

НАПРАВЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (обзор). ЧАСТЬ 1

© Е. М. Захарян, Н. Н. Петрухина, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: Zakharyan@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 13 мая 2020 г.

После доработки 26 мая 2020 г.

Принята к публикации 6 июля 2020 г.

Увеличение мощностей производства и потребления поливинилхлорида приводит к формированию больших объемов хлорсодержащих отходов, как правило, в составе муниципальных отходов пластика. Сжигание таких отходов с преобразованием в энергию приводит к выбросу токсичных газов (SO_2 , NO_x), тяжелых металлов и твердых частиц с дымовыми газами, а также к образованию полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов и других коррозионно-агрессивных хлорорганических соединений. В связи с этим встает вопрос о переработке отходов, содержащих хлорорганические полимеры. В обзоре рассмотрены современные промышленные технологии сортировки муниципальных отходов пластика, в том числе различные методы разделения полимерных отходов. Анализируются процессы переработки хлорсодержащих отходов, основанные на технологии пиролиза и газификации, описаны подходы к химической переработке поливинилхлорида, смесей полимеров и муниципальных отходов, содержащих поливинилхлорид, — пиролиз и низкотемпературное каталитическое дехлорирование. Проанализировано влияние состава и вида полимерных отходов на степень дехлорирования. Представлены принципы и механизмы механохимической переработки отходов поливинилхлорида в смеси с химическими сорбентами, а также с биологическими и техническими отходами.

Ключевые слова: поливинилхлорид; отходы поливинилхлорида; муниципальные отходы пластика; дехлорирование; пиролиз; биомасса; механохимическая переработка

DOI: 10.31857/S0044461820090017

Введение

Усовершенствование применяемых в промышленности и внедрение новых методов химической переработки полимерных отходов в мономеры или химическое сырье для производства топлив и материалов является актуальным направлением химической технологии [1, 2]. Одной из существенных проблем, возникающих при использовании несортированных отходов как химического сырья, является присутствие в них галогенсодержащих соединений и полимеров, в

особенности если извлекаемые из вторичного сырья соединения вовлекаются в традиционные процессы нефтепереработки и нефтехимии, поскольку даже небольшая примесь галогенсодержащих соединений ведет к отравлению катализаторов и повреждению оборудования и необходимости использовать специальные меры, предотвращающие его коррозию.

Основную долю среди полимеров, содержащих галоген в отходах, составляет поливинилхлорид, классифицирующийся на три типа — чистый, жесткий и гибкий в зависимости от наличия/отсутствия

каких-либо добавок [3]. Чистый полимер, как правило, содержит 51–58 мас% атомов хлора. Структура поливинилхлорида представляет собой линейную конфигурацию «голова к хвосту». Типичные среднечисленные молекулярные массы составляют 50 000–120 000 г·моль⁻¹. Чистая смола поливинилхлорида — твердый, прочный материал, практически неприменяемый на практике по причине неудовлетворительной устойчивости к воздействию высоких температур и ультрафиолетового излучения. Добавление стабилизаторов, таких как соединения тяжелых металлов (барий, олово, кадмий и свинец), значительно повышает термо- и фотоустойчивость полимера. Содержание хлора в жестком поливинилхлориде не превышает 45–48% [4], поскольку доля чистого поливинилхлорида в нем не более 90%. Такой полимер используется для производства труб, воздуховодов, строительных панелей, напольных покрытий и других строительных приложений. Смешивая смолу поливинилхлорида с различными пластификаторами, обычно с органическими сложными эфирами (ди-2-этилгексилфталат, диоктилфталат), производители придают продуктам повышенную гибкость, необходимую для использования в пленках, трубах, изоляции проводки и т. д. В гибком поливинилхлориде доля хлора значительно снижается (22–35%) [4]. Добавление соединений брома, сурьмы или фосфора делает продукт огнестойким.

В 2013 г. объем производства поливинилхлорида составлял около 61 млн тонн [5], более половины объема приходилось на Китай (38.5 млн тонн). Ожидается, что к 2023 г. мощность производства поливинилхлорида достигнет 63.7 млн тонн при спросе в 51.6 млн тонн. Основными производителями поливинилхлорида являются азиатские страны (48%) и государства Северной Америки (13%), потребителями — также страны Азии (58%), на европейские страны приходится 17% общего потребления. В России на 2019 г. было произведено и потреблено около 1 млн тонн поливинилхлорида.

Промышленное значение поливинилхлорида предопределяет важность решения проблемы совместной химической переработки полимерных отходов [5], содержащих, как правило, смесь поливинилхлорида с полиэтиленом, полипропиленом, полистиролом, полиэтилентерефталатом и др. [6]. Хлороводород, выделяющийся в результате термического разложения поливинилхлорида, вызывает коррозию оборудования [5], при этом весьма вероятно протекание побочной реакции образования хлорорганических соединений за счет взаимодействия хлороводорода с образовавшимися в ходе разложения поливинилхло-

рида мономерами и циклическими соединениями. Сжигание и захоронение полимерных отходов причиняет значительный ущерб окружающей среде. Процесс механической переработки твердых бытовых отходов, содержащих хлорированные пластмассы, затруднен наличием таких примесей, как пищевые, строительные и другие отходы, а также их неоднородностью.

Благодаря использованию передовых технологий переработки полимерных отходов путем деполимеризации на полимеры с меньшей массой либо мономеры (пиролиз) или частичной дегградации до вторичных ценных материалов (химическая деполимеризация) химическая переработка, так называемая третичная, становится все более актуальной.

Цель работы — анализ литературной и патентной информации в области переработки хлорсодержащих полимерных отходов для выявления основных тенденций развития технологий дехлорирования, анализа механизма дехлорирования в различных процессах, обобщения промышленного опыта переработки хлорсодержащих пластиков и оценки перспектив получения мономеров из хлорсодержащих высокомолекулярных соединений. В первой части обзора поставлена задача анализа современных промышленных технологий сортировки муниципальных отходов пластика, т. е. первичной переработки, и современных процессов переработки хлорсодержащих отходов: механохимической (вторичной) и химической (третичной), включающей пиролиз и низкотемпературное каталитическое дехлорирование.

Промышленный опыт переработки хлорсодержащих полимерных отходов

Отходы, состоящие из поливинилхлорида и поливинилиденхлорида, так называемые постиндустриальные отходы [2], без каких-либо примесей и загрязнений образуются лишь на специализированных производствах в качестве обрезков, стружки и др. Эти отходы можно без предварительной обработки использовать для вторичной переработки [7].

Муниципальные отходы пластика, как правило, состоят из смешанного пластика и потенциально загрязненного органическими (остатки пищи) или неорганическими фракциями (бумага, картон) [8], что затрудняет этап дальнейшей переработки. Обычно пластиковые отходы представляют собой смеси полипропилена, полистирола, полиэтилена, поливинилхлорида, акрилонитрил-бутадиен-стирольного сополимера, поливинилиденхлорида, полиэтилентерефталата и др.

Наиболее распространенным методом переработки пластиковых отходов, в том числе хлорсодержащих полимеров, является механическая переработка [9, 10], стадиями которой являются сбор, сортировка, мойка и измельчение материала. Только за 2015 г. в Европе из 25 млн тонн пластиковых отходов* 29.7 мас% было переработано, 39.5 мас% — преобразовано в энергию, оставшиеся отходы — захоронены.

Авторы [11] предложили метод двухступенчатой переработки, с помощью которой удалось повысить долю пластиков с малым количеством хлорсодержащих компонентов (с 13 до 47.5%), утилизируемых путем сжигания, и уменьшилось количество богатых поливинилхлоридом пластиков, утилизируемых путем захоронения (от 52 до 16.9%) (рис. 1). Отходы поливинилхлорида перерабатывали в смеси с не утилизируемыми полимерами, доля которых в отходах составляет 50–85 мас%.

Разделение и сортировку производят на основе плотности, размера, цвета и химического состава полимеров. Отсортированные отходы из полиэтилентерефталата и полиэтилена низкой плотности отправляют на вторичную переработку. После проводится мойка отходов с удалением органических, пищевых отходов и измельчение отходов до хлопьев/чешуек размером примерно 1–12 мм, которые вновь промываются. Второй этап разделения — флотация, в основе которой лежит способность частиц к плаваемости, зависящая от плотности полимеров [12]. В водяной бане при нагреве полипропилен и полиэтилен всплывают на поверхность воды, тогда как другие полимеры, характеризующиеся плотностью ниже $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, полиэтилентерефталат, полистирол, акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер и поливинилхлорид, наоборот, тонут. После сушки мягкие отходы полипропилена и полиэтилена подвергаются окончательной регрануляции (с фильтрацией из расплава) с дальнейшим использованием в качестве вторичного сырья.

При электростатическом разделении за счет статического зарядирования полимерных хлопьев друг с другом образуется положительный заряд на поверхности одного полимера и отрицательный заряд на поверхности другого [9]. Таким методом можно разделить бинарные смеси полистирола, поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и полиамида [12]. Путем пенной флота-

ции за счет различия в смачиваемости поверхности полимеров разделяют полимеры с равными плотностями [13]. Гидрофобные полимеры из-за низкого поверхностного натяжения оказываются на границе раздела воздух–вода и благодаря взаимодействию их поверхности с пузырьками воздуха не тонут и оказываются на поверхности воды; в случае же хорошей смачиваемости полимера водой — оседают на дно. Большая часть поливинилхлорида относится к полимерам первого типа и таким образом отделяется от полярных полимеров (рис. 1). Как правило, поливинилхлорид в смеси как единственный хлорсодержащий полимер обнаруживают методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Основные проблемы, связанные с механической переработкой, заключаются в том, что происходит деградация полимеров под действием термомеханической обработки, тепла, окисления, света, ионного излучения, гидролиза и др., ухудшающая физико-химические свойства полимеров для дальнейшей переработки и использования [14].

Различие температур плавления и, как следствие, температуры обработки полимеров в смешанных пластмассах приводит к дополнительной сложности в переработке смешанных пластиков. Часто процесс переработки проводится при температуре обработки более высокоплавкого полимера, входящего в состав смеси, что приводит к перегреву и деградации некоторых компонентов с более низкой температурой плавления, что в свою очередь ухудшает их свойства. Это особенно актуально для смесей, содержащих поливинилхлорид и полиэтилентерефталат, переработка которых проводится при повышенных температурах, при этом полиэтилентерефталат значительно ускоряет дегидрохлорирование поливинилхлорида [6].

Механохимическая переработка, в процессе которой проводят измельчение хлорсодержащих полимеров с наполнителем либо сорбентами, позволяет получать твердый остаток отходов, который в качестве альтернативы битума можно использовать в строительной области (для дорожного покрытия и др.) и в качестве синтетического топлива, если его теплотворная способность составляет более $30\text{--}35 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Поскольку сжигание отходов, содержащих хлор, приводит к образованию токсичных полихлорированных дибензодиоксинов, дибензофуранов и других хлорорганических соединений, в некоторых странах введены нормативы по сжиганию опасных отходов. Так, например, в Финляндии восстановленное или синтетическое топливо по содержанию хлорсодержащих соединений классифицируется на три типа: I — доля хлора менее 0.15%, II — менее 0.5% и III — менее

* PlasticEurope, 2015, *Plastics the facts 2014/2015: an Analysis of European plastics production. Demand and Waste data*, PlasticEurope Brussels, Belgium. <https://www.plasticseurope.org/en>

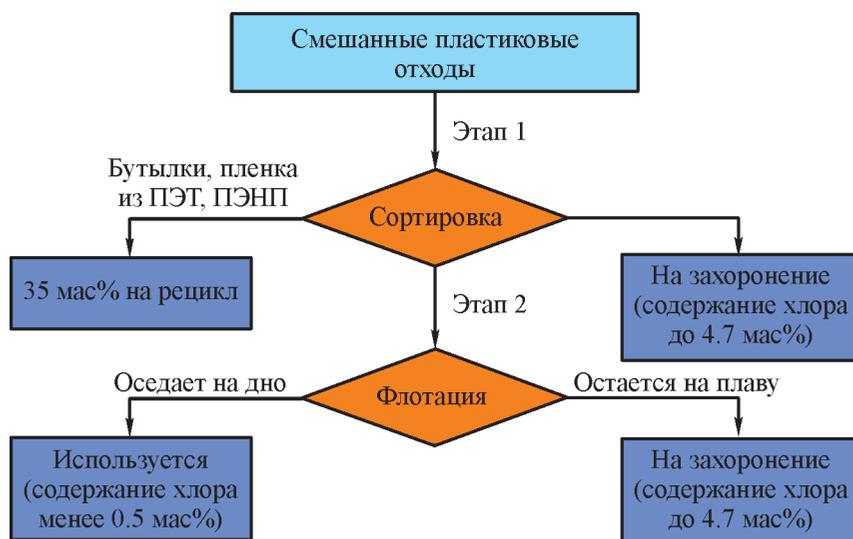


Рис. 1. Двухступенчатая переработка смешанных отходов пластика (адаптировано из работы [11]).

1.5%, из которых сжигать можно сырье I и II типа.* Даже при малом количестве хлора, имеющемся в отходах, хлорсодержащие соединения образуются в летучей золе [15]. Так, при сжигании биомассы (~0.5 мас% Cl) его доля в золе будет составлять до 10 мас%, а после сжигания твердых отходов — от 1.8 до 9.1 мас% [16].

Наличие покрытий и красок на отходах полимеров значительно усложняет процесс механической переработки. Загрязняющие вещества могут быть не полностью растворимыми и могут вызывать разделение фаз с негативным воздействием на механические свойства полимера [9].

Основным методом химической переработки является пиролиз смешанных полимеров, с помощью которого, как правило, получают мономеры и нефтехимическое сырье, которые можно использовать в дальнейшем производстве различных продуктов. Присутствие даже небольшого количества хлорсодержащих соединений в пиролизном масле/восках не дает возможности использовать пиролизные продукты в качестве топлива или нефтехимического сырья, содержание хлорсодержащих соединений в жидких продуктах не должно превышать 10 ppm [6]. Поэтому пиролиз проводят либо при пониженных температурах [6], либо в присутствии сорбентов в начале процесса либо в конце при двухступенчатом пиролизе [17] с дальнейшим удалением хлоридов из сточных вод осадительным методом с помощью CaCO_3 , CaO , NaHCO_3 , Na_2CO_3 или NH_3 . Полученное таким образом пиролизное масло используется в катали-

тическом крекинге для производства бензина либо непосредственно в качестве мазута. Также снизить содержание хлора в муниципальных отходах пластика можно путем дехлорирования, инициированного микроволновым излучением при относительно низких температурах [18].

Основной технологией пиролиза является технология BASF (рис. 2) [19], впервые проведенная на установке мощностью 15 000 т в год (Badische Anilin und Soda Fabrik, Людвигсхафен, Германия) в 1994 г. Переработка отходов начинается с этапа предварительной обработки, где смешанные пластики измельчаются и отделяются от металлов и агломерированных материалов. На следующем этапе полимерные отходы подвергают плавлению и дегалогенированию для защиты сегментов оборудования от коррозии. Основная часть хлора, выделенная в виде HCl , абсорбируется и используется в производстве соляной кислоты, незначительная часть хлора удаляется в виде NaCl и CaCl_2 через сточные воды. Газообразные органические продукты сжигаются и используются в качестве сырья в крекере. На следующих этапах разжиженный пластиковый мусор нагревают до 400°C и разбивают на компоненты различной длины цепи. Таким образом производится около 20–30% газов и 60–70% масел, которые впоследствии разделяются в ректификационной колонне. Нафту обрабатывают в паровой крекинг-установке, а мономеры (этилен, пропилен) восстанавливают. Высококипящие масла могут быть переработаны в синтез-газ или полукокк для дальнейшего использования.

Пиролитический процесс Akzo process (Нидерланды), эффективно использующийся в переработке богатых поливинилхлоридом пластиковых отходов,

* VNp 1049/99 kaatopaikoista annetun valtioneuvoston päätöksen muuttamiseksi. 1999. <https://finlex.fi/fi/laki/ajantasa/kumotut/1997/19970861>

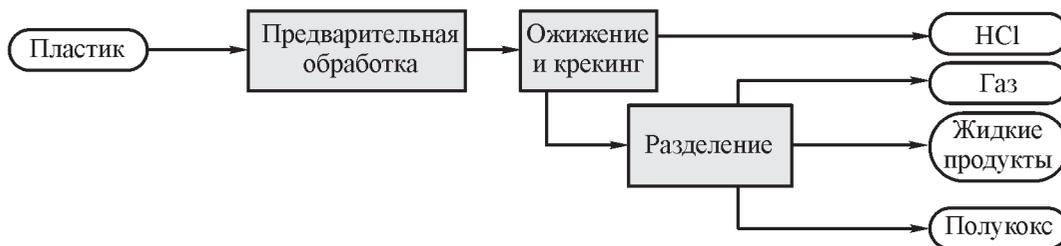


Рис. 2. Схема процесса BASF (адаптировано из работы [19]).

с мощностью $30 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$ основан на системе с циркулирующим псевдоожиженным слоем (два реактора) с последующим сжиганием, в котором основными продуктами являются HCl , CO , H_2 , CH_4 и в зависимости от состава сырья другие углеводороды и летучая зола [20, 21].

Процесс NRC [9] основан на пиролизе отходов поливинилхлорида (кабели, материалы, используемые в строительной отделке, профили и т. д.) с использованием кальциевых сорбентов с последующим извлечением тяжелых металлов, в результате пиролиза образуются CaCl_2 , кокс, органический конденсат (для использования в качестве топлива) и соответственно тяжелые металлы.

Запуск серии пилотных установок (1994–1998) BP polymer cracking process [20] (рис. 3) позволил основать завод в Шотландии мощностью 25 000 т в год. В нагретый кипящий слой реактора (500°C) в отсутствие воздуха подаются измельченные до 1–20 мм

частицы отходов полимеров, доля поливинилхлорида в которых составляет 2–4%. Образующиеся в процессе крекинга углеводороды удаляются псевдоожижающим газом. Полученный HCl в ходе разложения поливинилхлорида нейтрализуется твердым известковым абсорбентом. Таким образом, в ходе процесса образуется 5–8 мас% от веса пластика пиролизной жидкости, 15 мас% газов, состоящих из мономеров (этилен, пропилен), среди которых до 15% метана [22], и $0.2 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ полукокса от общего количества сухих веществ.

Альтернативной технологией переработки муниципальных отходов пластика (МОП) (особенно в случае отходов поливинилхлоридного кабеля) является процесс NKT (рис. 4) [20, 21], преимуществом которого является отсутствие в продуктах диоксинов, хлорорганических соединений, металлов и пластификаторов. Процесс начинается с предварительной обработки, заключающейся в отделении легких пла-

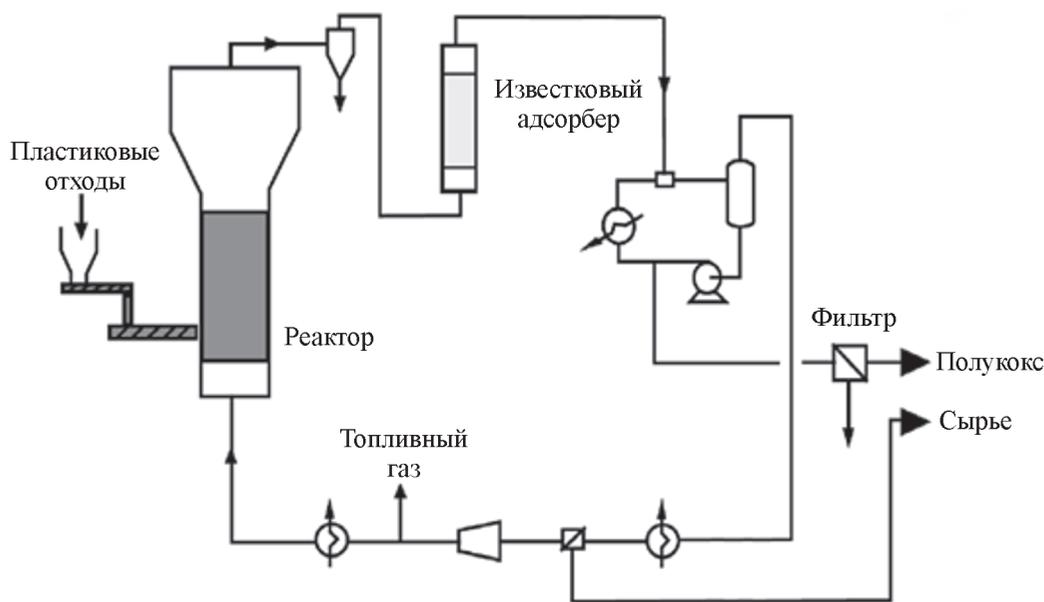


Рис. 3. Схема процесса BP polymer cracking process [20].*

* Разрешение на публикацию получено 10.07.2020, © 2016 John Wiley and Sons.

стиков (полпропилена, полиэтилена и т. д.) и других загрязнителей (дерево, песок, железо, сталь, латунь, медь и др.). Муниципальные отходы пластика затем поступают в реактор при низком давлении (2–3 бар) и умеренной температуре (375°C). В процессе переработки выделяется небольшой объем углекислого газа, образующегося в результате реакции между известью и хлористым водородом.

В результате двустадийного пиролиза отходов поливинилхлорида с наполнителем и сорбентом CaCO₃ в процессе NKT-Watech при повышенных температурах полимерные цепи разрушаются, образуя большое количество полукокса, а полученный в ходе реакции хлорид кальция обрабатывают для дальнейшего использования [23]. Проведение каталитического крекинга отходов, содержащих поливинилхлорид, не представляется возможным за счет быстрой дезактивации катализатора образующимися в процессе углеродистыми отложениями, содержащими Cl либо N [24].

Технология процесса каталитического пиролиза при атмосферном давлении (Katalytische Drucklose Verölung) [25], разработанная немецкой компанией Alphakat GmbH, позволяет получать дизельное топливо, керосин и нефть путем каталитического преобразования биомассы и смешанных отходов при атмосферном давлении при полном удалении атомов кислорода, азота и хлора из субстратов (250–320°C).

Дехлорирование проводится путем нейтрализации ионообменного катализатора [26, 27].

Процесс газификации пластиковых отходов Техасо — самая распространенная на данный момент технология среди газификационных методов. Первые пилотные установки (10 т/день) были испытаны в США [28]. При термическом разжижении муниципальных отходов пластика, содержащих до 10% поливинилхлорида, деполимеризуются в синтетическое тяжелое масло и некоторые конденсируемые и неконденсируемые газовые фракции [29]. Газификация осуществляется кислородом и паром при температуре 1200–1500°C. После ряда процессов очистки (удаление HCl и HF) получают чистый и сухой синтез-газ, состоящий преимущественно из CO и H₂ и незначительного количества CH₄, CO₂, H₂O и некоторых инертных газов [20]. Отходы подаются в реактор (печь) вместе с лигнитом (в форме брикетов) и отработанным маслом. Жидкие углеводороды подвергаются дальнейшей переработке под давлением масла. Газ используется в основном для производства метанола и электроэнергии.

