 1:3)	200–280°C, 1 ч	6.76% хлора в угле (C/H = 1.11, 30.5 МДж·кг ⁻¹) (соотношение 1:3)	[52]
Сосновые опилки 10 г	0.03	Вода (150 г)	—	260°C, Ar, 2 ч, 4.5 МПа	28.6 МДж·кг ⁻¹ в угле	[55]
ПВХ/сосновые опилки 10 г смеси	61.5 в ПВХ	Вода (150 г)	ПВХ/сосновые опилки 1/9 г/г	220–260°C, Ar, 0–2 ч, 2.1–4.5 МПа, 0.2–0.9 мм	84% (260°C, 2 ч, 0.2–0.49 мм, 30.5 МДж·кг ⁻¹ в угле)	[55]
ПВХ	56.8	LiCoO ₂ , вода	ПВХ/LiCoO ₂ = (1–5)/1	150–400°C, 1–2 ч, т:ж = 8–24 г/л	96.6% (300°C, 1 ч, ПВХ/LiCoO ₂ = 2/1, т:ж = 16 г/л)	[56]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, УЗ — угольная зола, УМ — угольная масса.

Увеличение температуры, времени реакции и размера частиц способствовало не только снижению числа кислородсодержащих функциональных групп, приводящему к ослаблению абсорбционной способности гидрокарбона по отношению к неорганическим соединениям металлов, но и повышению теплотворной способности (до 29.4–30.2 МДж·кг⁻¹), аналогичной битуминозному углю. Добавление поливинилхлорида в опилки повысило кислотность массы, что способствовало эффективности удаления металлов К, Na, Al, Ca и Mg.

Совместную гидротермальную обработку отработанных литий-ионных батареек (LiB) и поливинилхлорида в докритической и сверхкритической воде проводили в [56]. Уникальность данного метода заключается в том, что выделяющийся хлороводород выщелачивает металл в критической воде, не образуя при этом хлорорганических соединений.

Эффективность выщелачивания Co и Li (до 10%) была незначительна при температурах совместной обработки ниже 200°C за счет неэффективного дехлорирования поливинилхлорида при этих температурах. Удаление Co и Li резко возрастало до 61.4 и 93.9% уже при 250°C благодаря их взаимодействию с соляной кислотой, полученной при растворении в воде выделяющегося HCl из поливинилхлорида. Поскольку полное дехлорирование поливинилхлорида происходит, как правило, при 350°C [57], при этой температуре удалялось максимальное количество Co (86.9%) и Li (98.6%). Дальнейшее повышение температуры ускоряло гидролиз LiCl и CoCl₂, тем самым ухудшая выщелачивание металлов.

Небольшой атомный радиус, высокие поляризуемость и активность Li в кристаллах LiCoO₂ способствовали его взаимодействию с Cl⁻ с образованием LiCl, при этом его выщелачивание превышало 90% при всех соотношениях поливинилхлорид/LiCoO₂, в то время как до 90% Co удалялось при соотношении поливинилхлорид/LiCoO₂ = (3–5)/1 (350°C, 1 ч), т. е. увеличение массового соотношения поливинилхлорида в смеси способствовало образованию избыточного количества HCl и, как следствие, выщелачиванию обоих металлов в докритическую воду.

Рентгенограммы твердых продуктов после совместной обработки при 350°C показали появление аморфного дифракционного пика при 10–30°C — остатка графита из катодного материала. Основными органическими продуктами являлись производные бензола, образованные согласно механизму [27] по межмолекулярной и внутримолекулярной циклизации Дильса–Альдера, гидролиза, пиролиза и окисления

низкомолекулярных соединений, полученных путем разрыва получающихся полиенов.

Основным преимуществом совместной гидротермальной обработки, как и совместного пиролиза, является переработка/утилизация двух различных видов отходов, поливинилхлорида и биосырья [40–55] либо технических отходов [56]. Добавление угольных компонент (высокощелочной уголь [42], угольные зола и масса [43]) и биомассы (кукуруза [40], бамбук [48], древесная щепа [50, 51] и сосновые опилки [52, 55]) способствовало снижению температуры разложения поливинилхлорида и значительному ускорению процесса его дехлорирования. Совместная переработка поливинилхлорида и высокощелочного угля [42] и литий-ионных батареек [56] приводила к одновременному дехлорированию поливинилхлорида и выщелачиванию металлов из данных отходов с образованием соответствующих хлоридов. Во всех исследованиях увеличению эффективности удаления органического хлора из поливинилхлорида способствовало повышение температуры, длительности процесса, а также снижение размера частиц биосырья [55] и подкисление реакционной среды [40]. Полученные таким образом гидрокарбонаты по теплотворной способности аналогичны битуминозному углю, что предполагает их использование в качестве твердого топлива.

Специфические способы дегидрохлорирования поливинилхлорида

Авторы [58] в своем исследовании показали, что AgNO₃ в водном растворе взаимодействует исключительно с хлораллильными группами в поливинилхлориде и его низкомолекулярных фракциях, растворенных в хлороформе и ацетоне, т. е. AgNO₃ не реагирует с хлором, расположенным в концевых группах типа —CH₂—CH=CH—CH₂Cl (схема 9).

Термическое разложение поливинилхлорида в диметилформамиде проводили в [59]. Во время разложения газообразный HCl не выделялся: он растворялся в диметилформамиде, превращаясь в комплекс, разлагающийся с образованием гидрохлорида диметиламина (схема 10), который в свою очередь оказался катализатором дехлорирования поливинилхлорида.

При использовании диметилформамида в качестве растворителя появляются полиеновые структуры, состоящие из приблизительно 13 сопряженных двойных связей (максимум поглощения при 478 нм) и 4–8 двойных связей (максимум поглощения при 320–340 нм).

Схема 9

Дехлорирование поливинилхлорида

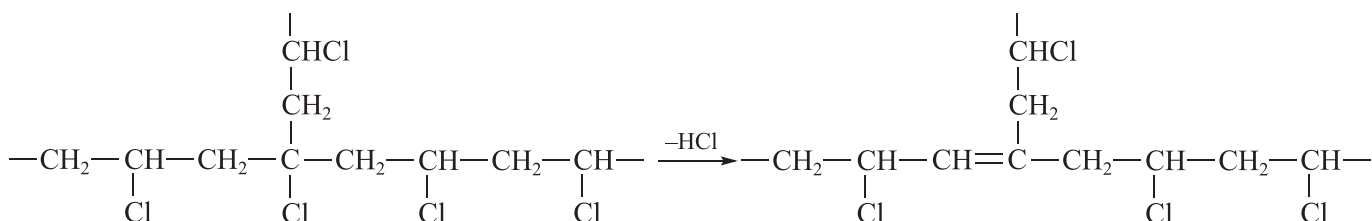
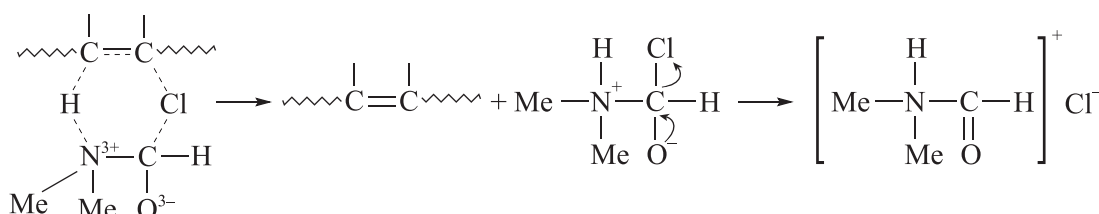


Схема 10

Образование гидрохлорида диметиламина



Добавление LiCl к поливинилхлориду в диметилформамиде [60] позволило снизить температуру процесса до 20–80°C (схема 11). Оптическое поглощение характеризовало распределение длины полиеновой последовательности; можно предположить, что образуется большее число полиенов и сопряженных двойных связей.

С использованием LiCl в чистом диметилформамиде были получены продукты фиолетового цвета с пиком поглощения при 540 нм, а с LiBr — пурпурного с пиком при 450 нм.

Исследование влияния различных добавок на скорость дехлорирования поливинилхлорида в диметилформамиде показало [61], что при увеличении концентрации диметилформамида в 10 раз до 1.6 моль·л⁻¹ скорость дехлорирования поливинилхлорида увеличилась в 3 раза (120°C, 2 ч). Диметиламин, серная кислота, хлориды цинка и кадмия действовали в качестве ингибиторов, в то время как HCl и NaCl —

в качестве катализаторов, значительно повышая скорость дехлорирования, в 20 и 30 раз соответственно.

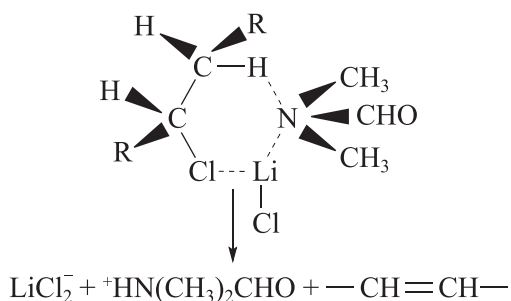
Термическое разложение поливинилхлорида в тетралине приводило к незначительному образованию хлорорганических соединений, что свидетельствует о предотвращении хлорирования вакуумных остатков и жидких продуктов благодаря лабильности водорода в структуре тетралина, при этом наблюдался высокий выход жидкого продукта и высокое отношение Н/С в вакуумном остатке [62]. В качестве основного хлорорганического соединения был получен 1,4-дихлорбутан. Полное дехлорирование поливинилхлорида в тетралине и декалине завершалось уже при 300°C (30 мин), а максимальный выход HCl достигался при 400°C.

Доля вакуумного остатка в декалине составляла 40–50, газообразных продуктов — 10–15%, среди которых доля HCl — 35–50% (300°C), которая повышалась с увеличением времени реакции. Выход органического хлора из вакуумного остатка был более 8% при 300°C, быстро снижающийся с увеличением длительности процесса. Основным органическим компонентом жидкого продукта являлся бензол, до 2.4 мас% за 30 мин. Доля вакуумного остатка в тетралине составляла 70%, газообразные продукты, как и в декалине, — 10–15%, доля HCl — 10% при 300°C (15 мин), повышающаяся с увеличением времени реакции до 50% (90 мин).

Влияние O₃ на кинетику и процесс деградации поливинилхлорида было изучено в [63]. Молекулы озона, полученного посредством воздействия электрического разряда на кислород, взаимодействовали

Схема 11

Механизм взаимодействия поливинилхлорида с LiCl в диметилформамиде



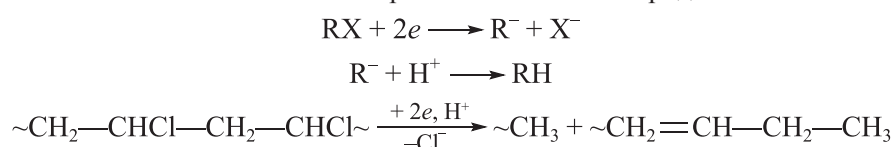
с насыщенными и ненасыщенными звеньями поливинилхлорида, причем продукты в первом случае усиливали процесс дехлорирования, а во втором — никак не влияли. Предварительная обработка поливинилхлорида озоном при 80°C способствовала значительному повышению скорости выделения HCl при разложении полимера в атмосфере N₂ (T = 175°C).

Авторы [64] проводили дехлорирование твердого поливинилхлорида и поливинилхлорида, растворенного в диметилформамиде, с помощью электролиза (10–12 ч). Поливинилхлорид подвергался восста-

новительной электрохимической деградации при сравнительно низких отрицательных потенциалах, что приводило к дегалогенированию макромолекул, распаду радикала и образованию полимера с трехмерной структурой на поверхности катодного материала (схема 12). Электролиз чистого поливинилхлорида и поливинилхлорида, пластифицированного диоктилфталатом, проводили при катодных потенциалах, контролируемых в диапазоне E = –(1.6–2.5) В, в растворе диметилформамида с добавлением 0.1 М раствора иодида тетрабутиламмония.

Схема 12

Механизм электролиза поливинилхлорида



Растворенный и мелкодисперсный непластифицированный поливинилхлорид восстанавливали на платиновом и стеклоуглеродном катодном материале с E = –(2.0–2.2) В. Последовательно протекают два процесса: деградация (область кристаллического полимера) и вторичная полимеризация — сшивание макроцепей (аморфная область).

При электролизе поливинилхлорида, пластифицированного диоктилфталатом, наблюдаются изменения, характерные и для непластифицированного полимера, но потенциал электролиза уменьшали до E = –(1.6–1.8) В, что связано с электролизом диоктилфталата.

Целью работы [65] было изучение биоразлагающих свойств пяти штаммов бактерий [*Pseudomonas chlororaphis* (DSM 50083), *Pseudomonas citronellolis* (DSM 50332), *Bacillus subtilis* (DSM 15029), *Bacillus flexus* (DSM 1320) и *Chelatococcus daeguensis* (DSM 22069)] в отношении полимерных пленок (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид) в аэробных условиях.

Отбор проб проводился после 45- и 90-дневной инкубации для оценки роста бактерий, формирования биопленки и биодеградации пленки. Только штаммы *P. citronellolis* и *B. Flexus* проявили биоразлагающую способность в отношении пленок и порошка поливинилхлорида. Уменьшение средней молекулярной массы (M_n) от 100 до 90.87 ± 4.54 и 93.48 ± 4.67% спустя 90 дней с *P. citronellolis* и *B. Flexus* соответственно говорит о способности штаммов атаковать поливинилхлорид и расщеплять некоторые цепи, ведущей к образованию более мелких фрагментов. Штамм *P. citronellolis* с добавлением глюкозы смог частично

разложить пленки по истечении всего 30 дней (потеря массы до 19%).

Путем каталитической карбонизации полиэтилена низкой плотности над Ni₂O₃ в присутствии различных видов смолы поливинилхлорида получали магнитные наноматериалы Ni/C [66]. Независимо от типа смолы поливинилхлорида (табл. 6) выход углеродного наноматериала сначала резко увеличивался, а затем снижался в зависимости от количества добавленного поливинилхлорида (700°C). Выход магнитного материала без добавления поливинилхлорида в смесь полиэтилена и оксида никеля не превышал и 5%, что доказывает положительное влияние добавок поливинилхлорида на выход данного продукта, которое, возможно, обусловлено катализирующим действием выделяющегося HCl при разложении смолы поливинилхлорида на карбонизацию полиэтилена.

Продукт карбонизации (700°C) представлял собой длинноцепочечный углерод трубчатой формы с небольшим количеством аморфного углерода при небольших добавках поливинилхлорида. Наружный диаметр полученных углеродных наноматериалов варьировался в диапазоне 40–60 нм. При увеличении содержания поливинилхлорида до 1.62 мас% углеродные наноматериалы состояли в основном из коротких углеродистых цепей и аморфного углерода, тогда как полученный продукт в отсутствие поливинилхлорида являлся аморфным углеродом.

