

Andrzej Żarczyński, Anna Stopczyk, Marcin Zaborowski, Zbigniew Gorzka, Marek Kaźmierczak

## Usuwanie związków chloroorganicznych ze ścieków przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody termokatalitycznego utleniania

W procesach technologicznych syntezy organicznej powstają ścieki przemysłowe zawierające organiczne związki chloru o właściwościach zbliżonych do rozpuszczalników organicznych (np. podczas produkcji chlorku winylu metodą dichloroetanową powstają ścieki w ilości  $0,4\text{ m}^3/\text{t}$ ). W ciągach technologicznych syntezy organicznej powstają również odpady i gazy odlotowe zawierające związki chloro- i niechloroorganiczne, które należy unieszkodliwić. Podejmowane działania w pierwszej kolejności powinny być skierowane na rozpoznanie źródeł zanieczyszczeń i ocenę skali ich emisji, a następnie na wybór sposobu unieszkodliwienia, co – przy braku możliwości recyklingu – najczęściej jest realizowane metodą spalania termicznego, rzadziej katalitycznego [1–4]. W celu zmniejszenia kosztów unieszkodliwiania tych zanieczyszczeń proces ich destrukcji zwykle poprzedza się wydzieleniem organicznych związków chloru ze ścieków z jednoczesnym ich zateżeniem, do czego służą niektóre metody fizykochemiczne.

Do skutecznych metod usuwania związków chloroorganicznych ze ścieków przemysłowych – oprócz termokatalitycznego utleniania – należą desorpcja powietrzem, gazem obojętnym lub parą wodną (nazywana też strippingiem) [1–3, 5–10], ekstrakcja rozpuszczalnikami [3] oraz adsorpcja na węglu aktywnym lub żywicach syntetycznych [1, 3, 8, 9, 11–14]. W procesach odzysku organicznych związków chloru zawartych w ściekach przemysłowych użyteczna jest również destylacja, szczególnie w przypadku większych ilości usuwanych związków [10]. Niekiedy do unieszkodliwiania i utylizacji ścieków zawierających organiczne związki chloru celowe jest stosowanie metody elektrochemicznej, a także wymiany jonowej [15]. O wyborze metody decyduje analiza ekonomiczna, ze szczególnym uwzględnieniem rodzaju usuwanych związków chemicznych, ich stężenia oraz energochłonności systemu.

### Desorpcja gazem lub parą wodną

Desorpcja związków organicznych gazem z fazy cieklej polega na wtłaczaniu powietrza, azotu lub innego gazu obojętnego, ewentualnie pary wodnej, w przeciwnym kierunku do zwykle podgrzanego strumienia ścieków wprowadzanych

do górnej części kolumny desorpcyjnej lub do dolnej części zbiornika ścieków surowych. Produkt desorpcji jest schładzany i rozdzielany na strumień stężonych związków organicznych w gazie desorbującym oraz skropliny odprowadzane następnie do ścieków surowych. Związki organiczne od gazu desorbującego mogą być oddzielone metodą wykrapłania, wymrażania lub z użyciem węgla aktywnego. Zwykle stężenie związków desorbowanych zmniejsza się w ściekach oczyszczonych z kilkuset do kilku  $\text{g}/\text{m}^3$ . Zaletą tej metody jest prostota aparatury i zwykle małe koszty eksploatacji, natomiast wadą – konieczność oczyszczania gazów odlotowych, np. metodą termokatalitycznego utleniania.

Pomyślne rezultaty procesu desorpcji powietrzem w skali laboratoryjnej, jako jednej z metod oczyszczania ścieków z lotnych związków chloroorganicznych niepodatnych na biodegradację (jak 1,1,2,2-tetrachloroetan, 1,2-dichloroetan, 1,1,1-trichloroetan i 1,2-dichloropropan), uzyskano w pracy [5]. Ścieki te następnie były oczyszczane metodą osadu czynnego. Proces desorpcji w skali technicznej (trójpółkowy stripper) zastosowano natomiast do usuwania powietrzem trichloroetyleny, tetrachloroetyleny oraz produktów petrochemicznych ze ścieków. W tym celu zaprojektowano aparat o wydajności  $1,2\div 4,5\text{ m}^3/\text{h}$ , pracujący w zakresie temperatur  $16\div 28\text{ }^\circ\text{C}$ , zużywający powietrze w ilości  $225\div 898\text{ m}^3/\text{m}^3$ . Skuteczność oczyszczania ścieków w tym urządzeniu wynosiła 99,99% [7]. Metodę desorpcji gazem zastosowano również do usuwania eteru  $\beta,\beta'$ -dichlorodiizopropylowego (DIPE) ze ścieków powstających w PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym. Stwierdzono, że w wyniku przedmuchiwania powietrzem lub azotem ścieków ogrzanych do temperatury  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , przy wysokości warstwy 10 cm, w czasie 30 min można całkowicie usunąć z nich eter. Oczyszczone w ten sposób ścieki mogły być kierowane do odstożników, a następnie do oczyszczalni biologicznej [3].