Еще одним промышленным способом переработки хлорсодержащих отходов пластика является процесс Veba Combi Cracking Process (Veba Oel AG), основанный на гидрокрекинге, т. е. на обработке отходов водородом (1992) [20, 21, 30]. По технологии Veba Oel AG путем сжижения угля получают нефть и га-

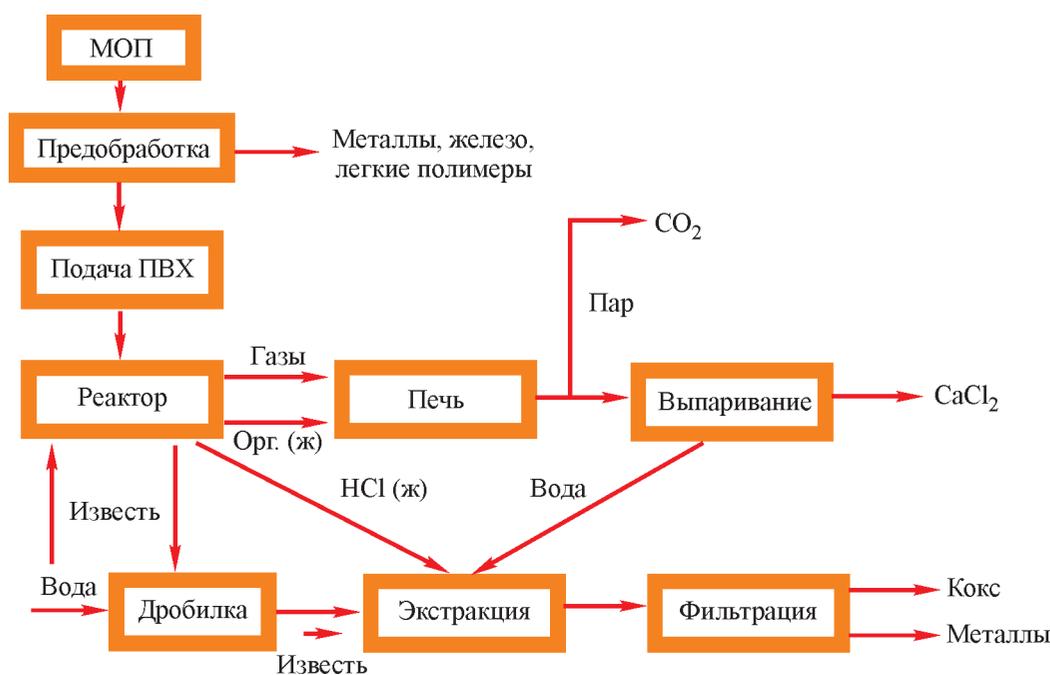


Рис. 4. Схема процесса NKT [20, 21].*

* Разрешение на публикацию получено 10.07.2020, © 2016 John Wiley and Sons.

зойль. Конфигурация установки процесса Veba Combi Cracking Process в переработке муниципальных отходов пластика, содержащих менее 4% поливинилхлорида (62 мас% хлора), включает две секции — деполимеризации и гидрокрекинга. В первой секции при температуре от 350 до 400°C протекает дехлорирование поливинилхлорида и разложение полимерных отходов. Основная часть хлора (80%), выделенного из поливинилхлорида, представляет собой газ HCl, промывая который, получают технический хлороводород. Частично конденсированный продукт деполимеризации, содержащий 18% хлороводорода [20], вводится в секцию гидроочистки, где HCl удаляется с пластовой водой. Очищенный от хлороводорода конденсат и образующиеся газы смешивают с деполимеризованным материалом для обработки в секции гидрокрекинга [30] и гидрируют при 400–450°C под высоким давлением (~100 бар) в жидкофазном реакторе с неподвижным слоем. Путем разделения после гидроочистки получают синтетическую сырую нефть и гидрирующий битум — поток гидрированного остатка, содержащего тяжелые углеводороды, загрязненные золой, металлами и инертными солями. Смешивая этот битум с углем, можно получать кокс (до 2 мас%). В отходящем газе (E-gas) образуются легкие крекирующие продукты, которые очищают от H₂S и NH₃. Оставшуюся часть хлора (2 мас% Cl по весу в поливинилхлориде) в виде хлорированных соединений сорбируют CaO с образованием CaCl₂.

Во всех этих процессах использование полученных продуктов как сырья для нефтехимии возможно лишь после полного последующего удаления хлорсодержащих соединений. Исследование механизмов процессов пиролиза, крекинга, газификации, механохимической переработки и развитие возможных альтернативных подходов к переработке хлорсодержащих отходов стало предметом исследований в последние 15 лет. В следующих разделах эти процессы будут рассмотрены подробно.

Пиролиз

Пиролиз отходов, содержащих поливинилхлорид, классифицируется на несколько типов:

— некаталитический и каталитический, в каталитическом пиролизе добавление катализатора способствует ускорению дехлорирования, а добавление сорбента снижает долю хлора в продуктах;

— пиролиз чистого поливинилхлорида и поливинилхлорид-содержащих смесей (двухкомпонентных, многокомпонентных смесей с поливинилхлоридом, хлор- и бромсодержащих смесей, муниципальных

отходов пластика, совместный пиролиз отходов поливинилхлорида и биомассы);

— одностадийный и двухстадийный пиролиз. В первом случае происходит одновременно процесс дехлорирования отходов поливинилхлорида и крекинг продуктов разложения, во втором случае удаление хлорсодержащих соединений проводят либо в начале процесса (разложение поливинилхлорида с добавлением сорбента), либо в конце процесса (добавление сорбента в продукты пиролиза).

Пиролиз чистого поливинилхлорида, не содержащего примеси. Термическое разложение поливинилхлорида представляет собой двухступенчатый процесс (рис. 5) [31]. Первый этап включает дегидрохлорирование полимера, что приводит к образованию сопряженных двойных связей, разрыв которых происходит на втором этапе. Основными лабильными участками дегидрохлорирования являются третичные хлорины. На втором этапе разложение дегидрохлорированного продукта продолжается за счет крекинга и пиролиза углеводородов линейной или циклической структуры с низким содержанием углерода. Сопряженная полиеновая структура, образующаяся в процессе выделения HCl и имеющая как *цис*-, так и *транс*-положения, подвергается ароматизации/циклизации и сшиванию с формированием широкого спектра углеводородных продуктов.

Разложение поливинилхлорида на первом этапе протекает в интервале 280–400°C с массопотерей до 65% (в пересчете на весь остаток). Температура, при которой происходит наибольшая потеря массы на первом этапе, составляет 320°C. Вторая стадия разложения поливинилхлорида наблюдается в интервале

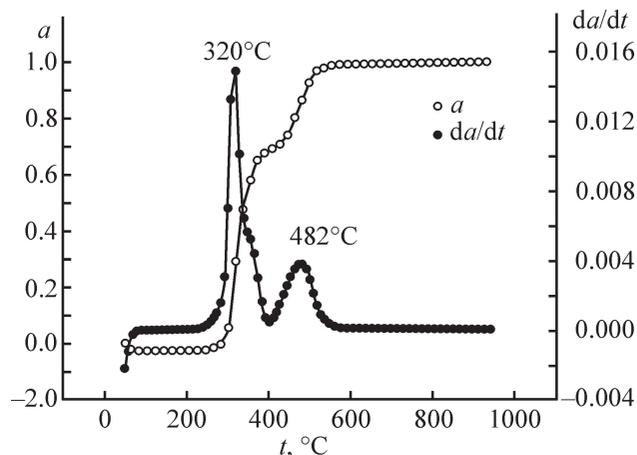


Рис. 5. Термогравиметрическая кривая разложения поливинилхлорида [31].*

* Разрешение на публикацию получено 10.07.2020, © 2008 Elsevier.

400–560°C с температурой максимального изменения массы, равной 482°C, и потерей до 35% массы. При этом первая стадия деградации протекает быстрее, чем вторая. Продукты пиролиза состоят из хлористого водорода (56%), бензола и его производных (6.3%), углеводородных газов (28.6%) и твердого полукокса (9.1%) [32], степень дехлорирования составляет 99% (табл. 1).

Использование реактора с проволочной сеткой в пиролизе поливинилхлорида позволило свести к минимуму взаимодействие образующихся летучих и пиролизующихся частиц поливинилхлорида, а также вторичных реакций летучих компонентов [33]. С повышением температуры пиролиза до 500°C выход полукокса снижался до 16% (рис. 6), доля атомов хлора в поливинилхлориде при этом падала с 55 до 1%.

Исследование механизма пиролиза показало, что при температуре ниже 450°C большая часть потери массы происходит за счет дегидрохлорирования, в то время как углеводороды, образующиеся в процессе, составляют значительную массопотерю при повышенных температурах (>450°C). 88% потери массы при 450°C обусловлено дегидрохлорированием, в то время как только 12% приходится на выделение углеводородов. Это говорит о том, что процесс циклизации/ароматизации начинается на ранней стадии, в то время как образование/выделение ароматических углеводородов — на поздней стадии дегидрохлорирования.

Помимо образования хлорорганических соединений одним из основных недостатков пиролиза по-

ливинилхлорида и, как следствие, пиролиза муниципальных отходов пластика является образование полициклических ароматических углеводородов (схема 1), выбросы которых в окружающую среду негативно влияют на здоровье людей [34]. Исследование влияния температуры на образование полициклических ароматических углеводородов с 2–4 кольцами в смоле пиролиза поливинилхлорида показало, что с повышением температуры до 900°C доля некоторых полициклических ароматических углеводородов возрастала в 6–8 раз, причем выход полициклических ароматических углеводородов, полученный при медленном пиролизе, был значительно ниже по сравнению с быстрым пиролизом.

С повышением температуры от 500 до 900°C выход HCl снижался с 54.7 до 30.2%, тогда как увеличивался объем газообразных углеводородов. Медленный пиролиз способствовал более высокому выходу HCl и более низкому выходу газа и смолы в отличие от быстрого пиролиза, в котором неполное дегидрохлорирование поливинилхлорида приводило к образованию хлорированных ароматических соединений.

Использование добавок при пиролизе поливинилхлорида во многих исследованиях предполагает либо ускорение процесса дехлорирования поливинилхлорида за счет снижения температуры начала массопотери [35], либо уменьшение доли хлорсодержащих соединений в продуктах реакции благодаря связыванию выделяющегося HCl сорбентами [3].

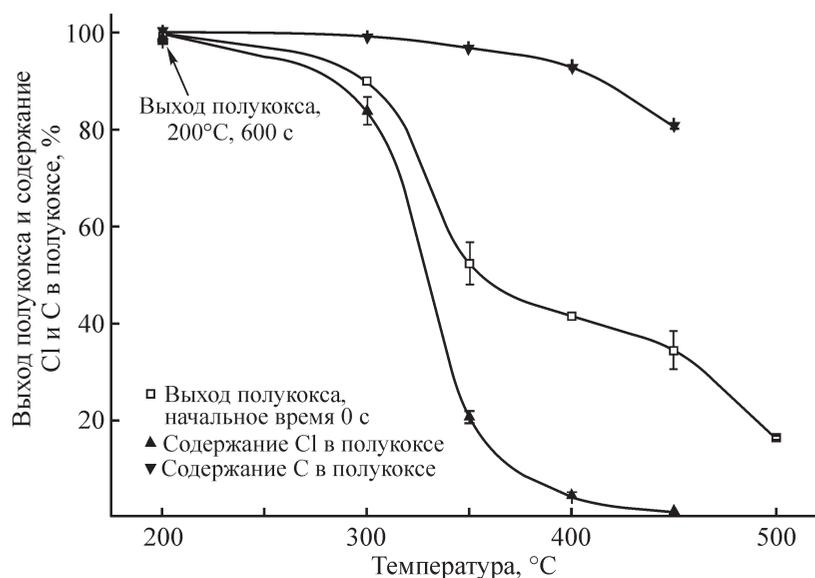


Рис. 6. Выход полукокса и содержание в полукоксе атомов хлора и углерода с повышением температуры пиролиза [33].*

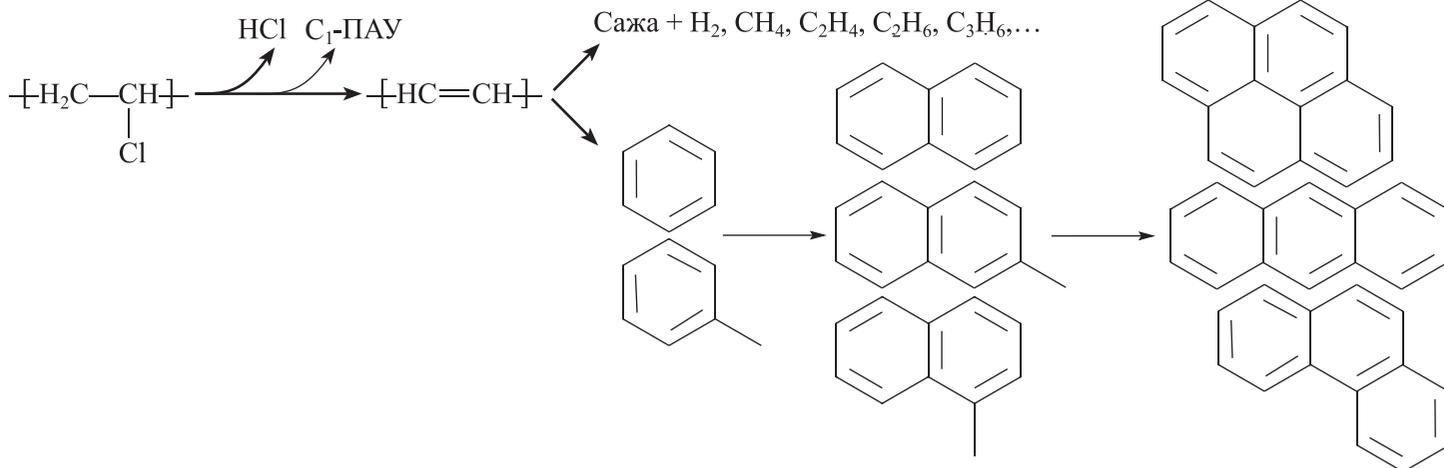
* Разрешение на публикацию получено 10.07.2020, © 2016 Elsevier.

Таблица 1
Характеристики каталитического пиролиза поливинилхлорида

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Результаты	Литературный источник
Поливинилхлорид	56.5	—	—	520°C, N ₂	56% HCl, 6.3% бензол и его производные, 28.6% газообразные углеводороды, 9.1% твердый остаток	[32]
Поливинилхлорид	55	—	—	500°C, N ₂	54% HCl, 16% твердый остаток	[33]
Поливинилхлорид	56.32	—	—	500–900°C, N ₂	54.7% HCl, 21% смола, 20% кокс, 4.3% газообразные углеводороды (500°C)	[34]
Поливинилхлорид	54.8–55.6	—	—	1 ч, 150°C + 1 ч, 430°C, N ₂	30.2% HCl, 14% смола, 36% кокс, 19.8% газообразные углеводороды (900°C)	[36]
Отходы поливинилхлорида	53.3	—	—	1 ч, 150°C + 1 ч, 430°C, N ₂	54.1% HCl	[36]
Поливинилхлорид/нефтяные отсадки (4/6)	—	—	—	1 ч, 150°C + 1 ч, 430°C, N ₂	51.5% HCl	[36]
Поливинилхлорид	54.8–55.6	Fe ₂ O ₃ /C	—	1 ч, 150°C + 1 ч, 430°C, N ₂	20.6% HCl	[36]
Поливинилхлорид	—	—	Поливинилхлорид /MeO = 2:1, где 1 М поливинилхлорида — структурная единица полимера C ₂ H ₃ Cl	350°C, 2 ч, N ₂ 30 мин, 400°C, He 10 мин, 800°C, He	50.6% HCl 800°C, 10 мин, He, хлорбензол/1 г поливинилхлорида 0.15 мг 0.03 мг 0.07 мг 0.24 мг 0.07 мг 0.06 мг 0.15 мг 0.25 мг 0.09 мг	[36] [37]
Поливинилхлорид	50.6	—	—	375°C, 850°C	10 и 20 ppm хлорбензолов 0.88 и 69 ppm хлорфенолов	[39]
Поливинилхлорид	50.6	—	—	850°C	10 ppm хлорбензолов 2.7 ppm хлорфенолов	[39]
Поливинилхлорид	50.6	Fe	Поливинилхлорид/Fe (60/40)	375°C, 850°C	1300 и 33 ppm хлорбензолов 2400 и 602 ppm хлорфенолов	[39]
Отходы поливинилхлорида	—	Пыль электродуговой печи	Сырье/добавка (1:1, 1:2, 1:3)	0–1000°C, N ₂	—	[40, 41]

Схема 1

Механизм образования полициклических ароматических углеводородов в пиролизе поливинилхлорида



Двустадийный пиролиз чистого поливинилхлорида и отходов, содержащих поливинилхлорид, проводили в [36]. При некаталитическом пиролизе чистого поливинилхлорида доля жидкого масла составила 16.9%, отходов поливинилхлорида — 12.1%, а смеси поливинилхлорид/нефтяные остатки — 43.8%. Выход газообразного HCl в этом ряду падал (табл. 1). При добавлении нефтяных остатков к поливинилхлориду в соотношении 4/6 происходило значительное увеличение доли жидкого масла и снижение доли HCl (20.6%), что обусловлено взаимодействием асфальтенов с радикалами хлора, образовавшимися в процессе крекинга поливинилхлорида. Хлорирование асфальтенов протекало очень быстро, о чем свидетельствовало образование меньшего количества выделяемого HCl . Результаты каталитического пиролиза поливинилхлорида над 5% Fe_2O_3/C незначительно отличались от некаталитического: доля газообразного HCl составляла 50.6, жидкого масла — 11.1%, что говорит о неэффективности катализатора в пиролизе поливинилхлорида. При использовании железосодержащего катализатора возрастала доля нерастворимых органических соединений — до 36.6% по сравнению с чистым поливинилхлоридом (28.1%).

Влияние некоторых металлов (Al, Fe, Zn), оксидов металлов (Al, Ti, Cu, Fe, Ca) и карбоксилатов (Zn, Sn) на пиролиз поливинилхлорида было изучено в [35] при температурах 350–550°C. Взаимодействие металлов и оксидов с поливинилхлоридом происходит посредством поверхностных контактов без какого-либо перемешивания. Металлы Fe, Zn, оксиды Fe, Cu и карбоксилат цинка благодаря достаточно большому радиусу катиона способствовали снижению температуры дехлорирования за счет образования хлоридов металлов.

Алюминий не влияет на количество выделившегося в процессе разложения поливинилхлорида HCl , поскольку не взаимодействует с ним из-за пассивирующего оксидного слоя на его поверхности. При образовании бензола из поливинилхлорида происходит не только удаление трех HCl из сегмента шести атомов углерода, но и отделение предварительно образованного циклогексадиенового фрагмента от полимерной цепи. Снижение выхода бензола и толуола также связано с ингибирующим действием железа и цинка. Алюминий способствует образованию HCl и повышает долю алкилароматических соединений. Наряду с бензолом в процессе дехлорирования поливинилхлорида в присутствии алюминия образуются нафталин и антрацен. Присутствие оксида алюминия или диоксида титана приводит к повышению температуры дехлорирования поливинилхлорида и скорости процесса.

Пиролиз поливинилхлорида в присутствии оксидов металлов, в том числе редкоземельных, проводили в [37]. Основными компонентами жидких продуктов являлись ароматические углеводороды C_6-C_{14} , в том числе бензол и толуол. При добавлении Fe_2O_3 и ZnO значительно снижалось количество жидких продуктов, на 30%, по сравнению с количеством масел, образованных при пиролизе чистого поливинилхлорида, а при добавлении Al_2O_3 , наоборот, повышалось, при этом росла доля бензола и толуола. Высокий выход газообразных CO и CO_2 в смеси поливинилхлорид/ Fe_2O_3 обусловлен восстановлением оксида железа до металла в данных условиях. В присутствии Al_2O_3 доля газообразных продуктов была на 70% меньше, чем при пиролизе чистого поливинилхлорида. Наличие PbO и редкоземельных оксидов на выход газов по сравнению с чистым поливинилхлоридом

не влияло. Образование полукокса увеличивалось с добавлением ZnO, тогда как CaO способствовал снижению доли углерода в остатке.

В процессе пиролиза хлор из поливинилхлорида выделяется не только в виде газообразного HCl, который хлорирует оксиды до оксихлоридов и хлоридов металлов, но и в виде хлорорганических соединений, что было показано ранее [3]. Fe₂O₃ и CeO₂, как кислоты Льюиса, способствуют процессу галогенирования бензола по Фриделю–Крафтсу с образованием хлорбензола (табл. 1), тогда как ZnO подавляет этот процесс.

Редкоземельные оксиды (La₂O₃, Nd₂O₃, CeO₂) демонстрировали отличную способность фиксировать значительное количество исходного хлора из поливинилхлорида [37]. Так, добавление La₂O₃ способствовало удалению хлора из поливинилхлорида в виде LaOCl с эффективностью более 95% при 800°C и 75% при 400°C. При 800°C PbO связывал до 70% выделяющегося HCl с образованием хлорида свинца, а Fe₂O₃ и CeO₂ сорбировали всего 20–30% хлороводорода. Хлорирование Al₂O₃ в данных условиях не наблюдалось благодаря инертности оксида.

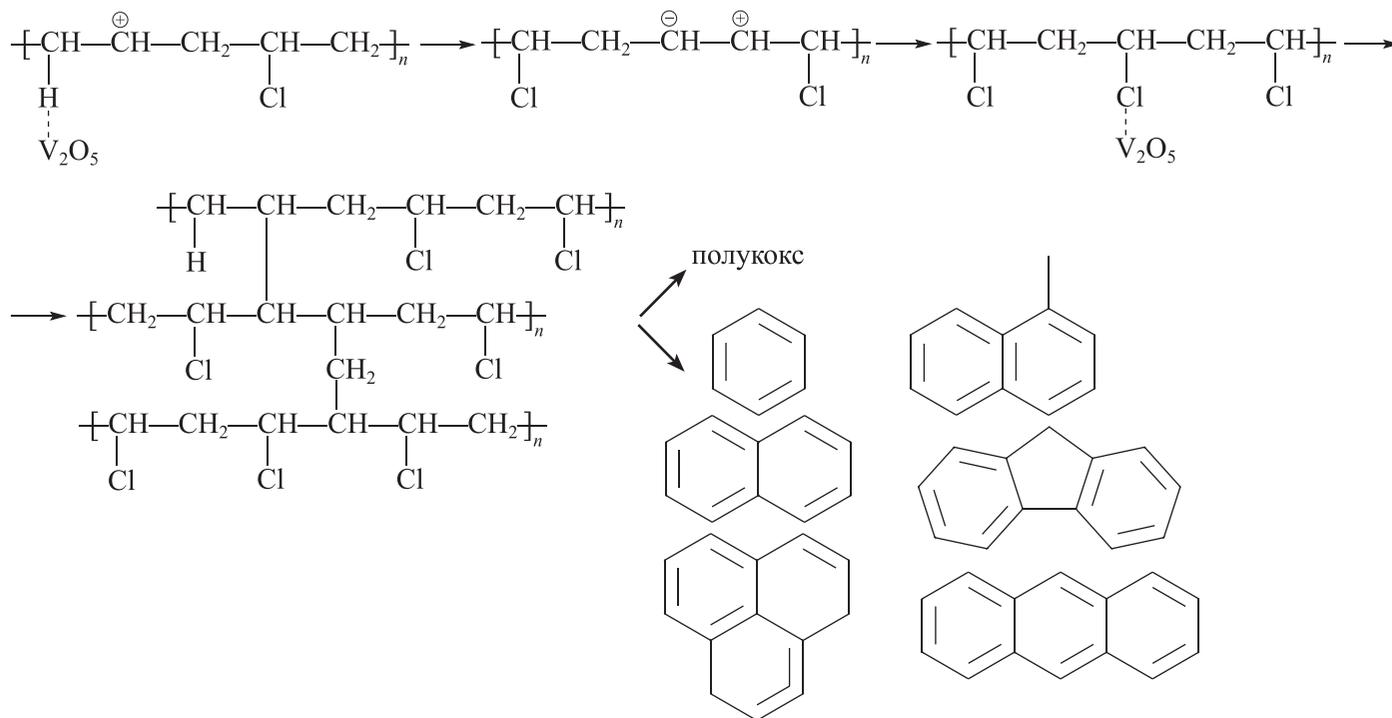
Как и в предыдущих исследованиях, добавление оксидов переходных металлов, таких как V, Mo, Ti, Cu, Zn и Mn, способствовало снижению начальной температуры разложения двух стадий пиролиза поливинилхлорида [38]. Использование данных оксидов

в качестве высокоэффективного подавителя дыма приводило к снижению количества образующихся ароматических соединений и к значительному повышению содержания алифатических соединений в летучих веществах (700°C, N₂). Таким образом, они предотвращали образование полиолефиновых структур, тем самым снижая токсичность летучих продуктов пиролиза. Оксиды переходных металлов (V, Mo, Ti) способствовали межмолекулярной реакции поперечного сшивания, формируя стабильную структуру мостика физической связи и уменьшая образование полициклических ароматических углеводородов. Каталитические свойства оксидов падали в ряду V₂O₅ > MoO₃ > TiO₂. Катион металла в оксиде образовывал водородную связь с ионами водорода в поливинилхлориде (схема 2). Mo⁶⁺ в MoO₃ ингибировал циклизацию цепей поливинилхлорида до ароматических и токсичных соединений.

