

Відходи хімічного синтезу: утворення та попередження

Paul **Anastas** and Nicolas **Eghbali**, **Green Chemistry: Principles and Practice** // Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 301-312.

Проблеми утворення відходів

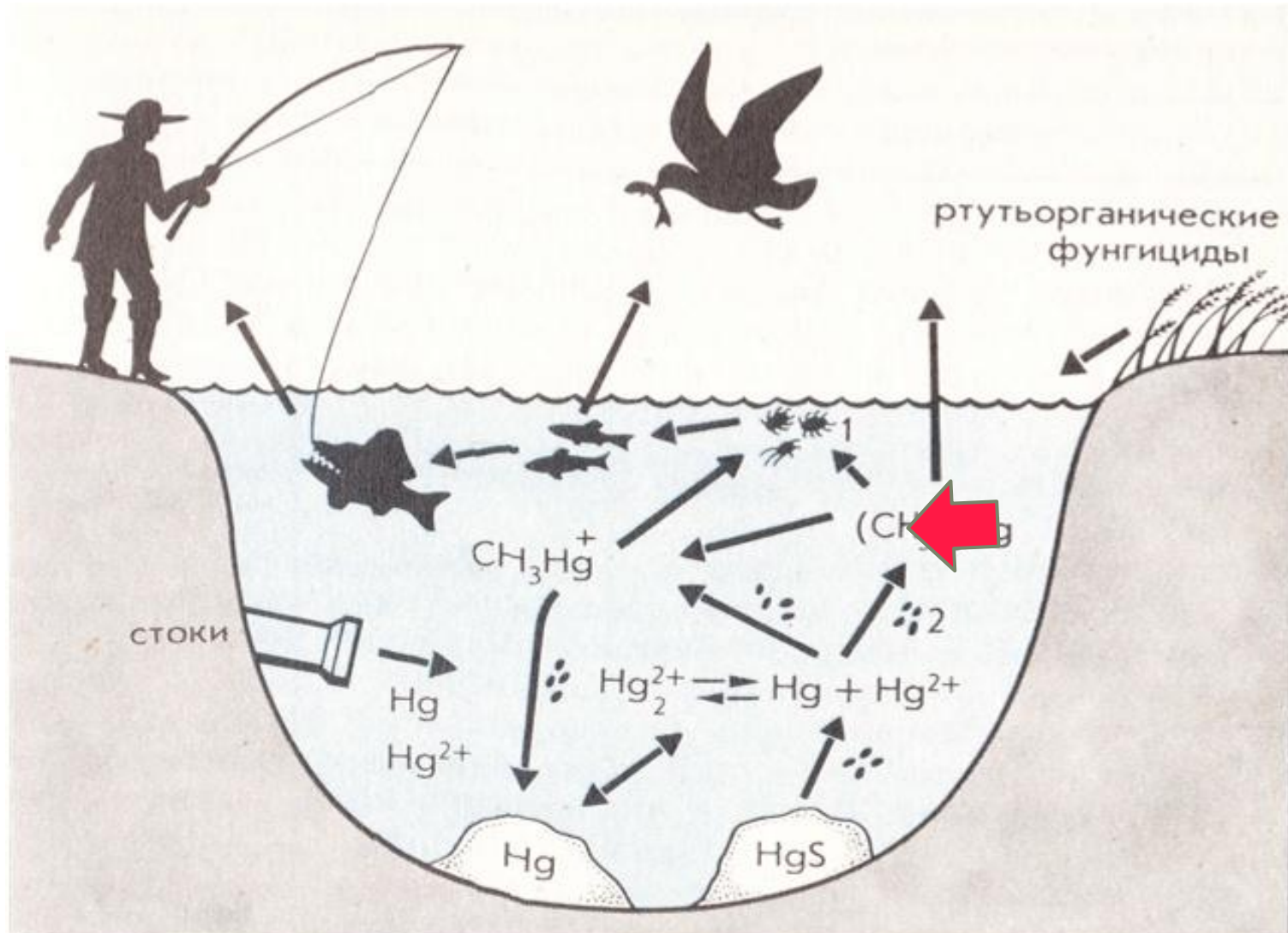
1. Неефективне використання ресурсів

та капіталів

2. Екологічні ризики

Проблемні відходи

Японія, 1965 р. (Minimata Bay)



Environmental Disasters

- Cuyahoga River – Cleveland, Ohio

- There were many things being dumped in the river such as: gasoline, oil, paint, and metals. The river was called "a rainbow of many different colors".
- Fires erupted on the river several times before June 22, 1969, when a river fire captured national attention when Time Magazine reported it.

Some river! Chocolate-brown, oily, bubbling with subsurface gases, it oozes rather than flows. "Anyone who falls into the Cuyahoga does not drown," Cleveland's citizens joke grimly. "He



August 1969



Основні відходи хімічної індустрії

```
graph TD; A[Основні відходи хімічної індустрії] --> B[Оксиди нітрогену  
NxOy]; A --> C[Леткі органічні  
сполуки]; A --> D[Неорганічні солі:  
солі Na, K;  
сульфати,  
хлориди];
```