W badaniach modelowych [2] strippingowi powietrzem poddano roztwory wodne pojedynczych składników oraz mieszanin związków występujących w ściekach z produkcji chlorku winylu (1,2-dichloroetan, 1,1,2-trichloroetan, 1,1,2-trichloroetylen i tetrachloroetan) i otrzymywania epichlorohydryny (produkt finalny, 2,3-dichloro-1-propanol i glicerol) w zakresie stężeń  $100\div 1000\text{ g}/\text{m}^3$ . Gazy po strippingu schładzano w chłodnicy wodnej i wymrażano do temperatury  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Stwierdzono, że najkorzystniejsze warunki do usuwania chloropochodnych ze ścieków z produkcji chlorku winylu były w temperaturze  $80\text{ }^\circ\text{C}$

Dr inż. A. Żarczyński, dr inż. M. Zaborowski, doc. dr inż. Z. Gorzka, dr inż. M. Kaźmierczak: Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. S. Żeromskiego 116, 90–924 Łódź [andrzejzarcz@o2.pl](mailto:andrzejzarcz@o2.pl)

Mgr inż. A. Stopczyk: Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczńska 213, 90–924 Łódź

i przy stosunku objętościowym powietrza do ścieków 10:1, a w przypadku ścieków z produkcji epichlorohydryny – 200:1. Wykonane w ostatnich latach badania w Politechnice Szczecińskiej wskazują na celowość łączenia metod desorpcji parą wodną i adsorpcji na węglu aktywnym w oczyszczaniu ścieków zawierających odpadowe związki chloru [1, 2, 8, 9].

### Ekstrakcja rozpuszczalnikami

Ekstrakcja rozpuszczalnikami jest stosowana do wydzielenia polarnych związków organicznych o dużej rozpuszczalności w wodzie lub zawierających grupy funkcyjne umożliwiające powstawanie specyficznych związków z ekstrahentami ciekłymi, a także wówczas, gdy związki zawarte w ściekach trudno ulegają desorpcji gazem. Rozpuszczalniki stosowane do ekstrakcji muszą być słabo rozpuszczalne w wodzie i powinny łatwo ulegać biodegradacji. Typową instalację do ekstrakcji związków organicznych rozpuszczalnikami przedstawiono w pracy [3]. Metodę ekstrakcji eteru DIPE ze ścieków przebadano m.in. w temperaturze 20°C, stosując keton metylo-izobutylo- i eter metylo-*t*-amylo- przy stosunku ścieków do ekstrahenta 5:1. Stwierdzono, że zastosowane ekstrahenty mogą służyć do skutecznego usuwania badanego eteru, zwłaszcza po wstępnej filtracji ścieków w celu usunięcia zawieszin ograniczających szybkość wymiany masy [3].

Przebadano również możliwość zastosowania ekstrakcji do usuwania związków chloroorganicznych ze skażonego gruntu z użyciem wody z dodatkami środków powierzchniowo czynnych, kwasów, zasad bądź rozpuszczalników organicznych [16]. Przykładowo, niemiecka firma Senexen opracowała przenośne urządzenie, pracujące na zasadzie ekstrakcji przeciwprądowej, do wydzielenia węglowodorów oraz olejów zawierających polichlorowane bifenylo (PCB) i pozostałości smołowe. Z kolei w metodzie flotacyjnego wydzielenia zanieczyszczeń chloroorganicznych zastosowano wdmuchiwanie powietrza do mieszaniny ziemi, wody i środka powierzchniowo czynnego. Wówczas większość zanieczyszczeń jest unoszona wraz z tworzącą się pianą i po wydzieleniu może być poddana spalaniu [16].

### Adsorpcja

Jako adsorbenty stosuje się substancje naturalne, np. zeolity, a także węgiel aktywny, sadze grafitowe, żele krzemionkowe, sita molekularne, aktywny tlenek glinowy oraz półsyntetyczne i syntetyczne jonity. Właściwości adsorbentu zależą od rodzaju materiału, stopnia rozwinięcia jego powierzchni oraz struktury przestrzennej. Adsorpcja na powierzchni tych materiałów ma najczęściej zarówno charakter fizyczny, jak i chemiczny.

Najczęściej stosowanym sorbentem do usuwania związków chloroorganicznych, takich jak chlorobenzen i chlorek metylu, tak z fazy ciekłej, jak i gazowej jest węgiel aktywny. Badania wykazały także możliwość skutecznego usuwania na tym sorbencie eteru DIPE w temperaturze 20°C ze ścieków powstających przy produkcji tlenu propylenu metodą chlorohydrynową [3]. Do odzyskiwania epichlorohydryny, 1,2,3-trichloropropanu i dichloropropanoli ze ścieków z produkcji epichlorohydryny zastosowano adsorbenty syntetyczne Amberlit i Ambersorb oraz różne gatunki

węgla aktywnych. Określono wpływ temperatury i pH ścieków na skuteczność adsorpcji tych związków, a także wpływ temperatury pary wodnej na skuteczność desorpcji. Wykazano przydatność przebadanych sorbentów do odzyskiwania związków chloroorganicznych ze ścieków, przy czym najlepsze właściwości sorpcyjne miały Ambersorb XE-348 oraz drobnoziarnisty węgiel aktywny. Okazało się, że na wszystkich sorbentach najlepiej odzyskiwany był 1,2,3-trichloropropan, natomiast glicerol nie adsorbował się wcale. Stwierdzono utrzymywanie się zdolności sorpcyjnej węgla aktywnego na stałym poziomie przez 32 cykle sorpcja–desorpcja parą wodną o temperaturze około 180°C [12].