Оксиды Cu, Zn, Mn способствовали формированию сшитой структуры за счет взаимодействия с выделяющимся HCl, что препятствовало образованию полициклических ароматических углеводородов. Полученные в результате хлориды металлов взаимодействовали с атомом хлора полимера с образованием электрофильного комплекса (схема 3), что способствовало образованию поперечных связей между молекулами за счет электрофильного присо-

Схема 2

Механизм воздействия первого типа оксидов переходных металлов



единения. Эффективность связывания атома хлора оксидами металлов в хлориды уменьшалась в ряду $\text{CuO} > \text{ZnO} > \text{MnO}_2$. Использование MnO_2 приводило к снижению скорости образования HCl , тогда как CuO способствовал процессу дегидрохлорирования поливинилхлорида на первой стадии пиролиза. Добавка цинка приводила к формированию углеродного слоя, уменьшая образование полиенов и ароматических летучих соединений, и снижению концентрации дыма и токсичности.

Применение оксидов всех упомянутых металлов (V , Mo , Ti , Cu , Zn и Mn) способствовало увеличению количества остаточного углерода в системе и образованию карбонизированного слоя.

Одно- и двустадийное сжигание чистого поливинилхлорида и смеси поливинилхлорид/наночастицы железа (60/40) при 850°C и в две стадии (375 и 850°C) проводилось в [39]. Сжигание поливинилхлорида протекало в два этапа: термическое разложение с выделением HCl и бензола и последующее сжигание углеродистого остатка. Присутствие наночастиц железа ускоряло процесс дегидрохлорирования за счет снижения температуры начала потери массы, как и в [35]. Так, в продуктах всех процессов сжигания были обнаружены хлорбензолы и хлорфенолы, наличие наночастиц Fe повышало их количество в

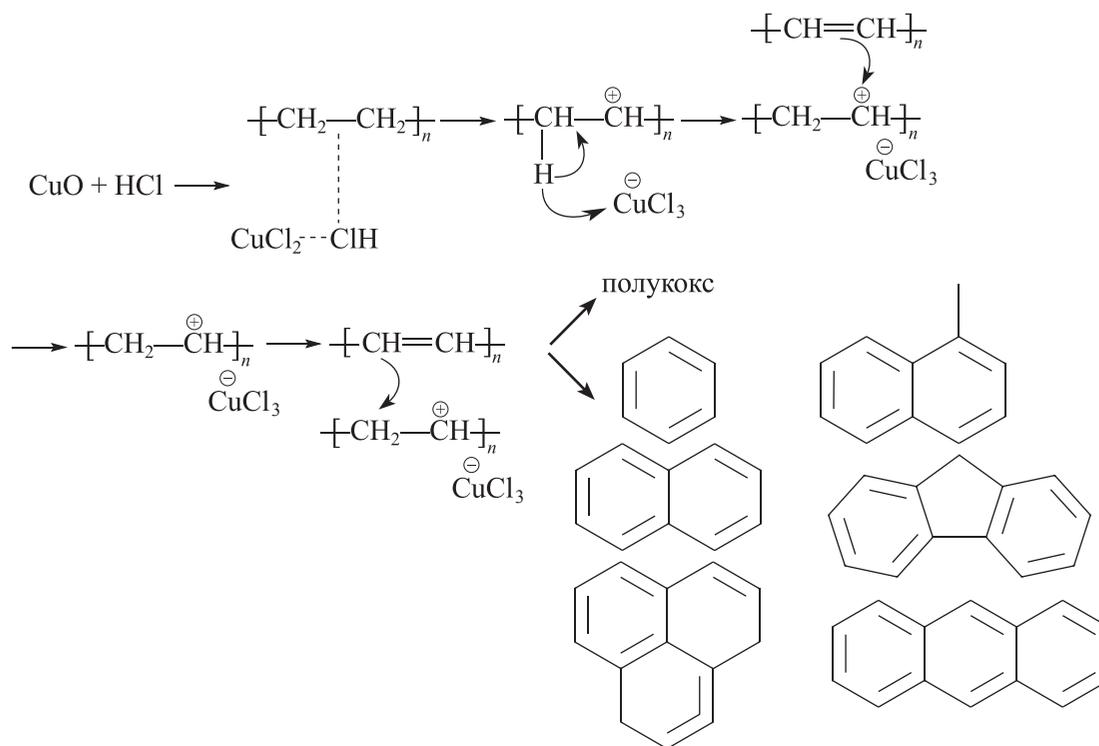
10–30 раз. Образующийся в процессе сжигания смеси поливинилхлорид/ Fe и действующий в качестве кислоты Льюиса хлорид железа способствуют процессу межмолекулярной циклизации полиеновой цепи (внутримолекулярная циклизация не происходит), что приводило к образованию незамещенных ароматических соединений, таких как бензол и некоторые полициклические ароматические углеводороды, и их хлорированию.

За счет каталитического оксихлорирования FeCl_3 промежуточной полимерной цепи, образующейся при дегидрохлорировании поливинилхлорида в смеси He/O_2 , содержание токсичных полихлорированных дибензодиоксинов достигало 8217 тыс. μg в 1 г поливинилхлорида, в то время как без Fe это значение составляло всего 183 μg в 1 г поливинилхлорида.

Авторы [40, 41] исследовали кинетику пиролиза отходов поливинилхлорида, смешанных с пылью электродуговой печи (ПЭДП), являющейся побочным продуктом металлургических процессов, образующейся в электродуговых печах во время выплавки стали. Токсичность пыли обусловлена наличием соединений тяжелых металлов: цинцита (ZnO), франклинита (ZnFe_2O_4), магнетита (Fe_3O_4), гематита (Fe_2O_3), галита (NaCl), сильвита (KCl), гидроксихлорида свинца (PbOHCl) и т. д.

Схема 3

Механизм воздействия второго типа оксидов переходных металлов



За счет быстрого взаимодействия выделяющегося HCl с оксидами металлов снижалась температура начала массопотери. Общая потеря массы на первой стадии пиролиза смесей поливинилхлорид/ПЭДП с соотношениями 1:1, 1:2 и 1:3 составляла 21.5, 32 и 39% соответственно, что ниже, чем у чистого поливинилхлорида (45–55%), а увеличение остаточной массы, связанной с образованием хлоридов металлов в твердой фазе, — 26, 20 и 16.5% соответственно. Также наблюдалось увеличение выхода бензола за счет циклизации и разложения полиена, образующегося при выделении хлороводорода из поливинилхлорида. С помощью масс-спектропии было обнаружено образование метанола и пропина при температуре выше 350°C. Оксиды железа оставались в остатке пиролиза, в то время как Zn и Pb превращались в растворимые хлориды металлов, которые в дальнейшем можно было извлечь выщелачиванием в воде.

Использование катализаторов во всех случаях ускоряло процесс дехлорирования поливинилхлорида, при этом некоторые, такие как Fe₂O₃ и CeO₂ [3], за счет кислотных свойств способствовали образованию хлорорганических соединений в пиролизном масле, а также снижали долю пиролизного масла в продуктах [35]. Основные оксиды (La₂O₃ [3], CaO [33, 35]), а также амфотерный ZnO действовали в качестве связующего хлороводород сорбента, снижая содержание хлорсодержащих соединений как в газообразных продуктах, так и в жидких маслах. Образующиеся хлориды металлов в твердом остатке удаляли, как правило, выщелачиванием. Сжигание частиц поливинилхлорида при высоких температурах [39] в присутствии частиц железа приводило к значительному образованию не только хлорбензолов и хлорфенолов, но и более опасных полихлорированных дибензодиоксинов. Полученные результаты использования металлов и их оксидов в лабораторных экспериментах пиролиза чистого поливинилхлорида позволят применять их уже в пиролизе поливинилхлорид-содержащих смесей.

Пиролиз бинарных смесей, содержащих поливинилхлорид. Поливинилхлорид [31] начинает разрушаться при 250–260°C, разложение происходит в два этапа: 250–360°C соответствует полному удалению HCl с образованием 54.2 мас% углеродистого остатка, $T \geq 410^\circ\text{C}$ — деградации и циклизации оставшейся полиеновой структуры с образованием 15 мас% остатка (рис. 7) [42]. Полиэтилентерефталат разрушается при 400–500°C, оставляя около 15 мас% твердого остатка, который в свою очередь разлагается при более высокой температуре (>640°C). Разложение полистирола начинается при 300 и заканчивается при

490°C образованием 1.5 мас% остатка. Полипропилен и полиэтилен деградируют при более высоких температурах — 420–530 и 450–550°C соответственно. Разложение акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера протекает, как правило, одностадийно при 349–514°C, при этом оставляя всего 1.7 мас% твердого остатка [43].

Максимальные скорости разложения чистого поливинилхлорида в работе [44] наблюдались при 321 и 493°C. Добавление полиэтилена, полистирола и смеси полиэтилен/полистирол не изменяло температуры начала дехлорирования, изменялся только температурный режим второй стадии, т. е. циклизации/ароматизации, шивки и крекинга. Так, второй этап разложения смеси полиэтилен/поливинилхлорид в соотношении 1:1 протекал с максимальной скоростью при 507°C, т. е. добавление полиэтилена способствовало повышению температуры разложения поливинилхлорида. Добавление полистирола и смеси полиэтилен/полистирол, наоборот, приводило к снижению этой температуры до 462 и 456°C.

Влияние полипропилена, полиэтилена низкой плотности и полистирола на двухкомпонентный пиролиз поливинилхлорид-содержащих смесей изучали в [45], при этом пиролиз смеси полипропилен/поливинилхлорид проводили при температуре 380°C, смеси полиэтилен/поливинилхлорид — при 430°C, смеси полистирол/поливинилхлорид — при 360°C, выбор температуры был обусловлен температурами разложения компонентов смеси с поливинилхлоридом. Добавление полимера к поливинилхлориду во всех случаях приводило к повышению доли жидких

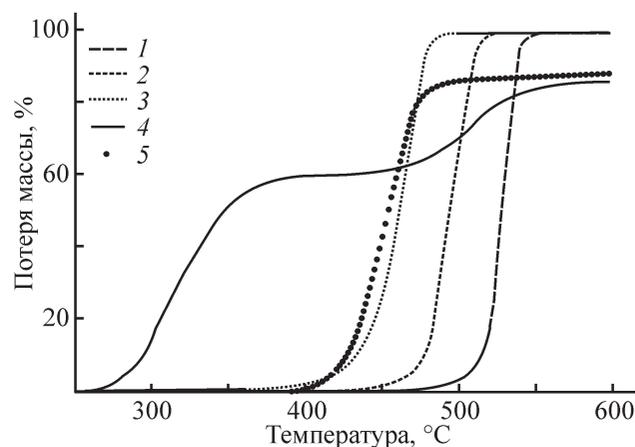


Рис. 7. Термогравиметрические кривые полиэтилена (1), полипропилена (2), полистирола (3), поливинилхлорида (4), полиэтилентерефталата (5) [42].*

* Разрешение на публикацию получено 10.07.2020, © 2004 Elsevier.

масел по сравнению с чистым поливинилхлоридом. Выход пиролизных масел падал в ряду полипропилен/поливинилхлорид (73%) > полиэтилен/поливинилхлорид (69%) > полистирол/поливинилхлорид (60%), при этом больший выход твердого остатка (27%), который состоит из полукокса и тяжелых углеводородов, достигался в случае разложения смеси полистирол/поливинилхлорид. Большая часть хлора из поливинилхлорида выделялась в виде газообразного HCl (91–96%). За счет взаимодействия выделяющегося хлороводорода из поливинилхлорида и образующихся мономеров из полистирола, полипропилена, полиэтилена значительно возрастала доля хлорорганических соединений (до 3–12%) по сравнению с долей хлорированных соединений, образованных при пиролизе чистого поливинилхлорида [39]. Содержание хлорорганических соединений в жидких продуктах падало в ряду полипропилен/поливинилхлорид > полистирол/поливинилхлорид > полиэтилен/поливинилхлорид с 12 700 до 2800 ppm (табл. 2). В пиролизных маслах основную часть соответственно представляли мономеры полипропилена, полистирола и полиэтилена и их производные.

Пиролиз смеси полистирол/поливинилхлорид [46] при температуре пиролиза полиэтилен/поливинилхлорид (430°C) в потоке N₂ приводил к повышению выхода масел (67.7%), а пиролиз полипропилен/поливинилхлорид [46], наоборот, к снижению их доли (56.7%) по сравнению с пиролизом смесей, исследуемым в работе [45]. Эффективность повышения температуры заключалась в образовании меньшего количества хлорорганических соединений в пиролизных маслах — 81 ppm в продуктах смеси полистирол/поливинилхлорид и 365 ppm в продуктах смеси полипропилен/поливинилхлорид [46].

Влияние добавки акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера на пиролиз поливинилхлорида изучалось при различных массовых соотношениях в смеси (1/3, 1/1, 3/1) [43]. Основными компонентами пиролизного масла акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера являлись его мономеры, т. е. стирол, бензол, α-метилстирол и бензолбутаннитрил. Взаимодействие акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера и поливинилхлорида в смеси приводило к более раннему разложению и поливинилхлорида с ускорением выделения HCl, и акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера. На первом этапе протекало дехлорирование поливинилхлорида с потерей массы смесей акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольный сополимер/поливинилхлорид 15, 29.4 и 41.9% при соотношении 75/25, 50/50 и 25/75 соответственно

(243–378°C), тогда как на втором, за счет разложения сополимера — уже 76.3, 56.3 и 40.5% соответственно (367–533°C). Первые пики потери массы смесей в соотношении 75/25, 50/50 и 25/75 зафиксированы при 304, 311 и 317°C соответственно, в то время как при разложении чистого поливинилхлорида эта температура составляла 322°C. Доля твердого остатка возрастала с повышением содержания поливинилхлорида до 17.6%.

Сравнение пиролиза поливинилиденхлорида с поливинилхлоридом, как чистого, так и в смеси с полипропиленом, полиэтиленом и полистиролом, проводилось в [47]. Пиролиз чистого поливинилиденхлорида сопровождался образованием 68% газов и 32% твердого остатка в отличие от чистого поливинилхлорида [36] без жидких продуктов за счет большего содержания хлора (73.2 мас% Cl) и более низкой температуры разложения. Разложение поливинилиденхлорида начинается уже при 200°C в отличие от 250°C при разложении поливинилхлорида, и происходит потеря более 50% массы при 300°C против 350 у поливинилхлорида. Пиролиз двухкомпонентных смесей, т. е. добавление к поливинилиденхлориду других полимеров, приводит к образованию 61–74% пиролизного масла за счет снижения доли газов и твердого остатка, которого в отличие от чистого поливинилиденхлорида было получено не более 5–9%.

Образование хлорированных углеводородов в жидких продуктах уменьшалось в ряду полистирол/поливинилиденхлорид > полипропилен/поливинилиденхлорид > полиэтилен/поливинилиденхлорид, при этом содержание хлорсодержащих соединений в продуктах было в разы меньше, чем в аналогичных смесях с поливинилхлоридом, хотя доля атомов хлора в поливинилиденхлориде выше, чем в поливинилхлориде. Этот факт можно объяснить тем, что большая часть хлора из поливинилиденхлорида выделялась при более низких температурах, чем из поливинилхлорида, и тем, что происходило разложение полиэтилена, полипропилена и полистирола. Наибольшее содержание хлорированных углеводородов в маслах смеси полистирол/поливинилиденхлорид было связано с более высокой реакционной способностью стирольного мономера с HCl по сравнению с другими ненасыщенными углеводородами.

Основными хлорсодержащими продуктами в пиролизном масле смесей полиэтилен/поливинилиденхлорид и полипропилен/поливинилиденхлорид являлись 2-хлор-2-метилпропан и 2-хлор-2-метилпентан и 2-хлор-этилбензол и 2-хлор-2-фенилпропан в смеси полистирол/поливинилиденхлорид, как и в аналогичных смесях поливинилхлорида.

Таблица 2
Условия каталитического пиролиза бинарных смесей

Полимер/сополимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	—	—	380°C, N ₂	~100% (8.8% в масле, 89.4% HCl)	[45]
ПС/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	—	—	360°C, N ₂	~100% (4.2% в масле, 91.8% HCl)	[45]
ПЭ/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	—	—	430°C, N ₂	~100% (1.8% в масле, 96.6% HCl)	[45]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	—	—	430°C, N ₂	~100% (0.2% в масле, 98% HCl)	[46]
ПС/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	—	—	430°C, N ₂	~100% (0.5% в масле, 92.3% HCl)	[46]
ПВДХ 10 г	73.2	—	—	430°C, N ₂	~100% (68% HCl, 32% в твердом остатке)	[47]
ПП/ПВДХ (9:1) 10 г	73.2 ПВДХ	—	—	430°C, N ₂	~100% (98.2% HCl, 0.2% соединений хлорорганических)	[47]
ПЭ/ПВДХ (9:1) 10 г	73.2 ПВДХ	—	—	430°C, N ₂	~100% (91.3% HCl, 0.1% соединений хлорорганических)	[47]
ПС/ПВДХ (9:1) 10 г	73.2 ПВДХ	—	—	430°C, N ₂	~100% (83.9% HCl, 2% соединений хлорорганических)	[47]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	51.5 в ПВХ	—	—	400°C, N ₂	80% HCl 20% соединений хлорорганических)	[48]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	51.5 в ПВХ	MgO	ПП/ПВХ/MgO = 4/1/1	400°C, N ₂	95.7% (8.7% HCl, 5% соединений хлорорганических)	[48]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	51.5 в ПВХ	MgO/C	ПП/ПВХ/MgO/C = 4/1/1	400°C, N ₂	97.1% (1.1% HCl, 1% соединений хлорорганических)	[48]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	51.5 в ПВХ	La-MgO	ПП/ПВХ/La-MgO = 4/1/1	400°C, N ₂	99% (0.54% HCl, 0.11% соединений хлорорганических)	[49]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	51.5 в ПВХ	Оксид Al-Mg	ПП/ПВХ/Al-Mg = 4/1/1	380°C, N ₂	~100% (6.1% HCl, 2.8% соединений хлорорганических)	[50]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	51.5 в ПВХ	MgO	ПП/ПВХ/MgO = 4/1/1	380°C, N ₂	~100% (29% HCl, 3.7% соединений хлорорганических)	[50]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	51.5 в ПВХ	γ-Al ₂ O ₃	ПП/ПВХ/γ-Al ₂ O ₃ = 4/1/1	380°C, N ₂	~100% (82.3% HCl, 8.1% соединений хлорорганических)	[50]
ПЭ/ПВХ (4:1) 10 г	51.5 в ПВХ	Оксид Al-Mg	ПЭНП/ПВХ/Al-Mg = 4/1/1	420°C, N ₂	~100% (5.7% HCl, 1.1% соединений хлорорганических)	[50]

Таблица 2 (продолжение)

Полимер/сополимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПС/ПВХ (4:1) 10 г	51.5 в ПВХ	Оксид Al-Mg	ПЭ/ПВХ/Al-Mg = 4/1/1	360°C, N ₂	100% (6.5% HCl, 1.5% соединений хлорорганических)	[50]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , FeOOH, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Смесь/кат. = 10/1 Смесь/сорб. = 5/1	380°C, N ₂	~100% (0.8% соединений хлорорганических)	[45]
ПЭ/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	—	—	430°C, поток N ₂	97.3% (96.2% HCl, 0.1% соединений хлорорганических)	[46]
ПЭ/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Смесь/кат. = 10/1	430°C, поток N ₂	~100% (82.7% HCl, 0.7% соединений хлорорганических)	[46]
ПЭ/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	γ-Fe ₂ O ₃	Смесь/сорб. = 5/1	430°C, поток N ₂	~100% (34.7% HCl, 0.2% соединений хлорорганических)	[46]
ПЭ/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	RedMud	Смесь/сорб. = 5/1	430°C, поток N ₂	~100% (23.1% HCl, 0.26% соединений хлорорганических)	[46]
ПП/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	RedMud	Смесь/сорб. = 5/1	430°C, поток N ₂	~100% (29.9% HCl, 0.39% соединений хлорорганических)	[46]
ПС/ПВХ (4:1) 10 г	52.8 в ПВХ	RedMud	Смесь/сорб. = 5/1	430°C, поток N ₂	~100% (22.1% HCl, 0.25% соединений хлорорганических)	[46]
Отходы ПЭНП/отходы ПВХ (96%/4%) 200 г	0.2 в ПЭНП, 21.5 в ПВХ	—	—	400, 700°C, поток N ₂	~100%, 500 ppm в масле	[52]
Отходы ПЭНП/отходы ПВХ (96%/4%) 200 г	0.2 в ПЭНП, 21.5 в ПВХ	CaO	Смесь/сорб. = 200 г/400 г	400, 700°C, поток N ₂	~100%, 9.25 ppm в масле	[52]

Примечание. ПП — полипропилен, ПВХ — поливинилхлорид, ПС — полистирол, ПЭ — полиэтилен, ПВДХ — поливинилиденхлорид, ПЭНП — полиэтилен низкой плотности

Использование сорбентов необходимо для связывания выделяемого газообразного хлороводорода, что, как правило, приводит к снижению газообразного хлора и хлора в жидких продуктах. При этом большая часть хлора, образованного при разложении поливинилхлорида, уходит в твердый остаток в виде хлоридов металлов.

В [48] при пиролизе смеси полипропилен/поливинилхлорид в качестве HCl-сорбента использовали MgO и MgO/C. Композитный MgO/C был получен путем взаимодействия Mg(OH)₂ и сахарозы, используемой в качестве источника углерода, который в свою очередь способствовал предотвращению агломерации синтезированных наночастиц MgO. За счет большей площади поверхности и меньшего размера частиц у MgO/C по сравнению с MgO усиливалось взаимодействие сорбента MgO/C с выделяющимся в процессе пиролиза HCl, при этом наличие углерода в композите способствовало разложению хлорорганических соединений, образующихся в данном процессе (табл. 2).

При некаталитическом пиролизе смеси полипропилен/поливинилхлорид доля газообразного HCl составляла 80, хлорорганических соединений — 20%. С добавлением сорбентов доля выделившегося хлороводорода и хлорорганических соединений значительно снижалась: до 13.7% над MgO и до 2.1% над MgO/C, где 1.1% — HCl и 1% — хлорированные углеводороды, такие как 2-хлор-2-метилпропан, 2-хлор-2-метилбутан, 2-хлор-2-метилпентан и 3-хлор-3-метилпентан. Оставшийся хлор (около 95%) выделялся в виде хлорида магния над MgO/C и около 82% — над MgO.