Оксиди нітрогену
 N_xO_y

Леткі органічні
сполуки

Неорганічні солі:
солі Na, K;
сульфати,
хлориди

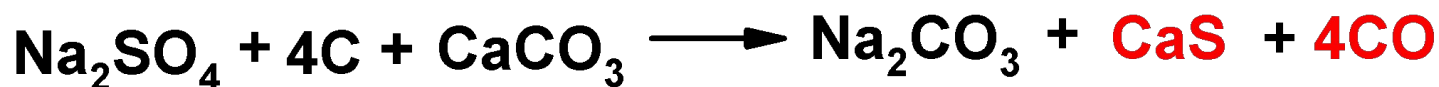
Варіанти поводження з відходами



Трансформація технологій у боротьбі з відходами

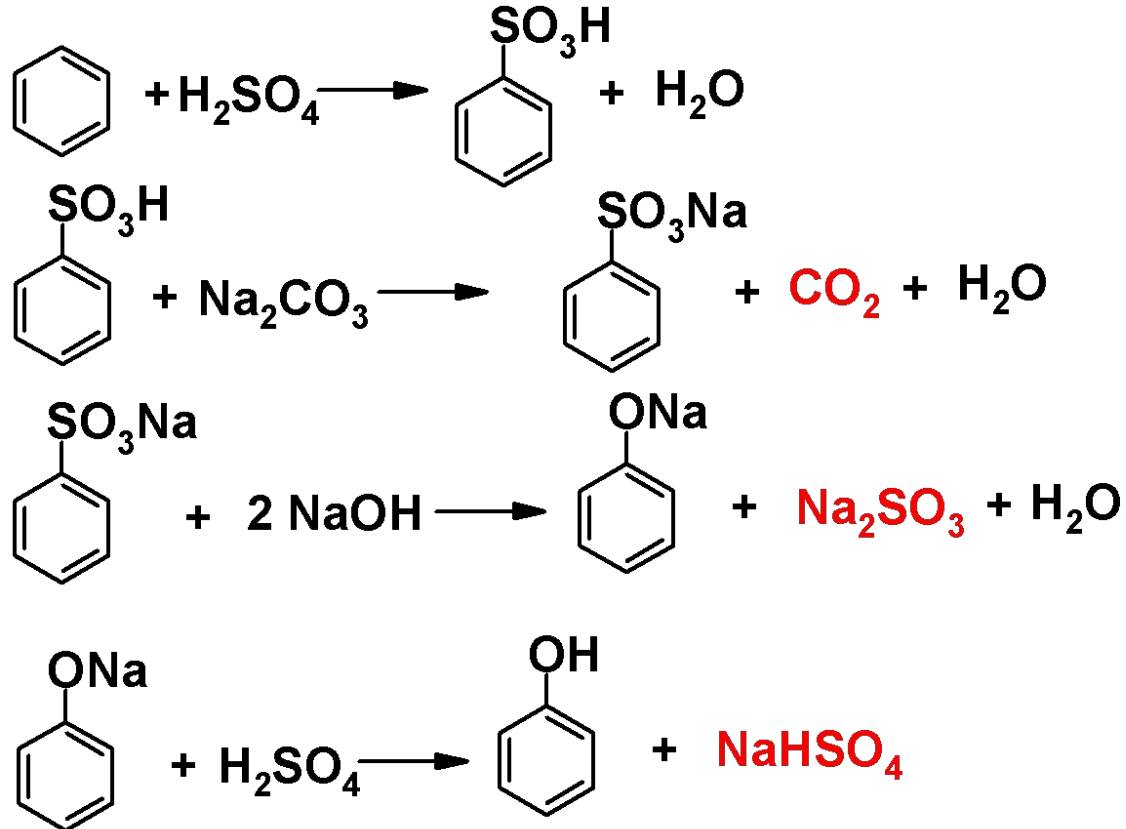
Содове виробництво (початок XIX ст.)

метод Леблана



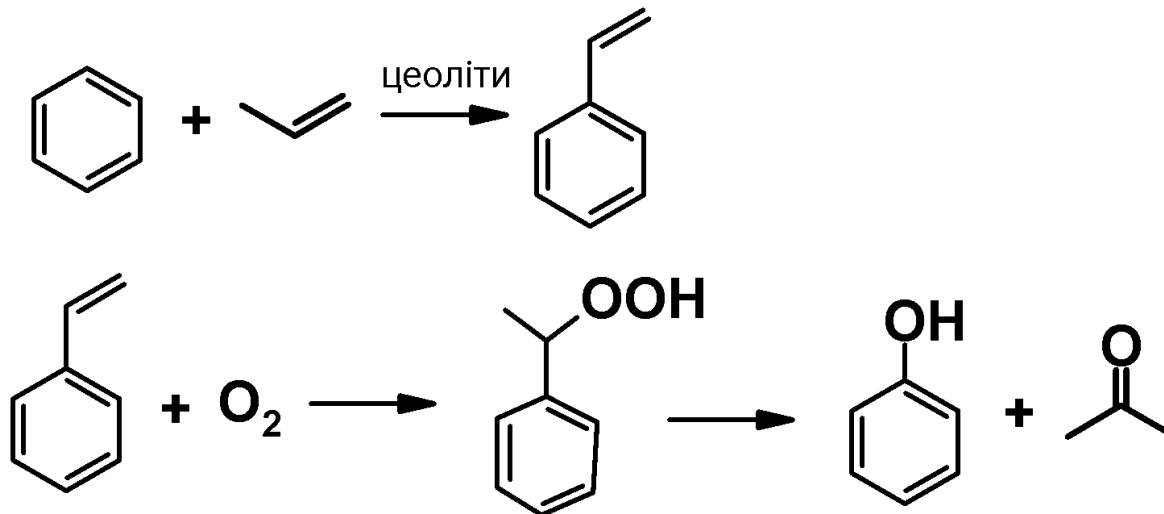
Трансформація технологій у боротьбі з відходами

Синтез фенолу (до 1950-х рр.) сульфуванням бензену



Трансформація технологій у боротьбі з ВІДХОДАМИ

*Синтез фенолу кумольним методом (загальний вихід фенолу
щодо вихідного бензену 90%)*



Співвідношення відходів до цільового продукту:

Стандартний синтез



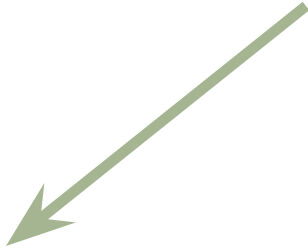
"Зелена" хімія



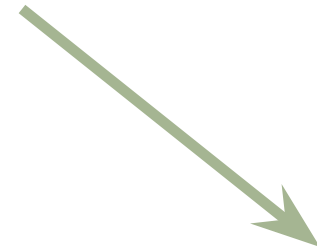
Вартість відходів



Основні напрями



Переробка, утилізація,
знешкодження



Виключення
використання/утворення
небезпечних продуктів

Переробка відходів

```
graph TD; A[Переробка відходів] --> B[Фізична: розділення (фільтрування, дистиляція)]; A --> C[Хімічна: нейтралізація, окислення, відновлення, переведення в осад, електрохімічна]; A --> D[Біологічна];
```

Фізична:
розділення
(фільтрування,
дистиляція)

Хімічна:
нейтралізація,
окислення,
відновлення,
переведення в осад,
електрохімічна

Біологічна

Переробка відходів

Реагенти,
процеси

1. Кислі і лужні розчини; гази SO_2 , NH_3
2. H_2O_2 , O_3 , KMnO_4 , “вологе повітря”, каталітичні Ce та Ru
3. $\text{Cr}^{6+} + 3\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+}$
4. Переведення у нерозчинні сульфіди, карбонати, гідроксиди
5. Для солей Ag , Au , Pd та Ni , Cd , Co $\text{M}^{n+} + n\bar{e} \longrightarrow \text{M}^0$

Хімічна: 1.
нейтралізація,
2. окислення,
3. відновлення,
4. переведення в осад,
5. електрохімічна

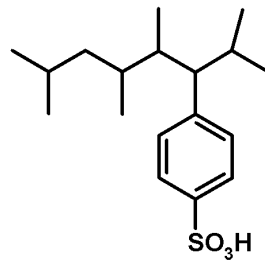
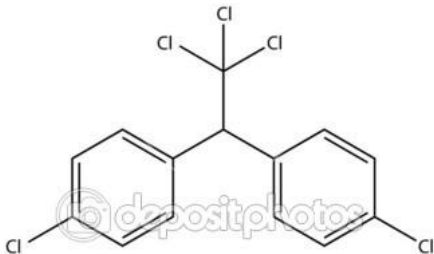
“Проблемні” відходи