W badaniach nad możliwością oczyszczania ścieków z produkcji chlorku winylu metodą desorpcji parą wodną i adsorpcji wykazano, że po desorpcji zawartość związków chloroorganicznych wynosiła 5÷10 g/m<sup>3</sup>, natomiast usunięcie ich do wartości poniżej 1 mg/m<sup>3</sup> było możliwe po zastosowaniu adsorpcji na węglu aktywnym [8, 9, 11]. Badaniami objęto pojedyncze organiczne związki chloru oraz ich siedmioskładnikową mieszaninę. Szczególnie duże zdolności adsorpcyjne na węglu miały tetrachloroetylen i 1,1,2,2-tetrachloroetan. Optymalna wysokość złoża węgla aktywnego wynosiła 80÷120 cm, a prędkość przepływu ścieków 9 m/h. Czas pracy złoża sorpcyjnego o wysokości 100 cm określono na 123 h, po czym powinno być ono regenerowane parą wodną o temperaturze ok. 140°C. Stosunek zużytej masy pary do ścieków nie przekraczał w badaniach 0,5%. Wykazano, że metodę tę można również stosować do oczyszczania ścieków z produkcji tlenu propylenu. Obliczono, że dzięki zastosowaniu desorpcji parą wodną i adsorpcji na węglu aktywnym rocznie można odzyskać ok. 900 t możliwych do wykorzystania związków chloroorganicznych ze ścieków powstających przy produkcji chlorku winylu, 1920 t z technologii otrzymywania epichlorohydryny oraz około 820 t ze ścieków odprowadzanych z instalacji tlenu propylenu [9].

W pracy [13] przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych, testów poligonowych oraz wdrożenie technologii oczyszczania ścieków w zakładach produkujących i konfekcjonujących środki ochrony roślin. Koncepcja technologii polegała na zastosowaniu procesu adsorpcji na węglu aktywnym (Chemviron) do usuwania składników ze ścieków wstępnie oczyszczonych metodą koagulacji i sedymentacji. W instalacji o średniej wydajności 500 m<sup>3</sup>/d (maks. 1080 m<sup>3</sup>/d) przez 8 miesięcy usunięto ze ścieków m.in. ok. 17 kg insektycydów z grupy chlorowanych węglowodorów, ok. 35 kg insektycydów fosforoorganicznych i karbaminianowych, ok. 515 kg adsorbowlanych związków chloroorganicznych (AOX) oraz ok. 2 kg DDT. Zastosowana technologia zapewniła utrzymanie w ściekach oczyszczonych zawartości insektycydów zgodnej z obowiązującymi w Polsce wymogami prawnymi.

Wykazano, że możliwe jest zastosowanie procesu odsysania lotnych zanieczyszczeń chloroorganicznych z gruntu i skażonych wód podziemnych, połączony z ich sorpcją na węglu aktywnym, przy czym zateżony w ten sposób strumień związków chloroorganicznych poddaje się spalaniu [16].

Badania wykazały, że metody adsorpcyjne nadają się do usuwania wielu grup związków organicznych. Sprawność ich usuwania zwykle mieści się w zakresie 50÷99%, zależnie od właściwości adsorbatów, sorbentów oraz warunków realizacji procesu. Duże znaczenie praktyczne ma także proces adsorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń chloroorganicznych z fazy gazowej [10].

## Termiczne utlenianie

Zatężone związki organiczne, w tym chloroorganiczne, wydzielone różnymi metodami ze ścieków lub gazów odlotowych, mogą być utleniane termicznie w temperaturze 1100÷1500 °C, podobnie jak realizuje się to w stosunku do przemysłowych odpadów chloroorganicznych w ramach odzyskiwania z nich chlorowodoru i energii. Wadą tej metody jest rezygnacja z odzyskania związków organicznych oraz konieczność oczyszczania spalin z chloru i chlorowodoru, niekiedy także fosgenu, a w przypadku obecności w substratach związków siarki i azotu – również z tlenków tych pierwiastków [1, 9, 11, 14]. Kolejnym mankamentem tego procesu jest konieczność stosowania gazu rozpalającego, najczęściej metanu, w celu uzyskania nominalnych parametrów pracy pieca, a także jako źródła energii i wodoru podczas spalania wysoko schlorowanych lub niskokalorycznych odpadów [16–19].