Добавление La в MgO заметно ускоряло скорость разложения смеси полипропилен/поливинилхлорид и приводило к снижению среднего числа углеродных атомов в жидких продуктах [49] (до 10 над La-MgO и до 20 над MgO), что можно объяснить значительным повышением числа кислотных центров в катализаторе за счет La₂O₃ и большей площади его поверхности. По сравнению с результатами, полученными при пиролизе полимерной смеси в присутствии MgO и MgO/C [48], за счет усиленного взаимодействия сорбента La-MgO [37] с образующимся в ходе разложения поливинилхлорида хлороводородом доля HCl снижалась до 0.54, а доля хлорорганических соединений — до 0.11%. Поскольку на поверхности катализатора MgO в процессе реакции образовывалась «кора» MgCl₂, ингибирующая дальнейшую способность дегидрохлорирования поливинилхлорида, данный катализатор не мог далее повторно использоваться, тогда как

La-MgO проявлял активность и стабильность в течение 5 циклов.

Влияние сорбентов и катализаторов на удаление хлора в пиролизе смесей полипропилен/поливинилхлорид, полиэтилен низкой плотности/поливинилхлорид и полистирол/поливинилхлорид при температурах, обусловленных температурами разложения компонентов смеси с поливинилхлоридом, изучалось в [50]. При пиролизе смеси полипропилен/поливинилхлорид доля газообразного HCl падала с 82.3 до 6.1% в ряду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Al-Mg}$, где Al-Mg — композитный оксид, полученный осаждением солей металлов в спиртовом растворе NH₃ с последующим прокаливанием, в то время как доля хлороводорода, выделяемого в процессе некаталитического пиролиза смеси, составляла 88.2%. Доля хлорорганических соединений аналогично снижалась до 2.8%, тогда как в продуктах некаталитического пиролиза их доля составляла 11.7%. Высокая эффективность композитного катализатора по сравнению с другими добавками была связана с кислотно-основными свойствами его компонентов, взаимно усиливающих друг друга: благодаря основным свойствам MgO проявлял значительную дехлорирующую способность, благодаря кислотным свойствам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — крекинговую.

При пиролизе смесей полиэтилен низкой плотности/поливинилхлорид и полистирол/поливинилхлорид наблюдалась аналогичная эффективность композитного катализатора: Al-Mg, связывая в 17–19 раз больше газообразного хлороводорода, снижал долю органического хлора в 3–4 раза по сравнению с некаталитическим пиролизом. Путем взаимодействия композита с выделяющимся HCl до 91–93% хлороводорода было преобразовано в хлориды металлов.

В [45] рассматривалось одновременное использование катализатора Al₂O₃-SiO₂ (SA-1) и сорбентов на основе оксидов железа (FeOOH, Fe₂O₃, Fe₃O₄) в пиролизе смеси полипропилен/поливинилхлорид. Как и в [50], добавка Al₂O₃-SiO₂ способствовала значительному ускорению процесса разложения полимеров и снижению удельного веса жидких продуктов по сравнению со скоростью термического разложения и удельным весом образованных в его процессе жидких продуктов, а сорбенты снижали долю хлорорганических соединений. Лучший результат был достигнут при парофазном контакте смеси катализатора и сорбента — 1100 ppm хлорированных углеводородов (C₆-C₁₀) в жидкой фазе, тогда как в пиролизном масле, образованном в результате разложения смеси полипропилен/поливинилхлорид, органического хлора содержалось 12700 ppm. Сравнение железосодер-

жащих сорбентов показало, что наиболее эффективными оказались FeOOH и Fe_3O_4 .

Сравнение каталитических и дехлорирующих свойств катализатора SA-1 и сорбентов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и RedMud, состоящего из смеси оксидов металлов, изучалось в пиролизе смеси полиэтилен/поливинилхлорид в [46]. Доля газообразного HCl , выделяемого при разложении поливинилхлорида, падала в ряду «без катализатора» > SA-1 > $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ > RedMud до 23.1%. Как и в [45], SA-1 проявлял лишь каталитические свойства в разложении поливинилхлорида. Лучшая поглощательная способность RedMud была обусловлена большей адсорбцией HCl на поверхности сорбента по сравнению с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [51]. Меньшее содержание органического хлора в жидком масле некаталитического пиролиза (0.1%) по сравнению с каталитическим (0.2–0.7%) было связано с влиянием потока N_2 , частично подавляющего реакцию между газообразным HCl и продуктами разложения полимеров. Как и в случае смеси полиэтилен/поливинилхлорид, при пиролизе смесей полипропилен/поливинилхлорид и полистирол/поливинилхлорид меньшее содержание хлорированных соединений в масле наблюдалось при некаталитическом пиролизе, 0.19 и 0.05% соответственно, тогда как меньше HCl выделялось и больше твердого остатка образовывалось с использованием RedMud.

В исследовании [52] изучался двухступенчатый пиролиз отходов полиэтилена низкой плотности и поливинилхлорида ($m = 200$ г) в присутствии негашеной извести. На первой стадии проводилось дехлорирование смеси в шнековом реакторе (400°C), на второй — полное разложение полиэтилена низкой плотности и полиена поливинилхлорида в реакторе с псевдооживленным слоем (700°C). Основными компонентами пиролизных газов являлись метан, этилен, этан, пропилен, бутан и 1,3-бутадиен, общий выход ненасыщенных мономеров варьировался от 23 до 29% в зависимости от условий. Из реактора с псевдооживленным слоем были получены пиролизные масла, обогащенные ароматическими соединениями до 95%, среди которых содержалось до 51–80% моноциклических углеводородов, причем с добавлением извести выход бензола значительно увеличивался.

При проведении пиролиза без сорбента в пиролизном масле шнекового реактора содержалось около 2500 ppm хлорорганических соединений, доля которых снижалась до 500 ppm на второй стадии. При подаче негашеной извести вместе с сырьем содержание органического хлора в шнековом масле было ниже (443 ppm), чем в реакторном масле с псевдооживленным слоем (578 ppm), что обусловлено

взаимодействием оксида кальция с хлором, выделяемым в шнековом реакторе из поливинилхлорида. Наилучший результат показало применение известкового горячего фильтра на втором этапе — было получено пиролизное масло, содержание хлорированных углеводородов в котором составляло всего 9.25 ppm.

Добавление полипропилена, полистирола, полиэтилена и акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера к поливинилхлориду приводило к увеличению не только доли жидких продуктов, но и содержания хлорорганических соединений в них за счет взаимодействия выделяющегося хлороводорода в процессе разложения поливинилхлорида с выделяющимися мономерами полиэтилена, полипропилена, полистирола и акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера. Добавка полиэтилена в смеси полиэтилен/поливинилхлорид способствовала снижению скорости разложения поливинилхлорида, тогда как добавка смеси полиэтилен/полипропилен и чистого полипропилена приводила к значительному ускорению второй стадии разложения дехлорированного поливинилхлорида [44]. Проведение пиролиза смесей в потоке азота [46], частично подавляющего реакцию между газообразным HCl и продуктами разложения полимеров, показало большую эффективность в удалении хлорорганических соединений по сравнению с процессом в атмосфере N_2 [45]. Среди применяемых сорбентов наилучшие результаты показали La–MgO [49], действующий и в качестве катализатора за счет его усиленного взаимодействия с HCl — менее 0.11% хлорсодержащих соединений в пиролизных маслах, и RedMud [46] благодаря хорошей поглощательной способности (0.2–0.4%). Также менее 1% хлорорганических соединений в жидких продуктах было обнаружено при парофазном контакте в случае одновременного использования катализатора и сорбента [45]. Сорбция атомов хлора CaO на втором этапе двухступенчатого пиролиза в полупромышленном подходе позволила получить пиролизное масло с минимальным содержанием хлорорганических соединений — 9.25 ppm [52].

Пиролиз отходов, содержащих поливинилхлорид. Поскольку отходы, как правило, представляют собой смеси, содержащие различные полимерные составляющие (в том числе полипропилен, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат и др.), необходимо проведение и исследование многокомпонентных систем, близких по составу к муниципальным отходам пластика [6].

Многие авторы изучали пиролиз таких модельных смесей, как полипропилен/полистирол/полиэтилен/поливинилхлорид в соотношении 3:3:3:1 (ЗП/ПВХ,

где ЗП — полипропилен/полистирол/полиэтилен) и полипропилен/полистирол/полиэтилен/поливинилхлорид/полиэтилентерефталат в соотношении 3:3:3:1:1 (ЗП/ПВХ/ПЭТ), исследуя влияние нескольких добавок на дехлорирование поливинилхлорида [6, 47, 50, 53, 54].

Исследование некаталитического пиролиза модельных смесей ЗП/ПВХ, ЗП/ПВХ/ПЭТ и МОП проводилось в [6]. Доля жидких продуктов (59%), полученных при пиролизе муниципальных отходов пластика, была выше, чем ЗП/ПВХ/ПЭТ (53%), и ниже, чем ЗП/ПВХ (70%). Относительно высокая доля твердых остатков у муниципальных отходов пластика (16%) по сравнению с модельными смесями (5 и 13%) была обусловлена наличием различных добавок (пластификаторов и стабилизаторов), входящих в состав смеси полимерных отходов.

Содержание хлорированных соединений в жидких продуктах пиролиза росло в ряду ЗП/ПВХ < ЗП/ПВХ/ПЭТ < МОП, что было связано с наличием полиэтилентерефталата в модели смешанных пластиков и муниципальных отходов пластика, который способствовал повышению доли хлорированных углеводородов в маслах и, как следствие, резкому снижению доли неорганического хлора (табл. 3). Больше количество хлорсодержащих соединений в твердом остатке муниципальных отходов пластика (53 мг) по сравнению с долей хлорированных соединений, образованных при пиролизе других смесей, было связано с взаимодействием выделяющегося хлороводорода из поливинилхлорида с добавками, содержащимися в муниципальных отходах пластика. Методом газовой хроматографии в составе жидких продуктов были обнаружены 2-хлор-2-фенилпропан, 2-хлор-2-метилпропан, 2-хлор-2-метилпентан, α -хлорэтилбензол и хлорсодержащие эфиры бензойных кислот. Жидкие продукты в основном состояли из углеводородов C₇–C₁₀ (до 45% в МОП, 40% в ЗП/ПВХ/ПЭТ и 20% в поливинилхлориде), C₁₃–C₁₅ (до 10%) и C₁₇–C₁₉ (до 15%). Углеводороды C₇–C₁₀, имеющие большую долю в пиролизных маслах, представляли собой мономеры входящих в состав смеси полимеров.

Доля жидких продуктов при пиролизе ЗП/ПВДХ составляла 58% [47], что было несколько меньше по сравнению с долей масел, полученных при пиролизе ЗП/ПВХ [6]. Аналогично содержанию хлорорганических соединений, образованных в жидких продуктах пиролиза чистого поливинилиденхлорида и поливинилхлорида и их двухкомпонентных смесей, хлорсодержащих соединений в пиролизных маслах ЗП/ПВДХ содержалось меньше, чем в маслах ЗП/ПВХ, — 0.3%, или 245 ppm.

Изучение дехлорирования смеси пластиков, содержащей 40% полиэтилена, 35% полипропилена, 18% полистирола, 4% полиэтилентерефталата и 3% поливинилхлорида, близкой по составу к муниципальным отходам пластика, посредством пиролиза в потоке азота в полупромышленных масштабах ($m = 100$ г) являлось целью работы [53]. Проведение ступенчатого пиролиза (275–500°C) смеси приводило к снижению доли масел до 58.2–61.7% по сравнению с обычным пиролизом (65.2%) в зависимости от температуры первого этапа (275–300°C) и времени реакции при этой температуре (30–120 мин), при этом росла доля газов и твердого остатка. При ступенчатом пиролизе в маслах ароматических соединений образовалось на 15% меньше, чем при обычном. Ступенчатый пиролиз смеси полимеров позволил снизить содержание хлорированных соединений в маслах до 0.2 и твердом остатке до 0.1–0.2%, при этом повышая долю газообразного HCl с 2.2 до 2.5%, тогда как при обычном пиролизе эти значения составляли 0.5 и 0.3% соответственно.

Использование катализатора предполагало ускорение процесса дехлорирования и последующего крекинга образующихся углеводородов, а сорбентов — большую степень связывания газообразного HCl. Тем самым снижается содержание хлорсодержащих соединений в пиролизных маслах. Твердый остаток, образующийся в процессе пиролиза, содержащий допустимое количество хлорорганических соединений [18], можно использовать в качестве твердого топлива.

Использование композитного Al–Mg [50] в качестве катализатора и сорбента в пиролизе ЗП/ПВХ, как и в пиролизе двухкомпонентных смесей, приводило к значительному снижению доли хлорорганических соединений в пиролизных маслах (с 8100 до 1900 ppm) и газообразного хлороводорода за счет поглощения MgO.

Добавление сорбента CaCO₃ при пиролизе смеси пластиков, содержащей 40% полиэтилена, 35% полипропилена, 18% полистирола, 4% полиэтилентерефталата и 3% поливинилхлорида [53], как и Al–Mg в [50], приводило к снижению доли хлорированных соединений в жидкой (25%) и газообразной (40%) фазах за счет поглощения выделяемого из поливинилхлорида хлороводорода. Образование большего количества соединений C₅–C₉, таких как стирол, толуол и др., в присутствии CaCO₃, возможно, связано с каталитическими свойствами CaCO₃. Большой объем газов в продуктах по сравнению с пиролизом без CaCO₃ был обусловлен, вероятно, более глубоким крекингом, протекающим за счет взаимодействия

Таблица 3
Условия пиролиза отходов, содержащих поливинилхлорид

Полимер/сополимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Результаты	Литературный источник
ЗП/ПВХ (3:3:3:1) 20 г	51.5 в ПВХ	—	—	430°C, N ₂	890 мг (870 мг HCl, 17 мг соединений хлорорганических)	[6]
ЗП/ПВХ/ПЭТ (3:3:3:1:1) 20 г	51.5 в ПВХ	—	—	430°C, N ₂	812 мг (760 мг HCl, 28 мг соединений хлорорганических)	[6]
МОП 20 г	1.2 в смеси	—	—	430°C, N ₂	162 мг (57 мг HCl, 52 мг соединений хлорорганических)	[6]
ЗП/ПВДХ (3:3:3:1) 10 г	73.2 ПВДХ	—	—	430°C, N ₂	89% HCl, 10.8% хлора в твердом остатке, 0.3% соединений хлорорганических	[47]
ЗП/ПВХ (3:3:3:1) 10 г	52.4 в ПВХ	—	—	430°C, N ₂	96.5% HCl, 3.13% тв., 0.5% соединений хлорорганических	[47]
ЗП/ПВХ (3:3:3:1) 20 г	51.5 в ПВХ	—	—	420°C, N ₂	71% HCl, 23.6% хлора в твердом остатке, 5.2% соединений хлорорганических	[50]
ЗП/ПВХ (3:3:3:1) 20 г	51.5 в ПВХ	Оксид Al-Mg	Смесь/кат. = 5/1	420°C, N ₂	7.2% HCl, 91.4% тв., 1.4% соединений хлорорганических	[50]
ПЭ (40%)/ПП (35%)/ПС (18%)/ПЭТ(4%)/ПВХ (3%) 100 г	1.1 в смеси	—	—	500°C, поток N ₂ , 30 мин	~100% (0.5% хлора в маслах, 0.3% хлора в твердом остатке), 68% HCl, 31% соединений хлорорганических	[53]
ПЭ (40%)/ПП (35%)/ПС (18%)/ПЭТ (4%)/ПВХ (3%) 100 г	1.1 в смеси	—	—	300°C, 120 мин, поток N ₂ , 500°C	~100% (0.2% хлора в маслах, 0.2% хлора в твердом остатке), 89% HCl, 10% соединений хлорорганических	[53]
ПЭ (40%)/ПП (35%)/ПС (18%)/ПЭТ (4%)/ПВХ (3%) 100 г	1.1 в смеси	CaCO ₃	Ca:Cl=3:1	500°C, поток N ₂ , 30 мин	~100% (0.6% хлора в маслах, 6.7% хлора в твердом остатке), 40% в виде HCl, 28% соединений хлорорганических	[53]

Таблица 3 (продолжение)

Полимер/сополимер	Содержание хлора, %	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Результаты	Литературный источник
ПЭ (40%)/ПП (35%)/ПС (18%)/ПЭТ (4%)/ПВХ (3%) 100 г	1.1 в смеси	CaCO ₃	Ca:Cl=3:1	300°C, 120 мин, поток N ₂ , 500°C	~100% (0.2% хлора в маслах, 7.5% хлора в твердом остатке), 50% в виде HCl, 12% соединений хлорорганических	[53]
ПЭ (40%)/ПП (35%)/ПС (18%)/ПЭТ (4%)/ПВХ (3%) 100 г	1.1 в смеси	ZSM-5	10 г кат./100 г смеси	440°C, 500°C, поток N ₂	500°C, ~100% (1.3% хлора в маслах, 0.1% хлора в твердом остатке)	[54]
ПЭ (40%)/ПП (35%)/ПС (18%)/ПЭТ (4%)/ПВХ (3%) 100 г	1.1 в смеси	RedMud	10 г кат./100 г смеси	440°C, 500°C, поток N ₂	500°C, ~100% (1.1% хлора в маслах, 3.7% хлора в твердом остатке)	[54]
МОП 50 г	1.5 в смеси	—	—	510–520°C, N ₂	в газах — 102 202 ppm, в масле — 4364 ppm, в остатке — 1950 ppm	[1]
МОП 50 г	1.5 в смеси	Ni/ZSM-5/Ca(OH) ₂ /RedMud	2 г кат./50 г смеси	510–520°C, N ₂	в газах — 58 128 ppm, в масле — 284 ppm, в остатке — 45 000 ppm	[1]
МОП 50 г	1.5 в смеси	Ni/SAPO-11/ Ca(OH) ₂ /RedMud	2 г кат./50 г смеси	510–520°C, N ₂	в газах — 43576 ppm, в масле — 228 ppm, в остатке — 17 000 ppm	[1]

Примечание. ЗП/ПВХ — полипропилен/полистирол/полиэтилен/поливинилхлорид, ПЭТ — полиэтилентерефталат, ПП — полипропилен, ПС — полистирол, ПЭ — полиэтилен, ПВДХ — поливинилденхлорид, МОП — муниципальные отходы пластика.

выделяющегося HCl с сорбентом CaCO₃. В составе полученных твердых веществ пиролиза преобладал полуккок с высокой теплотой сгорания, который мог бы стать альтернативой ископаемому топливу, а также CaCO₃ и CaCl₂. Доля хлорорганических соединений в пиролизных жидкостях при ступенчатом пиролизе над CaCO₃ не превышала 0.2%, в газах — 1.7, в твердых остатках — ≤7.5%.

Каталитический пиролиз смеси полимерных отходов, описанных в [53], доля атомов хлора в которых составляла 1.1%, проводили в присутствии ZSM-5 и RedMud в [54]. Как и следовало ожидать, при большей температуре (500°C) за счет протекания более глубокого крекинга снижалась доля жидких масел и росло содержание газов.

Вследствие высокой пористости и кислотности цеолита ZSM-5 его добавка способствовала процессу разложения полимерных компонентов, приводя к увеличению доли жидких продуктов по сравнению с некаталитическим процессом. Наличие большего числа кислотных центров Бренстеда в структуре цеолита способствовало реакции ароматизации и ускорению протекания коксообразующих реакций, приводящих к быстрой дезактивации катализатора уже после первого цикла. В отличие от цеолита RedMud оказал незначительное влияние на распределение продуктов пиролиза.

Доля хлорсодержащих соединений в пиролизном масле при термической обработке при 440°C составила 0.2, при 500°C — 0.5%. С использованием цеолита эта доля повышалась до 1.2 и 1.3%, при использовании RedMud — до 0.5 и 1.1%, что, возможно, связано с высокой крекингующей способностью катализаторов с последующим образованием алкильных радикалов, которые в свою очередь взаимодействовали с HCl, выделяющимся при разложении поливинилхлорида в смеси пластика.

Отсутствие хлороводорода в газообразных продуктах обусловлено его взаимодействием с активными центрами катализаторов (ZSM-5 и RedMud). Большая доля хлорированных соединений в твердом остатке над RedMud (3.7–4.2%) по сравнению с содержанием хлорорганических соединений в полуккоксе, полученном в процессе некаталитического пиролиза (менее 0.1%) или пиролиза над цеолитом (0.1%), была обусловлена взаимодействием оксидов металлов, входящих в состав катализатора, с выделяющимся HCl с образованием соответствующих хлоридов.

Влияние каталитических смесей Ni/ZSM-5, RedMud, Ca(OH)₂ и Ni/SAPO-11 на состав продуктов пиролиза муниципальных отходов пластика, состоя-

щих из 35% полиэтилена низкой плотности, 32% полиэтилена высокой плотности, 24% полипропилена, 4% поливинилхлорида, 3% димера этилен-пропилена и 2% полистирола, исследовали в [1]. В процессе пиролиза углеводородные макромолекулы попадают в поры катализатора, где происходит дополнительное расщепление связи C–C. Носитель SAPO-11 в отличие от ZSM-5 имеет немного больший средний диаметр пор, за счет чего более крупные молекулы, не соответствующие размеру этих пор, не подвергались дополнительному расщеплению. При достижении активных центров молекулами с длинной углеродной цепью происходила циклизация и полициклизация с образованием кокса, который в свою очередь дезактивировал катализатор, за счет чего на катализаторах на основе SAPO-11 было образовано больше твердых продуктов (в том числе кокса) по сравнению с ZSM-5.

Добавление катализаторов к реакционной смеси приводило к значительной изомеризации газообразных продуктов. Газы, полученные над Ni/ZSM-5, содержали в своем составе до 51.2–56.1% разветвленных углеводородов, а над Ni/SAPO-11/Ca(OH)₂/RedMud — 47.7–58.6%. Снижение доли разветвленных углеводородов во втором случае было связано с добавлением Ca(OH)₂ в каталитическую смесь.

Пиролизные масла представляли собой смеси углеводородов C₅–C₃₀: n-олефин и парафин, разветвленные и ароматические углеводороды. При использовании катализаторов в пиролизных маслах доля ароматических и ненасыщенных углеводородов значительно повышалась за счет циклизации углеводородных молекул в порах и на поверхности катализатора вблизи активных центров.

В газообразных продуктах некаталитического пиролиза содержалось 102 202 ppm хлорорганических соединений, в масле пиролиза — 4364, в остатке — 1950.

За счет образования большего количества водорода в газообразных продуктах над Ni/ZSM-5, чем над Ni/SAPO-11, который легко связывался с радикалами хлора в HCl (до 70 000 ppm), снижалась концентрация органических соединений хлора в пиролизном масле (до 500 ppm). С добавлением смеси сорбентов Ca(OH)₂ и RedMud содержание хлорированных соединений в пиролизном масле значительно снизилось в обоих случаях: до 284 ppm над Ni/ZSM-5/Ca(OH)₂/RedMud и до 228 над Ni/SAPO-11/Ca(OH)₂/RedMud. Использование катализаторов вдвое уменьшило выход газообразного хлороводорода.