Агрохімія

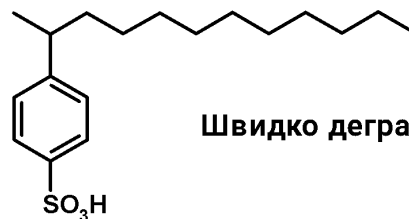
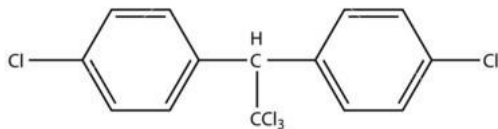
Миючі засоби

Споживчий пластик

DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane)



Повільно деградує

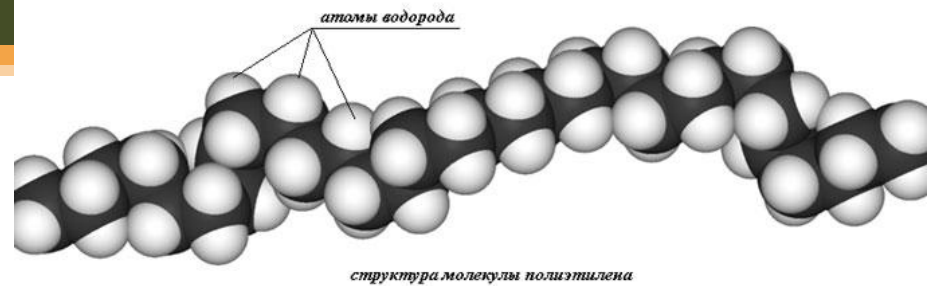


Швидко деградує

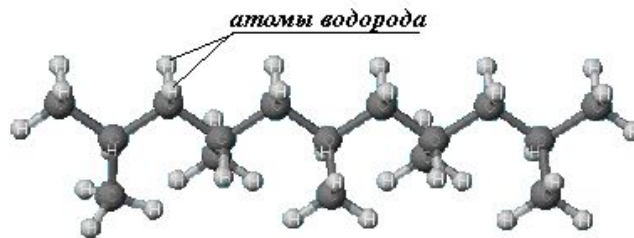
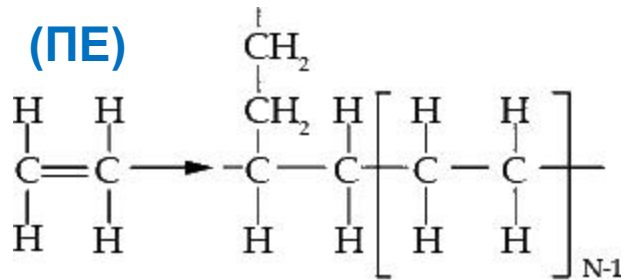
Споживчий пластик

- 1. Відходи синтезу вихідних речовин та полімерів**
- 2. Експлуатаційні проблеми (санітарно-гігієнічний аспект) та пожежна небезпека**
- 3. Проблема накопичення використаних пластиків**

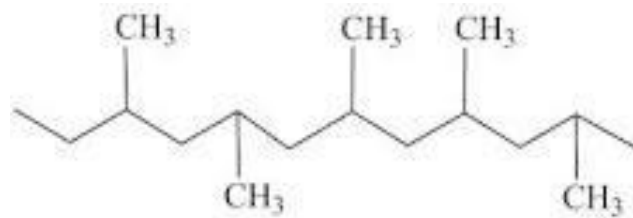
Полімери



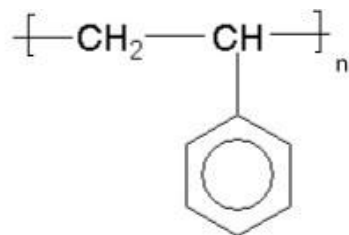
Поліетилен (ПЕ)



Поліпропілен (ПП)

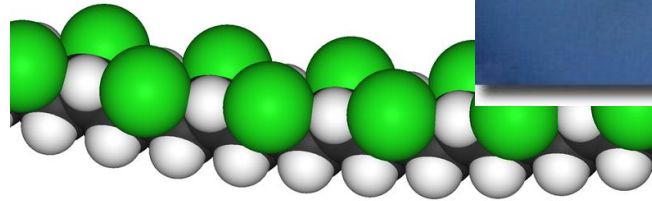
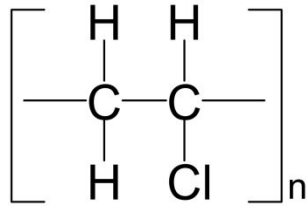


Полістирол (ПС)

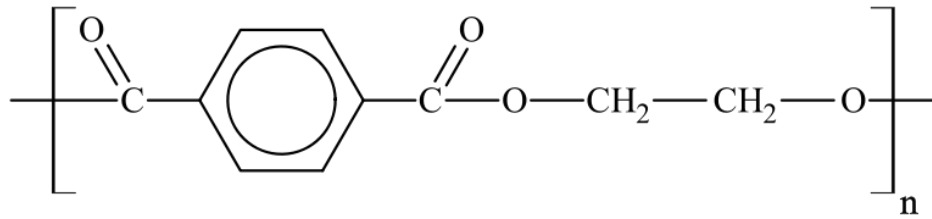


Полімери

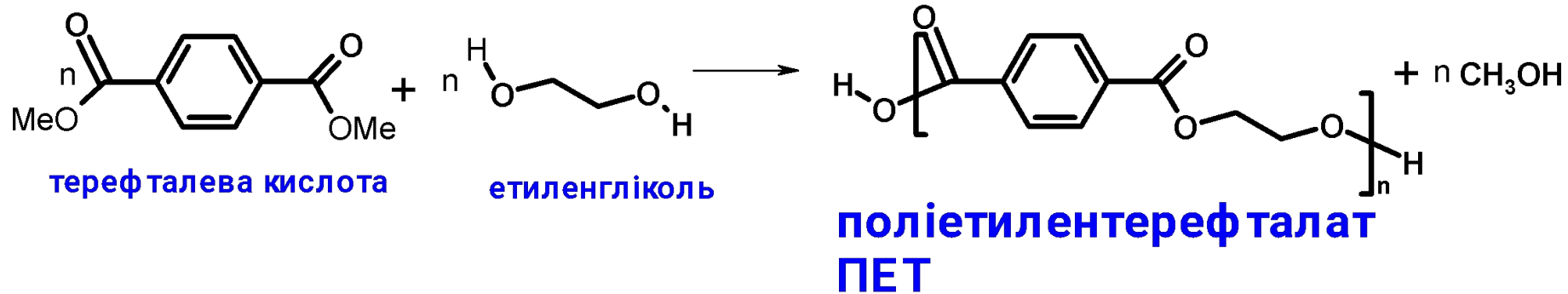
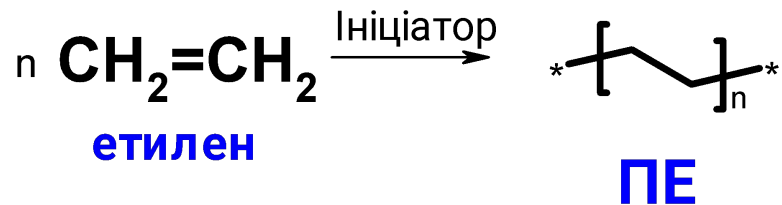
Полівінілхлорид (ПВХ)



Поліетилентерeftалат (ПЕТ)

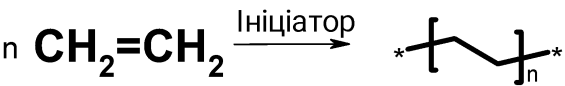


Полімери



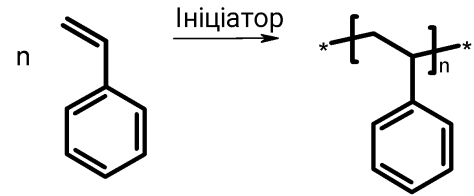
Полімери

Світове виробництво становить 130 млн. тонн з щорічним збільшенням на 10%.