Аналогично результатам, полученным при использовании пиролизированных материалов при 700°C, независимо от вида смолы поливинилхлорида выходы углеродного наноматериала посредством пиролиза при 600 и 800°C сначала увеличивались, достигая

Таблица 6
Условия специфического дехлорирования поливинилхлорида

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПВХ	52.8	AgNO ₃	1 г ПВХ/ 0.01 М раствор AgNO ₃	80°C, 4 ч	Удаление грегичного хлора	[58]
ПВХ	52.8	LiCl в ДМФА	0.016–0.64 моль·л ⁻¹ ПВХ и 0.64 моль·л ⁻¹ LiCl в ДМФА	20–80°C, 0–6 ч	9.3% (80°C, 6 ч)	[60]
ПВХ	22–24	50 г декалина	24 г ПВХ	300–460°C, 0–90 мин, при 4.0 МПа N ₂	100% (300°C, 30 мин) 3% дихлорбутана (400°C, 90 мин)	[62]
ПВХ	28–32	50 г тетралина	24 г ПВХ	300–460°C, 0–90 мин, при 4.0 МПа N ₂	100% (300°C, 30 мин) 0% дихлорбутана (400°C, 90 мин)	[62]
ПВХ 1	63–69	100 г ПЭНП	0.02–2.02 г/100 г ПВХ/ПЭНП	600–800°C, N ₂ , 5 мас% Ni ₂ O ₃	0.81% ПВХ, выход Ni/C — 64% (700°C)	[66]
ПВХ 2 (степень полимеризации = 1000)	56.8	100 г ПЭНП	0.02–2.02 г/100 г ПВХ/ПЭНП	600–800°C, N ₂ , 5 мас% Ni ₂ O ₃	0.81% ПВХ, выход Ni/C — 59% (700°C)	[66]
ПВХ 3 (степень полимеризации = 1500)	56.8	100 г ПЭНП	0.02–2.02 г/100 г ПВХ/ПЭНП	600–800°C, N ₂ , 5 мас% Ni ₂ O ₃	0.4% ПВХ, выход Ni/C — 54% (700°C)	[66]
ПВХ	—	LiAlH ₄	LiAlH ₄ /CHCl = 1.25/1 моль/моль	7 дн., ТГФ, N ₂ , 100°C	98–99%	[67]
ПВХ	—	Vu ₃ SnH	Vu ₃ SnH/CHCl = 1/2 моль/моль	ТГФ/ксилол = 30:70, 80–90°C, 6–8 ч	99.9%, 90°C, 6 ч	[68]
ПВХ	—	2.9 г LiAlH ₄	4 г ПВХ	40°C, ТГФ, N ₂ , 30 мин–7 ч	11%, 7 ч	[69]
ПВХ	—	4.1 г E ₃ LiВH	2 г ПВХ	50°C, ТГФ, N ₂ , 30 мин–7 ч	18%, 4 ч	[69]
ПВХ	—	3.5 г Vu ₃ SnH	1.6 г ПВХ	60°C, ТГФ, N ₂ , 30 мин–7 ч	30%, 1 ч	[69]

Примечание. ПВХ – поливинилхлорид, ДМФА – диметилформамид, ПЭНП – полиэтилен низкой плотности, ТГФ – тетрагидрофуран.

максимального значения, а затем уменьшались при дальнейшем добавлении смолы поливинилхлорида. Высокий выход углеродных материалов при 600°C при более низком содержании поливинилхлорида в смеси по сравнению с выходом продуктов, полученных при пиролизе при 700°C, связан с тем, что снижение температуры пиролиза замедлило скорость разложения поливинилхлорида смолы на HCl и полиен и одновременно скорость диффузии выделяемого хлороводорода, большее количество которого способствует дегидрированию и ароматизации продуктов разложенного полиэтилена низкой плотности. При низком содержании поливинилхлорида дегидрирование преобладает над ароматизацией, что повышает долю газообразных продуктов. При высоком содержании поливинилхлорида, наоборот, основным процессом является ароматизация с преобладающими ароматическими соединениями в составе продуктов процесса (схема 13).

Повышение температуры реакции способствовало повышению каталитической активности никелевых катализаторов. Полученный магнитный Ni/C нано-

материал проявил высокую адсорбционную способность в удалении красителя метиленового синего из воды (до 165.5~175.2 мг·г⁻¹), что предполагает его применение в качестве хорошего адсорбента в очистке сточных вод.

Восстановительное дехлорирование поливинилхлорида авторы [67–69] проводили в присутствии гидридов LiAlH₄, Et₃LiBH и Bu₃SnH. Используя LiAlH₄ в качестве восстановителя поливинилхлорида, авторы [67] добились 98–99% восстановления полимера.

При замене восстановителя на Bu₃SnH и добавлении к тетрагидрофурану растворителя ксилола авторам [68] удалось дехлорировать поливинилхлорид на 99.9% за 8 ч (80°C). Поскольку восстановительное дехлорирование поливинилхлорида протекало по радикальному пути (схема 14), авторы использовали азобисизобутиронитрил в качестве инициатора процесса.

Содержание органического хлора в начале процесса стремительно падало, затем уменьшалась скорость реакции, что обусловлено быстрым распадом инициа-

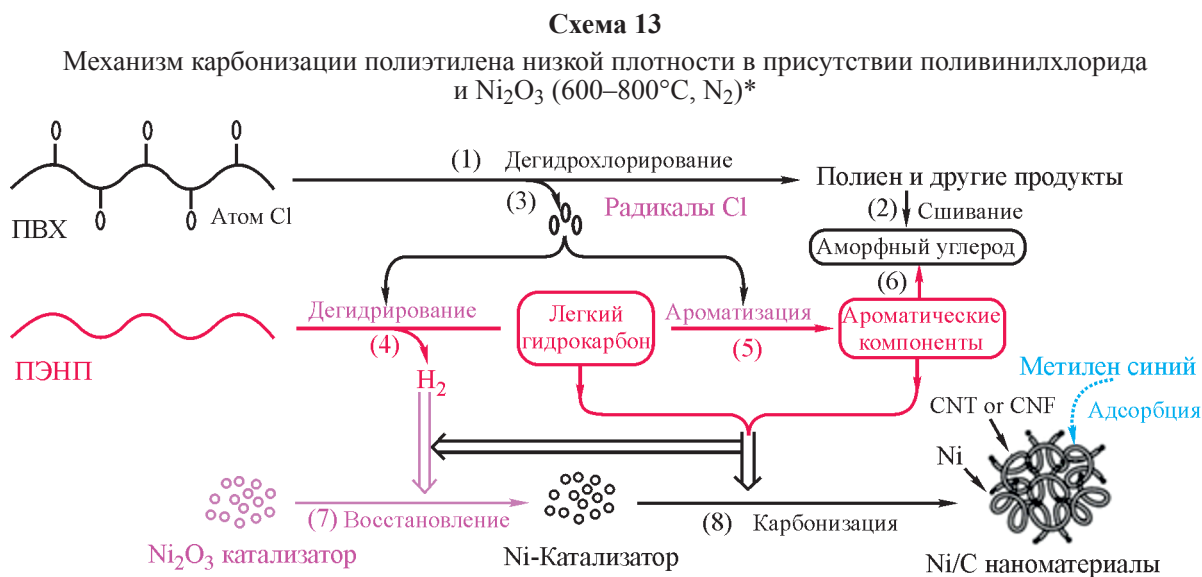
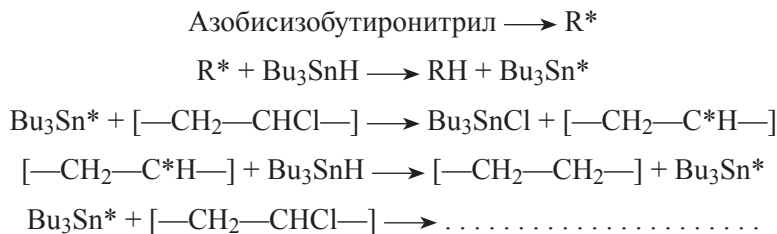


Схема 14
Радикальный механизм восстановления поливинилхлорида



* Разрешение на публикацию получено 17.07.2020. © 2015 Elsevier.

тора, скорость полураспада которого при 80°C составляет 1 ч. Добавление второй порции инициатора спустя 4 ч реакции приводило к удалению оставшегося органического хлора в поливинилхлориде. При повышении температуры реакции до 90°C восстановление завершалось спустя 6 ч, содержание атомов хлора в извлеченном продукте составляло менее 0.1%.

Сравнение восстановительных свойств гидридов LiAlH_4 , Et_3LiBH и Bu_3SnH проводилось в [69]. Степень дехлорирования поливинилхлорида в присутствии Bu_3SnH достигала 30% (1 ч), тогда как при Et_3LiBH — 18% (4 ч) и при LiAlH_4 — 11% (7 ч). Наибольшую активность проявил Bu_3SnH , что обусловлено не только природой гидрида, но и температурой реакции.

Гидродехлорирование поливинилхлорида и хлорсодержащих отходов

Каталитическое гидродегалогенирование — это «зеленый» подход к удалению органического хлора из хлорсодержащих соединений и полимеров, включающий водородное расщепление, т. е. гидрогенолиз, одной или нескольких связей C—X , где X — галоген, благодаря чему снижается токсичность образуемого продукта и становится возможным производство повторно используемого сырья. В качестве донора водорода может использоваться газообразный H_2 , растворитель, например тетралин, смесь $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ и низкокипящая фракция (вакуумный газойль).



Авторы [70] проводили гидродехлорирование чистого поливинилхлорида над $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, присутствие которого приводило к заметному усилению скорости разложения с большей потерей массы и значительному удалению органического хлора из полимера за меньшее время, что говорит о дехлорирующем действии катализатора.

В процессах дехлорирования и гидрокрекинга образовывались жидкость (масла, $\text{C}_5\text{—C}_{30}$), твердый остаток и газы (H_2 , HCl , $\text{C}_1\text{—C}_4$). В обоих случаях (каталитический и некаталитический гидрокрекинг) повышение температуры процесса с 350 до 440°C смещало распределение продукта в пользу большего образования жидкости и газа за счет разложения твердого остатка. Проведение реакции при 440°C приводило к снижению содержания хлорированных соединений в жидкостях и газах путем их концентрации в остатке. Так, количество хлорсодержащих соединений в жидком продукте уменьшалось

в 3 раза при повышении температуры до 440°C в некаталитическом процессе и в 560 раз под действием $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (350°C), снижающееся до 182 ppm при 440°C. Наличие катализатора способствовало росту доли углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_4$ в газовой фазе до 3.9–7.9 мол%, тогда как повышение температуры благоприятствовало образованию метана и в меньшей степени этана.

Авторы [71] проводили гидродехлорирование предварительно дехлорированного поливинилхлорида, в котором благодаря термическому разложению удалялось до 40% HCl , в тетралине (300°C, 24 ч [72]). Водород, переносимый из растворителя и газообразного H_2 , способствует большему разложению дегидрохлорированного поливинилхлорида и снижению количества остаточного хлора в продуктах разложения.

Продуктами процесса являлись газы, жидкие масла, гексан-растворимые и гексан-нерастворимые соединения и остаток. При 440°C доли гексан-растворимых соединений (20.7 и 20.8%) и гексан-нерастворимых соединений (48.8 и 46.4%) в присутствии $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и в его отсутствие оказались практически равными, существенная разница заключалась в выходе других жидких продуктов и остатка, доля которого при добавлении $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не превышала 3.4%. Это говорит о том, что катализатор способствует производству жидкого продукта. Соотношение H/C фракций гексан-растворимых и гексан-нерастворимых соединений в присутствии катализатора были немногим выше, чем в его отсутствие.

Повышение температуры процесса (470°C) способствовало снижению доли гексан-нерастворимых соединений за счет большего образования жидких продуктов и гексан-растворимых продуктов, причем при использовании катализатора это снижение оказалось значительным — до 9.4% по сравнению с 34.9% (без катализатора). С использованием $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ доля гексан-растворимых компонентов составила 42%, а жидких продуктов — 43.2%.

Основными компонентами жидких продуктов являлись нафталин, 1-метилиндан, бутилбензол и декалины, образованные путем дегидрирования тетралина, изомеризации, гидрокрекинга и гидрирования, а бензол и толуол — из дехлорированного поливинилхлорида.

Исследование разложения чистого поливинилхлорида и поливинилхлорид-содержащих отходов в атмосфере водорода проводилось в [73]. Гидродехлорирование чистого поливинилхлорида привело к образованию 2% масла, 38% газообразных продуктов и 52% твердого остатка (табл. 7). Основными газообразными соединениями помимо HCl являлись

Таблица 7
Условия гидрохлорирования поливинилхлорида

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПВХ 50–100 г	56	1.2% Рд/Al ₂ O ₃	Кат./ПВХ = 1/50	350–440°C, 10 атм Н ₂	9.4% жидк. фр. (182 ppm), 67.7% газа, 22.9% тв. ост. (2994 ppm) (440°C)	[70]
дПВХ 10 г	2.84		70 г тетралина	440–470°C, 1 ч, 7.1 МПа Н ₂	440°C, Н/С = 0.91 ГНР, Н/С = 1.06 ГР	[71]
дПВХ 10 г	2.84	0.5 г S, 1 г NiMo/Al ₂ O ₃	70 г тетралина	440–470°C, 1 ч, 7.1 МПа Н ₂	440°C, Н/С = 0.98 ГНР, Н/С = 1.09 ГР	[71]
дПВХ 10 г	2.84		70 г тетралина	440–470°C, 1 ч, 7.1 МПа Н ₂	470°C, Н/С = 0.82 ГНР, Н/С = 0.96 ГР	[71]
дПВХ 10 г	2.84	0.5 г S, 1 г NiMo/Al ₂ O ₃	70 г тетралина	440–470°C, 1 ч, 7.1 МПа Н ₂	470°C, Н/С = 0.84 ГНР, Н/С = 0.97 ГР	[71]
ПВХ 30–40 г	56	—	30–40 г	500°C, 1 ч, 18 МПа Н ₂	2% масла, 38% газа, 52% тв. ост.	[73]
Модель МОП	12.2 ПВХ	—	30–40 г	500°C, 1 ч, 18 МПа Н ₂	55.8% масла, 4.4% газа, 22.7% тв. ост.	[73]
МОП DSD		—	30–40 г	500°C, 1 ч, 18 МПа Н ₂	48.7% масла, 2.2% газа, 35.1% тв. ост.	[73]
МОП Fost Plus		—	30–40 г	500°C, 1 ч, 18 МПа Н ₂	70.6% масла, 4.9% газа, 17.8% тв. ост.	[73]
ПВХ 10 г	54.8	0.5 г Fe ₂ O ₃ /C		1) 350°C, 1 ч, N ₂ 2) 430°C, 2 ч, 6.5 МПа Н ₂	92.3%	[74]
ПВХ/ВГО 15 г	54.8	ВГО (т. кип. 325–500°C), 1.25 г ZSM-5	ПВХ/ВГО = 2.5/12.5 г/г	1) 3 50°C, 1 ч, N ₂ 2) 430°C, 2 ч, 6.5 МПа Н ₂	98.5%	[74]
ПВХ/ПЭ/ВГО 400 г		ВГО (т. кип. 242–578°C)	ПЭ (20 мас%)/ПВХ (5 мас%)	1) 250°C, 1 ч, N ₂ 2) 350°C, 1 ч, N ₂	92.1% (700 ppm хлора в остатке), 90.6% в остатке, 0.5% в жидкости	[75, 76]
Дехлорированная смесь ПВХ/ПЭ/ВГО 25 г	700 ppm		ПЭ (20 мас%)/ПВХ (5 мас%)	3) 400–450°C, 1–2 ч, 6.5 МПа Н ₂	100% (450°C, 1 ч) 61.2% жидк. фр., в том числе 75% с т. кип. 50–200°C	[75]
Дехлорированная смесь ПВХ/ПЭ/ВГО 25 г	700 ppm	2.5 г ДНС-8	ПЭ (20 мас%)/ПВХ (5 мас%)	3) 400–450°C, 1–2 ч, 6.5 МПа Н ₂	100% (450°C, 1 ч) 64% жидк. фр., в том числе 55% с т. кип. 50–200°C	[75]