На примере пиролиза модельных смесей, содержащих различные полимеры, и муниципальных отходов пластика авторы [6] показали, что присут-

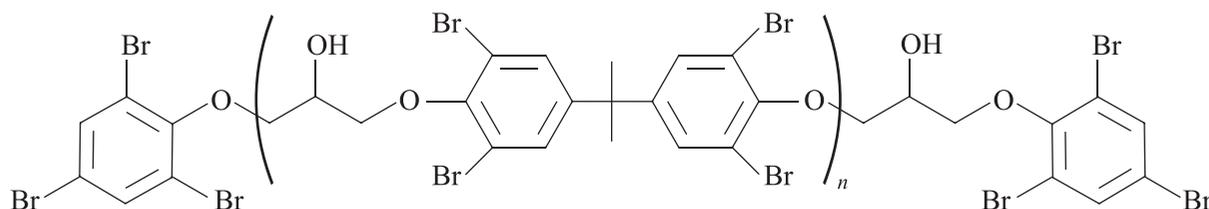
ствии в модельных смесях полиэтилентерефталата, пластификаторов и стабилизаторов, имеющих в муниципальных отходах пластика, способствовало повышению доли хлорированных углеводородов в маслах. Ступенчатое повышение температуры пиролиза в полупромышленном подходе в потоке азота смеси [53], близкой по составу к муниципальным отходам пластика, по сравнению с обычным пиролизом приводило к снижению доли хлорорганических соединений на 21% за счет повышения содержания газообразного хлороводорода. В каталитическом пиролизе [53, 54] среди добавок более эффективным оказался сорбент CaCO_3 по сравнению с RedMud, а добавление цеолита ZSM-5, способствующего процессу разложения с последующим повышением доли жидких масел, приводило к большему образованию хлорированных соединений. При этом, как и в некаталитическом пиролизе, ступенчатый процесс в присутствии CaCO_3 улучшал качество пиролизных масел: 0.2% хлорорганических соединений по сравнению с 0.6 при обычном пиролизе. Одновременное использование различных катализаторов и сорбентов в пиролизе муниципальных отходов пластика [1] показало большую эффективность и активность цеолита Ni/SAPO-11 в совокупности с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и RedMud — доля газообразного хлороводорода была снижена в 2 раза за счет сорбции в отличие от некаталитического пиролиза муниципальных отходов пластика, а

в жидких продуктах хлорорганических соединений было обнаружено всего 228 ppm.

Пиролиз бромсодержащих отходов в смеси с поливинилхлоридом. Поскольку некоторые виды муниципальных отходов пластика содержат до 4% бромированного акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера (АБС-Br) [6, 55], входящего в состав многих электронных и сенсорных устройств, актуальным вопросом в процессе переработки таких отходов является взаимное влияние хлор- и бромсодержащих соединений на совокупный пиролиз отходов.

Авторы [42] исследовали влияние добавок поливинилхлорида и (или) полиэтилентерефталата на некаталитический пиролиз смеси ЗП/АБС-Br, где АБС-Br содержит бромированный антипирен [56] и оксид сурьмы. В отличие от чистого акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера разложение бромированного акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера протекает в два этапа: 320–425°C соответствует выделению бромированного антипирена и 470–520°C — разложению сополимера на мономеры с образованием около 10 мас% твердого остатка, соединений, полученных путем внутренней циклизации акрилонитрильных звеньев в сополимере. Основными неорганическими газами, выделяющимися в процессе разложения полимеров, являются NH_3 , HCN , HCl и HBr .

Структура олигомера бромированной эпоксидной смолы с концевыми трибромфенольными группами (диглицидиловый эфир 2,6,2,6-тетрабромбисфенола А)



Пиролиз ЗП/АБС-Br приводил к образованию 11 мас% газообразного продукта, 13 мас% твердого остатка и 73 мас% масел. Добавка поливинилхлорида и (или) полиэтилентерефталата способствовала снижению доли масел (до 52% в случае + поливинилхлорид + полиэтилентерефталат) и повышению доли газообразных продуктов (до 22% в случае + поливинилхлорид + полиэтилентерефталат), при этом в присутствии поливинилхлорида в полимерной смеси увеличивалось образование парафиновых углеводородов и уменьшалось образование твердого остатка. Среднее число атомов углерода в маслах варьировалось от 9.4 до 9.8. Разложение смеси ЗП/АБС-Br/ПВХ/ПЭТ длилось всего 2 ч, в то время

как деградация смеси ЗП/АБС-Br протекала около 4 ч, т. е. присутствие поливинилхлорида и (или) полиэтилентерефталата значительно ускоряло процесс разложения за счет снижения температур, при которых происходила максимальная потеря полимерной массы.

При термической деградации полиолефины дают широкий спектр линейных насыщенных и ненасыщенных углеводородов, а также небольшие количества ароматических соединений из полиэтилена, разветвленных и ароматических углеводородов из полипропилена и в основном стирол и другие производные бензола из полистирола. Присутствие поливинилхлорида и полиэтилентерефталата в смеси

ЗП/АБС-Вг способствовало снижению количества тяжелых соединений C_{13} – C_{17} , образованных в процессе разложения полиэтилена и полипропилена, путем преобразования их в легкие C_5 – C_8 .

Добавление по отдельности поливинилхлорида или полиэтилентерефталата в смесь ЗП/АБС-Вг практически не влияло на количество азотсодержащих соединений, образованных путем разложения и взаимодействия акрилонитрила из бромированного акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера с другими компонентами полимеров (табл. 4), в то время как присутствие обеих добавок приводило к значительному снижению этой доли до 355 ppm.

Присутствие полимеров поливинилхлорида или полиэтилентерефталата в ЗП/АБС-Вг приводило к росту доли бромсодержащих соединений в 2–2.5 раза по сравнению с пиролизом смеси ЗП/АБС-Вг не только за счет изменения соотношения нитрилов, но за счет взаимодействия продуктов разложения поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и бромированного антипирена в акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольном сополимере, вызывающего образование Вг-соединений в пиролизных маслах [56]. Добавление полиэтилентерефталата к ЗП/АБС-Вг/ПВХ приводило к увеличению концентрации хлорорганических соединений в масле за счет образования тяжелых углеводородов C_{15} – C_{16} и C_{18} – C_{21} [56].

Каталитический пиролиз смеси ЗП/АБС-Вг/ПВХ проводили в режиме парофазного контакта, сравнивая катализаторы на основе железа (FeOОН и Fe/C) и кальция ($CaCO_3$ и Ca/C) [57]. Некаталитический пиролиз смеси приводил к образованию 59 мас% жидких продуктов [42], среднее число атомов углерода в которых составляло 9.6. Использование катализаторов приводило к увеличению доли жидкого продукта до 63–67 мас% и его плотности за счет образования конденсированных соединений, при этом основную долю в маслах составляли мономеры полимеров, входящих в состав смеси, и их производные.

Железосодержащие катализаторы [58] в процессе дебромирования бромированного акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера оказались более эффективными в удалении атомов брома (до 90%), в то время как кальциевые — в удалении атомов хлора (93–98%), при этом оба типа катализаторов содержат азотсодержащих соединений в продуктах снижали незначительно. Так, степень дебромирования падала в ряду FeOОН > Fe/C > Ca/C > $CaCO_3$, а степень дехлорирования — в ряду Ca/C > $CaCO_3$ > Fe/C > FeOОН. Меньшая степень дехлорирования пиролизного масла FeOОН (30%) по сравнению с Fe/C (80%) бы-

ла обусловлена структурой катализатора, который при каталитическом разложении гидратировался до $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, Fe_2O_3 и, наконец, до Fe_3O_4 . Fe_2O_3 , действующий в качестве катализатора дехлорирования и сорбента хлора при разложении поливинилхлорида, превращался в гидраты $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, которые в свою очередь способствовали образованию хлорсодержащих соединений из углеводородов, полученных термическим разложением полиолефинов в смеси.

Влияние бромированного полистирола (ПС-Вг) на пиролиз смеси ЗП/ПВХ и ЗП/ПВХ/ПЭТ в присутствии Ca/C-композиата исследовали в [59]. Как и в [6, 42], добавление полиэтилентерефталата в смесь пластиков ЗП/ПВХ/ПС-Вг повышало не только количество хлорорганических соединений в пиролизных маслах, но и долю газообразных продуктов и твердых углеродных остатков и снижало долю жидкости: до 60–66% по сравнению с термическим разложением ЗП/ПВХ/ПС-Вг (до 71% масел).

Основными хлорсодержащими продуктами являлись разветвленные алканы (C_4 , C_6 , C_8), образованные при взаимодействии выделившегося при пиролизе поливинилхлорида HCl с продуктами разложения полипропилена. Третичные атомы углерода продуктов разложения полипропилена благодаря лабильности водорода, находящегося у такого типа атомов углерода, являются более реакционноспособными по отношению к атомам Cl, чем вторичные атомы углерода n-алкенов и n-алкадиенов, являющихся основными ненасыщенными продуктами пиролиза полиэтилена. HCl также реагировал со стирольным мономером и димером с образованием значительного количества 1-хлорэтилбензола и хлорированных дифенилбутана и пентана. Бромоводород, образованный в результате термического пиролиза, реагировал в основном с разветвленными алкенами и стиролом. В присутствии полиэтилентерефталата увеличился выход хлорированных разветвленных алканов. Образование бромированных алкенилбензолов было обусловлено взаимодействием продуктов разложения полистирола и полипропилена с HBr, а винилбромид и этилбромид — реакцией бромирования этиленовых сегментов полиэтилентерефталата.

Композитный катализатор Ca/C, как и в [57], показал 100%-ную эффективность дехлорирования и дебромирования смеси ЗП/ПВХ/ПС-Вг при ее пиролизе: 0 ppm Вг- и Cl-органических соединений в отличие от 1120 ppm хлорированных и 7330 ppm бромированных соединений при термическом пиролизе.

Добавление полиэтилентерефталата в полимерную смесь значительно снижало степень дехлорирования.

Таблица 4
Условия пиролиза бромсодержащих отходов в смеси с поливинилхлоридом

Полимер/сополимер	Содержание Cl, Br, %	Добавка	Субстрат/ добавка	Условия	Результаты	Литературный источник
3П/АБС-Br (3:3:3:1) 10 г	56.7 в ПВХ, 9.3 в АБС-Br	—	—	450°C, N ₂	N — 1071 ppm Br — 1228 ppm Cl — 0 ppm	[42, 56]
3П/АБС-Br/ПВХ (3:3:2:1:1) 10 г	56.7 в ПВХ, 9.3 в АБС-Br	—	—	450°C, N ₂	N — 1170 ppm Br — 1924 ppm Cl — 4972 ppm	[42, 56]
3П/АБС-Br/ПВХ/ПЭТ (3:3:2:1:0.5:1:0.5) 10 г	56.7 в ПВХ, 9.3 в АБС-Br	—	—	450°C, N ₂	N — 355 ppm Br — 2730 ppm Cl — 5254 ppm	[42, 56]
3П/АБС-Br/ПВХ (3:3:2:1:1) 10 г	56.7 в ПВХ, 9.3 в АБС-Br	FeOОН	10 г смеси/2 г кат.	450°C, N ₂ , парофаз.	N — 840 ppm Br — 104 ppm Cl — 3370 ppm	[57]
3П/АБС-Br/ПВХ (3:3:2:1:1) 10 г	56.7 в ПВХ, 9.3 в АБС-Br	Fe/C	10 г смеси/2 г кат.	450°C, N ₂ парофаз.	N — 981 ppm Br — 170 ppm Cl — 1014 ppm	[57]
3П/АБС-Br/ПВХ (3:3:2:1:1) 10 г	56.7 в ПВХ, 9.3 в АБС-Br	Ca/C	10 г смеси/2 г кат.	450°C, N ₂ парофаз.	N — 1370 ppm Br — 418 ppm Cl — 113 ppm	[57]
3П/АБС-Br/ПВХ (3:3:2:1:1) 10 г	56.7 в ПВХ, 9.3 в АБС-Br	CaCO ₃	10 г смеси/2 г кат.	450°C, N ₂ парофаз.	N — 1078 ppm Br — 1161 ppm Cl — 355 ppm	[57]
3П/ПВХ/ПС-Br (3:3:2:1:1) 10 г	56.7 в ПВХ, 10.8 в ПС-Br	—	—	430°C, N ₂	Br — 7330 ppm Cl — 1120 ppm	[59]
3П/ПВХ/ПС-Br (3:3:2:1:1) 10 г	56.7 в ПВХ, 10.8 в ПС-Br	Ca/C	10 г смеси/4 г кат.	430°C, N ₂	Br — 0 ppm Cl — 0 ppm	[59]
3П/ПВХ/ПЭТ/ПС-Br (3:3:2:1:0.5:0.5) 10 г	56.7 в ПВХ, 10.8 в ПС-Br	—	—	430°C, N ₂	Br — 4900 ppm Cl — 2850 ppm	[59]
3П/ПВХ/ПЭТ/ПС-Br (3:3:2:1:0.5:0.5) 10 г	56.7 в ПВХ, 10.8 в ПС-Br	Ca/C	10 г смеси/8 г кат.	430°C, N ₂	Br — 300 ppm Cl — 20 ppm	[59]

Пр и м е ч а н и е. 3П — смесь полипропилена, полиэтилена, полистирола, АБС-Br — бромированный акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольный сополимер, ПВХ — поливинилхлорид, ПЭТ — полиэтилентерефталат, ПС-Br — бромированный полистирол.

Лишь двухкратное увеличение массы катализатора Ca/C в пиролизе ЗП/ПВХ/ПЭТ/ПС-Vr по сравнению с пиролизом ЗП/ПВХ/ПС-Vr позволило удалить 94% Vr (ост. 300 ppm) и более 99% Cl (ост. 20 ppm).

Добавление бромированных акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера и полистирола в смесь ЗП/ПВХ значительно повышало количество хлорорганических соединений за счет взаимодействия выделяющегося HCl с бромированным антипиреном и продуктами разложения остальных полимеров [42, 59]. Как и в предыдущем исследовании [6], наличие полиэтилентерефталата также повышало долю хлорорганических соединений в маслах на 300 ppm в случае смеси с бромированным акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольным сополимером [42] и на 1700 ppm — с бромированным полистиролом [59]. Наиболее эффективным в дехлорировании смеси, содержащей бромированный акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольный сополимер и поливинилхлорид, оказался композитный Ca/C, тогда как хорошую бром-сорбционную способность проявил FeOОН [42]. Добавление большего количества катализатора Ca/C в реакционную смесь ЗП/ПВХ/ПС-Vr позволило полностью удалить и хлорированные, и бромированные соединения, образующиеся в процессе разложения компонентов полимерной смеси [59].

Совместный пиролиз отходов поливинилхлорида и биомассы. Совместная, так называемая «зеленая» переработка биологических и пластиковых отходов, в последнее время является одним из актуальных направлений переработки отходов [60–69]. Подобный метод переработки поливинилхлорида и биомассы позволяет увеличить долю жидких продуктов, повысить качество пиролизных масел и твердого остатка путем связывания и удаления хлорированных соединений компонентами биосырья [60–68]. Основным продуктом совместного пиролиза является полукок с достаточно высокой теплотворной способностью, благодаря которой его можно использовать в качестве твердого топлива наравне с бурым углем и битумом [65]. Некоторые авторы получали в процессе совместного пиролиза биосырья и поливинилхлорида с различными добавками биоуголь, обладающий относительно высокой сорбционной способностью, позволяющей удалять, например, толуол [66] и ртуть [67, 68] из сточных вод.

Процесс пиролиза необходимо проводить в инертной атмосфере, поскольку в присутствии кислорода возможно протекание побочных процессов с образованием токсичных диоксинов, дибензофуранов и т. д. [39]. Исследование пиролиза смеси биомассы (сосновая древесина) и поливинилхлорида проводили

в [60]. Максимальная скорость потери массы при пиролизе чистой сосновой древесины наблюдается при 350°C, при этом основная массопотеря происходит в интервале температур 250–380°C, что можно объяснить реакциями дегидратации, образованием свободных радикалов, окисгенированных соединений и углеродистых остатков. Разложение смеси биосырья и поливинилхлорида протекает в две стадии: первая (200–400°C) связана с дегидрохлорированием поливинилхлорида и разложением гемицеллюлозы и целлюлозы, вторая (400–500°C) — с разложением дехлорированного поливинилхлорида и лигнина. За счет взаимодействия древесины и поливинилхлорида в смеси значительно снижалась температура, соответствующая максимальной потере массы (на 47–51°).

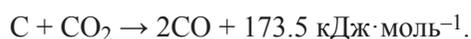
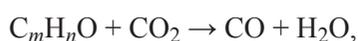
Пиролиз целлюлозы, основного компонента биомассы, состоит из двух конкурирующих реакций: 1) обезвоживание и обугливание, 2) трансгликозилирование и образование левоглюкозана. Выделяющийся HCl из поливинилхлорида при низкотемпературном режиме (230–300°C) способствует обезвоживанию целлюлозы и образованию альдегида из целлюлозы, что снижало скорость деполимеризации и выход пиролизных масел. Таким образом, при добавлении древесины к поливинилхлориду выход полукокса увеличивался на 15.5–27.9% с повышением доли полимера в смеси, а выход масел аналогично снижался на 7.2–14.4% (табл. 5).

По сравнению с содержанием атомов углерода и водорода в угле, образованном при пиролизе сосновой древесины, при добавлении поливинилхлорида и повышении его содержания доля атомов углерода увеличилась, а доля атомов водорода соответственно незначительно уменьшалась. Низкое атомное отношение H/C (0.38) означало, что полукок состоит преимущественно из фиксированных углеродных ароматических колец. Аналогично изменялась доля атомов C и H в пиролизном масле смеси биосырья и полимера, тем самым снижалось отношение H/C (до 0.83). С добавлением полимера в смесь с древесиной значительно повышалось содержание ароматических соединений, в основном с 2–3 кольцами, и снижалась доля кислородсодержащих соединений в пиролизных маслах, что улучшало свойства пиролизных масел для использования их в качестве топлив.

Аналогичная ситуация происходила и при пиролизе смеси биомассы (сосновые опилки и бумага) и поливинилхлорида (10 мас%) [61]. Сосновые опилки состояли в основном из 45–50 мас% целлюлозы, 27–39 мас% гемицеллюлозы и 21–30 мас% лигнина, в бумаге, как правило, преобладала целлюлоза (более 70 мас%).

Как и в исследовании [60], добавление 10 мас% поливинилхлорида к биомассе способствовало снижению температуры, соответствующей максимальной потере массы, на 30°C и ускорению процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида независимо от природы биосырья и атмосферы процесса [61]. Процесс разложения биомассы ускорялся при меньших температурах в присутствии полимера, что было обусловлено возможным каталитическим влиянием паров HCl, выделяющихся из поливинилхлорида при 250–350°C. Хлороводород способствовал процессам дегидратации биомассы с образованием альдегида, декарбонилирования и декарбоксилирования в качестве кислоты Льюиса, приводящим к увеличению количества твердых углеродистых остатков.

Увеличение доли CO₂ оказывало едва заметное влияние на процесс разложения биомассы при температуре ниже 773°C, но ускоряло процесс при повышении температуры за счет протекания газификации древесного угля, основного компонента твердого остатка, и углерода:



Совместный пиролиз отходов биомассы (скорлупа грецкого ореха и косточка персика) и поливинилхлорида был исследован в [62]. Термическое разложение скорлупы ореха и косточки персика, содержащих в своем составе 26 и 36.9% лигнина, в основном состояло из трех стадий потери массы: потеря связанной влаги (22–175°C), активный пиролиз (180–480°C) и пассивный пиролиз из-за вторичного разложения (>700°C). По окончании активного пиролиза биомасса скорлупы ореха теряла 61.4% от своего первоначального веса, в то время как биомасса косточек персика — 59.8%. Добавка биосырья в пиролизе полимеров незначительно снижала температуру максимальной массопотери (до 270°C в случае поливинилхлорида).

При пиролизе биосырья наибольший выход биомасла в обоих случаях достигался при 500°C, дальнейшее повышение температуры процесса приводило к снижению выхода биомасла и кокса и росту доли газов, что обусловлено глубоким крекингом при высоких температурах. Образование большего количества кокса при пиролизе косточек персика было связано с большим количеством лигнина в составе данного сырья по сравнению со скорлупой ореха.

Добавление биосырья к поливинилхлориду приводило к снижению доли биомасла за счет образования воды и кокса по сравнению с пиролизом чистого

биосырья (табл. 5). Основными компонентами масел скорлупы ореха и косточек персика являются ароматические соединения и фенол и его соединения, образующиеся в результате разложения природного полимера лигнина. Образование более тяжелых ароматических соединений, таких как полициклические ароматические углеводороды, в совместном пиролизе поливинилхлорида и биомассы связано с выделением HCl, сопровождающим внутреннюю циклизацию и ароматизацию.

Так же как и в работе [60], при добавлении поливинилхлорида к биосырию изменялось содержание атомов углерода, кислорода и водорода в пиролизном масле и твердом остатке [62], при этом значительно повышалась теплотворная способность и масел, и твердого остатка.

Изучение совместного пиролиза органических отходов (соевый белок) и отходов поливинилхлорида проводилось в [63]. Небольшие потери массы при разложении соевого белка наблюдаются уже при 200°C, что свидетельствует о выделении воды, которое продолжается до 350°C. При более высоких температурах начинается разложение самой полимерной структуры через разрыв связи, дегидратацию, образование свободных радикалов, кислородсодержащих соединений и в дальнейшем углеродистых остатков (около 20 мас%) вплоть до 530°C. При пиролизе поливинилхлорида (530°C) масса остатков составляет 4% от первоначального веса.

Смешивание биосырья с отходами поливинилхлорида способствовало понижению температур, при которых начинается потеря массы и происходит ее максимальная потеря, а также ускорению процесса разложения благодаря выделяющемуся из поливинилхлорида HCl. Аналогично результатам исследований [60–62], образующийся в процессе разложения поливинилхлорида хлороводород действует в качестве кислотного катализатора [63].