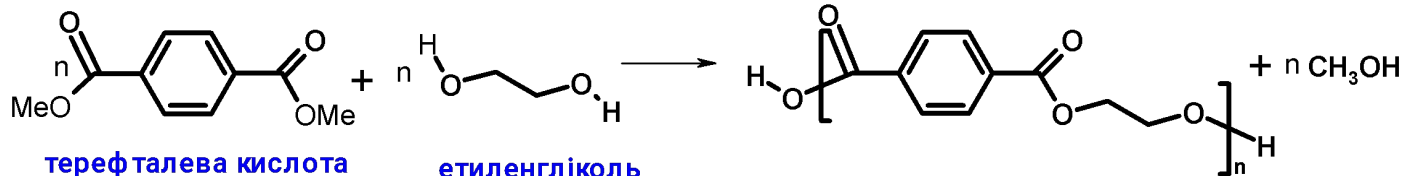
етилен

поліетилен (ПЕ)



стирол

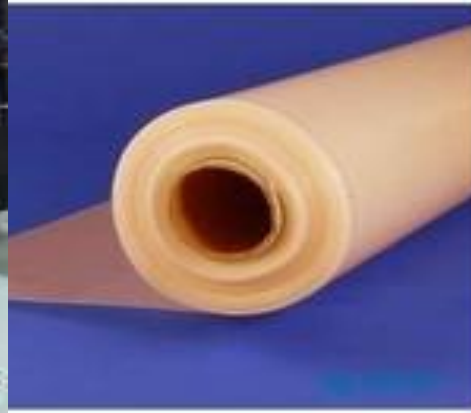
полістирол (ПС)