Таблица 7 (продолжение)

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
Дехлорированная смесь ПВХ/ПЭ/ВГО 25 г	700 ppm	2.5 г ДНС-8	ПЭ (20 мас%)/ПВХ (5 мас%)	3) 400–450°C, 2 ч, 6.5 МПа Н ₂	100% (450°C, 2 ч), 49.4% жидк. фр., в том числе 45% с т. кип. 50–200°C	[76]
ПВХ/ПП/ВГО 400 г		ВГО (т. кип. 242–578°C)	ПП (20 мас%)/ПВХ (5 мас%)	1) 250°C, 1 ч, N ₂ 2) 350°C, 1 ч, N ₂	94.5% (600 ppm хлора в остатке), 88% в остатке, 1.5% в жидкости	[76]
Дехлорированная смесь ПВХ/ПП/ВГО 25 г	600 ppm	2.5 г ДНС-8	ПП (20 мас%)/ПВХ (5 мас%)	3) 400–450°C, 2 ч, 6.5 МПа Н ₂	100% (450°C, 2 ч), 21% жидк. фр., в том числе 60% с т. кип. 50–200°C	[76]
МОП/ВГО 25 г	2 ПВХ	—	МОП (20%)	425–450°C, 2 ч, 6.5 МПа Н ₂	100% (435°C), 71.6% жидк. фр. (50% нефти + 15% ср. дистиллята)	[77]
МОП/ВГО 25 г	2 ПВХ	2.5 г кат. ДНС-8	МОП (20%)	425–450°C, 2 ч, 6.5 МПа Н ₂	100% (450°C), 48.1% жидк. фр. (53% нефти + 18% ср. дистиллята)	[77]
МОП/ВГО 25 г	2 ПВХ	2.5 г кат. Со/С _{акт}	МОП (20%)	425–450°C, 2 ч, 6.5 МПа Н ₂	100% (435°C), 47.8% жидк. фр. (55% нефти + 18% ср. дистиллята)	[77]
МОП/ВГО 25 г	2 ПВХ	2.5 г кат. HZSM-5	МОП (20%)	425–450°C, 2 ч, 6.5 МПа Н ₂	100% (425°C), 38.3% жидк. фр. (66% нефти + 17% ср. дистиллята)	[77]
МОП/ВГО	2 ПВХ	—	МОП (20%)	1) 250°C, 1 ч, N ₂ 2) 350°C, 1 ч, N ₂	91.2% в остатке (120 ppm хлора) и 2.1% в жидкости	[77]
Дехлорированная смесь МОП/ВГО 25 г	120 ppm	—/ДНС-8/Со/С _{акт} /HZSM-5	МОП (20%)	3) 425–450°C, 2 ч, 6.5 МПа Н ₂	100% (435°C), 50.2% жидк. фр.	[77]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, дПВХ — дехлорированный поливинилхлорид, МОП — муниципальные отходы пластика, ВГО — вакуумный газойль, ПЭ — полиэтилен, ПП — полипропилен, ГНР — гексан-нерастворимые соединения, ГР — гексан-растворимые соединения.

насыщенные алканы — 52% метана, 27% этана, 18% пропана и оставшаяся часть — бутан/бутен. Масла содержали до 52.5% ароматических соединений, таких как бензол, толуол и т. д., полученных в результате циклизации и сшивания по механизму Дильса–Альдера образованного в процессе разложения поливинилхлорида полиена, среди которых доля ароматических соединений, имеющих в своей структуре одно кольцо, составляла 18.1%, два — 25.9% и три — 8.7%.

Авторы также исследовали гидродехлорирование различных отходов смешанных пластиков: модельную смесь (12.2% поливинилхлорида), муниципальные отходы пластика из Германии (Duales System Deutschland, DSD), муниципальные отходы пластика из Бельгии (Fost Plus). Благодаря наличию в пластиковых отходах различных видов полимеров и добавок и соответственно взаимодействию продуктов их разложения между собой при сжижении в H_2 была получена значительная доля жидких продуктов и твердого остатка, тогда как доля газов не превышала 2.2–4.9% в зависимости от типа отходов пластика. Более низкий выход масел и высокий выход остатка при гидродехлорировании смеси DSD был обусловлен наличием значительного количества бумаги и грязи по сравнению с выходом масел и полукокса, полученного из смеси Fost Plus, состоящей из твердых бытовых отходов с низкой плотностью.

Помимо хлороводорода, полученного при разложении из поливинилхлорида, и оксида и диоксида углерода, образованных из полиэтилентерефталата, газообразные продукты содержали низшие алканы и алкены C_1 – C_4 — 20–38% метана, 10–38% этана, 25–30% пропана в зависимости от вида отходов пластика. При гидродехлорировании модельной смеси отходов большую часть газообразных продуктов составлял этан (38%), при гидродехлорировании смеси DSD — метан (38%) и при гидродехлорировании смеси Fost Plus — пропан (30%).

Основными компонентами жидких масел муниципальных отходов пластика являлись насыщенные C_6 – C_{15} и ненасыщенные C_7 – C_{13} , доля алканов была в разы больше, чем соединений с кратными связями. Лишь 24.1–24.9% содержалось в жидких продуктах ароматических соединений: 20% с одним кольцом, 2.7–4.8% с двумя и 0.6–1.8% с тремя. Конверсия одноатомных ароматических соединений составляла 6.5% от общей массы всего пластика DSD и 14% от общей массы смеси Fost Plus.

Двустадийный каталитический пиролиз чистого поливинилхлорида и смеси поливинилхлорид/вакуумный газойль проводили в [74]. На первой стадии

пиролиза (350°C) происходит выделение хлороводорода из поливинилхлорида, а на второй (430°C) — гидрокрекинг дехлорированного поливинилхлорида. Гидропиролиз чистого поливинилхлорида в присутствии Fe_2O_3/C приводил к выделению 50.6% HCl, что составляло 92.3% по весовому соотношению из поливинилхлорида, 36.6% нерастворимых в тетрагидрофуране органических соединений, 6.8% растворимых в гексане и 4.3% — в толуоле. Доля газообразных продуктов помимо HCl не превышала 1.6%. Переработка чистого вакуумного газойля (т. кип. 325–500°C) над ZSM-5 приводила к образованию жидкого масла, доля гексан-растворимых соединений в котором составляла 70.5%, толуол-растворимых — 4.2% и нерастворимых в тетрагидрофуране — 9.5%.

Совместный гидропиролиз вакуумного газойля и поливинилхлорида предполагал значительное образование жидких продуктов, растворимых в гексане, которые можно было бы использовать в качестве транспортного топлива. Пиролизные масла, полученные из смеси, состояли из 55–65.9% гексан-растворимых, 6.2–8.5% толуол-растворимых, 1.3–2.6% тетрагидрофуран-растворимых соединений и 9.5–16% нерастворимых в тетрагидрофуране соединений в зависимости от используемого катализатора. Удаление органического хлора из поливинилхлорида по массовому соотношению составляло 49.4–54%. Наиболее эффективным катализатором дехлорирования поливинилхлорида оказался ZSM-5, степень дехлорирования смеси при его использовании достигала 98.5%. Добавка вакуумного газойля в каталитическом гидропиролизе приводила к значительному образованию газов по сравнению с продуктами, полученными из чистого поливинилхлорида. Доля газообразных продуктов каталитического гидропиролиза смеси поливинилхлорид/вакуумный газойль достигала 12.8%, помимо хлороводорода, благодаря крекингу газойля.

Среди используемых катализаторов катализаторы каталитического крекинга (FCC) и гидрокрекинга (HC-1) проявили наибольшую эффективность в производстве жидких топливных (растворимых в гексане) фракций, к тому же они способствовали образованию меньшей доли газов и нерастворимых в тетрагидрофуране соединений.

В работе [75] гидродехлорирование смеси полиэтилен (20 мас%)/ жесткий поливинилхлорид (5 мас%)/вакуумный газойль (т. кип. 242–578°C, 2.5 мас% S) проводили в два отдельных этапа. Двустадийное дегидрохлорирование смеси приводило к образованию 90.6% остатка, содержание хлорированных соединений в котором составляло 700 ppm, и 0.5% жидкости. Таким образом удавалось удалить

92.1% органического хлора от общего количества исходного хлора в поливинилхлориде. Последующий гидрокрекинг полученной смеси полностью исключал образование хлорорганических соединений в жидких продуктах, но при этом были получены серосодержащие соединения, 41–117 ppm в зависимости от условий процесса. Увеличение времени процесса с 1 до 2 ч на всем температурном диапазоне в присутствии ДНС-8 (коммерческий кремнезем-глинозем) и в его отсутствие способствовало незначительному повышению доли газообразных продуктов и снижению доли асфальтенов, образующихся из вакуумного газойля. Добавка дехлорированного поливинилхлорида в смесь полиэтилен/вакуумный газойль способствовала значительному снижению содержания асфальтенов по сравнению с их долей, образованных в ходе гидропиролиза смеси полиэтилен/вакуумный газойль. Использование катализатора при 400 и 450°C приводило к образованию 3–6% кокса, тогда как в некаталитическом гидропиролизе при этих температурах кокс был обнаружен только в следовых количествах.

Повышение температуры до 425°C способствовало увеличению образования жидких продуктов на 20–30%, до 72–77% масел получено в некаталитическом гидропиролизе (1, 2 ч). Дальнейшее повышение (до 450°C) приводило к незначительному снижению доли жидких продуктов, при этом не было образовано асфальтенов, только 1.3% в присутствии катализатора (2 ч). При гидрокрекинге (425°C) около 37% жидкости, получаемой при каталитическом процессе, имело температуру кипения ниже 200°C, тогда как в случае термического процесса — только 7%. Тепловые прогоны при 450°C приводили к образованию большего количества низкокипящих углеводородов, чем каталитический гидрокрекинг, — 75 и 55% соответственно. Основными газообразными продуктами (450°C, 1 ч, ДНС-8) являлись C_1 (59%) и C_2 (23.6%).

Влияние полимерных составляющих на продукты гидрокрекинга исследовалось в [76] на примере смесей ПВХ/ПЭ/ВГО и ПВХ/ПП/ВГО, где ПВХ — поливинилхлорид, ПЭ — полиэтилен, ПП — полипропилен, ВГО — вакуумный газойль. Дехлорирование смесей ПВХ/ПЭ/ВГО и ПВХ/ПП/ВГО, проводимое по методике, предложенной в [75], приводило к образованию 90.6% остатка (700 ppm хлорированных соединений) и 0.5% жидкого масла из смеси ПВХ/ПЭ/ВГО и 88.5 (600 ppm) и 1.5 из смеси ПВХ/ПП/ВГО. Выделяющийся при разложении поливинилхлорида HCl катализировал частичное разложение полиэтилена и полипропилена, способствуя снижению их температуры разложения.

Для обеих смесей, как и в [75], выход жидких продуктов гидрокрекинга увеличивался с повышением температуры до 425°C, которая является максимальной температурой разложения полиэтилена, и уменьшался при 450°C с использованием катализатора ДНС-8 и в некаталитическом гидрокрекинге смеси.

Использование катализатора привело к небольшому снижению выхода газа для ПВХ/ПЭ/ВГО при всех температурах, тогда как для ПВХ/ПП/ВГО при 425 и 450°C — к повышению этой доли. Аналогичная зависимость наблюдалась и в случае образования кокса. В случае гидрокрекинга дехлорированного ПВХ/ПП/ВГО при 450°C каталитический процесс производил больше газовых продуктов (58.8%), чем тепловой (51.4%), тогда как при гидрокрекинге смеси полипропилен/вакуумный газойль, наоборот, тепловой прогон приводил к образованию 34.8% газов, каталитический — 19.2%.

При гидрокрекинге дехлорированной смеси ПВХ/ПЭ/ВГО при 425°C жидкость, полученная в результате каталитического процесса, содержала 32% нефти и 10% среднего дистиллята, тогда как в термическом гидрокрекинге 5% образованной жидкости составляла нефть. В процессе, проведенном при 450°C, наоборот, больше количество углеводородов с низкими температурами кипения в термическом процессе (75%). В результате каталитического и термического гидрокрекинга дехлорированной смеси ПВХ/ПП/ВГО было получено около 60% нефти и 15% среднего дистиллята.

В [77] проводили совместную переработку муниципальных отходов пластмасс, содержащих 2 мас% поливинилхлорида, и вакуумного газойля (т. кип. 242–578°C, 2.5 мас% S), исследуя каталитическую активность катализаторов HZSM-5, ДНС-8 и Co/C_{акт}. Авторы провели два типа экспериментов: непосредственный гидрокрекинг смеси муниципальные отходы пластика/вакуумный газойль и двухступенчатый процесс переработки с дехлорированием смеси согласно указанной в [75] методике, приводящий к образованию 91.2% (120 ppm хлорированных соединений) и 2.1% жидкости, с последующим гидрокрекингом. Гидрокрекинг недехлорированной смеси над HZSM-5 в отличие от гидрокрекинга дехлорированной приводил к большему образованию газов, выход которых увеличивался с повышением температуры до 75.7% (450°C). Среди всех катализаторов именно в его присутствии достигался наибольший выход жидкости при низких температурах — 38.3% (425°C), снижающийся до 10.8% при 450°C. Такое поведение катализатора определяется его кислотными свойства-

ми, поскольку наличие большего количества более сильных кислотных центров приводит к большей эффективности при деградации полимеров, способствуя разрыву углерод-углеродных связей с образованием газообразных продуктов.