Повышение температуры пиролиза с 400 до 600°C приводило сначала к повышению выхода смолы в случае чистого биосырья и смеси биосырье/поливинилхлорид (4:1 и 1:4), затем к снижению содержания смолы. В случае смеси биосырье/поливинилхлорид (1:1) и отходов поливинилхлорида доля образующейся смолы падала. Выход кокса во всех случаях с повышением температуры снижался, что может быть объяснено каталитическим действием HCl, который к тому же подавлял деполимеризацию и снижал скорость дегидратации и обугливания. Смола, полученная при пиролизе соевого белка, содержала углеводороды с 0–2 бензольными кольцами, в то время как в пиролизной смоле, образованной из

Таблица 5
Условия совместного пиролиза отходов поливинилхлорида с биомассой

Субстрат	Содержание хлора, %	Условия	Результаты	Литературный источник
Сосновая древесина 8 мг	—	600°C, поток N ₂	Доля масла — 19.1%, угля — 20.1%, Н/С = 1.3, О/С = 0.15 в масле, доля ароматики: 0 к. 34.8%, 1 к. 63.3%, 2 к. 1.9%	[60]
Сосновая древесина/ПВХ (3:1) 8 мг	56.1 в ПВХ	600°C, поток N ₂	Доля масла — 17.5%, угля — 19.5%, Н/С — 0.87, О/С = 0.08 в масле, доля ароматики: 1 к. 5.8%, 2 к. 63.5%, 3 к. 18.7%	[60]
Сосновая древесина/ПВХ (1:1) 8 мг	56.1 в ПВХ	600°C, поток N ₂	Доля масла — 16.8%, угля — 16%, Н/С — 0.83, О/С = 0.04 в масле, доля ароматики: 1 к. 9%, 2 к. 61.2%, 3 к. 20.6%	[60]
Сосновая древесина/ПВХ (1:3) 8 мг	56.1 в ПВХ	600°C, поток N ₂	Доля масла — 15.6%, угля — 14.5%, Н/С — 0.83, О/С — 0.02 в масле, доля ароматики: 1 к. 13.7%, 2 к. 55.6%, 3 к. 21.1%	[60]
ПВХ 8 мг	56.1 в ПВХ	600°C, поток N ₂	Доля масла — 18.1%, угля — 7.9%, Н/С — 0.82, О/С — 0 в масле, доля ароматики: 1 к. 21.2%, 2 к. 46.6%, 3 к. 21%	[60]
Сосновые опилки/10 мас% ПВХ 5 мг	49.4 в ПВХ, 0.2 в сосновых опилках	997°C, N ₂ /CO ₂ = 100%/0%, 3/1, 1/1, 1/3, 0%/100%	—	[61]
Бумага/10 мас% ПВХ 5 мг	49.4 в ПВХ	500°C, N ₂	—	[61]
ПВХ 10 г	—	500°C, N ₂	Доля масла 16.1%, газов 83.9%	[62]
Скорлупа грецкого ореха 10 г	0.126	500°C, N ₂	Доля масла 20.8%, кокса 30.6%, доля ароматики в масле 22.8%, фенола 58.5%, Н/С = 1.3, О/С = 0.35 в масле (24.4 МДж·кг ⁻¹), Н/С = 0.69, О/С = 0.18 в твердом остатке (28.9 МДж·кг ⁻¹)	[62]
Скорлупа грецкого ореха/ПВХ (1:1) 10 г	46.37 в ПВХ, 0.126 в СО	500°C, N ₂	Доля масла 17.6%, кокса 20%, доля ПАУ* в масле 64.4%, Н/С = 1.08, О/С = 0.03 в масле (40.5 МДж·кг ⁻¹), Н/С = 0.51, О/С = 0.11 в твердом остатке (31.3 МДж·кг ⁻¹)	[62]
Косточка персика 10 г	—	500°C, N ₂	Доля масла 18.3%, кокса 33.6%, доля ароматики в масле 23.7%, фенола 49.2%, Н/С = 1.23, О/С = 0.37 в масле (24.7 МДж·кг ⁻¹), Н/С = 0.54, О/С = 0.13 в твердом остатке (30.3 МДж·кг ⁻¹)	[62]
Косточка персика/ПВХ (1:1) 10 г	46.37 в ПВХ	500°C, N ₂	Доля масла 14.7%, кокса 20.3%, доля ПАУ в масле 59.1%, Н/С = 1.06, О/С = 0.06 в масле (38.7 МДж·кг ⁻¹), Н/С = 0.49, О/С = 0.09 в твердом остатке (32.1 МДж·кг ⁻¹)	[62]
Соевый белок 10 мг	—	400–600°C, поток N ₂	Доля смолы 7.8 (400°C)–8.8% (600°C)	[63]
Отходы соевого белка/ПВХ (4:1) 10 мг	53.2 в отходах ПВХ	400–600°C, поток N ₂	Доля кокса 26.6 (400°C)–22.2% (600°C) Доля смолы 7.5%, доля кокса 24.5%, доля в смоле ПАУ 65% (600°C)	[63]

Таблица 5 (продолжение)

Субстрат	Содержание хлора, %	Условия	Результаты	Литературный источник
Отходы соевого белка /ПВХ (1:1) 10 мг	53.2 в отходах ПВХ	400–600°C, поток N ₂	Доля смолы 6.2%, доля кокса 18%, доля в смоле ПАУ 78% (600°C)	[63]
Отходы соевого белка /ПВХ (1:4) 10 мг	53.2 в отходах ПВХ	400–600°C, поток N ₂	Доля смолы 4.2%, доля кокса 12%, доля в смоле ПАУ 80% (600°C)	[63]
ПВХ 10 мг	53.2 в отходах ПВХ	400–600°C, поток N ₂	Доля смолы 9.5 (400°C)–7.2% (600°C), доля кокса 11.8 (400°C)–6.6% (600°C)	[63]
Морские водоросли <i>Enteromorpha clathrata</i>	3.2	550°C, поток N ₂	Доля масла 44.8%, доля кокса 41.7% (H/C = 0.81), доля неконд. газа 13.5%, доля в масле ароматических соединений 3.4%, фенолов 20%	[64]
Водоросли/ПВХ (5–25 мас%)	3.2 в водорослях, 47.7 в ПВХ	550°C, поток N ₂	Доля масла 43.5%, доля кокса 41.2% (H/C = 0.71), доля неконд. газа 15.3%, доля в масле ароматических соединений 12.7%, фенолов 30%	[64]
Водоросли/ПВХ (5–25 мас%)	3.2 в водорослях, 47.7 в ПВХ	550°C, поток N ₂	Доля масла 38.2%, доля кокса 37.7% (H/C = 0.60), доля неконд. газа 24.2%, доля в масле ароматических соединений 25.4%, фенолов 35%	[64]
ПВХ	47.7	550°C, поток N ₂	Доля газа 96.4%, доля кокса 3.4% (H/C = 0.56), доля в масле ароматических соединений 95.3%, фенолов 0%	[64]
Лигнин/ПВХ 10 г (1:1)	56.1 в ПВХ	750°C, N ₂ , 4 ч	Доля биоугля до промывки 29%, S _{ВЕТ} = 101 м ² ·г ⁻¹ , сорб. = 0.1 мг·г ⁻¹	[66]
Лигнин/ПВХ/КОН 10 г (1:1)/10 г КОН	56.1 в ПВХ	750°C, N ₂ , 4 ч	Доля биоугля до промывки 55%, после 4%, S _{ВЕТ} = 1513 м ² ·г ⁻¹ , сорб. = 263.4 мг·г ⁻¹	[66]
Рисовая шелуха/ПВХ 10 г (1:1)	56.1 в ПВХ	750°C, N ₂ , 4 ч	Доля биоугля до промывки 26%, S _{ВЕТ} = 253 м ² ·г ⁻¹ , сорб. = 0.1 мг·г ⁻¹	[66]
Рисовая шелуха /ПВХ/КОН 10 г (1:1)/10 г КОН	56.1 в ПВХ	750°C, N ₂ , 4 ч	Доля биоугля до промывки 52%, после 3%, S _{ВЕТ} = 879 м ² ·г ⁻¹ , сорб. = 82.8 мг·г ⁻¹	[66]
Бумага/ПВХ (10:0, 3:1, 9:1) 1.6 г	58.5 в ПВХ	600–800°C, поток N ₂	700°C, 3:1, выход угля 37.5%, доля хлора в биоугле 1.55%, S _{ВЕТ} = 10.7 м ² ·г ⁻¹ , сорб. = 82.8 мг·г ⁻¹	[67]
Дерево/ПВХ (3:1) 1.6 г	58.5 в ПВХ	600–800°C, поток N ₂	700°C, 3:1, выход угля 27.5%, доля хлора в биоугле 1.62%, S _{ВЕТ} = 43.2 м ² ·г ⁻¹ , сорб. = 82.8 мг·г ⁻¹	[67]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, ПАУ — полициклические ароматические углеводороды.

поливинилхлорида, были обнаружены углеводороды с 0–3 бензольными кольцами [60]. При пиролизе смесей биосырья и отходов поливинилхлорида при всех массовых соотношениях биосырья и отходов поливинилхлорида с повышением температуры увеличивалась доля соединений, содержащих 2–3 кольца, и появлялись полициклические ароматические углеводороды с 4 бензольными кольцами, т. е. взаимодействие соевого белка и поливинилхлорида во время совместного пиролиза значительно способствовало образованию более тяжелых компонентов и подавлению образования азотсодержащих соединений, помимо индола.

Таким образом, добавление биосырья к отходам, содержащим поливинилхлорид, способствовало полному удалению хлорированных соединений из пиролизных масел и твердого остатка, что подтверждает 100%-ную эффективность совместного пиролиза полимерных отходов с биосырьем.

Синергическое воздействие на свойства биомасла и биоугля при совместном пиролизе макроводорослей *Enteromorpha clathrate* в смеси с различным массовым содержанием поливинилхлорида (5–25 мас%) исследовалось авторами [64]. Как и в [60], разложение смеси протекало в два этапа: дегидрохлорирование поливинилхлорида и разложение белков и углеводов водорослей на первой стадии и разложение дехлорированного поливинилхлорида на второй. С повышением доли поливинилхлорида в смеси пики максимальной потери массы, в отличие от [60], смещались в более высокий температурный диапазон благодаря каталитическим свойствам выделяющегося из поливинилхлорида HCl, взаимодействующего с продуктами дегградации водорослей.

Биомасло, полученное из водорослей, состоит из кислород- (спирты, кетоны, фенолы и органические кислоты) и азотсодержащих соединений (амины, амиды, нитрилы и пиридины), 55 и 20% соответственно, образованных в ходе разложения углеводов, белков и липидов, входящих в состав водорослей. По мере добавления поливинилхлорида выходы биомасла и биоугля снижались, в то время как доля неконденсированных газов пропорционально возрастала. Повышение доли поливинилхлорида в смеси приводило к меньшему образованию окисленных (до 15%) и азотированных (до 4.6%) соединений в маслах по сравнению с биомаслом из водорослей за счет увеличения содержания ароматических (до 25%) и алифатических (27.2%) углеводородов. Взаимодействие водорослей и поливинилхлорида в процессе пиролиза приводило к снижению отношения H/C в биоугле до 0.6, в то время как в биоугле, полученном из макро-

водорослей, это значение составляло 0.81, поскольку HCl ускорял дегидратацию водорослей, уменьшая содержание водорода.

Распределение атомов Cl в биомасле, биоугле и неконденсируемом газе, образованных в процессе пиролиза водорослей, составляло 5.1, 8.5 и 86.4%, тогда как по мере добавления поливинилхлорида в смесь эти значения изменялись до 7.6, 77.1 и 15.3% в случае продуктов смеси биосырья и полимера (25 мас% поливинилхлорида), т. е. большая часть хлорированных соединений из смеси водоросли/поливинилхлорид была обнаружена в биоугле и биомасле благодаря взаимодействию субстратов.

Добавление различных активаторов в процессе совместного пиролиза биосырья и поливинилхлорида способствовало образованию биоугля, который можно использовать в качестве сорбента, обладающего достаточно высокой площадью поверхности. Так, например, добавка KOH, являющегося наиболее широко применяемым активатором, приводит к образованию более термически стабильного биоугля, так как его максимальная пористость достигается при 700–900°C [66]. Во время карбонизации в присутствии KOH образованный *in situ* K₂CO₃ влиял на морфологию и размер самосшитого SiO₂, был получен биоуголь с открытой пенообразной пористой структурой, содержащей микро- и мезопоры. Добавление KOH при пиролизе смесей лигнина и рисовой шелухи с поливинилхлоридом способствовало увеличению доли биоугля почти в 2 раза, до 52–55%.

Пиролиз бинарных смесей в присутствии KOH приводил к формированию продукта с большей площадью поверхности, например, в случае лигнина в 15 раз выше по сравнению с биоуглем без активации, а в случае рисовой шелухи — в 4 раза [66], что связано со структурными особенностями углеродных каркасов продуктов. Исследование сорбционных свойств по отношению к толуолу показало, что большую сорбционную емкость имел продукт пиролиза смеси лигнин/ПВХ/KOH — 263.4 мг·г⁻¹.

Перемолотые в планетарной мельнице отходы биомассы (бумага и дерево) и поливинилхлорида были подвергнуты совместному пиролизу при 600–800°C в потоке N₂ [67]. Хлороводород, выделяемый из поливинилхлорида, в процессе совместного пиролиза частично сорбировался в пиролизном полукоксе с образованием функциональных C–Cl-групп. Добавление большего количества поливинилхлорида к биосырью (бумага либо дерево) приводило к образованию твердого остатка с меньшей удельной площадью поверхности, поскольку расплавленный поливинилхлорид прилипал к поверхности бумаги

и дерева, что блокировало развитие пористой структуры.

С повышением содержания поливинилхлорида увеличивалась доля атомов хлора в полукоксе, наиболее оптимальными условиями процесса пиролиза оказались 700°C и соотношение биосубстрат/поливинилхлорид = 3:1, при этом большее количество атомов хлора наблюдалось в биоугле, полученном при пиролизе смеси дерево/поливинилхлорид.

Исследование синтезированного хлорированного биоугля в качестве сорбента элементарной ртути показало его большую эффективность в удалении ртути по сравнению с необработанным полукоксом (в 2.5–5 раз выше), эффективность достигала 90% при 140°C . Улавливание ртути в случае хлорированного биоугля происходило посредством химической адсорбции в отличие от простой физической адсорбции на поверхности полукокса без хлора.

Добавление $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ к смеси биосырья и поливинилхлорида в одностадийном пиролизе [67] привело к образованию магнитного Cl-биоугля с большей удельной поверхностью [68], который оказался эффективнее хлорированного биоугля, полученного в [67], в удалении ртути в более широком температурном диапазоне ($25\text{--}220^{\circ}\text{C}$). Механизм удаления Hg^0 на Fe/Cl-полукоксе заключался в ее хемосорбции посредством связывания ртути с активными сайтами Fe_3O_4 , C–Cl и C=O.

Совместный пиролиз отходов биосырья и отходов поливинилхлорида позволяет получить не только альтернативное топливо в виде полукокса, но и пиролизные масла [60–65], по качеству превосходящие масла пиролиза пластиковых отходов. Также возможно получение сорбента, например, толуола [66] и элементарной ртути [67, 68] из сточных вод. Добавление биосырья к поливинилхлориду при пиролизе способствовало снижению температур начала и максимума разложения поливинилхлорида, а также ускорению процесса разложения биосырья благодаря выделяющемуся из поливинилхлорида HCl, действующему в качестве кислотного катализатора, при этом происходило незначительное снижение доли пиролизных масел и повышение доли кокса по сравнению с отходами поливинилхлорида. Образование более тяжелых ароматических соединений, таких как полициклические ароматические углеводороды, в совместном пиролизе поливинилхлорида и биомассы было связано с выделением HCl, сопровождающим внутреннюю циклизацию и ароматизацию. Поскольку разложение биомассы, содержащей достаточное количество атомов кислорода, и поливинилхлорида в кислороде и воздушной атмосфере может привести

к образованию токсичных хлорированных диоксинов и дибензофуранов, процесс пиролиза необходимо проводить в инертной среде.

Дехлорирование хлорсодержащих пиролизных масел

Поскольку большинство пиролизных масел, полученных в процессе термического и каталитического разложения пластиковых отходов, содержат значительное количество хлорированных соединений, их необходимо удалять с целью дальнейшего использования либо в качестве топлива, либо в качестве нефтехимического сырья.

Каталитическое дехлорирование пиролизных масел, полученных путем термической переработки (410°C) муниципальных отходов пластика, состоящих из полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, полиэтилентерефталата, проводили над $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, ZnO, MgO и RedMud [70] (табл. 6).

Наибольшую эффективность и активность показал катализатор $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (95%, 30 ppm Cl), наименее активным оказался MgO (78%, 132 ppm Cl), что, возможно, связано с кислотно-основными свойствами оксидов. Оксид железа проявлял стабильность до 5 ч реакции с неизменной максимальной степенью дехлорирования, в то время как эффективность дехлорирования над MgO и ZnO при 5 ч составила 20 и 30% соответственно за счет образующейся солевой «коры» (MgCl_2 [49] и ZnCl_2) на поверхностях катализаторов, дезактивирующей поры с кислотно-основными центрами. Даже при использовании $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в течение 16 ч содержание хлорорганических соединений в пиролизных маслах не превышало 30 ppm.

Пиролизные масла, полученные путем разложения смешанных пластмасс, состоящих из полиэтилена (33%), полипропилена (33%), полистирола (33%) и поливинилхлорида (1%), подвергали дехлорированию в присутствии катализаторов на основе оксида железа, нанесенных ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и нанесенных на углерод ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) [71].

Механизм дехлорирования поливинилхлорида над Fe_3O_4 был предложен авторами [72]. Железосодержащие катализаторы в ходе процесса дехлорирования дезактивировались за счет адсорбции на их поверхности газообразного хлороводорода, образующегося во время реакции. Непрерывная адсорбция HCl на оксиде железа приводила к превращению его в FeCl_2 . Используя газ-носитель, такой как He, можно непрерывно удалять обратимо адсорбированный HCl,

Таблица 6
Условия дехлорирования хлорсодержащих пиролизных масел

Субстрат	Содержание хлора	Добавка	Субстрат/добавка	Условия	Результаты	Литературный источник
Пиролизное масло, полученное из муниципальных отходов пластика (410°C)	600 ppm	γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ /C ZnO MgO RedMud	—	350 °C, He, 1–16 ч	95% (1 ч) 88% (1 ч) 91% (1 ч) 78% (1 ч) 84% (1 ч)	[70]
Пиролизное масло смеси ПЭ (33%), ПП (33%), ПС (33%) и ПВХ (1%) (410°C)	1894 ppm	α -Fe ₂ O ₃ γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ /C	—	350°C, He	97% (1 ч) 97% (1 ч) 99% (1 ч)	[71]
Пиролизное масло 1 смеси ПЭ (40%), ПП (35%), ПС (18%), ПЭТ (4%), ПВХ (3%) (500°C, 0–2 ч)	0.8%	—	—	325°C, N ₂	0.2% в ЛФ* 0.1% в ТФ*	[73]
Пиролизное масло 1 смеси ПЭ (40%), ПП (35%), ПС (18%), ПЭТ (4%), ПВХ (3%) (500°C, 0–2 ч)	0.8%	RedMud	100 г смеси/ 10 г кат.	325°C, N ₂	<0.1% в ЛФ 4.5% в ТФ	[73]
Пиролизное масло 2 смеси ПЭ (40%), ПП (35%), ПС (18%), ПЭТ (4%), ПВХ (3%) (425–460°C, ZSM-5, 30 мин)	0.9%	—	—	325°C, N ₂	0.2% в ЛФ 0.2% в ТФ	[73]
Пиролизное масло 2 смеси ПЭ (40%), ПП (35%), ПС (18%), ПЭТ (4%), ПВХ (3%) (425–460°C, ZSM-5, 30 мин)	0.9%	RedMud	100 г смеси/10 г кат.	325°C, N ₂	<0.1% в ЛФ 5.6% в ТФ	[73]

Примечание. ПЭ — полиэтилен, ПП — полипропилен, ПС — полистирол, ПВХ — поливинилхлорид, ПЭТ — полиэтилентерефталат, ЛФ — легкая фракция, ТФ — тяжелая фракция.

тем самым продлевая срок службы катализатора, исключая его дезактивацию. Конверсия масла над оксидными катализаторами составляла 95–99%, при этом наибольшую активность (99%) и стабильность проявлял $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, доля хлорированных соединений в отработанном масле не превышала 50–70 ppm даже спустя 25 ч непрерывной работы катализатора.

Авторы [73] перерабатывали хлорсодержащие тяжелые пиролизные масла 1 и 2, полученные в [54] (табл. 6), содержащие в своем составе посредством термического и каталитического крекинга в основном стирол, толуол и этилбензол.

Степень крекинга при термообработке масел 1 и 2 составила 87 и 67.5%, в то время как при каталитическом процессе конверсия выросла до 92.3 и 86.5%. С ростом степени крекинга снизилась доля легкой и тяжелой фракций, а доля газообразных продуктов повысилась до 46.8 и 20.4% соответственно по сравнению с долей газов, полученных при термообработке масла 1 (15.8%) и масла 2 (8.7%). Основными компонентами легкой фракции во всех случаях являлись алифатические углеводороды $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ (78–92%) и ароматические углеводороды $\text{C}_{11}\text{--C}_{16}$. Доля хлорсодержащих соединений при термообработке масел 1 и 2 снизилась до 0.2%, тогда как при использовании катализатора это значение было менее 0.1%. Хлорированные разветвленные алифатические и ароматические соединения ($\text{C}_6\text{--C}_{11}$), входящие в состав пиролизных масел, в процессе крекинга снова разлагались с выделением газообразного HCl и, как следствие, превращались в дехлорированные конденсируемые легкие фракции.

Тяжелые фракции, представляющие собой темные вязкие продукты, также в основном состояли из $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ (до 65.2% в пиролизном масле 1 и до 55.1% в пиролизном масле 2): росла доля $\text{C}_{11}\text{--C}_{16}$ (до 28.8 и 30.3% соответственно) и появлялись углеводороды $>\text{C}_{16}$. Содержание хлорорганических соединений не превышало 0.1 и 0.2% при термическом прогоне пиролизных масел 1 и 2, а в случае каталитического крекинга оно увеличивалось до 4.5 и 5.6% соответственно, что связано с взаимодействием основного компонента RedMud Fe_2O_3 с выделяющимся в процессе крекинга HCl с образованием FeCl_3 .

Большая часть хлора, выделяющегося в виде HCl , находилась в газовой фракции после термообработки пиролизных масел (80.6% в пиролизном масле 1 и 79.7% в пиролизном масле 2). При использовании RedMud процентное содержание исходного хлора, удерживаемого в твердой фракции, повышалось до 43.3 в масле 1 и 84% в масле 2, а в газовой фазе соответственно снижалось до 51 в масле 1 и до 8.7% в масле 2.

Наиболее эффективным поглотителем хлорированных соединений в пиролизных маслах, полученных из муниципальных отходов пластика, оказался $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, снижающий изначальное количество хлорорганических соединений до 30 ppm [70], тогда как среди всех сорбентов на основе железа большую активность и стабильность (до 25 ч непрерывной работы) проявил композитный $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ [71], поглощая в процессе переработки более 1800 ppm Cl . В сравнении с термообработкой пиролизных масел, полученных различным путем, использование сорбента RedMud приводило к остаточному содержанию хлорорганических соединений в отработанных маслах менее 0.1% [73].

Механохимическое дехлорирование

Механохимическое дехлорирование хлорсодержащих полимеров, как правило, проводят в планетарной шаровой мельнице с использованием стальных шариков различной массы, размера и количества при комнатной температуре [74–82] и наполнителя, который необходим для связывания хлористого водорода. Обычно в качестве наполнителя используют металлы [74], оксиды металлов [75–77], основания [78] и соли [80–82] (табл. 7).

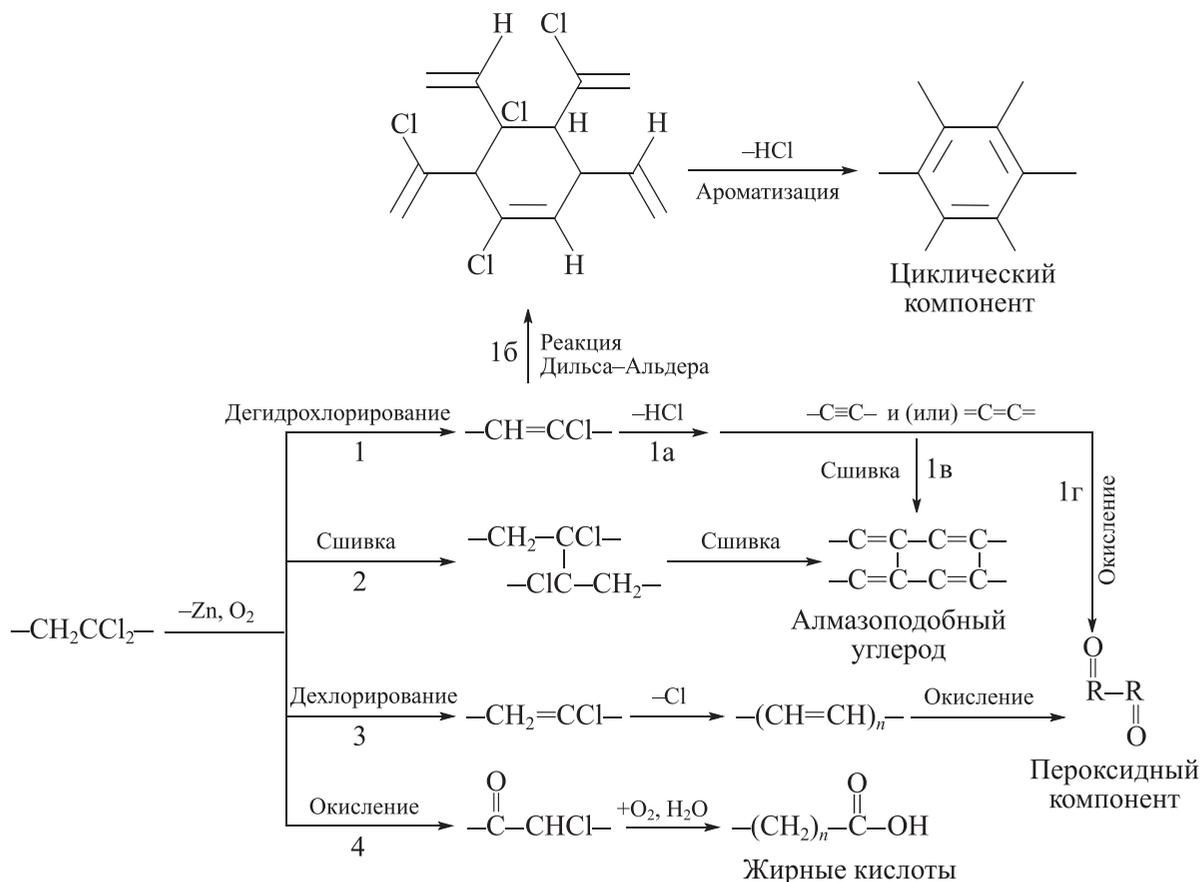
В процессе механической переработки полимеров или их смесей с наполнителем возникают большие внутренние напряжения, приводящие к разрыву цепи макромолекулы, т. е. к механохимической деструкции. Энергия связи C--C ничтожно мала по сравнению с энергией, затрачиваемой при самых мягких условиях переработки полимеров. Благодаря тому, что энергия, необходимая для перемещения макромолекул, превышает энергию химической связи, механические воздействия приводят к расщеплению отдельных цепных молекул, оказавшихся в зоне случайной концентрации механических напряжений.