W ostatnich dziesięcioleciach rozwinęło się wiele metod termicznych unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych, w tym chloroorganicznych. W metodach tych najbardziej skuteczne okazały się piece strumieniowe, obrotowe, pirolityczne i fluidalne [20]. O wyborze typu pieca oraz rozwiązaniach technologiczno-konstrukcyjnych instalacji decydują takie czynniki, jak stan skupuienia odpadów (stałe, ciekłe, półpłynne czy gazowe), ich wartość opałowa, rodzaj i zawartość chlorowca (chlor, fluor, brom) oraz obecność innych związków powodujących toksyczną emisję (siarka, metale ciężkie), produkty użyteczne i odpadowe instalacji, a także wymagania przepisów prawa. Zalecana, chociaż nie zawsze możliwa, jest dokładna analiza odpadów poddawanych destrukcji, w tym określenie ich wilgotności, co pozwala ocenić zapotrzebowanie na powietrze, prognozować dynamikę przepływu spalin oraz określić ich skład chemiczny. Parametry te istotnie wpływają m.in. na temperaturę spalania, wymieszanie reagentów przed wejściem do strefy reakcji oraz niezbędny czas reakcji. Zaprojektowana instalacja powinna odznaczać się elastycznością w odniesieniu do składu utylizowanych odpadów i być dostatecznie duża, aby sprostać wymaganiom zmian składu odpadów w danym zakładzie w wieloletnim przedziale czasowym, a także móc utylizować wybrane odpady dostawców zewnętrznych [17, 20].

Odpady o małej wartości opałowej (<800 kJ/kg) są zwykle mieszane z bardziej kalorycznymi odpadami ciekłymi, co zapewnia samoczynne podtrzymywanie procesu spalania. Dużą skuteczność destrukcji odpadów chloroorganicznych zapewnia ich właściwe rozpylenie, przy czym zalecana średnica kropeł wynosi ok. 1 µm. Proces rozpylenia jest przeprowadzany z wykorzystaniem powietrza lub pary wodnej. Piece z wtryskiem ciekłym skierowanym ku dołowi są zalecane do odpadów o dużej zawartości soli nieorganicznych i popiołu. Odpady praktycznie pozbawione popiołu i zawiesin zwykle są wtryskiwane horyzontalnie. Obecność popiołu może pogarszać warunki wymiany ciepła w procesie jego rekuperacji, a także, jeżeli pyły zawierają metale (miedź, żelazo, nikiel, mangan, kobalt) prowadzić do wzrostu zawartości polichlorowanych dioksyn i furanów (PCDD/Fs) w spalinach [18–21]. Obok palników wirowych, zapewniających dobre rozpylenie ciekłych odpadów chloroorganicznych, stosowane są palniki przypominające budową odwrócone cyklony, w których utrzymuje się temperaturę 1200÷1300 °C, a czas reakcji wynosi zaledwie 0,1 s. Konstrukcje te są mniej wrażliwe na zanieczyszczenia

stałe niż palniki wirowe, wymagają jednak dłuższego czasu rozruchu i cechują się mniejszą elastycznością w przypadku wahań przepływu strumienia odpadów.

Do spalania ciekłych i gazowych odpadów chloroorganicznych stosowane są głównie piece komorowe z instalacjami wtryskowymi odpadów. Niektóre firmy, oprócz pieca, do odpadów płynnych stosują mniejszy piec do utylizacji odpadów stałych, z którego spaliny kierowane są do pieca utylizującego odpady płynne. Za piecem spalającym odpady często instaluje się dopalacz wysokotemperaturowy (1200÷1350 °C), który zapewnia praktycznie całkowite utlenienie produktów reakcji opuszczających pierwszą komorę spalania. Dane zamieszczone w tabeli 1 wykazują, że poszczególne związki chloroorganiczne utleniają się skutecznie w znacznie niższej temperaturze bez udziału katalizatorów [22]. Odpowiednio wysoka temperatura i długi czas kontaktu muszą zapewnić destrukcję wszystkich organicznych związków chloru na poziomie 99,99%, a także zapobiec powstawaniu PCDD/Fs [18, 19, 21]. W rezultacie całkowitego rozkładu substancji odpadowych otrzymuje się m.in. chlorowódz i wolny chlor, które pozostają w równowadze z parą wodną oraz tlenem w procesie nazywanym reakcją Deacona ( $H_2O + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl + 0,5O_2$ ), przy czym wraz ze wzrostem temperatury równowaga reakcji przesunęta jest w prawą stronę. Ze względu na wytrzymałość termiczną wymurówki ścian pieca nie powinno się przekraczać temperatury 1450 °C [18, 19]. Rentowność instalacji spalania odpadów chloroorganicznych zależy głównie od bezawaryjności pracy instalacji, stężenia, jakości i zapotrzebowania na wytwarzany chlorowódz lub kwas solny, ilości gazów reszkowych, głównie chloru, PCDD/Fs, tlenku węgla oraz tlenków azotu i siarki, a także możliwości wykorzystania ciepła odpadowego [16].

Tabela 1. Temperatura reakcji, w której usuwane jest 99% związku chloroorganicznego w czasie kontaktu 2 s [22]  
Table 1. Reaction temperature at which 99% of the chloroorganic compound is removed at a contact time of 2 s [22]

Związek chloroorganiczny	Temperatura, °C
Chlorobenzen	710
1,2-Dichlorometan	770
Heksachloroetan	600
Tetrachloroetylen	850
Tetrachlorometan	750
Trichlorometan	590

Instalacje do wysokotemperaturowego spalania odpadów technologicznych z syntezy organicznych związków chloru działają w PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym, Zakładach Chemicznych ZACHEM SA w Bydgoszczy oraz Anwil SA we Włocławku. Zasadnicza część chloru jest odzyskiwana w postaci kwasu solnego o stężeniu 19÷28% lub suchego chlorowodoru zwracanego do produkcji chlorku winylu (Anwil). Energia odzyskiwana jest w postaci pary technologicznej o ciśnieniu 1,5÷2,0 MPa [19]. W zakładach tych proces realizowany jest metodą spalania niekatalitycznego silnie zdyspergowanych substratów za pomocą palników odpowiedniej konstrukcji np. firmy Vicarb (Francja), w temperaturze 1300÷1350 °C (czas reakcji 2÷3 s). Stosowane jest intensywne schładzanie spalin, zwykle za pomocą wtrysku roztworu kwasu solnego lub wody, a zawartość tlenu w spalinach odprowadzanych do komina powinna wynosić 3÷6% (obj.) [19].