DHC-8, являющийся аморфным кремнезем-глиноземом (ASA), имеющим кислотные сайты Льюиса и Бренстеда, в отличие от HZSM-5 с повышением температуры приводил к росту доли газов и жидкостей за счет крекинга парафиновых углеводородов. Большая разница в выходах этих фракций между дехлорированной и недехлорированной смесями наблюдалась при 435°C, тогда как при 450°C она исчезала.

Деградация смеси муниципальных отходов пластика/вакуумный газойль над нейтральным $C_o/C_{акт}$, протекающая по радикальному механизму в отличие от ионного в случае кислотного катализа (HZSM-5 и DHC-8), была схожа с термическим некаталитическим крекингом. В обоих случаях термический процесс и крекинг недехлорированной смеси над $C_o/C_{акт}$ приводил к образованию большего количества жидких продуктов и меньшему количеству газов, чем при крекинге дехлорированной смеси.

Поскольку вакуумный газойль содержит до 2.5% серы, процесс гидрокрекинга не исключает образование серосодержащих соединений: их доля росла в ряду DHC-8 > $C_o/C_{акт}$ /некаталитический процесс > HZSM-5 с 1.01 до 2.1%.

При самой низкой температуре (425°C) наибольшее количество жидкого топлива, содержащего 66% нефти и 17% фракции среднего дистиллята, получали с использованием HZSM-5. Использование DHC-8 приводило к образованию большего количества жидкости (53% нефти и 18% среднего дистиллята) при 450°C. Максимальный выход жидкости (47.8%) был получен в присутствии $C_o/C_{акт}$ (435°C) — 55% нефти и 18% среднего дистиллята. При некаталитическом гидрокрекинге смеси большой выход жидких продуктов достигался при 435°C (50.2%).

Основными достоинствами гидродеchlorирования поливинилхлорид-содержащих отходов являются высокая эффективность удаления органического хлора посредством его связывания подаваемым водородом и облагораживание полученных продуктов, поскольку наличие водорода значительно улучшает качество продукта (более высокое отношение Н/С и более низкое содержание ароматики). Источником водорода в такого типа процессах может быть сам атомарный водород [70], растворитель [71] либо низкокипящая фракция (ВГО) [74]. Каталитическое гидродеchlorирование поливинилхлорида в полупромышленном масштабе (до 100 г) в присутствии 1.2% Pd/Al₂O₃

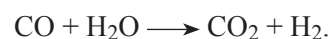
позволило большую часть органического хлора перевести в твердый остаток [70]. Гидроконверсия различных муниципальных отходов пластика, содержащих различные виды отходов и разное количество органического хлора, приводила соответственно к различному соотношению выходов масла, газов и твердого остатка [73]. Предварительное дехлорирование отходов поливинилхлорида и последующий гидрокрекинг полученного сырья с вакуумным газойлем значительно улучшал качество получаемых продуктов [75–77]. Коммерческие катализаторы, используемые в гидрокрекинге смеси муниципальных отходов пластика/вакуумный газойль [77], каждый в своем температурном режиме способствовали образованию достаточного выхода жидкого продукта с высоким содержанием нефти (более 50%) и среднего дистиллята (15–18%).

Газификация поливинилхлорида и хлорсодержащих отходов

Газификация — процесс преобразования органического твердого или жидкого соединения или смеси веществ в горючие газы при высокотемпературном (1000–2000°C) нагреве с окислителем (кислород, воздух, водяной пар, CO₂ и их смесь) [78]. В зависимости от применяемого сырья получают различные виды газообразного топлива: синтез-газ, водяной, воздушный или смешанный газы.

Газификация отходов поливинилхлорида. Превращение поливинилхлорида при высоких температурах в атмосфере пара в хлористый водород, смесь углеводородов и синтез-газа называется паровой газификацией. Разложение поливинилхлорида в инертной атмосфере начинается при 200°C с процесса дегидроchlorирования с образованием промежуточного полиена, который продолжает разрушаться, с одной стороны, в результате выделения ароматических соединений, с другой — в результате сшивания. Таким образом, продуктами разложения будут газообразный HCl, газообразные и жидкие углеводороды и уголь. В атмосфере пара при высоких температурах углеводородная фракция будет превращаться в оксид углерода(II) и водород (схема 15) [79].

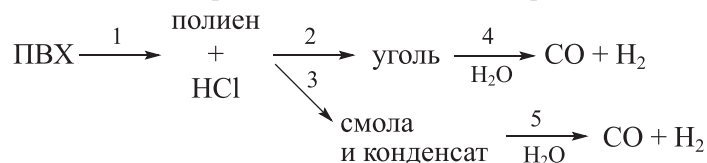
Оксид углерода(II) далее реагирует с паром:



Поскольку при высоких температурах дегидроchlorирование (1) протекает быстро, а образование ароматических соединений (3) и реакция газификации (4 и 5) — значительно медленнее, продуктом процесса будет смесь HCl, оксида и диоксида углерода,

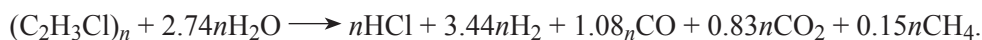
Схема 15

Схема разложения поливинилхлорида



водорода, газообразные и жидкие углеводороды, а также уголь, при этом точный состав продукта будет сильно зависеть от технологических параметров

(температура и время пребывания). В данной работе процесс газификации поливинилхлорида представлен следующей реакцией:



Образующийся хлороводород можно использовать в производстве соляной кислоты или поливинилхлорида на установке оксихлорирования, а синтез-газ — в регенерации энергии, в синтезе метанола, синтезе Фишера–Тропша и т. д.

Использование каталитического неактивного твердого кварца в качестве материала слоя приводило к образованию большого количества полукокса и смолы уже в начале эксперимента. Конверсия углерода в газ над SiO_2 не превышала 25%, тогда как конверсия над активным Al_2O_3 достигала уже 69% (877°C). Основными газообразными компонентами в обоих случаях являлись H_2 , CO , CO_2 и CH_4 в равном процентном соотношении, лишь над SiO_2 было образовано больше CO (25%), а над Al_2O_3 — больше CO_2 (19%). Газообразные углеводороды с большей молекулярной массой (C_2 – C_5) обнаружены не были, фракция смолы и конденсирующихся веществ состояла примерно из 20 ароматических соединений, при этом хлорорганические соединения ни в газовой фракции, ни в смолах и конденсате обнаружены не были. Столь большая разница в конверсии между двумя катализаторами была обусловлена более высокой каталитической активностью и большей площадью поверхности оксида алюминия. Увеличение времени контакта незначительно влияло на конверсию углерода в газ и состав продуктов, в том числе газообразных. Лишь повышение температуры до 977°C позволило увеличить конверсию до 99% за счет глубокого крекинга смолы и конденсатов, отношение CO_2/CO падало до 0.8.

Проведение газификации отходов поливинилхлорида по двухреакторной концепции Hitachi [80, 81] позволило избежать образования CaCl_2 на поверхности катализатора, тем самым не дезактивируя его. Поток газа, выходящий из реактора, содержал захваченный материал из слоя оксида алюминия, полукокса и твердых и жидких неорганических соединений, таких как CaO и CaCl_2 . Твердые вещества

впоследствии отделялись от газового потока с помощью циклона и рукавного фильтра. Полученный таким образом синтез-газ, содержащий (в пересчете на сухое вещество и без HCl) 63% H_2 , 20% CO , 15% CO_2 и 3% CH_4 , имел относительно низкую теплотворную способность — $8.6 \text{ МДж} \cdot \text{Нм}^{-3}$ (табл. 8). Образующийся CaCl_2 добавляли и рециркулировали в растворе HCl до 40 мас% CaCl_2 с последующей экстрактивной дистилляцией. 100 мас% HCl извлекали, сушили и сжимали до 7 бар, подходящих для процесса оксихлорирования поливинилхлорида.

Авторы [82] представили возможность регенерации энергии из отработанного поливинилхлорида в смеси с топливом, полученным из различных отходов ($\text{Cl} < 0.1\%$, теплотворная способность = $17.5 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$), путем газификации в двухступенчатом реакторе. Без использования сорбентов органического хлора из поливинилхлорида его доля в синтез-газе составляла 1.28, а в остатке — 0.14 г. Удаление органического хлора из образующейся смеси газов путем сгорания в кислороде топлива и отходов поливинилхлорида проводилось путем прохождения смеси газа через двойной слой щелочных наполнителей. Сравнение щелочных наполнителей показало, что наиболее эффективным оказался карбонат натрия (доля хлора в синтез-газе — менее 0.01, в остатке — 1.34 г), удаление органического хлора в ряду $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaO} > \text{Ca}(\text{OH})_2$ падало до 0.38 г в синтез-газе и 1.03 г в остатке. Даже двукратное увеличение содержания поливинилхлорида в смеси (до 20 мас%) при прохождении через слои Na_2CO_3 не привело к повышению доли хлорированных соединений в синтез-газе, также менее 0.01 г, тогда как в остатке количество хлорсодержащих соединений повысилось до 2.84 г. Такой газ, согласно итальянским нормативам, можно было использовать непосредственно для получения электроэнергии и (или) локального отопления. Состав образующегося син-

Таблица 8
Условия газификации отходов поливинилхлорида

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПВХ	56.7	SiO ₂	Вода	877°C	Конверсия в газ 25%, 24% газа, 54% HCl, 35% уголь и конденсат	[79]
ПВХ	56.7	Al ₂ O ₃	Вода	877°C	Конверсия в газ 69%, 81% газа, 57% HCl, 16% уголь и конденсат	[79]
ПВХ	56.7	Al ₂ O ₃	Вода	977°C	Конверсия в газ 99%, 120% газа, 54% HCl, 5% уголь и конденсат	[79]
Отходы гибкого ПВХ	22.6	40% ПВХ, 30% ДОФ, 20% CaCO ₃ и 10% Al ₂ O ₃	0.74 кг пара/кг отходов ПВХ	977°C	31% ПВХ в CaCl ₂ , 10% в HCl	[80, 81]
ПВХ/топливо 25 г	56.5	—	10 мас% ПВХ	1) 600°C, O ₂ 2) 1000°C	1.28 г Cl в газе, 0.14 г Cl в остатке	[82]
ПВХ/топливо 25 г	56.5	Na ₂ CO ₃ , CaO, Ca(OH) ₂	10 мас% ПВХ, соотношение добавки и ПВХ = 1/1 кг/кг	1) 600°C, O ₂ 2) 1000°C	>99.9% (>0.01 г Cl в газе, 1.34 г в остатке) 81.1% (0.27 г Cl в газе, 1.05 г в остатке) 77.4% (0.38 г Cl в газе, 0.97 г в остатке)	[82]
ПВХ/топливо 25 г	56.5	Na ₂ CO ₃	20 мас% ПВХ, Na ₂ CO ₃ /ПВХ = 1/1 кг/кг	1) 600°C, O ₂ 2) 1000°C	>99.9% (>0.01 г Cl в газе, 2.84 г в остатке)	[82]
ПВХ 60 г	53.2	—	—	1) 440°C, 1 ч, 10 МПа N ₂ 2) 330°C, 1 ч	94.2% (3.1% хлора в остатке, H/C = 0.53)	[83]
дПВХ 0.5 г	3.1	5 г Ca(OH) ₂	дПВХ/Ca(OH) ₂ = 0.5/5 г/г	560–660°C, 150 мин, 3 МПа H ₂ O/N ₂	47% H ₂ , 1% метана (600°C, 1.7 МПа пара)	[83]
дПВХ 0.5 г	3.1	5 г NaOH	дПВХ/NaOH = 0.5/5 г/г	560–660°C, 150 мин, 3 МПа H ₂ O/N ₂	94% H ₂ , 5% метана, 0.05% этана (80% извлечения углерода) (600°C, 1.7 МПа пара)	[83]
Кабель ПВХ 14 г, 27 г	23.6 в ПВХ	Пар, глиняный катализатор (50 г)	Отношение пара к кабели = 3.6, пар/С = 20.5	1) 900°C, Ar 2) 650–800°C 3) 800°C, 150 мин, 1 МПа H ₂ O	99.6% (98% извлечения С и Н из ПВХ в виде газов, 2% в виде конденсата)	[85]
ПВХ 8 г	56.8	—	24 г воды, 7.75 г Na ₂ CO ₃	430°C, 1 ч, 27 МПа CO	91%, 12.3% масла, 73.3% газа, 9.2% твердого остатка	[86]

Таблица 8 (продолжение)

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
Кабель ПВХ отходы	23.84	Пар		625–675°C, N ₂	94% (35% хлора в восстановительном паре, 59% в промывочной воде, 6% хлорорганических соединений в газах), 625°C	[87]
Кабель ПВХ отходы	23.84	Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ 30 г		625–675°C, N ₂	89% (87% хлора в виде солей, 2% в паре, 11% хлорорганических соединений в газах), 625°C	[87]
Кабель ПВХ отходы	23.84	Пар (Li ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃) 30 г		625–675°C, N ₂	99% (96% хлора в виде солей, 3% в паре, менее 0.01% в промывочной воде), 625°C	[87]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, дПВХ — дехлорированный поливинилхлорид, ДОФ — диоктилфталат.

тез-газа был практически одинаков с использованием наполнителей и в их отсутствие: до 72% водорода, 10% CO, 12% CO₂ и 6% метана.

В [83] переработку поливинилхлорида проводили в два этапа: предварительное термическое дегидрохлорирование поливинилхлорида с последующей газификацией над щелочами в потоке пара и азота. Преобладающим продуктом в процессе газификации являлся водород — до 47% при добавлении Ca(OH)₂ и до 94% при добавлении NaOH (600°C), в меньших количествах были получены метан, этан и углекислый газ. Столь большое различие в выходах водорода обусловлено тем, что для полной газификации в присутствии Ca(OH)₂ были недостаточны температура и парциальное давление пара, уже при 700°C происходил резкий скачок в выходе H₂ [84], тогда газификация дегидрохлорированного поливинилхлорида ускорялась посредством добавления гидроксида натрия. Выходы Na₂CO₃, твердого остатка и CH₄ в присутствии NaOH составляли 64,1, 8,8 и 5,3% соответственно, т. е. полное извлечение углерода достигло 80%. Процесс образования водорода непосредственно взаимодействием щелочи с паром и углеродом обуславливает ускорение щелочью процесса газификации:

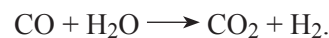


Конверсия и выход газообразного водорода увеличивались с ростом парциального давления пара, а также молярного отношения NaOH/C (до 3–4). Побочный метан был образован двумя путями: прямое тепловое разложение дегидрохлорированного поливинилхлорида при нагревании и вторичная реакция полученных в процессе углерода и водорода.