В результате разрыва химической связи образуются активные фрагменты — свободные радикалы R^* и (или) ионы $\text{R}^{+/-}$, участвующие в дальнейшем в различных химических процессах (изомеризация, реакция передачи цепи и обрыв цепи). Подробный механизм подобного дехлорирования, в процессе которого происходит не только отщепление HCl (дегидрохлорирование) и Cl (дехлорирование), но и сшивка, и окисление [74], приведен на схеме 4 на примере поливинилиденхлорида.

Влияние природы хлорсодержащего полимера, размера и массы стальных шариков исследовали в [74] в присутствии Zn . Независимо от природы полимера степень дехлорирования росла с увеличением

Схема 4

Механизм механохимического дехлорирования поливинилиденхлорида с Zn



продолжительности реакции (от 1 до 8 ч) и молярного соотношения Zn и Cl в смеси поливинилхлорид/поливинилиденхлорид (от 1:1 до 9:1). Так, 100%-ная степень дехлорирования поливинилиденхлорида достигалась за 5 ч при Zn/Cl = 4:1 и уже за 1.5 ч при Zn/Cl = 9:1.

Дехлорирование поливинилиденхлорида протекало значительно быстрее по сравнению с дехлорированием поливинилхлорида, что связано с различием в структуре полимеров, поскольку связь двух атомов хлора с одним атомом углерода делает поливинилиденхлорид менее стабильным при разложении, что значительно облегчает удаление HCl из полимерной структуры. По истечении 2 ч реакции при всех соотношениях степень дехлорирования поливинилиденхлорида превышала 80%, а поливинилхлорида — только при соотношении 9:1.



Полученный в ходе процесса (12 ч) и фильтрации твердый углеродистый остаток не содержал и следо-

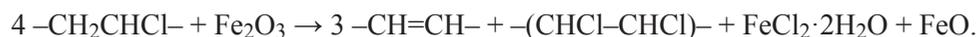
Алмазоподобный углерод, образованный путем сшивки цепей (2) или карбиновых фрагментов (1в), являлся основным продуктом дегидрохлорирования поливинилхлорида и поливинилиденхлорида. Образование циклических соединений по реакции Дильса-Альдера (16) и жирных кислот проходило через реакцию окисления. Путем дегидрохлорирования, сшивки карбинового фрагмента в полиацетилен и его последующего окисления возможно образование пероксидного соединения. За счет взаимодействия Zn и HCl были получены оксихлорид цинка(II) ($\text{Zn}_2\text{OCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и симонколлеит $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Дехлорирование поливинилхлорида путем измельчения с CaO (CaO/Cl = 1:1) [75] сопровождалось образованием водорастворимого хлорида CaOHCl, который удаляли с помощью Na_3PO_4 :

вых количеств атомов хлора, что делало возможным его использование в дальнейшем в качестве топлива,

а образованный гидроксипатит, обладающий способностью сорбировать катионы тяжелых металлов, — в качестве сорбента в очистке сточных вод.

Повышение соотношения Ca/Cl до 2:1 и добавление SiO₂ для усиления измельчения поливинилхлорида в [76] значительно снижало время реакции по сравнению с [75]. При этом немалое влияние оказали размер планетарной мельницы и, как следствие, масса и количество используемых стальных шариков. Так, в маленькой планетарной мельнице использование большего допустимого количества шариков (7 шт.) приводило к 100%-ной степени дехлорирования уже спустя 6 ч реакции. В большой планетарной мельнице с добавлением мелких шариков диаметром 4,8 нм (1560 шт) максимальная степень дехлорирования составляла 90% (8 ч), а с увеличением диаметра шариков (15,6 нм) и соответственно уменьшением их



За счет этого степень дехлорирования с Fe₂O₃ (40%) значительно превышала степень дехлорирования при использовании в процессе переработки сорбента CaO (18%) при молярном соотношении Me/Cl = 1/1 (6 ч). Таким образом, степень дехлорирования падала в ряду Fe₂O₃ > Al₂O₃ > SiO₂ > CaO. Степень дехлорирования повышалась не только с увеличением времени измельчения, но также с увеличением количества оксидного порошка, т. е. молярного соотношения Me/Cl: 92% с Fe₂O₃ и 82% с CaO (Me/Cl = 4/1, 6 ч).

Использование щелочных добавок (KOH и NaOH) в качестве наполнителя изучали в [78]. Пики хлоридов металлов на ИК-спектрах появлялись уже спустя 3 ч.

В обеих системах (поливинилхлорид/NaOH и поливинилхлорид/KOH) средний размер частиц смеси быстро уменьшался на начальной стадии измельчения, но затем за счет агломерации мелких частиц при длительном помолу постепенно увеличивался. Молекулярная масса частично дехлорированного поливинилхлорида в смеси поливинилхлорид/KOH была больше, чем в смеси поливинилхлорид/NaOH, поскольку KOH преимущественно реагировал с атомами Cl в поливинилхлориде, тогда как NaOH разлагался. Скорость дехлорирования полимера, измельченного с KOH, была выше, чем с NaOH, за счет небольшого различия электронных свойств калия и натрия. Положительный заряд K больше, чем Na, за счет большего радиуса и большего числа электронных слоев, т. е. K⁺ быстрее прореагирует с Cl⁻, чем Na⁺. Как и в предыдущих исследованиях, степень дехло-

числения (42) удаление атомов хлора снижалось до 88% за тот же период.

Влияние оксидов (CaO, Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃) на дехлорирование поливинилхлорида на воздухе исследовали в [77] (1–6 ч). Дехлорирование в присутствии данных оксидов протекало по двум путям: с образованием хлоридов CaOHCl [75] и FeCl₂·2H₂O при использовании CaO и Fe₂O₃ и с выделением газообразного HCl в результате разложения поливинилхлорида в присутствии SiO₂ и Al₂O₃ согласно данным рентгенограмм. SiO₂ и Al₂O₃ при этом играли важную роль в качестве шлифовальных добавок, измельчая частицы поливинилхлорида.

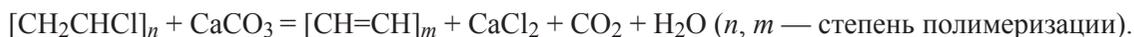
В отличие от CaO [75], связывающего один атом хлора в структурном звене поливинилхлорида, атом железа из Fe₂O₃ взаимодействует с двумя атомами Cl:

рирования повышалась с увеличением времени и количества добавки. При соотношении Cl:K/Na = 1:2 продукт реакции системы поливинилхлорид/KOH (4 ч) представлял собой липкую пасту оранжевого цвета, а системы поливинилхлорид/NaOH — желтую пудру.

Отходы поливинилхлорида, использованные в полупромышленной установке [79], представляли собой уплотнительные полосы (1) из дверей рефрижератора и электрический кабель (2) из рециркуляции. Для лучшего измельчения отходов поливинилхлорида их изначально обрабатывали раствором NaOH для дехлорирования поверхности. Таким образом протекало замещение S_N2 с образованием функциональных групп –OH и элиминирование E2 со связями C=C. Без шарового фрезерования молекулам NaOH сложно было проникать в толстые частицы поливинилхлорида вследствие образования двойных связей на их поверхности в результате элиминирования E2, поэтому полностью дехлорированные частицы не могли быть получены. Использование более высокой концентрации NaOH (более 1 М) приводило к большему увеличению вязкости жидкости, что отрицательно сказывалось на измельчении шариками и ухудшало окисление этиленгликолем по кислороду.

Увеличение скорости вращения до 30 об·мин⁻¹, добавление стальных шариков повышало степень дехлорирования отходов 1 до 96% в 1 М NaOH/этиленгликоль. Максимальная степень дехлорирования (92%) отходов 2 достигалась при 45 об·мин⁻¹ в 0,5 М NaOH/этиленгликоль. Дехлорированные остатки обоих видов отходов поливинилхлорида (менее 100 мкм) содержали менее 1 мас% хлора.

Использование биологических отходов, таких как раковины моллюсков и яичная скорлупа, состоящих из карбоната кальция, в дехлорировании поливинилхлорида исследовалось в [80, 81]. Измельчение отходов поливинилхлорида и раковин моллюсков



Более 95% хлора из поливинилхлорида было удалено в течение 2 ч реакции ($\text{Cl}:\text{Ca} = 1:4$, частота вращения $700 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$). По сравнению с измельченной смесью поливинилхлорида с чистым CaCO_3 значительного различия в степени дехлорирования не наблюдалось, что предполагало использование отходов раковин моллюсков в качестве хорошего сорбента выделяющегося из поливинилхлорида хлороводорода.

Применение результатов лабораторного подхода переработки отходов поливинилхлорида и яичной скорлупы в полупромышленном процессе проводилось в [81], различия между подходами заключались в массе реакционной смеси и объеме планетарной мельницы. Использование большего соотношения $\text{Ca}:\text{Cl}$ по сравнению с предыдущими исследованиями [76, 77, 80] было обусловлено дехлорированием промышленных отходов поливинилхлорида, содержащих различные добавки и меньшее количество атомов хлора в отличие от чистого поливинилхлорида. Кинетический анализ показал, что процесс дехлорирования протекал в 7 раз быстрее при более высоком соотношении $\text{Ca}:\text{Cl}$ (5:1) в отличие от $\text{Ca}:\text{Cl}$ (2.3:1). Скорость полупромышленного процесса составляла $1.23 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, что примерно в 5 раз медленнее, чем скорость лабораторных экспериментов. Таким образом, полное дехлорирование в лабораторном эксперименте достигалось спустя 4 ч, тогда как при полупромышленном (100 г смеси) удалось удалить не более 55% за 12 ч.

Совместная механохимическая переработка отработанных литий-ионных аккумуляторов, содержащих катодные материалы (C/LiCoO_2), и поливинилхлорида с различными добавками и последующим выщелачиванием водой исследовалась в [82]. Содержание Co и Li в катодном материале составляло 51.8 и 6.5 мас%. При измельчении LiCoO_2 и поливинилхлорида без добавок конверсия Li , Co и Cl составляла 27.5, 1.4 и 13% соответственно.

При добавлении щелочных соединений степень дехлорирования поливинилхлорида превышала 60% и росла в ряду $\text{NaOH} < \text{KOH} < \text{CaO}$ (массовое отношение $\text{LiCoO}_2/\text{ПВХ}/\text{гидроксид} = 1/1/1$, 12 ч). В случае CaO степень дехлорирования поливинилхлорида достигала 90% за счет связывания иона кальция и

[80], приводящее к уменьшению частиц отходов и разрыву связей в них, способствовало их взаимодействию с образованием хлорида кальция уже после 2 ч помола, согласно ИК-спектрам, и полиена с кратными связями.

хлорид-иона в хлорид кальция, в то время как конверсия Li снижалась до 18%, что было обусловлено сложностью связывания Li и Co из-за слоистой структуры LiCoO_2 . Добавление оксидов Fe_2O_3 , SiO_2 и Al_2O_3 также способствовало повышению степени дехлорирования поливинилхлорида до 87% (Al_2O_3): она росла в ряду $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$, как и конверсия Li — до 68% при добавлении Al_2O_3 , что было связано с лучшим измельчением и, как следствие, трением в присутствии оксида алюминия.

При дехлорировании поливинилхлорида в присутствии нульвалентных металлов (Ni , Al , Fe) атом хлора связывался с атомом металла (Ni , Al или Fe) с образованием хлорида MCl_x , который в свою очередь взаимодействовал с Li и Co с образованием LiCoO_2 . За счет меньшей активности Co по сравнению с Li происходило образование LiCl , а не CoCl_2 . Так, степень дехлорирования поливинилхлорида в ряду $\text{Ni} < \text{Al} < \text{Fe}$ росла от 70.3 до 92.5%, а конверсия лития — от 78.5 до 98.7%.

Наилучшие результаты были получены при добавлении Fe , при этом в результате реструктуризации образовался магнитный материал CoFe_4O_6 . Показано, что оптимальное соотношение $\text{LiCoO}_2/\text{ПВХ}/\text{Fe}$ составляет 1/2/1, длительность реакции — 12 ч. Конверсия Li , Cl и Co в данных условиях составляла 100, 96.4 и 8.1% соответственно.

Механохимическая переработка поливинилхлорида подразделяется на два типа:

— в присутствии наполнителя-сорбента, такого как металлы, основные/амфотерные оксиды, щелочи, соли, связывающего выделяющийся HCl в процессе разрыва связей при помоле поливинилхлорида в связи с уменьшением его молекулярной массы;

— в присутствии наполнителя, используемого в качестве шлифующих агентов, например, SiO_2 и Al_2O_3 [77].

100%-ной эффективности дехлорирования поливинилхлорида многие авторы добивались путем повышения молярного отношения активного металла к хлору в пересчете на группу $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ в поливинилхлориде [74] либо при увеличении длительности процесса до 12 ч [75]. При максимальном времени реакции (12 ч) в одинаковых условиях большую ак-

Таблица 7
Условия дегидрохлорирования поливинилхлорида механическим способом

Полимер	Содержание хлора, %	Добавка	Соотношение Me:Cl	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПВХ	35	Zn	(1-9):1, 30 г смеси	1-8 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	100%, (6-9):1, 3 ч	[74]
ПВДХ	65	Zn	(1-9):1, 30 г смеси	1-8 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	100%, (4-9):1, 3 ч	[74]
ПВХ	56.5	CaO	1:1, 3 г смеси	1-12 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	100%, 12 ч	[75]
ПВХ	56.5	CaO, SiO ₂	2:1, 3 г смеси	1-8 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	100%, 6 ч	[76]
ПВХ	56.5	CaO	(1-4):1, 3 г смеси	1-6 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	92%, 4:1, 6 ч	[77]
ПВХ	56.5	Fe ₂ O ₃	(1-4):1, 3 г смеси	1-6 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	82%, 4:1, 6 ч	[77]
ПВХ	56.5	SiO ₂	(1-4):1, 3 г смеси	1-6 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	—	[77]
ПВХ	56.5	Al ₂ O ₃	(1-4):1, 3 г смеси	1-6 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	—	[77]
ПВХ	52.8	NaOH	(1-4):1, 3 г смеси	3-12 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	97%, 4:1, 12 ч	[78]
ПВХ	52.8	KOH	1-4:1, 3 г смеси	3-12 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	98%, 4:1, 12 ч	[78]
ПВХ SS	22-24	NaOH (0.5-1 М)	100-200 г ПВХ	5 л ЭГ*, 1-5 ч, 190°C	96% (30 об·мин ⁻¹ , 1.27 мм шариков, 1 М NaOH/ЭГ, 5 ч)	[79]
ПВХ СС	28-32	NaOH (0.5-1 М)	100-200 г ПВХ	5 л ЭГ, 1-5 ч, 190°C	92% (45 об·мин ⁻¹ , 1.27 мм шариков, 0.5 М NaOH/ЭГ, 5 ч)	[79]
ПВХ	56.7	CaCO ₃ (раковины моллюсков)	(2-4):1, 3 г смеси	1-8 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	100%, 4:1, 4 ч	[80]
Отходы ПВХ	47	CaCO ₃ (яичная скорлупа)	5:1, 5 и 100 г смеси	1-12 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	100%, 4 ч, 5 г смеси, 50%, 12 ч, 100 г смеси	[81]
ПВХ	58	LiCoO ₂ + NaOH, KOH, CaO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Ni, Al или Fe	1:1	3-12 ч, 24°C, O ₂ , измельчение	98.7%, +Fe (1/1/1), 12 ч	[82]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, ЭГ — этиленгликоль.

тивность проявил сорбент CaO [76] по сравнению с щелочами NaOH и KOH [78]. За счет добавления шлифовального агента SiO₂ при помоле смеси CaO/поливинилхлорид снижалось время процесса без потери эффективности [76].

Проведение дехлорирования отходов поливинилхлорида (100–200 г) путем первичного дехлорирования растворами щелочей в этиленгликоле [79] с последующим помолом с NaOH позволило получать дехлорированные остатки поливинилхлорида (менее 100 мкм), содержание атомов хлора в которых составляло менее 1 мас%.

Полученные результаты с использованием лабораторных сорбентов и чистого поливинилхлорида позволили масштабировать процесс [74] и провести дехлорирование отходов поливинилхлорида в присутствии биологических [80, 81] и технических отходов [82].

Одним из недостатков данного способа переработки отходов поливинилхлорида является необходимость промывания полученного остатка от образующихся в процессе хлоридов металлов с дальнейшей очисткой сточных вод. Главные преимущества механохимического дехлорирования поливинилхлорида заключаются в проведении помола при комнатной температуре в воздушной среде, что значительно снижает потребности в электроэнергии, исключает применение инертных газов-носителей и коррозию металлического оборудования по сравнению с пиролизом и образованием дехлорированных остатков, не содержащих атомов хлора.

Низкотемпературное каталитическое дехлорирование

Как правило, потеря массы чистого поливинилхлорида в токе азота при нагревании начинается при-

мерно при 250°C и протекает в интервале 250–350°C [83]. При добавлении оксида кальция потеря массы наблюдалась в том же температурном диапазоне с той лишь разницей, что потеря массы была меньше за счет образования нелетучего CaCl₂ вместо HCl. Использование ZnO в качестве сорбента HCl снижает температуру начала потери массы до 200°C. Основная реакция в присутствии ZnO представляет собой поперечное сшивание одинарной связи C–C в полимерной цепи или среди полимерных цепей с последующим превращением в алифатический (CH)_n полимер либо ароматические соединения в результате молекулярной циклизации либо разрыва цепи (схема 5).

На основании результатов исследований, проведенных методами просвечивающей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии, авторы предположили, что твердофазная реакция протекала при 200°C через образование жидкой фазы хлорида цинка, который действовал в качестве промотора реакции. Вторая стадия — изомеризация алифатического (CH)_n полиена в ароматические соединения бензольного типа (схема 6). Поскольку сшивание происходит при более низкой температуре (200°C), чем возможно протекание реакции изомеризации, ароматические продукты не образуются.

Большая часть выделяющегося хлороводорода (до 73%) при разложении поливинилхлорида реагировала с ZnO (5 ч) с выделением воды и образованием растворимых солей цинка [Zn₂OCl₂·2H₂O, Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O] и небольшим количеством HCl (~0.4%) (табл. 8). Как и при механохимическом дехлорировании [74–82], хлорорганических соединений обнаружено не было.

Проведение дегидрохлорирования полимеров в присутствии ZnO при более низкой температуре

Схема 5

Процесс дехлорирования поливинилхлорида над ZnO (200°C)

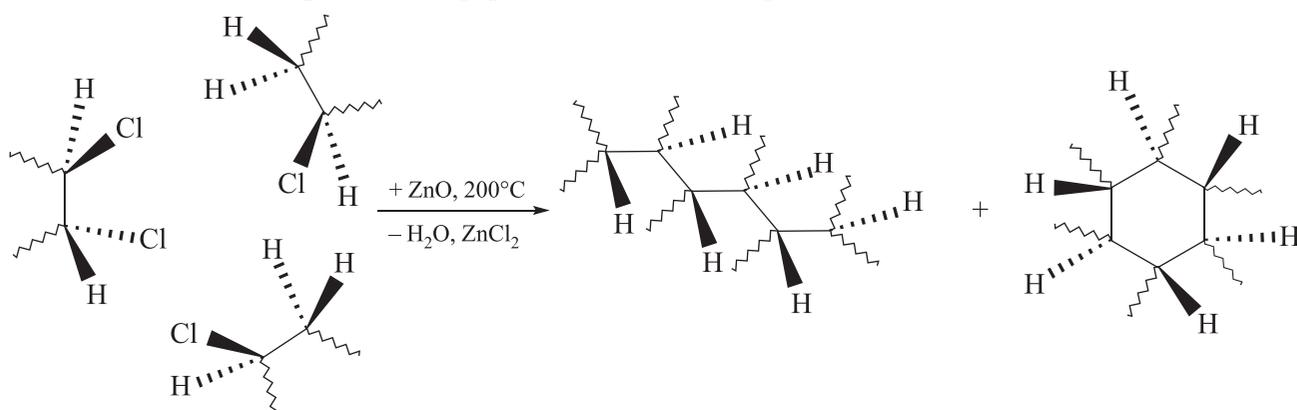


Таблица 8
Условия дехлорирования поливинилхлорида в присутствии наполнителей

Полимер/сополимер	Содержание хлора, %	Добавка	Соотношение субстрат/добавка	Условия	Степень дехлорирования	Литературный источник
ПВХ	35	ZnO	1:(0.75–0.3)	190–300°C, 30 мин–5 ч, N ₂	73%, 200°C, 5 ч, ZnO/мономер = 3/1	[83]
Сополимер ПВХ (35%)–ПВДХ (65%)	67.45	ZnO	1:1.6	150–170°C, N ₂ , 30 мин	22%	[84]
Сополимер ПВХ (35%)–ПВДХ (65%)	67.45	ZnO	1:1.6	ТГФ, 150–170°C, N ₂ , 30 мин	92%	[84]
ПВХ (70%), ПВДХ (20%) и ХПЭ (10%)	42.3 в смеси	—	—	220–300°C, 800 Вт	65%, 75% газа HCl	[18]
ПВХ (70%), ПВДХ (20%) и ХПЭ (10%)	42.3 в смеси	SiC	1:2	280°C, 800 Вт	84%, 83% газа HCl	[18]
ПВХ (70%), ПВДХ (20%) и ХПЭ (10%)	42.3 в смеси	Графит	1:2	280°C, 800 Вт	81%, 82% газа HCl	[18]

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, ПВДХ — поливинилиденхлорид, ХПЭ — хлорированный полиэтилен, ТГФ — тетрагидрофуран.

50%, тогда как при максимальном нагреве снижались оба показателя за счет меньшей длительности процесса. Таким образом, содержание атомов Cl в полученном твердом восстановленном топливе составляло всего 0.328%, а по теплотворной способности 20.6 МДж·кг⁻¹ данный продукт можно было сопоставить с бурым и битумным углем.