## Katalityczne utlenianie zążonych zanieczyszczeń

Ścieki przemysłowe i odpady gazowe mogą być spalane w obecności odpowiednich katalizatorów zawierających metale szlachetne (Pt, Pd, czasem Rh) na nośnikach w formie kulek czy kształtek, a także na regularnych strukturach monolitycznych, jak również tlenki Cu, Co, Cr, V, Zn, W, Fe i inne – prasowane lub na nośnikach. Temperatura procesu wynosi zwykle 300÷600 °C, zależnie od składu chemicznego utlenianych odpadów, rodzaju i budowy katalizatorów oraz czasu kontaktu [9, 14, 17, 23–33]. Mieszanina reakcyjna po podgrzaniu do temperatury zapewniającej wystarczający stopień konwersji (zwykle >99%) jest kierowana do reaktora katalitycznego, gdzie na miejscach aktywnych kontaktu zachodzi proces utleniania zanieczyszczeń. Skuteczność utleniania zanieczyszczeń zależy od wielu czynników, a zwłaszcza temperatury, typu katalizatora, jego powierzchni właściwej i objętości, rozkładu wielkości porów, składu gazu, stężenia tlenu i objętościowego przepływu gazu przez katalizator. Skuteczność katalizatora z czasem maleje, wskutek czego należy go regenerować i okresowo wymieniać.

Badania nad utlenianiem produktów desorpcji powietrzem opisano w pracy [6], w której stwierdzono, że dostępny na rynku katalizator chromowy, zawierający około 9% chromu na tlenku glinu, może być stosowany w formie tradycyjnego złoża nieruchomego oraz jako fluidalna warstwa katalityczna w procesie utleniania dwóch rodzajów strumieni związków chloroorganicznych nawilżonych parą wodną. Strumienie takie, charakteryzujące się różnym składem, otrzymano w procesie usuwania związków organicznych z fazy wodnej metodą desorpcji powietrzem. Pierwszy strumień zawierał mieszaninę związków chloroorganicznych ( $C_1$  i  $C_2$ ), łącznie około 500 ppm trichloroetyleny, dichlorometanu, 1,2-dichlorometanu i 1,1-dichloroetyleny. Z kolei drugi strumień, oprócz 50 ppm trichloroetyleny, zawierał związki organiczne o różnej budowie (od  $C_5$  do  $C_9$ ) pozbawione atomów chloru. Utlenienie 99% związków chloroorganicznych osiągnięto w temperaturze 350 °C w złożu nieruchomym i 385 °C w złożu fluidalnym. W złożu nieruchomym stwierdzono ubywanie chromu z katalizatora na skutek powstawania lotnych oksychlorków chromu, co powodowało zmniejszenie jego aktywności. Mimo to nie nastąpiła konieczność podniesienia temperatury reakcji w okresie 153 d pracy. Na złożu fluidalnym do utrzymania 99% konwersji konieczne było natomiast podniesienie temperatury reakcji do 418 °C po upływie 210 d pracy katalizatora. Przyczyną obniżania się aktywności katalizatora było zmniejszanie się jego powierzchni właściwej (BET) oraz ubywanie chromu. Drugie zjawisko w dłuższym czasie było niekorzystne, ale w badanym procesie dzięki fluidyzacji warstwy powodowało odsłanianie świeżej, aktywnej, powierzchni kontaktu [6].

Znane są rozwiązania katalitycznego spalania odpadowych związków chloroorganicznych z udziałem katalizatorów złożonych z chlorku żelaza(III) i glinu, jak też ich dopalanie na tlenkach miedzi(II), chromu(III) i glinu. Firma Vulcan utylizowała bezwodorowe pochodne organiczne (heksachlorobenzen i heksachlorobutadien) w temperaturze 300÷600 °C, w obecności zeolitów zawierających jony miedzi, żelaza lub manganu albo chromu. Ze względu na brak wodoru powstawał chlor i dwutlenek węgla. Z kolei firma KaliChemie opracowała metodę spalania związków

chloroorganicznych zawierających wodór z udziałem platyny lub palladu (0,1÷0,5%) – jako katalizatorów – na nośniku ze szkła porowatego [17]. Na uwagę zasługuje także proces POWWER, który stanowi połączenie destylacji organicznych związków chloru (lotnych z parą wodną) ze ścieków z ich katalitycznym utlenianiem w reaktorze fluidalnym [16].