В [85] авторы путем паровой газификации при 850°C полностью переработали многопроволочный медный луженый кабель с поливинилхлоридной изоляцией, состоящей из пластифицированного поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и хлопка. Извлечение углерода и водорода из поливинилхлорида составило более 98% посредством пропускания образованных при газификации газов над слоем обожженной глины, используемой в качестве катализатора и сорбента. Было обнаружено, что 28% хлороводорода прореагировало с образованием CaCl₂, 71% осталось в водном конденсате и только 0,6% было поглощено щелочным скруббером. Поливинилхлорид и другие углеводородные составляющие были полностью удалены из образца кабеля.

Сжижение поливинилхлорида в системе CO/H₂O [86] позволило достичь конверсии 91%. Особен-

ностью данной системы является то, что сверхкритическая вода в условиях процесса представляет собой отличный растворитель, имеющий высокую диффузионную способность и низкую поверхность напряжения, благодаря образованию водорода в результате взаимодействия CO и воды улучшается качество продуктов.



Поскольку такой метод включает использование щелочных катализаторов, большая часть органического хлора удаляется в виде соли NaCl, а хлорорганические соединения не образуются.

Влияние карбонатов лития, натрия и калия на паровую газификацию отходов гибкого поливинилхлорида (кабель) было исследовано в [87]. При паровой газификации коммерческого поливинилхлоридного кабеля в присутствии расплавленных карбонатов 96% хлороводорода было превращено в неорганическую соль (хлориды) в карбонатном остатке, около 3% хлороводорода было удалено при помощи восстановленного пара. В отсутствие пара и в присутствии расплавленных карбонатов доля хлороводорода, улавливаемого расплавленными карбонатами, все еще была высокая — до 87%, 2% хлороводорода растворилось в воде, оставшаяся доля образованного хлора была представлена газообразными хлорсодержащими соединениями. В отсутствие карбоната, но в присутствии пара при температуре 650°C 35% органического хлора удалялось с паром и восстановленной водой, 59% вымывалось водой.

Повышение температуры с 625 до 675°C способствовало большему удалению органического хлора, используемого в паровой газификации, доля которого соответственно увеличивалась — до 5% в восстановленной и до 0,5% в промывочной воде.

Сравнение материала слоя в паровой газификации поливинилхлорида показало, что наличие SiO₂ в псевдоожженном слое реактора приводило к значительному выходу смолы и полукокса уже в начале эксперимента, тогда как каталитически активный оксид алюминия способствовал превращению до 69% углерода в синтез-газ [79]. Повышение температуры процесса на 100°C приводило практически к 100% конверсии сырья. Газификация отходов поливинилхлорида по концепции Hitachi [80, 81] позволяла получать обогащенный водородом синтез-газ (63%), при этом полностью удаляя органический хлор из полимера с последующим использованием его в производстве соляной кислоты и HCl для оксихлорирования поливинилхлорида. Исследование влияния щелочных сорбентов в двустадийной газификации

смеси поливинилхлорид/топливо показало, что наибольшую эффективность в удалении органического хлора проявил Na_2CO_3 [82]. Предварительное дехлорирование поливинилхлорида с последующей газификацией полученного сырья в присутствии NaOH в потоке пара и азота позволило получить до 94% водорода уже при 600°C [83]. Для полного удаления органического хлора из отходов поливинилхлорида и получения высокого выхода водорода авторы [86] использовали атмосферу $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$. Аналогично [82], хорошие результаты в процессе газификации отходов гибкого поливинилхлорида получили благодаря использованию в качестве сорбентов хлороводорода смеси карбонатов щелочных металлов [87].

Газификация муниципальных отходов пластика, содержащих поливинилхлорид. Для проведения газификации муниципальных отходов пластика и отходов, содержащих поливинилхлорид, необходимо изначально исследовать поведение основных составляющих муниципальных отходов пластика при термическом разложении в инертной атмосфере (пиролиз) и CO_2 (газификация). Авторы [88] проводили разложение полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида с помощью термогравиметрического анализатора в среде N_2 и CO_2 .

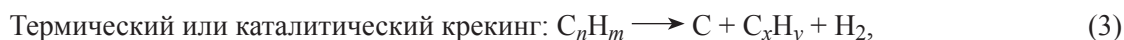
В атмосфере N_2 температурные пики кривых деривативной термогравиметрии полиэтилена и полистирола наблюдались при 477 и 417°C соответственно, в то время как в атмосфере CO_2 — 473 и 413°C , что было немного ниже, чем в N_2 . Процессы пиролиза и газификации поливинилхлорида разделены на две стадии — 250 – 380 и 400 – 550°C . В атмосфере N_2 температурные пики кривой деривативной термогравиметрии для поливинилхлорида наблюдались при 287 и 467°C , тогда как в атмосфере CO_2 — 299 и 469°C соответственно. Сравнивая кривые термогравиметрии для поливинилхлорида в двух средах, можно обнаружить, что в интервале 250 – 380°C CO_2 способствовал процессу термического разложения первой стадии, что связано с выделением большого количества хлороводорода.

Переработку смеси пластиковых отходов полиэтилен/полипропилен/поливинилхлорид в [89] проводили в двухступенчатом газификаторе, состоящем

из реактора с псевдооживленным слоем, содержащим SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , Al_2O_3 и CaO , и зоны крекинга смолы, в которую для полного удаления органического хлора из смеси добавляли кальцинированные наполнители и активированный уголь в качестве смоляной присадки.

Добавки на основе Ca способствовали не только улавливанию выделяемого из поливинилхлорида хлороводорода, но и каталитическому крекингу образующихся в процессе газификации смол. Добавление негашеной извести, раковин моллюсков и доломита в полимерную смесь приводило к увеличению выхода H_2 с 11 до 12–14%, CO — с 3 до 9–12% по сравнению с выходами продуктов газификации, проведенной в отсутствие каких-либо добавок, и снижению выхода CO_2 благодаря его связыванию с кальцинированными добавками с 9 до 6–7% (табл. 9). Содержание HCl в генераторном газе значительно уменьшилось, до <1 ppm по сравнению с содержанием хлороводорода, образованного в процессе газификации в отсутствие добавок (7.5 ppm). Доля хлорированных соединений в маслах резко падала с использованием добавок на основе кальция с 32 789 (без) до 1234 ppm (раковины моллюсков). При добавлении раковин моллюсков в качестве сорбента хлороводорода большее количество хлора в полукоксе было образовано за счет образования твердого хлорида кальция. По сравнению с другими сорбентами HCl применение раковин моллюсков имело дополнительное преимущество — переработка таким образом их отходов, поскольку большая часть (70%) раковин моллюсков утилизируется путем сброса их на побережье, что вызывает загрязнение окружающей среды и подземных вод.

Добавление активированного угля в зоне крекинга значительно повысило выход водорода в генераторном газе до 30% за счет снижения доли газов, выход полукокса составил 6.3% в отличие от 0.1–0.5% в процессе с добавлением Ca -наполнителей, при этом содержание HCl в нем не превышало <1 ppm, как и в случае кальцинированных добавок. Эффективность удаления смолы была увеличена до 84%. Процессы, протекающие над активированным углем, представлены ниже.



где C_nH_m углеводороды относятся к смолам (соединения с большей молекулярной массой, чем у бензо-

ла); C_xH_y — углеводород с меньшим числом атомов углерода, чем C_nH_m .

Таблица 9
Условия газификации отходов, содержащих поливинилхлорид

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПЭ/ПП/ПВХ (45/45/10)	2.1 в смеси	Кварцевый песок	800°С, 3 ч, воздух	7.5 рртм в генераторном газе, 32789 рртм в масле, 9171 рртм в полукоксе, 11.2% H ₂ , 3.1% CO, 9.2% CO ₂	[89]
ПЭ/ПП/ПВХ (45/45/10)	2.1 в смеси	900 г СаО	800°С, 3 ч, воздух	<1 рртм в генераторном газе, 3102 рртм в масле, 5149 рртм в полукоксе, 13.4% H ₂ , 8.5% CO, 7.1% CO ₂	[89]
ПЭ/ПП/ПВХ (45/45/10)	2.1 в смеси	900 г раковин моллосков (93% СаСО ₃)	800°С, 3 ч, воздух	<1 рртм в генераторном газе, 1234 рртм в масле, 21032 рртм в полукоксе, 11.6% H ₂ , 8.6% CO, 7.4% CO ₂	[89]
ПЭ/ПП/ПВХ (45/45/10)	2.1 в смеси	900 г доломита (29% СаО, 20% MgO, 48% СО ₂)	800°С, 3 ч, воздух	<1 рртм в генераторном газе, 1379 рртм в масле, 6703 рртм в полукоксе, 14.2% H ₂ , 11.7% CO, 6.2% CO ₂	[89]
ПЭ/ПП/ПВХ (45/45/10)	2.1 в смеси	900 г С _{акт}	800°С, 3 ч, воздух	<1 рртм в генераторном газе, 65182 рртм в масле, 7273 рртм в полукоксе, 222 рртм в С _{акт} 29.8% H ₂ , 6% CO, 6.3% CO ₂	[89]
ПЭ, ПШ, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 рртм)	Кварцевый песок	730–860°С, 38–90 мин, воздух, подача сырья 2.4–7.9 г·мин ⁻¹	11% H ₂ , 5% CO, 5.5% CO ₂ , 50 г смолы (800°С, 40 мин, 7.14 г·мин ⁻¹)	[90]
ПЭ, ПШ, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 рртм)	Кварцевый песок 430, 640 г С _{акт}	730–860°С, 38–90 мин, воздух, подача сырья 2.4–7.9 г	21.3% H ₂ , 6% CO, 4.2% CO ₂ , 20 г смолы (800°С, 40 мин, 7.14 г·мин ⁻¹), 28932 рртм в полукоксе, 397 рртм в С _{акт}	[90]
ПЭ, ПШ, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 рртм)	Кварцевый песок 430, 640 г доломита СаMg(СО ₃) ₂	730–860°С, 38–90 мин, воздух, подача сырья 2.4–7.9 г	13.2% H ₂ , 8.3% CO, 7.2% CO ₂ , 34 г смолы (800°С, 40 мин, 7.14 г·мин), 33310 рртм в полукоксе, 583 рртм в С _{акт}	[90]
ПЭ, ПШ, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 рртм)	Кварцевый песок	800°С, воздух, 1 ч, 4.82 г·мин ⁻¹	10.5% H ₂ , 2.8% CO, 4.2% CO ₂ (в генераторном газе 9.5 рртм, в полукоксе 31307 рртм, 571.6 рртм в активированном угле)	[91]
ПЭ, ПШ, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 рртм)	Кварцевый песок, доломит	800°С, воздух, 1 ч, 4.82 г·мин ⁻¹	14.9% H ₂ , 9.4% CO, 1% CO ₂ , (в генераторном газе 11.7 рртм, в полукоксе 21197 рртм, в конденсатной жидкости 1952 рртм, 571.6 рртм в С _{акт})	[91]

Таблица 9 (продолжение)

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПЭ, ПП, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 ppm)	Кварцевый песок доломит/ C _{акт} (300–900 г)	700–900°C, воздух, 44–85 мин, 3.52–6.79 г·мин ⁻¹	26.1% H ₂ , 16.8% CO, 4.2% CO ₂ (800°C, 62 мин, 4.83 г·мин ⁻¹ , 900 г акт. угля) (в генераторном газе 17.9 ppm, в полукоксе 26747 ppm, в конденсатной жидкости 1064 ppm, 571.6 ppm в C _{акт})	[91]
ПЭ, ПП, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 ppm)	Оливин (2.5 кг)	800°C, воздух, 60–205 мин, 3.2–4.9 г·мин ⁻¹	9.3% H ₂ , 3.2% CO, 13% CO ₂ (800°C, 64 мин, 4.67 г·мин ⁻¹) (в генераторном газе <1 ppm, в конденсатной жидкости 23328 ppm)	[92]
ПЭ, ПП, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 ppm)	Оливин (2.5 кг), C _{акт} (900–1500 г)	800°C, воздух, 60–205 мин, 3.2–4.9 г·мин ⁻¹	30.2% H ₂ , 7.6% CO, 7.8% CO ₂ (800°C, 62 мин, 4.65 г·мин ⁻¹ , 1500 г C _{акт}) (в генераторном газе 3.2 ppm, в конденсатной жидкости 18226 ppm)	[92]
ПЭ, ПП, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 ppm)	Оливин (2.5 кг), доломит (1500 г)	800°C, воздух, 1 ч, 4.7 г·мин ⁻¹	17% H ₂ , 13.6% CO, 3.2% CO ₂ (в генераторном газе <1 ppm, в конденсатной жидкости 149 ppm)	[93]
ПЭ, ПП, ПС, ПВХ, ПММА, ПЭТ 300 г смеси	1.13 в смеси (11300 ppm)	Кальцинированный оливин (2.5 кг), C _{акт} (900 г), доломит (600 г)	800°C, воздух, 1 ч, 4.7 г·мин ⁻¹ , никелевый распредел.	27% H ₂ , 11.7% CO, 1.9% CO ₂ (в генераторном газе <1 ppm, в конденсатной жидкости 1505.5 ppm)	[93]
МОП 15 г	0.75	—	700–900°C, He	800°C, 10 мин (58% H ₂ , 6% CO, 35% CO ₂)	[94]
МОП 15 г	0.75	CaO (3–15 г)	700–900°C, He	800°C, 10 мин, CaO/МОП = 1:1 (70% H ₂ , 5% CO, 22% CO ₂)	[94]
МОП (10–20 г·ч ⁻¹)	2.98	Смесь катализатор/сорбент (1/1) = 50–60 г, Ni/NiAl ₂ O ₄ -CaO	1) 810–880°C, 0.5–1 ч, пар 2) 500–900°C, пар, N ₂ , кат./сорбент	Конверсия углерода 83.6% (880°C), удаление хлора 93% (583–706°C), выход водорода 88.4%	[95]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, ПЭ — полиэтилен, ПС — полистирол, ПП — полипропилен, C_{акт} — активированный уголь, ПММА — полиметилметакрилат, ПЭТ — полиэтилентерефталат, МОП — муниципальные отходы пластика.

В [90] авторы проводили воздушную газификацию фракции смешанных пластиковых отходов, состоящей из полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, полиметилметакрилата и полиэтилентерефталата, в двухступенчатом газификаторе, исследуя влияние активированного угля и доломита в переработке смолы и полукокса. В зависимости от температурного режима, добавления наполнителя (его количества), скорости подачи сырья выходы генераторного газа, полукокса, конденсатной жидкости и смолы, образуемой на оборудовании, достигали 87–94%, 3–8%, 2–4% и 1–3% соответственно.

Снижение скорости подачи сырья приводило к повышению отношения его к кислороду воздуха, что способствовало протеканию реакций окисления, т. е. увеличивались концентрации в генераторном газе CO_2 и H_2O за счет окисления CO и H_2 , концентрации которых снижались до 5 и 12.6%, выход CH_4 резко падал с 15.7 до 3.6%. С повышением температуры верхнего реактора концентрации H_2 и CO увеличивались с 13.5 до 18.2% и с 5.5 до 7.2% соответственно.