терефталева кислота

етиленгліколь

поліетилентерефталат
ПЕТ

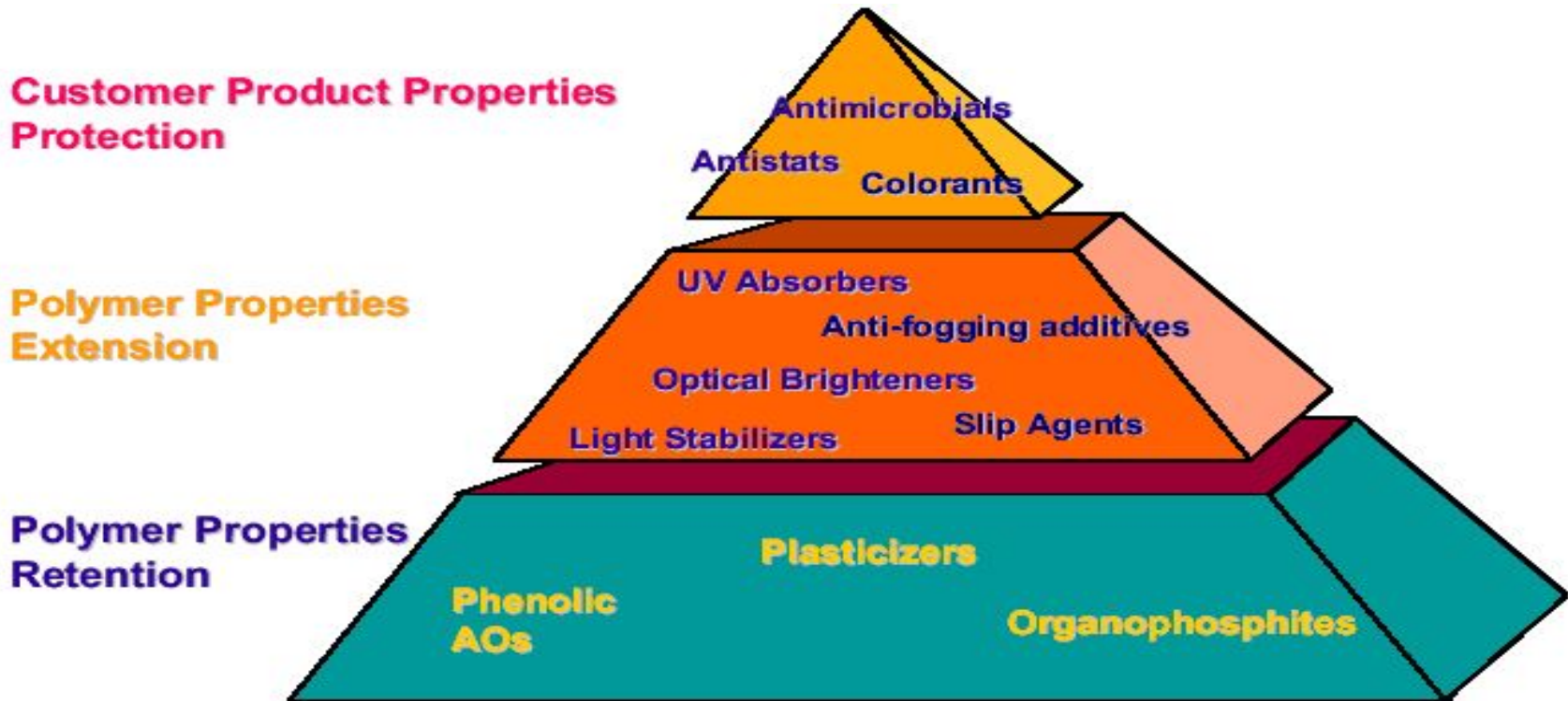


Пластмаси/пластики

Таблиця 1. Додатки, що входять до складу пластиків

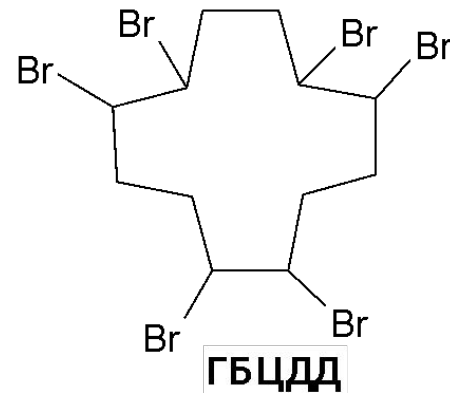
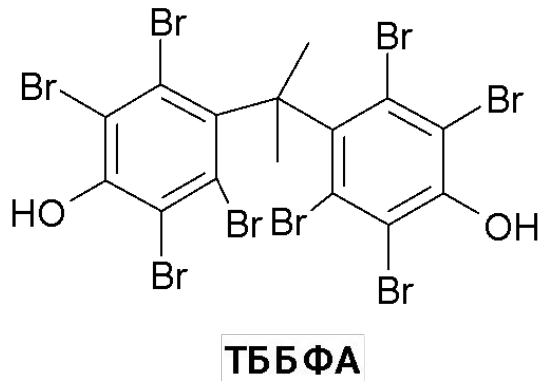
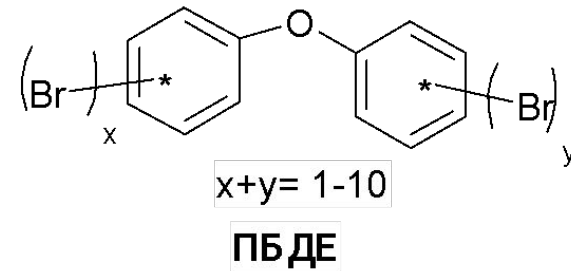
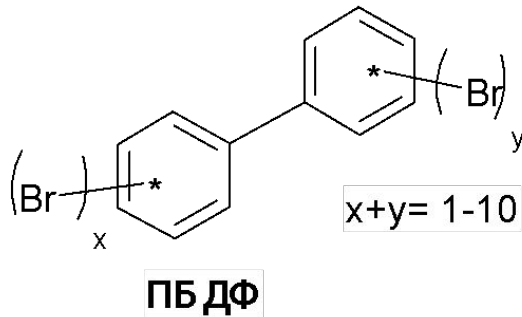
Матеріал	Концентрація
Антиоксиданти	до 1 %
Наповнювачі	до 40 %
Піноутворювачі	до 2 %
Підсилювачі ударостійкості/жорсткості	до 10 %
Пігменти та барвники	до 5 %
Пластифікатори	до 40 %
Термо- та світлостабілізатори	до 5 %
Антипірени	до 15 %

Пластмаси/пластики



Additives can provide additional properties or effects beyond stabilization.

Антипірени



Загальні структурні формули полібромодифенілових етерів (ПБДЕ), полібромодифенілоксидів (ПБДФО), тетрабромобісфенолу-А (ТББФА) та гексабромциклододекан (ГБЦДД)

Пластмаси

У муніципальних відходах розвинених країн 18-30% об'єму сміття складають пластики, що є великою проблемою.



Щорічно у Британії викидається близько 13 мільярдів пластикових пакетів.