Как и механохимическая переработка поливинилхлорида, низкотемпературное дехлорирование не приводит к образованию жидких хлорсодержащих органических соединений, что является его основным достоинством. Процесс такого типа дехлорирования протекает благодаря образованию жидкого промотора, например, ZnCl₂ [83, 84] с образованием воды и растворимых в ней хлоридов цинка. Проведение реакции с сорбентом в жидкой среде при использовании тетрагидрофурана значительно повышало качество дехлорированного продукта, степень дехлорирования составляла 92% [84].

В последнее время актуальным направлением исследования дехлорирования хлорсодержащих отходов является изучение влияния микроволнового излучения на разложение полимеров. Применение микроволнового излучения в присутствии адсорбента в дехлорировании смеси ПВХ/ПВДХ/ХПЭ позволяло удалять до 84% атомов хлора из смеси хлорированных полимеров [18], полученный полуккок имел схожую теплотворную способность с бурым углем и битумом с минимальным содержанием хлора (0.328%).

Сополимеризация/термоокисление

Термоокислительное разложение поливинилхлорида в диоктилфталате при 200°C исследовали в [86] (O₂, 1–6 ч). Добавление данного пластификатора способствовало значительному ускорению разложения поливинилхлорида с выделением свободного HCl по сравнению с чистым поливинилхлоридом уже при 200°C. Усиленное дехлорирование сопровождалось быстрым расщеплением цепи без какого-либо заметного сшивания. Продукты разложения (30 мин–3 ч) представляли собой твердую субстанцию от белого до желтого цвета. При большем времени реакции (4–6 ч) твердый продукт превращался в масла коричневого цвета, что свидетельствовало о протекании окислительного расщепления полиенов, приводящего к снижению молекулярной массы фрагментов. Разрыв цепи происходил в основном в центре цепи сопряженного полиена.

При более высоких временах разложения были образованы полиены с более низкими молекулярными массами. Уже через 3 ч окислительной деградации молекулярные массы большинства деградированных цепей составляли менее 1000 г·моль⁻¹. Наличие в ИК-спектрах карбонильных (1725 см⁻¹) и гидроксильных (3460 см⁻¹) полос доказывало образование частично окисленного поливинилхлорида.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие фталатных пластификаторов будет значительно ускорять процесс разложения поливинилхло-

рида, что будет сказываться благоприятным образом на степени дехлорирования при пиролизе гибких поливинилхлорида и муниципальных отходов пластика, содержащих такой тип полимеров.

Заключение

В обзоре обобщены результаты работ по механохимической и термической обработке поливинилхлорида, включая низкотемпературное дехлорирование и пиролиз как чистого поливинилхлорида, так и в смеси с другими полимерами и биосырьем. Анализ литературной информации позволяет сделать следующие выводы.

— При низкотемпературной переработке механизм разложения поливинилхлорида заключается в выделении хлороводорода и образовании полиена, при пиролизе — в разложении полимера с последующим крекингом образующихся соединений.

— Применение металлооксидных катализаторов в качестве сорбентов выделяющегося HCl в каталитическом разложении и дехлорировании позволяет значительно снизить долю газообразного хлора и хлора в жидких продуктах. Хлорфиксирующая способность зависит от основности оксида, а каталитическая эффективность — от его кислотной функции.

— При пиролизе двухкомпонентной смеси поливинилхлорида с другими полимерами добавление полистирола, смеси полистирола/полиэтилена, акрилонитрил-бутадиен-этиленстирольного сополимера, полиэтилентерефталата способствует разложению поливинилхлорида при более низких температурах, тогда как наличие полиэтилена, наоборот, приводит к повышению температуры разложения. Добавление всех полимеров к поливинилхлориду в бинарной смеси увеличивает выход жидких продуктов и значительно снижает содержание в них атомов хлора. Таким образом, совместная переработка поливинилхлорида и других полимеров должна осуществляться только при контроле состава сырьевых смесей.

— Добавление полиэтилентерефталата к многокомпонентным смесям, содержащим поливинилхлорид, снижает содержание атомов хлора в газообразных и жидких продуктах, тогда как при его добавлении к смесям, содержащим хлорированные и бромированные отходы, доля хлора, наоборот, повышается, и снижается доля брома.

— Чрезвычайно перспективным можно считать процесс совместного пиролиза поливинилхлорида с биомассой, при котором значительно снижается температура разложения биомассы и ускоряется процесс дегидрохлорирования, что связано с каталитическими

свойствами выделяющегося HCl из поливинилхлорида в дегидратации и разложении целлюлозы.

— При механохимической переработке чистого поливинилхлорида с использованием различных неорганических сорбентов, таких как металлы, оксиды металлов, гидроксиды и соли, актуально применение в качестве наполнителя биологических (раковина устрицы, яичная скорлупа) и технических отходов (литий-ионные батареи) в дехлорировании отходов поливинилхлорида, что обеспечивает возможность проведения совместной переработки отходов разных типов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева 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. ИХХС РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8850-2141>

Петрухина Наталья Николаевна, к.т.н., с.н.с. ИХХС РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6125-902X>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН, директор ИХХС РАН, проф. химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] Fekhar B., Gombor L., Miskolczi N. Pyrolysis of chlorine contaminated municipal plastic waste: In-situ upgrading of pyrolysis oils by Ni/ZSM-5, Ni/SAPO-11, red mud and Ca(OH)₂ containing catalysts // J. Energy Institute. 2019. V. 92. N 5. P. 1270–1283. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.007>
- [2] Ragaert K., Delva L., Van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste // Waste Manage. (Oxford). 2017. V. 69. P. 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
- [3] Huggett C., Levin B. C. Toxicity of the pyrolysis and combustion products of poly(vinyl chlorides): A literature assessment // Fire and Materials. 1987. V. 11. P. 131–142. <https://doi.org/10.1002/fam.810110303>

- [4] *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>
- [5] *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>
- [6] *Bhaskar Th., Uddin Md. A., Murai K., Kaneko J., Hamano K., Kusaba T., Muto A., Sakata Yu.* Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2003. V. 70. P. 579–587. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00027-5)
- [7] *Ignatyev I. A., Thielemans D. W., Beke B. V.* Recycling of polymers: A review // *ChemSusChem.* 2014. V. 7. P. 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>
- [8] *Hubo S., Leite L., Martins C., Ragaert K.* Evaluation of post-industrial and post-consumer polyolefin-based polymer waste streams for injection moulding // 6th Polymer and Mould Innovations Int. Conf. Guimaraes, Portugal, 2014. P. 201–206.
- [9] *Al-Salem S., Lettiery P., Baeyens J.* Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review // *Waste Manage.* 2009. V. 29. P. 2625–2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>
- [10] *Arvanitoyannis I. S., Bosnea L. A.* Recycling of polymeric materials used for food packaging: Current status and perspectives // *Food Review Int.* 2001. V. 17. N 3. P. 291–346. <https://doi.org/10.1081/FRI-100104703>
- [11] *Kikuchi R., Kukačka J., Raschman R.* Grouping of mixed waste plastics according to chlorine content // *Sep. Purif. Technol.* 2008. V. 61. N 1. P. 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.001>
- [12] *Wang C. Q., Wang H., Fu J. C. G., Liu Y. N.* Flotation separation of waste plastics for recycling: a review // *Waste Manage.* 2015. V. 41. P. 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.027>
- [13] *Censori M., la Marca F., Carvalho M. T.* Separation of plastics: The importance of kinetics knowledge in the evaluation of froth flotation // *Waste Manage.* 2016. V. 54. P. 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.021>
- [14] *Ravve A.* Principles of polymer chemistry. Kluwer Academic. Plenum Publishers, 2000.
- [15] *Lu P., Huang Q., Bourtsalas A. C., Themelis N. J., Chi Y., Yan J.* Review on fate of chlorine during thermal processing of solid wastes // *J. Environ. Sci.* 2019. V. 78. P. 13–28. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.09.003>
- [16] *Zhou H., Long Y., Li Q., Zhang Y.* Thermogravimetric characteristics of typical municipal solid waste fractions during co-pyrolysis // *Waste Manage.* 2015. V. 38. P. 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.027>
- [17] *Park K.-B., Oh S.-J., Begum G., Kim J.-S.* Production of clean oil with low levels of chlorine and olefins in a conditions two-stage pyrolysis of a waste low-density polyethylene and polyvinyl chloride // *Energy.* 2018. V. 157. P. 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.182>
- [18] *Liu Zh., Wang H.-Q., Zhang X.-d., Liu J.-W., Zhou Y.-Y.* Dechlorination of organochloride waste mixture by microwave irradiation before forming solid recovered fuel // *Waste Manage.* 2017. V. 62. P. 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.022>
- [19] *Tukker A., Groot H. D. Simons L., Wiegiersma S.* Chemical recycling of plastics waste (PVC and other resins), TNO Report for the European Commission, STB-99-55 Final. P. 15–17.
- [20] *Tukker A., de Groot H., Simons L., Wiegiersma S.* Chemical recycling of plastic waste: PVC and other resins // *Eur. J. Commun.* 1999. DG III. Final Report. STB-99-55 Final Delft. the Netherlands. P. 11–15.
- [21] *Francis R.* Recycling of Polymers. Wiley-VCH, Verlag GmbH and Co. KGaA, 2016. P. 83–90.
- [22] *Brophy J. H., Hardmann S., Wilson D. C.* Polymer cracking for feedstock recycling of mixed plastic wastes // *Chemical aspects of plastics recycling / Eds W. Hoyle, D. R. Karsa.* The Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, 1997. P. 35–46.
- [23] *Scheirs J.* Polymer Recycling: Science, Technology and Applications. 1998. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK, P. 241–258.
- [24] *Miskolczi N., Angyal A., Bartha L., Valkai I.* Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor // *Fuel Process. Technol.* 2009. V. 90. N 7–8. P. 1032–1040. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.019>
- [25] *Bahram S.* Ph. D. Thesis. KTH School of Industrial Engineering and Management, Division of Heat and Power Technology. Stockholm. 69 p.
- [26] *Scheirs J., Kaminsky W.* Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2006. P. 193–207.
- [27] *Scheirs J.* Polymer recycling: Science, technology and applications. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK, 1998. P. 241–258.
- [28] *Weissman R.* Recycling of mixed plastic waste by the Texaco gasification process // *Chemical Aspects of plastics recycling / Eds W. Hoyle, D. R. Karsa* The Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, 1997. P. 199–213.
- [29] EPA 540/R-94/514a. 1995. Texaco gasification process. Site Technology Capsule. United States,

- Environmental Protection, Agency. Office of Research and Development Cincinnati, OH 45268.
- [30] Niemann K., Wenzel F., The Veba-Combi-Cracking-Technology: An update // *Fuel Process. Technol.* 1993. V. 35. P. 1–20. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(93\)90082-f](https://doi.org/10.1016/0378-3820(93)90082-f)
- [31] Zhu H. M., Jiang X. G., Yan J. H., Chi Y., Cen K. F. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2008. V. 82. N 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.11.011>
- [32] Scott D. S., Czernik S.R., Piskorz J., Radlein D. St. A. G. Fast pyrolysis of plastic wastes // *Energy Fuels.* 1990. V. 4. P. 407–411.
- [33] Zhou J., Gui B., Qiao Y., Zhang J., Wang W., Yao H., Yu Y., Xu M. Understanding the pyrolysis mechanism of polyvinylchloride (PVC) by characterizing the chars produced in a wire-mesh reactor // *Fuel.* 2016. V. 166. P. 526–532. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.034>
- [34] Zhou H., Wu Ch., Onwudili J. A., Meng A., Zhang Y., Williams P. T. Influence of process conditions on the formation of 2–4 ring polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of polyvinyl chloride // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 144. P. 299–304. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.013>
- [35] Blazso M., Jakab E. Effect of metals, metal oxides and carboxylates on the thermal decomposition processes of poly(vinyl chloride) // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 1999. V. 49. N 1–2. P. 125–143. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00123-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00123-5)
- [36] 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. N 1–2. P. 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.12.010>
- [37] Masuda Y., Uda T., Terakado O., Hirasawa M. Pyrolysis study of poly(vinyl chloride)-metal oxide mixtures: Quantitative product analysis and the chlorine fixing ability of metal oxides // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2006. V. 77. N 2. P. 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.03.001>
- [38] Ji M., Chen L., Que J., Zheng L. L., Chen Z., Wu Zh. Effects of transition metal oxides on pyrolysis properties of PVC // *Process Saf. Environ. Prot.* 2020. V. 140. P. 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.010>
- [39] Font R., Galvez A., Molto J., Fullana A., Aracil I. Formation of polychlorinated compounds in the combustion of PVC with iron nanoparticles // *Chemosphere.* 2010. V. 78. N 2. P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.064>
- [40] Al-Harshsheh M., Al-Otoom A., Al-Makhadam L., Hamilton I. E., Kingman S., Al-Asheh S., Hararah M. Pyrolysis of poly(vinyl chloride) and electric arc furnace dust mixture // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 299. P. 425–436. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.041>
- [41] Al-Harshsheh M., Al-Nu'airat J., Al-Otoom A., Al-Hammouri I., Al-Jabali H., Al-Zoubi M., Abu Al'asal Sh. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 1. ID 102856. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102856>
- [42] Brebu M., Bhaskar Th., Murai K., Muto A., Sakata Y., Uddin Md. A. The effect of PVC and/or PET on thermal degradation of polymer mixtures containing brominated ABS // *Fuel.* 2004. V. 83. N 14–15. P. 2021–2028. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.011>
- [43] Liu G., Liao Y., Ma X. Thermal behavior of vehicle plastic blends contained acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) in pyrolysis using TG-FTIR // *Waste Manage. (Oxford).* 2017. V. 61. P. 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.034>
- [44] Wu J., Chen T., Luo X., Han D., Wang Zh., Wu J. TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS // *Waste Manage.* 2014. V. 34. N 3. P. 676–682. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.12.005>
- [45] Uddin Md.A., Sakata Yu., Shiraga Y., Muto A., Murata K. Dechlorination of chlorine compounds in Poly(vinyl chloride) mixed plastics derived oil by solid sorbents, // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. N 4. P. 1406–1410. <https://doi.org/10.1021/ie980445k>
- [46] Yanik J., Uddin Md. A., Ikeuchi K., Sakata Y. The catalytic effect of RedMud on the degradation of poly(vinylchloride) containing polymer mixture into fuel oil // *Polym. Degrad. Stab.* 2001. V. 73. N 2. P. 335–346. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00095-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00095-7)
- [47] Bhaskar Th., Tanabe M., Muto A., Sakata Y., Liu Ch.-F., Chen M.-D., Chao Ch. C. Analysis of chlorine distribution in the pyrolysis products of poly(vinylidene chloride) mixed with polyethylene, polypropylene or polystyrene // *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 89. N 1. P. 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.022>
- [48] Zhou Q., Yang J.-W., Wang Y.-Zh., Wu Y.-H., Wang D.-Zh. Preparation of nano-MgO/Carbon composites from sucrose-assisted synthesis for highly efficient dehydrochlorination process // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. N 12–13. P. 1887–1889. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.10.031>
- [49] Zhou Q., Lan W., Du A., Wang Yu., Yang J., Wu Y., Yang K., Wang X. Lanthania promoted MgO: Simultaneous highly efficient catalytic degradation and dehydrochlorination of polypropylene/polyvinyl chloride // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2008. V. 80. N 1–2. P. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.018>
- [50] Zhou Q., Tang Ch., Wang Y.-Zh., Zheng L. Catalytic degradation and dechlorination of PVC-containing mixed plastics via Al-Mg composite oxide catalysts // *Fuel.* 2004. V. 83. N 13. P. 1727–1732. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.02.015>

- [51] Karayildirim T., Yanik J., Yuksel M., Saglam M., Vasile C., Bockhorn H. The effect of some fillers on PVC degradation // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2006. V. 75. N 2. P. 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.04.012>
- [52] Park K.-B., Oh S.-J., Begum G., Kim J.-S. Production of clean oil with low levels of chlorine and olefins in a conditions two-stage pyrolysis of a waste low-density polyethylene and polyvinyl chloride // *Energy*. 2018. V. 157. P. 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.182>
- [53] Lopez A., de Marco I., Caballero B. M., Laresgoiti M. F., Adrados A. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. N 2. P. 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.008>
- [54] Lopez A., de Marco I., Caballero B. M., Laresgoiti M. F., Adrados A., Aranzabal A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and RedMud // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2011. V. 104. N 3–4. P. 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.030>
- [55] Aquado J., Serrano D. In., Clarc J. H. RSC clean technology monographs, on feedstock recycling of waste plastic // Cambridge: Royal Society of Chemistry. 1999. P. 13–27.
- [56] Czegeny Zs., Jakab E., Blazso M., Bhaskar T., Sakata Y. Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: formation of chlorinated and brominated organic compounds // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2012. V. 96. P. 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.006>
- [57] Brebu M., Bhaskar Th., Murai K., Muto A., Sakata Y., Uddin Md. A. Removal of nitrogen, bromine and chlorine from PP/PE/PS/PVC/ABS-Br pyrolysis liquid products using Fe- and Ca-based catalysts // *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 87. N 2. P. 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.008>
- [58] Brebu M., Uddin M.A., Muto A., Sakata Y., Vasile C. Catalytic degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene into fuel oil. 2. Changes in the structure and catalytic activity of iron oxides // *Energy Fuel*. 2001. V. 15. P. 565–570. <https://doi.org/10.1021/ef000125p>
- [59] Bhaskar Th., Kaneko J., Muto A., Sakata Yu., Jakab E. Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/HIPS-Br plastics mixed with PET and dehalogenation (Br, Cl) of the liquid products // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2004. V. 72. N 1. P. 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.01.005>
- [60] Lu P., Huang Q., (Thanos) Bourtsalas A. C., Chi Y., Yan J. Synergistic effects on char and oil produced by the co-pyrolysis of pine wood, polyethylene and polyvinyl chloride // *Fuel*. 2018. V. 230. P. 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.072>
- [61] He Y., Ma X. Comparative investigation on non-isothermal kinetics for thermo-degradation of lignocellulosic substrate and its chlorinated derivative in atmospheres with CO₂ participations // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 189. P. 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.145>
- [62] Ozsın G., Pütün A. E. A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride: Synergistic effects and product characteristics // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 205. P. 1127–1138. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.134>
- [63] Tang Y., Huang Q., Sun, K., Chi Y., Yan J. Co-pyrolysis characteristics and kinetic analysis of organic food waste and plastic // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 249. P. 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.210>
- [64] Cao B., Sun Y., Wang Sh., Yuan J., Esakkimuthu S., Uzoejinwa B.B., Yuan Ch., El-Fatan Abomohra A., Qian L., Liu L., Li B., He Zh., Wang Q. Synergistic effects of co-pyrolysis of macroalgae and polyvinyl chloride on bio-oil/bio-char properties and transferring regularity of chlorine // *Fuel*. 2019. V. 246. P. 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.037>
- [65] Zevenhoven R., Alexlsen E. P., Hupa M. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC // *Fuel*. 2002. V. 81. N 4. P. 507–510. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00168-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00168-5)
- [66] Zhang N., Shen Y. One-step pyrolysis of lignin and polyvinyl chloride for synthesis of porous carbon and its application for toluene sorption // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 284. P. 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.149>
- [67] Xu Y., Zeng X., Luo G., Zhang B., Xu P., Xu M., Yao H. Chlorine-char composite synthesized by co-pyrolysis of biomass wastes and polyvinyl chloride for elemental mercury removal // *Fuel*. 2016. V. 183. P. 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.024>
- [68] Xu Y., Luo G., He Sh., Deng F., Pang Q., Xu Y., Yao H. Efficient removal of elemental mercury by magnetic chlorinated biochars derived from co-pyrolysis of Fe(NO₃)₃-laden wood and polyvinyl chloride waste // *Fuel*. 2019. V. 239. P. 982–990. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.102>
- [69] Sipra A.T., Gao N., Sarwar H. Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 175. P. 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.012>
- [70] Lingaiah N., Uddin Md.A., Muto A., Imai T., Sakata Y. Removal chlorine compounds by catalytic dehydrochlorination for the refinement of municipal waste plastic derived oil // *Fuel*. 2001. V. 80. N 13. P. 1901–1905. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00046-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00046-1)
- [71] Lingaiah N., Azhar Uddin Md., Muto A., Sakata Yu., Imai T., Murata K. Catalytic dechlorination of

- chloroorganic compounds from PVC-containing mixed plastic-derived oil // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 207. N 1–2. P. 79–84.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00656-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00656-6)
- [72] *Ahmed O. H., Altarawneh M., Al-Harabsheh M., Jiang Zh.-T., Dlugogorski B. Z.* Catalytic dechlorination of products from PVC degradation by magnetite (Fe₃O₄) // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 480. P. 792–801.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.017>
- [73] *Lopez-Uriónabarrenechea A., de Marco I., Caballero B. M., Laresgoiti M. F., Agrados A.* Upgrading of chlorinated oils coming from pyrolysis of plastic waste // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 137. P. 229–239.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.015>
- [74] *Xiao X., Zeng Z., Xiao S.* Behavior and products of mechano-chemical dechlorination of polyvinylchloride and poly(vinylidene chloride) // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 151. N 1. P. 118–124.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.067>
- [75] *Kano J., Zhang Q., Saito F., Baron M., Nzihou A.* Synthesis of hydroxyapatite with the mechanochemical treatment products of PVC and CaO // *Process Saf. Environ. Prot.* 2006. V. 84. N 4. P. 309–312. <https://doi.org/10.1205/psep.05175>
- [76] *Mio H., Saeki Sh., Kano J., Saito F.* Estimation of mechanochemical dechlorination rate of poly(vinyl chloride) // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. N 6. P. 1344–1348. <https://doi.org/10.1021/es0106220>
- [77] *Inoue T., Miyazaki M., Kamitani M., Kano J., Saito F.* Mechanochemical dechlorination of polyvinyl chloride by co-grinding with various metal oxides // *Adv. Powder Technol.* 2004. V. 15. N 2. P. 215–225. <https://doi.org/10.1163/156855204773644445>
- [78] *Inoue T., Miyazaki M., Kamitani M., Kano J., Saito F.* 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>
- [79] *Lu J., Borrijgin 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>
- [80] *Tongamp W., Kano J., Zhang Q., Saito F.* Simultaneous treatment of PVC and oyster-shell wastes by mechanochemical means // *Waste Manage.* 2008. V. 28. N 3. P. 484–488.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.022>
- [81] *Baláz M., Bujňáková Z., Achimovičová M., Tešínský M., Baláz P.* Simultaneous valorization of polyvinyl chloride and eggshell wastes by a semi-industrial mechanochemical approach // *Environ. Res.* 2019. V. 170. P. 332–336.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.12.005>
- [82] *Wang M.-M., Zhang C.-C., Zhang F.-Sh.* Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process // *Waste Manage.* 2017. V. 67. P. 232–239.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.013>
- [83] *Kosuda T., Okada T., Nozaka Sh., Matsuzawa Y., Shimizu T., Hamanaka S., Mishima Sh.* Characteristics and mechanism of low temperature dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of zinc(II) oxide // *Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. P. 584–591. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.009>
- [84] *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. N 4. P. 109040.
- [85] *Hay J. N.* Study of the thermal dehydrochlorination of poly(vinylidene chloride) and poly(vinyl chloride) by ESR spectroscopy // *J. Polym. Sci. A.* 1970. V. 8. P. 1201–1212.
- [86] *Szarka G., Domjan A., Szakacs T., Ivan B.* Oil from poly(vinyl chloride): Unprecedented degradative chain scission under mild thermooxidative condition // *Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. N 9. P. 1787–1793. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.005>