Добавление активированного угля и увеличение массы добавки способствовало значительному росту выхода водорода с 11 (в отсутствие активированного угля) до 21.3% (630 г), что связано с каталитическими свойствами угля по отношению к реакциям крекинга смолы. Использование доломита по сравнению с активированным углем повышало концентрацию H_2 незначительно, до 13.2%. Преимуществом активированного угля являлось и значительное снижение массы образующейся в процессе смолы, до 20 г, тогда как в «чистом» прогоне она составляла 50 г, а в присутствии доломита — 32–35% в зависимости от количества наполнителя.

Удаление хлороводорода путем его сорбции наполнителями приводило к образованию хлоридов, входящих в состав полукокса (28 932 ppm при использовании активированного угля и 33 310 ppm — доломита). Хлороводород частично сорбировали сами наполнители (397 ppm в активированном угле и 583 ppm в доломите).

В [91] воздушную газификацию фракции смешанных пластиковых отходов проводили при одновременном использовании активированного угля в качестве добавки для крекинга смолы и прокаленного доломита в качестве материала слоя в реакторе. Добавка прокаленного доломита приводила к повышению содержания H_2 на 5% и уменьшению количества смолы на 73% по сравнению с ее выходом при использовании кварцевого песка: 42 и 170 г·кг⁻¹ сырья. Добавление активированного угля и увеличение его количества способствовали значительному

повышению концентрации H_2 и CO в генераторном газе — с 14.9 до 26.1 и с 9.4 до 16.8% соответственно и, как следствие, снижению содержания смолы на 96% по сравнению с ее выходом при добавлении кварцевого песка. Повышение температуры, согласно принципу Ле Шателье, способствовало еще большему повышению доли водорода и монооксида углерода — 28 и 18.4%. Как и в исследовании [90], большая часть органического хлора оседала в полукоксе — 26 700–31 000 ppm, тогда как в генераторном газе его количество не превышало 17.9 ppm.

В [92] в качестве материала псевдоожиженного слоя использовали оливин [смесь оксидов кремния, железа(III), магния, кальция и алюминия]. Увеличение добавленного количества активированного угля приводило к значительному повышению концентрации H_2 и CO в генераторном газе и количества органического хлора в нем (табл. 9). Благодаря крекирующим свойствам угля достигалась 98%-ная эффективность удаления смолы: с 2170 до 5 мг·Нм⁻³. Проведение газификации без электростатического осадителя незначительно повысило концентрацию водорода в генераторном газе, при этом содержание хлорсодержащих соединений в нем резко возросло до 25.4 ppm, а в конденсатной жидкости снизилось до 13 123 ppm. Использование фильтра с активированным углем вместо электростатического осадителя также позволило достичь высокой концентрации H_2 (30.6%), но, как и при использовании электростатического осадителя, ухудшив качество генераторного газа (11.3 ppm хлорированных соединений). Увеличение длительности процесса до 3 ч приводило к сильной дезактивации активированного угля и способствовало снижению содержания хлорорганических соединений в генераторном газе и конденсатной жидкости — 2.4 и 9187 ppm соответственно.

Использование кальцинированного оливина либо натурального оливина с никелированным распределителем в смеси с активированным углем (900 г) в качестве добавки для крекинга смолы позволило достичь максимальной концентрации водорода — 26.7 и 27.3% [93] соответственно. При этом наблюдалась значительная доля хлорированных соединений в генераторном газе (19–44.7 ppm) и в конденсатной жидкости (13 000–23 400 ppm), тогда как при использовании в качестве добавки кальцинированного доломита (1500 г) доля органического хлора в генераторном газе и конденсатной жидкости была минимальной (менее 1 ppm и 149 ppm), и водорода было получено значительно меньше (17.3%). Не ухудшая состав генераторного газа, т. е. не снижая выход водорода, снизить долю органического хлора в генераторном

газе и конденсатной жидкости удалось посредством совместного использования кальцинированного оливина и никелированного распределителя.

Паровая газификация твердых бытовых отходов с добавлением СаО и в его отсутствие была исследована в периодическом реакторе [94]. Процесс переработки муниципальных отходов пластика состоял из стадии пиролиза и последующей газификации. Повышение температуры на стадии газификации полукокса с 700 до 800°C приводило к увеличению молярной концентрации H_2 на 30%, а с 800 до 900°C — к снижению на 10%. Аналогичная зависимость наблюдалась и в присутствии сорбента СаО, также способствующего образованию большей концентрации H_2 (70%, 800°C). Выход H_2 также значительно увеличивался с повышением соотношения СаО/муниципальные отходы пластика.

Добавка СаО, имеющего хорошую адсорбционную способность в отношении CO_2 , приводила к образованию обогащенного водородом синтез-газа. Доля СО и CO_2 снижалась при 700 и 800°C, дальнейшее повышение температуры до 900°C ухудшало поглотительные свойства оксида за счет разложения образовавшегося ранее $CaCO_3$. Кальциевые катализаторы благоприятствовали обширному разрыву длинных цепей, производящих компоненты с цепями средней длины на стадии инициации радикала, действующие с целью уменьшения вероятности разветвления цепи.

Авторы [95] предложили систему непрерывного производства водорода из муниципальных отходов пластика, включающую процесс газификации муниципальных отходов пластика в псевдооживленном слое в сырой газ, содержащий СО, H_2 , CH_4 , его очистку паром и над катализатором на основе Ni и сорбентом углекислого газа и хлороводорода СаО, паровой риформинг. На этапе газификации выход СО, углеводородов и HCl в неочищенном газе увеличивался с повышением температуры. Отношение CO/H_2 в диапазоне 1.15–1.77 увеличивалось с повышением температуры, как и CO/CH_4 (3.71–4.27). CO_2 в неочищенном генераторном газе обнаружен не был. При снижении температуры в реакторе риформинга значительно увеличивалось удаление CO_2 путем его сорбции СаО, тем самым обеспечивая получение высокочистого H_2 . Также СаО способен восстанавливать HCl из неочищенного генераторного газа при 538–788°C до 93%. Одновременное использование Ni-катализатора и пара приводило к риформингу углеводородов до H_2 . Таким образом, сочетание обоих реакторов позволило получить около 88.4% водорода (без H_2O и N_2) при температуре газификации 818 и риформинга 583–706°C.

Газификацию смесей хлорсодержащих отходов и муниципальных отходов пластика, как правило, проводят в двухступенчатом реакторе, где первой стадией является пиролиз полимеров, второй — зона крекинга смолы и полукокса в воздушной [89–94] либо паровой атмосфере [95]. В качестве каталитического слоя в реакторе крекинга смолы использовали обычный кварцевый песок [89], смесь песка и доломита [90], доломита и активированного угля [91], дробленые раковины моллюсков [89], содержащие до 93% $CaCO_3$, натуральный и кальцинированный оливин [93]. Исследование влияния различных кальцинированных добавок и активированного угля показало [89], что наибольшую эффективность в удалении органического хлора проявили измельченные раковины моллюсков по сравнению со слоем песка, при этом значительная часть органического хлора благодаря сорбции наполнителями была обнаружена в полукоксе в виде хлоридов кальция. Использование активированного угля в зоне крекинга смолы позволяло значительно снизить выход смолы и увеличить концентрацию водорода в генераторном газе [90]. Большая по весу добавка активированного угля и доломита способствовала повышению выхода H_2 до 26.1% [91], а замена кварцевого песка в псевдооживленном слое на оливин с добавкой $C_{акт}$ — до 30.2% [92]. Дополнительным преимуществом натурального и кальцинированного оливина в [92, 93] по сравнению с кварцевым песком в [90, 91] являлось минимальное количество органического хлора в генераторном газе (<1 ppm). Добавка СаО в газификации муниципальных отходов пластика [94] позволила повысить выход H_2 с 58 до 70% уже за 10 мин процесса.

Совместная газификация отходов, содержащих поливинилхлорид, и муниципальных отходов пластика и биомассы, угля. Как и в случае совместных пиролиза и гидротермальной обработки отходов пластика и биомассы/угля, в совместной газификации также наблюдался положительный синергический эффект благодаря каталитическому взаимодействию образующихся в процессе соединений.

Исследование совместной паровой газификации рисовой соломы, полиэтилена и поливинилхлорида проводилось в [96]. Добавление поливинилхлорида к рисовой соломе и повышение его доли (до 75%) способствовало увеличению выхода водорода с 42.2 до 54.2% (900°C) и снижению доли СО и CO_2 с 32.6 до 22.6% и с 15.9 до 11% соответственно. Аналогичным образом повышалась теплотворная способность газа с 11.9 до 13.9 МДж·кг⁻¹. Варьирование соотношения рисовая солома/полиэтилен/поливинилхлорид в газификации тройной смеси показало, что наибольший

выход водорода и, как следствие, большая теплотворная способность были получены, когда смесь состояла из 40% полиэтилена, 40% поливинилхлорида и 20% рисовой соломы — 49.1% и 15.3 МДж·кг⁻¹.

Увеличение выхода газа происходило в результате более высокой скорости конверсии во время совместной газификации, в процессе которой благодаря взаимодействию продуктов разложения пластмасс биомасса начинает разлагаться позже, чем при газификации чистой рисовой соломы, высвобождая большее количество летучих соединений посредством разрыва ковалентных связей при термическом разложении компонентов смеси. Образующиеся таким образом свободные радикалы реагировали не только с органическим веществом биомассы, но и с пластиком, способствуя процессам разложения и окисления/газификации. Наличие щелочных металлов, присутствующих в биомассе, таких как Na, K и Ca, также способствовало гетерогенной газификации.

Добавление древесных пеллетов к хлорсодержащим отходам легкой фракции пластиков и муниципальным отходам пластика приводило к снижению выхода водорода в процессе газификации сырья по сравнению с добавлением чистых пеллетов и отходов легкой фракции [97]. Доля CO и CO₂ также снижалась с повышением доли легкой фракции пластиков с 20%, образованных при переработке пеллетов, до 17%, полученных при переработке легкой фракции пластиков, а доля метана, как и теплотворная способность образующегося генераторного газа, наоборот, повышались с 10 до 23% и с 13 до 18 МДж·кг⁻¹ соответственно (табл. 10). Посредством пара и воздушного потока генераторный газ очищали от образующегося в процессе газификации хлороводорода.

Производство генераторного газа из смеси пластиковых отходов и древесной щепы и его регенерация в электроэнергию были исследованы в газификаторе с подвижной решеткой мощностью 500 кВт, в который входила установка риформинга смолы с последовательными процессами очистки газа и система выработки электроэнергии газовым двигателем [98]. Мощность обработки отходов в газификаторе составляла более 80 кг·ч⁻¹, система очистки — ~300 Нм³·ч⁻¹, двигатель синтез-газа — 30 кВт·ч⁻¹. Процесс газификации был разделен на три этапа: стадия сушки, пиролиза и газификации угля. В качестве газифицирующего агента был использован чистый кислород, позволяющий практически полностью избавиться от образующихся в процессе пиролиза отходов смолы.

Исследование влияния коэффициента избытка кислорода (0.15–0.65) показало, что наиболее опти-

мальным являлся 0.3, достигались максимальный выход водорода и CO и наибольшая теплотворная способность генераторного газа, конверсия углерода в газ составила 70%.

Авторы [99] разработали трехступенчатую систему совместной газификации смешанных отходов с высокощелочным углем в качестве катализатора крекинга образующейся в процессе смолы и сорбента выделяющегося HCl. Модельную смесь подвергали пиролизу на первой стадии (450–650°C), образующийся сырой синтез-газ частично окисляли на второй стадии (800°C) и затем полученную в процессе газификации смолу восстанавливали высокощелочным углем на последнем этапе (800–1000°C). Исследование влияния температурных режимов газификации показало, что наибольший выход синтез-газа (1.57 Нм³·кг⁻¹) с максимальной концентрацией водорода (41.9%) достигался при 550°C в пиролизе и 800°C при восстановлении с углем. Данные условия также способствовали высокой конверсии углерода — 90.4%. Дополнительное количество H₂ и CO было образовано в результате каталитического крекинга смолы, осуществляемого путем взаимодействия со щелочами и щелочноземельными металлами в угле на третьей стадии восстановления.

Повышение температуры на стадии пиролиза приводило к большему разложению образующихся углеводородов и, как следствие, образованию большего количества смолы (до 215 мг·кг⁻¹) и полукокса (0.215 г·кг⁻¹ сырья), а повышение на стадии восстановления — к снижению концентрации H₂ и CO и эффективности удаления смолы (до 86.3%).

Основная часть органического хлора выделялась в виде газообразного хлороводорода в процессе пиролиза поливинилхлорида в смеси отходов, содержание которого после второй стадии варьировалось в интервале 255–260 мг·кг⁻¹. Благодаря сорбции органического хлора CaO и MgO, содержащихся в угле, удалось добиться снижения содержания HCl до 93%, т. е. до 17.6 мг·кг⁻¹ в очищенном синтез-газе. С ростом температуры восстановления за счет быстрой зашлакованности угля при высоких температурах снижалась эффективность удаления органического хлора до 72.9%.