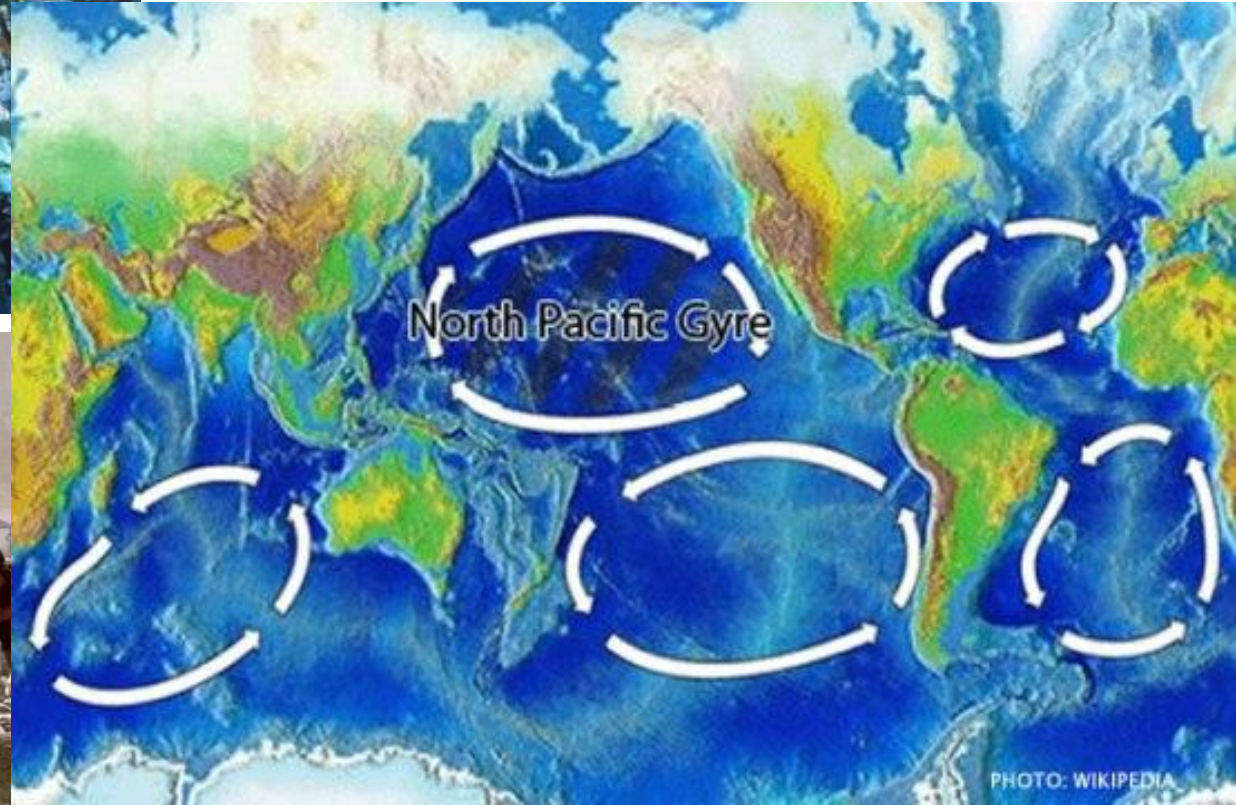


Ентресен, Франція,
26 листопада 2004



Гуангдонг, Китай,
15 березня 2005

ВОДА



Сміттєві “плями” у Світовому океані

ВОДА



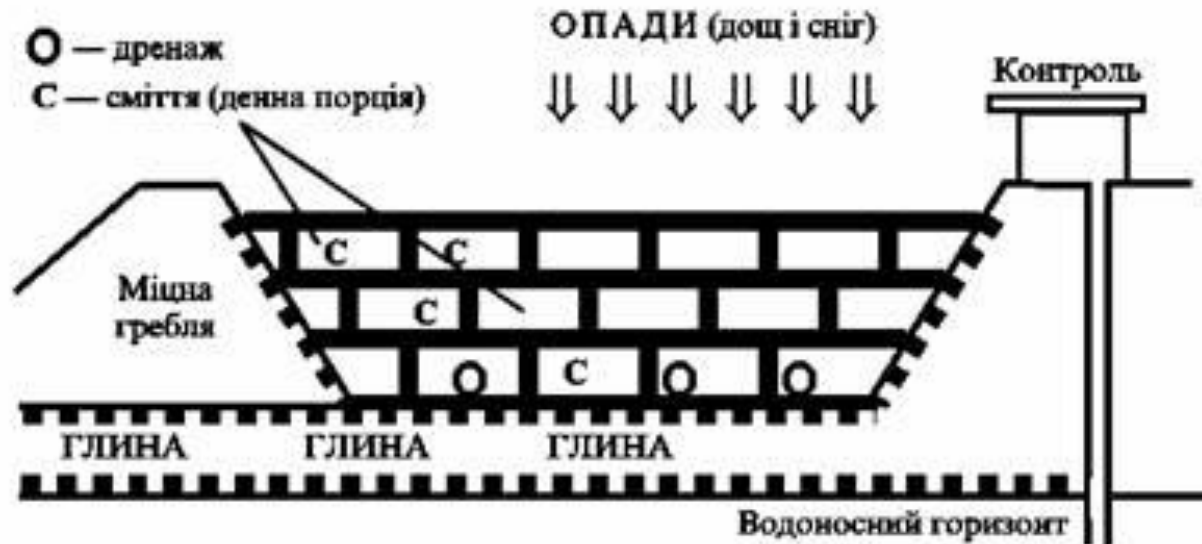
Червоне море



Поводження з полімерними відходами

1. *Зберігання на сміттєзвалищах*
2. *Рекуперація енергії*
3. *Механічний рециклінг*
4. *Хімічний рециклінг*

Організація сховища твердого сміття (сміттєзвалища)



На кожного міського мешканця України в середньому припадає 1 тонна сміття.

Могадішу, Сомалі, 9 лютого 2005
Жінка перед сміттєзвалищем.



Проблеми:



1. Нестача місця для зберігання
2. Загроза токсичних витоків
3. небезпека пожеж

Поводження з полімерними відходами

1. *Зберігання на сміттєзвалищах*
2. *Рекуперація енергії*
3. *Механічний рециклінг*
4. *Хімічний рециклінг*

Спалювання з використанням енергії, що виділяється

Рекуперація енергії

Таблиця 2. Енергетична цінність пластмасових відходів, сумішей та традиційних видів палива

Окремі полімери/палива	Енергетична цінність, МДж/кг
Поліетилен (ПЕ)	45
Поліпропілен (ПП)	45
Полістирол (ПС)	41
<i>нафта</i>	40
<i>вугілля</i>	25
Поліетилентерефталат (ПЕТ)	23
Полівінілхлорид (ПВХ)	22
Тверді побутові відходи, <i>дрова</i>	8-10
Суміші (“полімерне паливо”)	
ПЕ, ПП (харчова упаковка)	45
ПЕ, ПП, ПВХ (упаковка інша)	37
ПП, ПВХ, поліуретани, АБС (бампери, паливні баки)	33

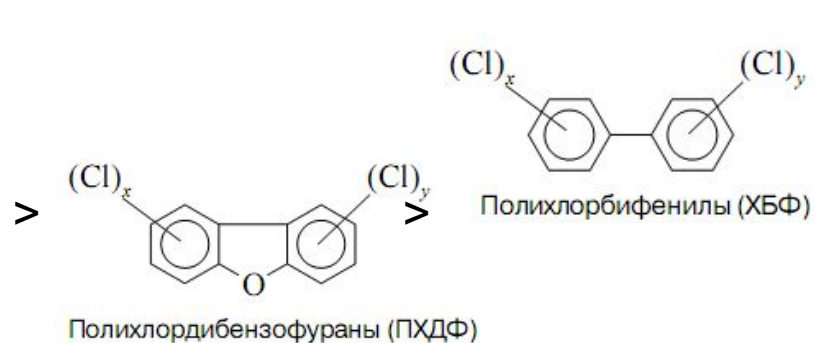
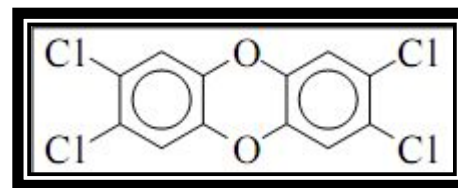
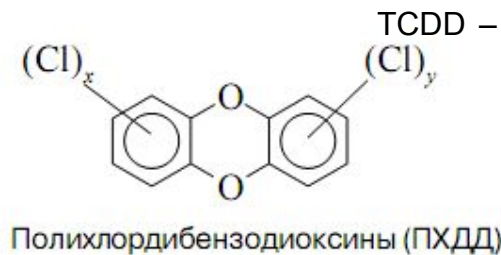
Для діоксинів, як для суперекотоксикантів не існує такого поняття як ГДК, оскільки токсичною є будь-яка кількість цих речовин.

Тому використовують показник онкотоксичності - мінімальну масу 2,3,7,8-тетрахлордибензо[*b*,*e*]-1,4-діоксину (TCDD), що викликає рак. На основі даних за періодом напіввиведення з організму (~10 р. для TCDD, 3-8 р. - TCDF) ведеться розрахунок *дозволеної добової дози* ДДД, так щоб за 70 років життя в організм потрапило не більше 0,02 мг TCDD або 10^{-11} г/кг день.

Прийнято, що за такої умови індивід не поповнить групу ризику за раковими захворюваннями.

На даний момент прийняті такі ДДД:

- 2×10^{-11} г/л – вода і повітря
- 10^{-3} - 10^{-5} г/кг - ґрунт



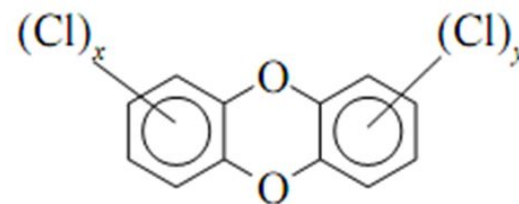
Проблема:



1. Випадкове утворення високотоксичних речовин

Історія діоксинів почалась в 30-х ХХ ст., коли в медицині розповсюдились відомості про хворобу хлоракне, що проявлялася у робітників лісозаготівельних підприємств. Тоді помилково вважали, що це викликано дією поліхлорфенолів, що використовувались для консервування деревини.

- Згодом всі зрозуміли, що причиною отруєнь були діоксини – домішки, що утворювалися при синтезі поліхлорфенолів.
- Війна у В'єтнамі (1962-1971): проти партизан американцями над джунглями було розпилено 57 тис. т препарату *agent orange*, що містив у вигляді домішки 170 кг діоксину!!!
- Через декілька років в м. Севезо (Італія) катастрофа на заводі хім. продуктів – 3-5 кг діоксину



Поліхлородибензодіоксини (ПХДД)

Проблема:

1. Випадкове утворення високотоксичних речовин

“Диоксины и родственные соединения как экотоксиканты”.

Соросовский образовательный журнал. №8, 1997

«Антропогенная токсикация планеты».