## Utlenianie termokatalityczne – wyniki badań własnych

W Zespole Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej w ostatnich latach przeprowadzono badania nad utlenianiem metodą ciągłą kilku związków chloroorganicznych występujących w ciekłych i gazowych odpadach przemysłowych. Przedmiotem doświadczeń w zakresie katalitycznego utleniania organicznych związków chloru były m.in. tetrachlorometan (TCM), 1,1,2,2-tetrachloroetan (TChE), 1,1,1-trichloroetan (TCE), chlorohydryna propylenowa (CHP), 1,3-dichloro-2-propanol (DCHP) oraz chloroaceton. Badane związki istotnie różniły się budową cząsteczek, a tym samym właściwościami fizykochemicznymi [4, 27, 29, 30, 32]. Reagenty zwierające substrat, wodę oraz powietrze wprowadzano do odparownika, skąd mieszanina parowo-gazowa ogrzana do temperatury ok. 160 °C przepływała przez warstwę katalizatora ziarnistego lub monolitycznego umieszczonego w reaktorze kwarcowym. Warunki i parametry badań były następujące:

- zakres temperatury reakcji mierzony w warstwie katalizatora: 250÷600 °C,
- strumień objętości powietrza: 200÷215 dm<sup>3</sup>/h,
- strumień masy pary wodnej lub roztworu wodnego utlenianego substratu: 32,5 g/h,
- czas kontaktu: 0,36÷0,60 s,
- obciążenie objętości katalizatora: 6000÷10000 l/h.

Produkty reakcji (po ich ochłodzeniu) stanowiły gazy poreakcyjne oraz kondensat wodny. W ciekłych produktach reakcji oznaczono m.in. zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO), stężenie formaldehydu i jonów chlorkowych, natomiast w spalinach – stężenie formaldehydu, tlenku węgla i chloru. Analizę zawartości PCDD/Fs w spalinach wykonano w Laboratorium Ochrony Środowiska Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi w oparciu o procedury własne oraz normę PN-EN-1948-1,2,3:2006 [34] z uwzględnieniem laboratoryjnej skali badań. Do analizy końcowej oczyszczonych próbek ekstraktów dioksyn ze spalin zastosowano chromatograf gazowy Hewlett-Packard 5890 seria II, wyposażony w kolumnę kapilarną DB-Dioksyn, sprzężony z kwadrupolowym detektorem mas model 5972. Obliczenie toksyczności analizowanej próbki, wyrażonej jako wartość międzynarodowego równoważnika toksyczności (I-TEQ), wykonano wykorzystując współczynniki równoważnikowe toksyczności 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyny, tzw. I-TEF [26,35] oraz wyniki analiz chemicznych mas ( $m_i$ ) wszystkich kongenerów PCDD/Fs mających atomy chloru połączone z atomami węgla o numerach 2, 3, 7, 8. Wartość liczbowa I-TEQ jest sumą wartości cząstkowych, otrzymanych z pomnożenia wyniku analitycznego pojedynczego kongeneru przez odpowiednią wartość współczynnika I-TEF i podzieleniu uzyskanego rezultatu przez

objętość ( $V_{pr} \geq 10 \text{ m}^3$ ) analizowanej próbki spalin, stosownie do wzoru:

$$I\text{-TEQ} = \sum_{i=1}^{17} (m_i \cdot I\text{-TEF}_i) \cdot \frac{1}{V_{pr}} \quad (1)$$

Wartości równoważnika toksyczności (I-TEQ) zostały obliczone jako maksymalne zawartości PCDD/Fs, z uwzględnieniem dolnych granic oznaczalności 17 analizowanych kongenerów uważanych za szczególnie toksyczne i podlegających analizie stosownie do wymagań prawa [4, 32, 35].

Szczególnie pomyślne rezultaty uzyskano w obecności katalizatorów wytwarzanych w Polsce, z których część miała importowane nośniki. Pierwsze dwa miały nośnik ziarnisty, a trzeci monolityczny. Były to następujące katalizatory:

- platynowy (KP-910), zawierający 0,1% Pt na nośniku z  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , wykonany w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej,
- palladowy (Pd), zawierający 1% Pd na nośniku z  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , wykonany w firmie Katalizator (Kraków),
- monolityczny platynowo-rodowy (Pt-Rh), zawierający 0,09% Pt i 0,04% Rh na warstwie pośredniej z  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  osadzonej na nośniku z kordierytu (Pt-Rh), wykonany w Zakładzie Produkcji Katalizatorów JMJ Puchalski i Krawczyk, Kalisz.

Wybrane wyniki badań całkowitego utlenienia substratów przedstawiono w tabeli 2. Liczne wyniki zależności stopnia utlenienia powyższych substratów, a także zawartości OWO, formaldehydu i jonów chlorkowych w kondensacie, formaldehydu, chloru i tlenku węgla w spalinach, w zależności od temperatury reakcji zamieszczono już w pracach [4, 27, 29, 30, 32].