Добавление к хлорсодержащим отходам и муниципальным отходам пластика биосырья (рисовой соломы [96], древесных пеллетов [97] и щепы [98]), а также высокощелочного угля [99] благодаря положительному синергическому эффекту приводило к выработке более обогащенного водородом генераторного газа с большей теплотворной способностью и меньшим выходом смолы, наличие которой спо-

Таблица 10
Условия совместной газификации поливинилхлорид-содержащих отходов и биомассы/угля

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
Рисовая солома 1 г	—	Кварцевый песок в слое	900°C, N ₂ + пар	42.2% H ₂ , 32.6% CO, 15.9% CO ₂ , 9.3% CH ₄ , ТСГ = 11.9 МДж·кг ⁻¹	[96]
Рисовая солома/ПВХ 1 г (25, 50, 75%)	56.51 в ПВХ	Кварцевый песок в слое	900°C, N ₂ + пар	54.2% H ₂ , 22.6% CO, 11% CO ₂ , 12.1% CH ₄ , ТСГ = 13.9 МДж·кг ⁻¹	[96]
Рисовая солома/ПЭ/ПВХ 1 г	56.51 в ПВХ	Кварцевый песок в слое	900°C, N ₂ + пар	49.1% H ₂ , 18.5% CO, 11.1% CO ₂ , 21.3% CH ₄ (20% рисовой соломы, 40% ПЭ, 40% ПВХ), ТСГ = 15.3 МДж·кг ⁻¹	[96]
Древесные пеллеты		Оливин в слое	850–900°C, пар/С = 1.8–2	40% H ₂ , 27% CO, 20% CO ₂ , 10% CH ₄ , ТСГ = 13 МДж·кг ⁻¹	[97]
Древесные пеллеты/пластик легкой фракции (25, 50, 75%)	1.67 в пластике легкой фракции	Оливин в слое	850–900°C, пар/С = 1.8–2	38% H ₂ , 28.5% CO, 17.5% CO ₂ , 12% CH ₄ , ТСГ = 14.5 МДж·кг ⁻¹	[97]
Пластик легкой фракции	1.67 в пластике легкой фракции	Оливин в слое	850–900°C, пар/С = 1.8–2	47% H ₂ , 8% CO, 16.5% CO ₂ , 22% CH ₄ , ТСГ = 18 МДж·кг ⁻¹	[97]
Древесные пеллеты/МОП (1:1)	0.82 в МОП	Оливин в слое	850–900°C, пар/С = 1.8–2	35% H ₂ , 24.5% CO, 19% CO ₂ , 15% CH ₄ , ТСГ = 16.5 МДж·кг ⁻¹	[97]
Отходы пластика/щепа (1:1 сосна и пихта)	5.1 в отходах пластика	Высокощелочной уголь	500–1000°C, 1 ч, изб. O ₂ /C = 0.15–0.65, 0–50 Па	41.1% H ₂ , 33.4% CO, 15.2% CO ₂ , 6.8% CH ₄ (изб. O ₂ /C = 0.15), ТСГ = 11.8 МДж·кг ⁻¹	[98]
Древесная щепа/ПВХ	52.9 в ПВХ, 1% в смеси		1) 450–650°C, 1.33 г·минг ⁻¹ 2) 800°C, O ₂ /N ₂ 3) 800–1000°C, изб. O ₂ /C = 0.25–0.45, 1 ч	41.9% H ₂ , 29.3% CO, 3.9% CO ₂ , 7.5% CH ₄ , ТСГ = 12.2 МДж·кг ⁻¹	[99]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, ПЭ — полиэтилен, ТСГ — теплотворная способность газа, МОП — муниципальные отходы пластика.

собствовало образованию кокса, засорению фильтров и конденсации в холодных местах установки, что может привести к серьезным сбоям в работе газификационных реакторов.

Заключение

В данном обзоре обобщены результаты работ по вторичной химической переработке чистого поливинилхлорида, его отходов и хлорсодержащих муниципальных отходов пластика, такие как щелочной/основной гидролиз, гидротермальная переработка в до- и сверхкритической воде, аммиаке, метаноле, совместная гидротермальная переработка с биомассой и углем, гидродехлорирование, включающее гидроочистку продуктов пиролиза поливинилхлорида и одностадийный процесс гидроконверсии, газификация отходов поливинилхлорида и хлорсодержащих муниципальных отходов пластика, совместная газификация отходов поливинилхлорида с биомассой и углем. Анализ данных литературы позволяет сделать следующие выводы.

— Совмещая преимущества двух методов, механохимической переработки и низкотемпературного дехлорирования, в щелочном/основном гидролизе отходов поливинилхлорида можно получать продукт с низким содержанием хлорированных соединений без образования токсичных хлорсодержащих органических соединений (диоксины, фенолы и т. д.). Замена водной среды на органические растворители и основания позволят значительно снижать температуру и длительность процесса.

— Главным достоинством гидротермальной обработки чистого поливинилхлорида и его отходов в докритической воде является отсутствие хлорированных органических соединений, поскольку практически весь хлор, выделяемый из поливинилхлорида, превращается в растворимый в воде HCl. Докритическая вода действует в качестве реакционной среды и катализатора, усиливающего растворение исходного сырья и реконденсацию в полукок. Разложение полимера в сверхкритической воде приводило к превращению его в ацетон, фенол, бензол, производные бензола и алифатические алканы и алкены за счет циклизации, гидролиза и окисления кратных связей частично растворенным в воде кислородом.

— Основными достоинствами гидродехлорирования поливинилхлорид-содержащих отходов являются высокая эффективность удаления органического хлора посредством его связывания подаваемым водородом и облагораживание полученных продуктов,

поскольку наличие водорода значительно улучшает качество продукта (более высокое отношение Н/С и более низкое содержание ароматических соединений). Летучие компоненты, высвобождаемые из сырья в процессе гидрокрекинга, взаимодействовали с водородом с образованием значительной доли таких ароматических соединений, как бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, используемые в качестве химического сырья для производства различных ценных производных.

— Посредством газификации отходов поливинилхлорида и муниципальных отходов пластика в атмосфере воздуха, пара, смеси CO/H₂O, CO₂ и кислорода можно получать обогащенный водородом генераторный газ с низким содержанием органического хлора, позволяющий использовать его в регенерации энергии, а выделяемый HCl — в процессе хлорсодержащих полимеров — в производстве соляной кислоты либо в процессе оксихлорирования поливинилхлорида. Использование кальцинированных добавок и активированного угля, а также замена кварцевого песка в псевдооживленном слое на натуральный либо кальцинированный оливин в газификации хлорсодержащих отходов и муниципальных отходов пластика приводили к образованию большего количества водорода в генераторном газе благодаря процессу каталитического крекинга образуемой в процессе смолы и эффективно удалению органического хлора путем его сорбции.

— Основным преимуществом совместной гидротермальной обработки, как и совместного пиролиза, как и совместной газификации, является переработка/утилизация двух различных видов отхода, полимерного поливинилхлорида и биосырья, либо технических отходов, либо высокощелочного угля, что значительно улучшает экологическую обстановку.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии, у остальных соавторов конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

Информация об авторах

Захарян Елена Михайловна, к.х.н., м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8850-2141>

Петрухина Наталья Николаевна, к.т.н., с.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6125-902X>

Джабаров Эдуард Геннадьевич, м.н.с. ИНХС РАН,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5490-8610>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН,
директор ИНХС РАН, профессор химического фа-
культета МГУ им. М. В. Ломоносова, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Максимов А. Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 1 // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 9. С. 1219–1263. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090017> [Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Maksimov A. L. Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride: Part 1 // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 9. P. 1271–1313. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090013>].
- [2] Miyazaki M., Kamitani M., Kano J., Saito F., Inoue T. Dechlorination of polyvinyl chloride by its grinding with KOH and NaOH // Adv. Powder Technol. 2005. V. 16. N 1. P. 27–34. <https://doi.org/10.1163/1568552053166638>
- [3] Okada T., Sutoh S., Sejima K., Tomohara H., Mishima Sh. A useful method for thorough dehydrochlorination of poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) using zinc(II) oxide // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 171. ID 109040. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109040>
- [4] Shin Sh.-M., Yoshioka T., Okuwaki A. Dehydrochlorination behavior of rigid PVC pellet in NaOH solutions at elevated temperature // Polym. Degrad. Stab. 1998. V. 61. N 2. P. 349–353. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00221-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00221-8)
- [5] Owen E. D., Shan M., Twigg M. V. Phase transfer catalyzed degradation of poly(vinyl chloride). I: Product characterization and handling // Polym. Degrad. Stab. 1996. V. 51. N 2. P. 151–158. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00154-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00154-9)
- [6] Lv B., Zhao G., Li D., Liang Ch. Dechlorination and oxidation for waste poly(vinylidene chloride) by hydrothermal catalytic oxidation on Pd/Ac catalyst // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. N 7. P. 1047–1052. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.004>
- [7] Yoshioka T., Kameda T., Imai Sh., Okuwaki A. Dechlorination of poly(vinyl chloride) using NaOH in ethylene glycol under atmospheric pressure // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. N 6. P. 1138–1141. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.007>
- [8] Singh R., Pant D. Bio-inspired dechlorination of poly vinyl chloride // Chem. Eng. Res. Des. 2018. V. 132. P. 505–517. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.043>
- [9] Singh R., Pant D. Polyvinyl chloride degradation by hybrid (chemical and biological) modification // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 123. P. 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.012>
- [10] Kameda T., Imai K., Grause G., Mizoguchi T., Yoshioka T. Kinetics of the dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of NaOH and various diols as solvents // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. N 9. P. 1595–1597. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.006>
- [11] Yoshioka T., Kameda T., Grause G., Imai K. Effect of compatibility between solvent and poly(vinyl chloride) on dechlorination of poly(vinyl chloride) // J. Polym. Res. 2010. V. 17. P. 489–493. <https://doi.org/10.1007/s10965-009-9335-2>
- [12] Guo L., Shi G., Liang Y. Poly(ethylene glycol)s catalyzed homogeneous dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) with potassium hydroxide // Polym. J. 2001. V. 42. N 13. P. 5581–5587. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00037-4)
- [13] Guo L., Shi G., Liang Y. High-quality polyene films prepared by poly(ethylene glycol)s catalyzed dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) with potassium hydroxide // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. N 2. P. 215–220. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00130-X](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00130-X)
- [14] Okuda K., Yanagisawa K., Moritaka Sh.-I., Onda A., Kajiyishi K. Solubilization of dechlorinated poly(vinyl chloride) in water by wet oxidation // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 79. N 1. P. 105–110. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00262-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00262-8)
- [15] Yoshinaga T., Yamaye M., Kito T., Ichiki T., Ogata M., Chen J., Fujino H., Taminamura T., Yamanobe T. Alkaline dechlorination of poly(vinyl chloride) in organic solvents under mild conditions // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 86. N 3. P. 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.06.008>
- [16] Wu Y.-H., Zhou Q., Zhao T., Deng M.-L., Zhang J., Wang Yu-Zh. Poly(ethylene glycol) enhanced dehydrochlorination of poly(vinylchloride) // J. Hazard. Mater. 2009. V. 163. N 2–3. P. 1408–1411. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.047>
- [17] He X.-L., Zhou Q., Li X.-Y., Yang P., van Kasteren J. M. N., Wang Y.-Zh. Dechlorination of poly(vinyl chloride) by 1-butyl-3-methylimidazoliumhydroxide // Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. N 2. P. 145–148. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.005>
- [18] Ghaemy M., Gharaebi I. Study of dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in solution and the effect of synthesis conditions on graft copolymerization with styrene // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. N 9. P. 1967–1979. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00264-5](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00264-5)
- [19] Avila A., Sanchez E. I., Gutierrez M. I. Optimal experimental design applied to the dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2005. V. 77. N 1–2. P. 247–250. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.10.010>

- [20] Kambo H. S., Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 45. P. 359–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- [21] Shen Y. A review of hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products // *Biomass Bioenergy.* 2020. V. 134. ID 105479. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105479>
- [22] Nagai Y., Smith Jr.R.L., Inomata H., Arai K. Direct observation of polyvinylchloride degradation in water at temperature up to 500C and at pressures up to 700 MPa // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 106. P. 1075–1086. <https://doi.org/10.1002/app.26790>
- [23] Poerschmann J., Weiner B., Wozidlo S., Koehler R., Kopinke F.-D. Hydrothermal carbonization of poly(vinyl chloride) // *Chemosphere.* 2015. V. 119. P. 682–689. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.058>
- [24] Fonseca J. D., Grause G., Kameda T., Yoshioka T. Effects of stream on the thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) resin and flexible poly(vinyl chloride) under atmospheric // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 117. P. 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.011>
- [25] Lu J., Borrjigin S., Kumagai Sh., Kameda T., Saito Yu., Yoshioka T. Practical dechlorination of polyvinyl chloride wastes in NaOH/ethylene glycol using an up-scale ball mill reactor and validation by discrete element method simulations // *Waste Manage.* 2019. V. 99. P. 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.034>
- [26] Kubanova A., Lagadec A. J. M., Hawthorne S. B. Dechlorination of lindane, dieldrin, tetrachloroethane, trichloroethene and PVC in subcritical water // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. N 6. P. 1337–1343. <https://doi.org/10.1021/es011186k>
- [27] Yao Zh., Ma X. A new approach to transforming PVC waste into energy via combined hydrothermal carbonization and fast pyrolysis // *Energy.* 2017. V. 141. P. 1156–1165. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.008>
- [28] Ning X., Teng H., Wang G., Zhang J., Zhang N., Huang Ch., Wang Ch. Physicochemical, structural and combustion properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of waste polyvinyl chloride // *Fuel.* 2020. V. 270. ID 117526. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117526>
- [29] Takeshita Y., Kato K., Takahashi K., Sato Y., Nishi S. Basic study on treatment of waste polyvinyl chloride plastics by hydrothermal decomposition in subcritical and supercritical regions // *J. Supercrit. Fluids.* 2004. V. 3. N 2. P. 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.10.006>
- [30] Qi Y., He J., Nie W., Chen M. Partial oxidation treatment of waste polyvinyl chloride in critical water: Preparation of benzaldehyde/acetophenone and dechlorination // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 196. P. 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.074>
- [31] Soler A., Conesa J. A., Ortuno N. Emissions of brominated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons during pyrolysis of E-waste debrominated in subcritical water // *Chemosphere.* 2017. V. 186. P. 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.146>
- [32] Lin Y., Ma X., Peng X., Yu Zh. Hydrothermal carbonization of typical components of municipal solid waste for deriving hydrochars and their combustion behavior // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 243. P. 539–547. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.117>
- [33] Gandon-Rose G., Soler A., Aracil I., Gomez-Rico M. F. Dechlorination of polyvinyl chloride electric wires by hydrothermal treatment using K₂CO₃ in subcritical water // *Waste Manage.* 2020. V. 102. P. 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.050>
- [34] Lu J., Borrjigin S., Kumagai Sh., Kameda T., Saito Yu., Yoshioka T. Practical dechlorination of polyvinyl chloride wastes in NaOH/ethylene glycol using an up-scale ball mill reactor and validation by discrete element method simulations // *Waste Manage.* 2019. V. 99. P. 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.034>
- [35] Zhao P., Li Zh., Li T., Yan W., Ge Sh. The study of nickel effect on the hydrothermal dechlorination of PVC // *J. Clean. Prod.* 2017. V. 152. P. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.101>
- [36] Zhao P., Li T., Yan W., Yuan L. Dechlorination of PVC wastes by hydrothermal treatment using alkaline additives // *Environ. Technol.* 2017. V. 39. N 8. P. 977–985. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1317841>
- [37] Xiu F.-R., Wang Y., Yu X., Li Y., Lu Y., Zhou K., He J., Song Zh., Gao X. A novel safety treatment strategy of DEHP-rich flexible polyvinyl chloride waste through low-temperature critical aqueous ammonia // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 708. ID 134532. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134532>
- [38] Qi Y., He J., Li Y., Yu X., Xiu F.-R., Deng Y., Gao X. A novel treatment method of PVC-medical waste by near-critical methanol: Dechlorination and additives recovery // *Waste Manage.* 2018. V. 80. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.052>
- [39] Zhang C.-C., Zhang F.-Sh. Enhanced dehalogenation and coupled recovery of complex electronic display housing plastics by sub/supercritical CO₂ // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 382. ID 121140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121140>
- [40] Lu X., Ma X., Chen X., Yao Zh., Zhang Ch. Co-hydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and corncob for clean solid fuel production // *Bioresour. Technol.* 2020. V. 301. ID 1222763. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.1222763>