Соросовский образовательный журнал. Часть 2. №9, 1998, pp 38-50

<http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/626.html>

Поводження з полімерними відходами

1. Зберігання на сміттєзвалищах
2. Рекуперація енергії
3. **Механічний рециклінг**
4. Хімічний рециклінг





Сортувальний завод «ГрінКО» у Києві

Проблема:



1. Необхідність розділення полімерів на окремі види
2. Мала насипна густина
3. Необхідно обирати застосування, що не потребують високої механічної якості та великих габаритів

DENSITY RANGES (in g/mL) for #1-#6

#1 PET 1.38 - 1.39	#4 LDPE 0.92 - 0.94
#2 HDPE 0.95 - 0.97	#5 PP 0.90 - 0.91
#3 PVC 1.16 - 1.35	#6 PS 1.05 - 1.07

(water = 1.00)

Проблема:



1. Необхідність розділення полімерів на окремі види

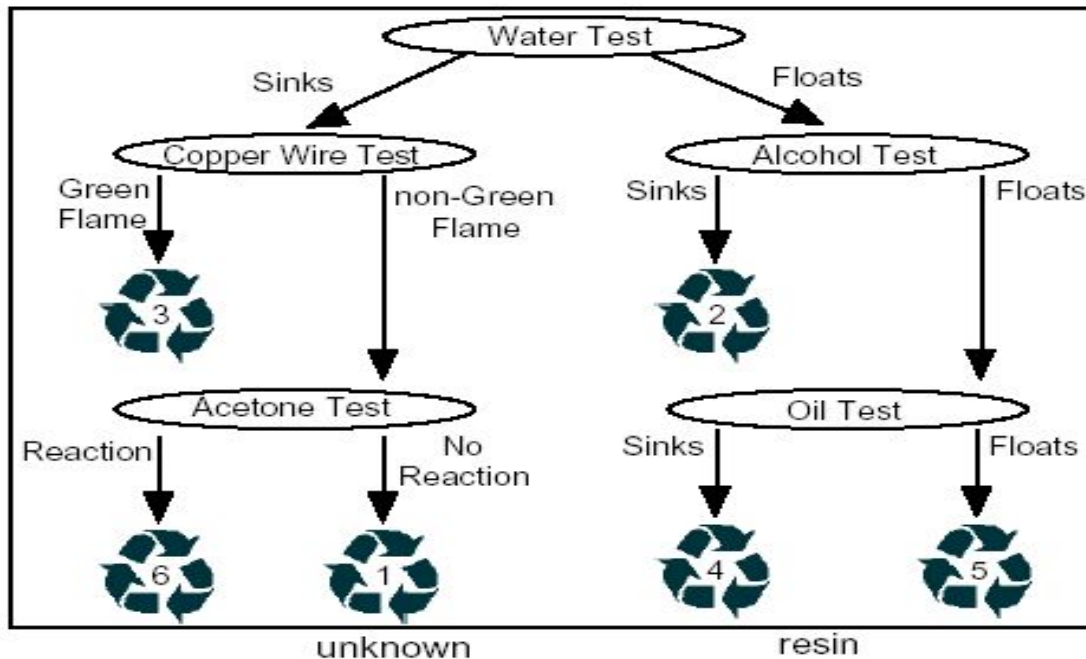
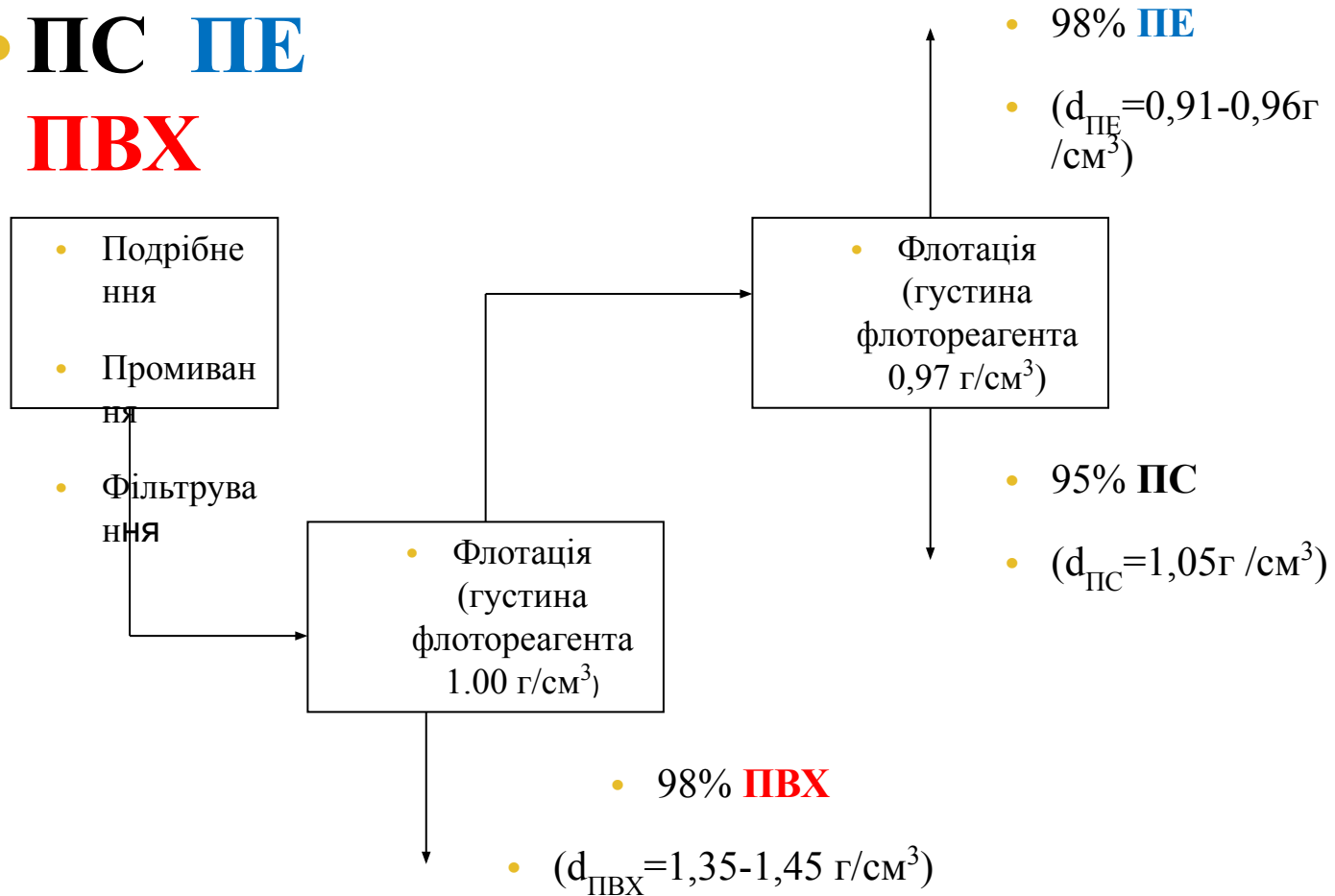