Tabela 2. Czas kontaktu i temperatura reakcji, w której usuwane jest co najmniej 99% związku chloroorganicznego [4,27,29,30,32]  
Table 2. Time of contact and reaction temperature at which at least 99% of the chloroorganic compound is removed [4,27,29,30,32]

Stężenie związku mg/m <sup>3</sup>	Temperatura reakcji (°C) zależnie od katalizatora i czasu kontaktu		
	KP-910 0,60s	Pd 0,36s	Pt-Rh 0,36s
TCM: 400+500	375	425	450
TChE: 850+950	500	500	550
TCE: 800	–	450	550
CHP: 360	350	325	375
DCHP: 360	–	300	375
Chloroaceton: 340	–	325	–

Stwierdzono, że z udziałem testowanych, wysoce aktywnych katalizatorów ziarnistych, wszystkie badane substraty utleniły się w stopniu przekraczającym 99% w zakresach temperatury 350÷500 °C (KP-910) oraz 325÷500 °C (Pd). Z kolei katalizator monolityczny Pt-Rh miał zadowalającą aktywność w zakresie temperatury 375÷550 °C. Z udziałem trzech przebadanych katalizatorów łatwiej utleniały się tlenowe związki chloroorganiczne (325÷500 °C) niż beztlenowe (375÷550 °C). Wyniki badań wykazały mniejszą aktywność katalizatora Pt-Rh w danej temperaturze, w porównaniu z przebadanymi katalizatorami ziarnistymi. Jednakże katalizatory monolityczne są odporniejsze od ziarnistych na dezaktywację pyłami zawartymi w unieszkodliwianych gazach, co jest istotną zaletą przy ich zastosowaniach przemysłowych. Wówczas należy się jednak liczyć ze zwiększoną erozją składników aktywnych

z ich warstwy pośredniej osadzonej na nośniku monolitycznym, co z czasem musi prowadzić do spadku aktywności katalizatora.

Określono także zawartość PCDD/Fs w próbkach spalin pobranych podczas procesów utleniania TCM, TChE, TCE, CHP i DCHP, w uznanych za optymalne temperaturach 375 °C, 450 °C i 550 °C, z udziałem badanych katalizatorów [4, 29, 30, 32]. W spalinach wykryto kilkanaście kongenerów PCDD/Fs, zwykle w stężeniach znacznie mniejszych od wartości dopuszczalnej 0,1 ngTEQ/m<sup>3</sup> [4, 27, 29, 30, 32]. Wśród wykrytych PCDD/Fs dominowały kongenery PCDFs.

Nie stwierdzono zmniejszenia aktywności badanych katalizatorów w czasie ich testowania wynoszącym 1500 h pracy, obejmującym utlenianie różnych związków chloroorganicznych. Można zatem przyjąć, że proces utylizacji i unieszkodliwiania organicznych związków chloru może być skutecznie realizowany w temperaturze 500 °C z udziałem ziarnistych katalizatorów KP-910 i Pd, a także w temperaturze 550 °C w obecności monolitu Pt-Rh.

## Wnioski

♦ Metody wydzielania związków chloroorganicznych ze ścieków przemysłowych i odpadów gazowych, takie jak desorpcja gazem lub parą wodną, ekstrakcja rozpuszczalnikami, adsorpcja na węglu aktywnym – w przypadku braku możliwości gospodarczego ich wykorzystania – mogą być etapem wstępnym do termicznego lub termokatalitycznego utleniania tych zanieczyszczeń.

♦ Utlenienie badanych chloropochodnych zachodziło całkowicie z udziałem katalizatorów w temperaturze 325÷550 °C, przy tym łatwiej utleniały się z ich udziałem związki tlenowe niż beztlenowe, a najtrudniej TChE.

♦ Katalizatory ziarniste KP-910 i Pd okazały się aktywniejsze od katalizatora monolitycznego Pt-Rh.

♦ Zastosowanie katalizatorów pozwoliło na utrzymanie zawartości PCDD/Fs w gazach odlotowych znacznie poniżej wartości dopuszczalnej w krajach Unii Europejskiej (0,1 ngTEQ/m<sup>3</sup>).

♦ W całym okresie badań nie stwierdzono dezaktywacji katalizatorów KP-910, Pd i Pt-Rh w reakcji utleniania organicznych związków chloru.

♦ Dane literaturowe oraz wyniki badań własnych świadczą o możliwości prawie trzykrotnego obniżenia temperatury unieszkodliwiania odpadów organicznych związków chloru w procesie katalitycznym, w porównaniu do obecnie stosowanego spalania wysokotemperaturowego (1300÷1350 °C).

## LITERATURA

1. E. MILCHERT: Technologie produkcji chloropochodnych organicznych. Utylizacja odpadów. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1997.
2. J. MYSZKOWSKI, E. MILCHERT: Odzyskiwanie użytecznych związków organicznych ze ścieków metodami strippingu i adsorpcji. Mat. III Kongresu Technologii Chemicznej „Technologia chemiczna na przełomie wieków”, Gliwice 2000, ss. 219–223.
3. M. PAJAŁ, W. SKRZYPIŃSKI, J. PRZONDO: Metody usuwania chlorowcowęglowodorów ze ścieków wodnych. *Przem. Chem.* 1994, vol. 73, nr 2, ss. 64–65.
4. A. ŻARCZYŃSKI, M. ZABOROWSKI, Z. GORZKA, M. KAŻMIERCZAK: Możliwości usuwania związków chloroorganicznych ze ścieków w aspekcie ich katalitycznego utleniania. *Gaz, Woda i Techn. Sanit.* 2008, nr 12, ss. 19–22.