- [41] Shen Y. A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products // *Biomass Bioenergy*. 2020. V. 134. ID 105479. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105479>
- [42] Zhao P., Huang N., Li J., Cui X. Fate of sodium and chlorine during the co-hydrothermal carbonization of high-alkali coal and polyvinyl chloride // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 199. ID 106277. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106277>
- [43] Xiu F.-R., Yu X., Qi Y. A high-efficiency and low-temperature subcritical water dechlorination strategy of polyvinyl chloride using coal fly ash (CFA) and coal gangue (CG) as enhancers // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 260. ID 121085. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121085>
- [44] Ahmad F., Silva E. L., Varesche M. B. A. Hydrothermal processing of biomass for anaerobic digestion — A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 98. P. 108–124. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.008>
- [45] Tekin K., Karagoz S., Bektas S. A review of hydrothermal biomass processing // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 40. P. 637–687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
- [46] Wang T., Zhai Y., Zhu Y., Li C., Zeng G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties // *Renew. Sustain.* 2018. V. 90. P. 223–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
- [47] Kang S., Li X., Fan J., Chang J. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. N 26. P. 9023–9031. <https://doi.org/10.1021/ie300565d>
- [48] Yao Zh., Ma X. Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride wastes with bamboo // *Bioresource Technol.* 2018. V. 247. P. 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.098>
- [49] Barbier J., Charon N., Loppinet-Serani A., Mane L., Ponthus J., Courtiade M., Ducrozet A., Quoinead A.-A., Cansell F. Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways // *Biomass Bioenergy*. 2012. V. 46. P. 479–491. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.07.011>
- [50] Shen Y. Dechlorination of poly(vinyl chloride) wastes via hydrothermal carbonization with for clean solid fuel production // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. N 44. P. 11638–11644. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03365>
- [51] Shen Y., Yu Sh., Chen X., Ge X., Chen M. Hydrothermal carbonization of medical wastes and lignocellulosic biomass for solid fuel production from lab-scale and pilot-scale // *Energy*. 2017. V. 118. P. 312–323. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.047>
- [52] Zhang X., Zhang L., Li A. Co-hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and waste polyvinyl chloride for high-quality solid fuel production: Hydrochar properties and its combustion and pyrolysis behaviors // *Bioresource Technol.* 2019. V. 294. ID 1222113. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.1222113>
- [53] Qian Sh., Wang H., Zarei E., Sheng K. Effect of hydrothermal pretreatment on the properties of moso bamboo particles reinforced polyvinyl chloride composites // *Composites. Part B.* 2015. V. 82. N 1. P. 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.007>
- [54] Li H., Fang Zh., Luo J., Yang S. Direct conversion of biomass components to the biofuel methyl levulinate catalyzed by acid-base bifunctional zirconia-zeolites // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2017. V. 200. P. 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.007>
- [55] Huang N., Zhao P., Ghosh S., Fedyukhin A. Co-hydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and moist biomass to remove chlorine and inorganic for clear fuel production // *Appl. Energy*. 2019. V. 240. P. 882–892. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.02.050>
- [56] Liu K., Zhang F.-Sh. Innovative leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries and simultaneous dechlorination of polyvinyl chloride in subcritical water // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 316. P. 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.080>
- [57] Yu J., Sun L., Ma Ch., Qiao Y., Yao H. Thermal degradation of PVC: A review // *Waste Manage.* 2016. V. 48. P. 300–314. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.041>
- [58] Vymazal Z., Mastny L., Vymazalova Z. Study of the effect of the chloroallyl group content on the thermal dehydrochlorination of PVC // *Eur. Polym. J.* 1985. V. 21. N 8. P. 747–755. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(85\)90117-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(85)90117-X)
- [59] Bengough W. I., Grant G. F. The thermal degradation of polyvinylchloride in solution-V. Effect of dimethylformamide as solvent // *Eur. Polym. J.* 1968. V. 4. N 4. P. 521–535. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(68\)90071-2](https://doi.org/10.1016/0014-3057(68)90071-2)
- [60] Hollander A., Zimmermann H., Behnisch J. Chemical dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) by LiCl in dimethylformamide // *Polym J.* 1992. V. 33. N 3. P. 637–642. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90743-G](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90743-G)
- [61] Фихман В. Д., Вайман Э. Я., Пакивер А. Б., Минскер К. С. Кинетика дегидрохлорирования поливинилхлорида в растворах в диметилформамиде // *Высокомолекуляр. соединения.* 1972. Т. 14А. № 11. С. 2376–2384 [Fikhman V. D., Vaiman E. Ya., Pakshver A. B., Minsker K. S. Dehydrochlorination kinetics of polyvinylchloride (PVC) solutions in

- dimethylformamide // *Polym. Sci. Ser. A*. 1972. V. 14. N 11. P. 2376–2384.
[https://doi.org/10.1016/0032-3950\(72\)90206-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(72)90206-7).
- [62] *Kamo T.* Thermal decomposition of poly(vinyl chloride) in organic solvents under high pressure // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. N 2. P. 502–507. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.008>
- [63] *Abdullin M. I., Gatallin R. F., Kefeli K. S., Rasumovskii S. D.* Effect of ozone on poly(vinyl chloride) degradation // *Eur. Polym. J.* 1978. V. 14. N 10. P. 811–816.
[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(78\)90179-9](https://doi.org/10.1016/0014-3057(78)90179-9)
- [64] *Шановал Г. С., Томилов А. П., Пуд А. А., Бацалова К. В.* Электрохимическая восстановительная деструкция поливинилхлорида // *Высокомолекуляр. соединения*. 1987. Т. 29А. № 7. С. 1424–1430 [*Shapoval G. S., Tomilov A. P., Pud A. A., Batsalova K. V.* The electrochemical reductive degradation of polyvinyl chloride // *Polym. Sci.* 1987. Ser. A. V. 29. N 7. P. 1564–1572.
[https://doi.org/10.1016/0032-3950\(87\)90418-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(87)90418-7)].
- [65] *Giacomucci L., Raddadi N., Soccio M., Lotti N., Fava F.* Polyvinyl chloride biodegradation by *Pseudomonas citronellolis* and *Bacillus flexus* // *New biotechnol.* 2019. V. 52. P. 35–41.
<https://doi.org/10.1016/j.nbt.2019.04.005>
- [66] *Gong J, Yao K., Liu J., Wen X., Chen X., Jiang Zh., Mijowska E., Tang T.* Catalytic conversion of linear low density polyethylene into carbon nanomaterials under the combined catalysis of Ni₂O₃ and poly(vinyl chloride) // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 215–216. P. 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.037>
- [67] *Starnes W. H., Schilling F. C., Plitz K. B., Hartless R. L., Bovey F. A.* Structural selectivities in the reduction of poly(vinyl chloride) with lithium aluminium hydride and tri-n-butyltin hydride // *Macromolecules*. 1979. V. 12. P. 13–19.
- [68] *Hjertberg Th., Wendel A.* Reduction of poly(vinyl chloride) with tri-n-butyltin hydride // *Polym. J.* 1982. V. 23. P. 1640–1645.
- [69] *Contreras J. M., Martinez G., Millan J.* Local chain configuration dependence of the mechanisms of chemical reactions of PVC.8. New results from the reductive dechlorination reaction // *Polym. J.* 2001. V. 42. N 25. P. 9867–9876.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00533-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00533-X)
- [70] *Keane M. A.* Review. Catalytic conversion of waste plastics: Focus on waste PVC // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007. V. 82. P. 787–795.
<https://doi.org/10.1002/jctb.1757>
- [71] *Kamo T., Kodera Y.* Effect of hydrogen transferred from solvent and gaseous hydrogen on thermal decomposition of dehydrochlorinated poly(vinyl chloride) // *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 87. N 1. P. 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.010>
- [72] *Kamo T., Kondo Y., Kodera Y., Sato Y., Kushiyama S.* Effect of solvent on degradation of poly(vinyl chloride) // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 81. N 2. P. 187–196.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00088-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00088-0)
- [73] *Williams P. T., Slaney E.* Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures // *Resour. Conver. Recy.* 2007. V. 51. N 4. P. 754–769.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.12.002>
- [74] *Ali M. F., Siddiqui M. N.* Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum residue // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2005. V. 74. P. 282–289.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.12.010>
- [75] *Karayildirim T., Yanik J., Ucar S., Saglam M., Yuksel M.* Conversion of plastics/HVGO mixtures to fuels by two-step processing // *Fuel Process. Technol.* 2001. V. 73. N 1. P. 23–35.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00192-8)
- [76] *Uçar S., Karagöz S., Karayildirim T., Yanik J.* Conversion of polymer to fuels in a refinery stream // *Polym. Degrad. Stab.* 2002. V. 75. N 1. P. 161–171.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00215-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00215-4)
- [77] *Karagöz S., Karayildirim T., Uçar S., Yuksel M.* Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalysts // *Fuel*. 2003. V. 82. N 4. P. 415–423.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00250-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00250-8)
- [78] *Lopez G., Artetxe M., Amutio M., Alvarez J., Bilbao J., Olazar M.* Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 82. N 1. P. 576–596.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.032>
- [79] *Slapak M. J., van Kasteren J. M. N., Drinkenburg B. A. A. H.* Hydrothermal recycling of PVC in a bubbling fluidized bed reactor: The influence of bed material and temperature // *Polym. Adv. Technol.* 1999. V. 10. N 10. P. 596–602. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-1581\(199910\)10:10<596::aid-pat913>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-1581(199910)10:10<596::aid-pat913>3.0.co;2-j)
- [80] *Slapak M. J., van Kasteren J. M. N., Drinkenburg B. A. A. H.* Design of a process for steam gasification of PVC waste // *Resour. Conver. Recy.* 2000. V. 30. N 2. P. 81–93.
[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00047-1)
- [81] Pat. Japan 7244546 (publ. 1972). Gasification of waste plastics.
- [82] *Borgianni C., De Filippis P., Pochetti F., Paolucci M.* Gasification process of waste containing PVC // *Fuel*. 2002. V. 81. N 14. P. 1827–1833.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00097-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00097-2)
- [83] *Kamo T., Takaoka K., Otomo J., Takahashi H.* Effect of steam and sodium hydroxide for the production of

- hydrogen on gasification of dehydrochlorinated poly(vinyl chloride) // *Fuel*. 2006. V. 85. N 7–8. P. 1052–1059. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.10.002>
- [84] *Lin S.-Y., Suzuki Y., Hatano H.* Hydrogen production from hydrocarbon by integration of water-carbon reaction and carbon dioxide removal (HyPr-RING method) // *Energy and Fuels*. 2001. V. 15. N 2. P. 339–343. <https://doi.org/10.1021/ef000089u>
- [85] *Zabłocka-Malicka M., Rutkowski P., Szczepaniak W.* Recovery of copper from PVC multiwire cable waste by steam gasification // *Waste Manage.* 2015. V. 46. P. 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.001>
- [86] *Sivakumar P., Jung H., Tierney J.W., Wender I.* Liquefaction of lignocellulosic and plastic wastes with coal using carbon monoxide and aqueous alkali // *Fuel Process. Technol.* 1996. V. 49. N 1–3. P. 219–232. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01028-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01028-4)
- [87] *Zhang Sh., Yu Y.* Dechlorination behavior on the recovery of useful resources from WEEE by the steam gasification in the molten carbonates // *Procedia Environ. Sci.* 2016. V. 31. P. 903–910. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.108>
- [88] *Chen Sh., Meng A., Long Y., Zhou H., Li Q., Zhang Y.* TGA pyrolysis and gasification of combustible municipal solid waste // *J. Energy Institute*. 2015. V. 88. N 3. P. 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.07.007>
- [89] *Cho M.-H., Choi Y.-K., Kim J.-S.* Air gasification of PVC (polyvinyl chloride)-containing plastic waste in a two-stage gasifier using Ca-based additives and Ni-loaded activated carbon for the production of clean and hydrogen-rich producer gas // *Energy*. 2015. V. 87. P. 586–593. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.026>
- [90] *Kim J.-W., Mun T.-Y., Kim J.-O., Kim J.-S.* Air gasification of mixed plastic for the production of producer gas with low tar and a high caloric value // *Fuel*. 2011. V. 90. N 6. P. 2266–2272. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.021>
- [91] *Cho M.-H., Mun T.-Y., Kim J.-S.* Air gasification of mixed plastic wastes using calcined dolomites and activated carbon in a two-stage gasifier to reduce tar // *Energy*. 2013. V. 53. P. 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.02.041>
- [92] *Cho M.-H., Mun T.-Y., Kim J.-S.* Production of low-tar producer gas from air gasification of mixed plastic waste in a two-stage gasifier using olivine combined with activated carbon // *Energy*. 2013. V. 58. P. 688–694. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.06.021>
- [93] *Cho M.-H., Mun T.-Y., Choi Y.-K., Kim J.-S.* Two-stage air gasification of mixed plastic waste: Olivine as the bed material and effects of various additives and a nickel-plated distributor on the tar removal // *Energy*. 2014. V. 70. P. 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.097>
- [94] *Zhou Ch., Stuermer Th., Gunarathne R., Yang W., Blasiak W.* Effect of calcium oxide on high-temperature steam gasification of municipal solid waste // *Fuel*. 2014. V. 122. P. 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.029>
- [95] *Dou B., Wang K., Jiang B., Song Y., Zhang Ch., Chen H., Xu Y.* Fluidized-bed gasification combined continuous sorption-enhanced steam reforming system to continuous hydrogen production from waste plastic // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. N 6. P. 3803–3810. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.197>
- [96] *Baloch H. A., Yang T., Li R., Nizamuddin S., Kai X., Bhutto A. W.* Parametric study of co-gasification of ternary blends of rice straw, polyethylene and polyvinylchloride // *Clean Technol. Environ. Policy*. 2016. V. 18. P. 1031–1042. <https://doi.org/10.1007/s10098-016-1092-4>
- [97] *Wilk V., Hofbauer H.* Co-gasification of plastics and biomass in a dual fluidized-bed steam gasifier: Possible interactions of fuels // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. N 6. P. 3261–3273. <https://doi.org/10.1021/ef400349k>
- [98] *Lee J. W., Yu T. U., Lee J. W., Moon J. H., Jeong H. J., Park S. Sh., Yang W., Lee U. D.* Gasification of mixed plastic wastes in a moving-grate gasifier and application of the producer gas to a power generation engine // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. N 4. P. 2092–2098. <https://doi.org/10.1021/ef301758z>
- [99] *Hu B., Huang Q., Buekens A., Yan J.* Co-gasification of municipal solid waste with high alkali coal char in a three-stage gasifier // *Energy Conver. Manage.* 2017. V. 153. P. 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.026>
-