Схема розділення суміші ПВХ, ПС та ПЕ

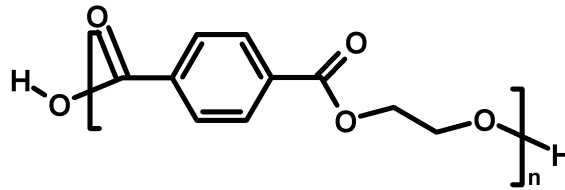
- ПС ПЕ
- ПВХ



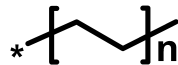
Маркування полімерної упаковки



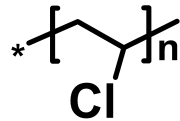
Поліетилен-терeftалат (ПЕТ)



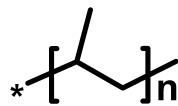
Поліетилен (ПЕ)



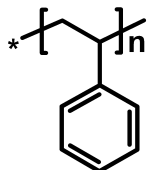
Полівінілхлорид (ПВХ)



Поліпропілен (ПП)

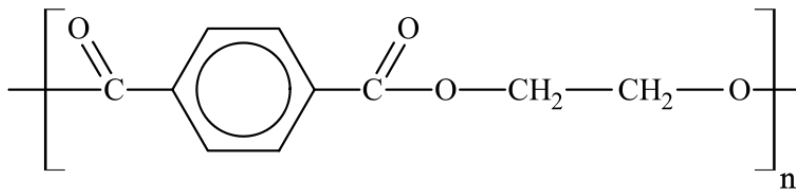


Полістирол (ПС)



Поводження з полімерними відходами

1. Зберігання на сміттєзвалищах
2. Рекуперація енергії
3. Механічний рециклінг
4. Хімічний рециклінг



Хімічна рециркуляція

1. екструзія з хімічною деструкцією матеріалу
2. піроліз,
3. гідрогенізація,
4. газифікація,
5. спалювання з рекуперацією соляної кислоти,
6. використання як відновників у домених печах,
7. гліколіз,
8. гідроліз
9. метаноліз.

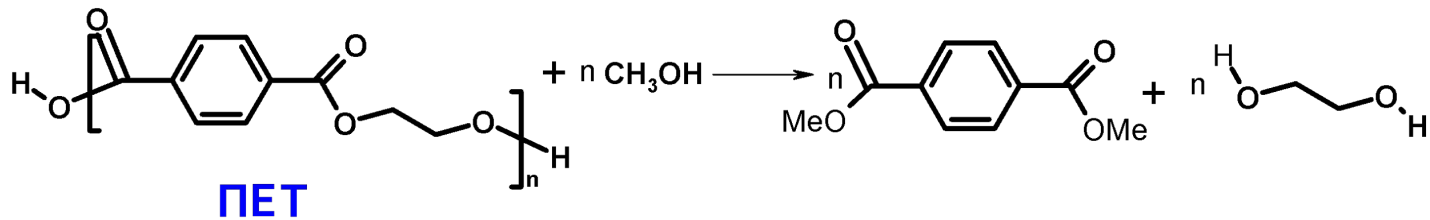
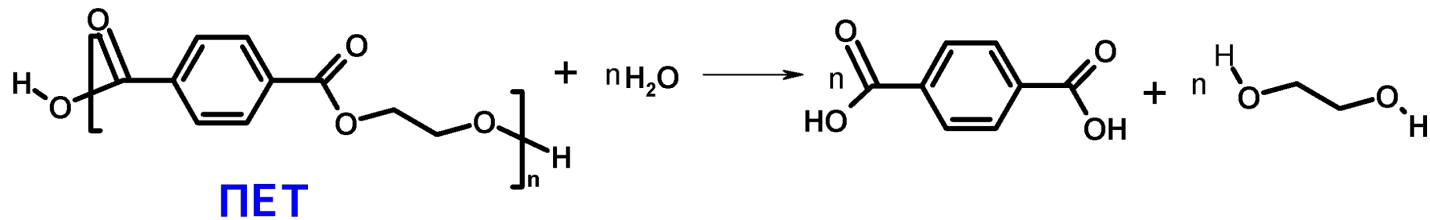
TNO, 'Chemical recycling of plastic waste' study for the European Commission, DG Industry, 1999.

Хімічна рециркуляція

- **Піроліз** – термічний розклад органічних продуктів у присутності кисню або без нього. Можна отримати **висококалорійне паливо, сировину і напівфабрикати для різних технологічних процесів, а також мономери для синтезу полімерів.**
- *До прогресивних способів утилізації відходів полімерів відносяться **термічний і каталітичний піроліз за температури 500-1000°C в безкисневому середовищі або в середовищі з нестачею кисню.** Він дозволяє одержувати **безсіркові види палива та вуглеводні.** Витрати на переробку окуповуються за рахунок реалізації продуктів, що утворюються. В результаті термічної дії молекули полімерів розпадаються з утворенням низькомолекулярних продуктів, вихід і характеристики яких залежать від умов проведення процесу, природи і хімічного складу вихідних компонентів.*
- **Газоподібні продукти** термічного розкладу пластмас можна використати як паливо для **одержання робочої водяної пари.**
- **Рідкі продукти** використовуються для одержання **теплоносіїв.**
- **Тверді (воскоподібні) продукти** піролізу відходів пластмас - **компоненти різних захисних змазок, емульсій, просочувальних матеріалів.**
- Розроблені також процеси каталітичного **гідрокрекінга** для перетворення полімерних відходів на **бензин та паливні мастила.**

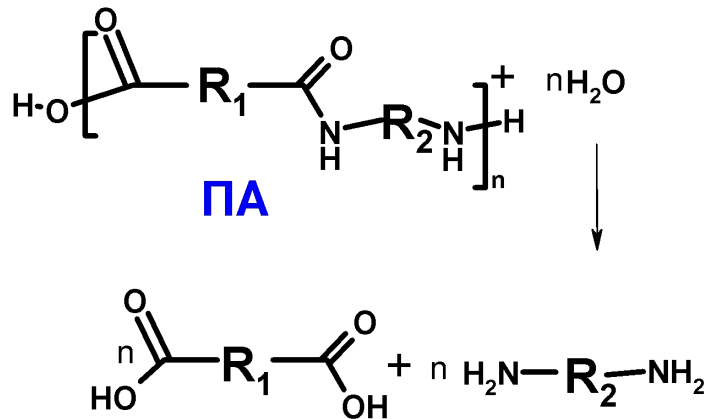
Хімічна рециркуляція

Розщеплення (ПЕТ) до вихідних речовин



Продукти розщеплення знову використовують як сировину для проведення процесу поліконденсації або як домішки до первинного полімера.

Розщеплення поліамідів (ПА) до вихідних речовин



Проблема:



1. **Домішки в одержаних продуктах часто не дозволяють отримати високоякісні полімерні вироби (напр. волокна).**