5. D.F. KINCANNON, E.L. STOVER, V. NICHOLS, D. MEDLEY: Removal mechanisms for toxic priority pollutants. *J. Water Pollut. Control Fed.* 1983, Vol. 55, No. 2, pp. 157–163.
6. S.K. AGARVAL, J.J. SPIVEY, J.B. BUTT: Catalytic deactivation during deep oxidations of hydrocarbons. *Appl. Catal. A: Gen.* 1992, Vol. 82, pp. 259–275.
7. D.F. LABRANCHE, M.R. COLLINS: Stripping volatile organic compounds and petroleum hydrocarbons from water. *Water Environ. Res.* 1996, No. 3, pp. 348–358.
8. R. PEŁECH, E. MILCHERT, R. WRÓBEL: Adsorption dynamics of chlorinated hydrocarbons from multi-component aqueous solution onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 2006, Vol. B137, pp. 1479–1487.
9. J. MYSZKOWSKI, R. PEŁECH, A. WRÓBLEWSKA, E. MILCHERT: Tworzenie technologii przyjaznych dla środowiska przez utylizację odpadów i ścieków. *Przem. Chem.* 2006, vol. 85, nr 8–9, ss. 638–640.
10. S. ZIELIŃSKI: Lotne związki organiczne: źródła emisji, normatywy metody ograniczenia emisji. *Ekol. Tech.* 2001, nr 5, ss. 140–146.
11. R. PEŁECH, E. MILCHERT, A. WRÓBLEWSKA: Desorption of chloroorganic compounds from a bed of activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, Vol. 285, pp. 518–524.
12. E. MILCHERT, J. MYSZKOWSKI, W. GOC: Odzyskiwanie chloropochodnych organicznych ze ścieków instalacji epichlorohydryny. *Chem. Stos.* 1987, vol. 31, nr 2, ss. 275–282.
13. B. LATKOWSKA, A. SOBOLEWSKI: Wdrożenie technologii adsorpcyjnego usuwania pestycydów ze ścieków przemysłowych. *Przem. Chem.* 2006, vol. 85, nr 8–9, ss. 1041–1043.
14. R. DVORAK, R. STULIR, P. CAGAS: Efficient fully controlled up-to-date equipment for catalytic treatment of waste gases. *Appl. Therm. Engineering* 2007, Vol. 27, pp. 1150–1157.
15. P. ANIELAK, K. JANIO, J. JANKOWSKI: Removal of chlorophenoxy acid derivatives from wastewaters. *Env. Sci. Res.* 1991, Vol. 42, pp. 789–796.
16. J. ZIENKO: Likwidowanie odpadów chlorowcoorganicznych. *Chemik* 1992, nr 2, ss. 35–38.
17. E. MILCHERT, A. KOTAS: Spalanie odpadowych chloropochodnych organicznych. *Chemik* 1995, nr 11, ss. 320–322.
18. J. PRZONDO, J. ROGALA: Przemysłowa instalacja spalania ciekłych odpadów chloroorganicznych w Z.Ch. „Rokita” SA. *Przem. Chem.* 1996, vol. 75, nr 3, ss. 98–101.
19. G. LEWANDOWSKI, E. MILCHERT, A. DOROCZYŃSKI: Spalanie odpadowych chloropochodnych organicznych z odzyskiem chlorowodoru. *Przem. Chem.* 2005, vol. 84, nr 7, ss. 516–519.
20. R. SEKUŁA: Termiczna utylizacja odpadów toksycznych. *Ochr. Powietrza Probl. Odpadów* 1994, nr 4, ss. 101–104.
21. Z. MAKLES, A. ŚWIĄTKOWSKI, S. GRYBOWSKA: Niebezpieczne dioksyny. Arkady, Warszawa 2001.
22. J. KOŚMIDER, B. MAZUR-CHRZANOWSKA, B. WYSZYŃSKI: *Odory*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
23. B. MENDYKA, A. MUSIALIK-PIOTROWSKA, K. SYCZEWSKA: Effect of sulfur and chlorine compounds on the activity of platinum catalysts. *Environ. Prot. Eng.* 1987, Vol. 13, No. 3–4, pp. 89–97.
24. J.J. SPIVEY, B. BUTT: Literature review: Deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds. *Catal. Today* 1992, Vol. 11, pp. 465–500.
25. G.R. LESTER: Catalytic destruction of hazardous halogenated organic chemicals. *Catal. Today* 1999, Vol. 53, pp. 407–418.
26. E. FINOCCHIO, G. BUSCA, M. NOTARO: A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases. *Appl. Catal. B: Environ.* 2006, Vol. 62, pp. 12–20.
27. A. ŻARCZYŃSKI, M. KAŹMIERCZAK, Z. GORZKA, M. MISIAK: Unieszkodliwianie organicznych związków chloru, siarki i azotu metodą termokatalitycznego utleniania. *Przem. Chem.* 2003, vol. 82, nr 8–9, ss. 1075–1077.
28. G. WIELGOSIŃSKI, A. GROCHOWALSKI, T. MACHEJ, T. PAJAŁ, W. CWIĄKALSKI: Wpływ wybranych parametrów na przebieg reakcji katalitycznego rozkładu o-dichlorobenzenu na katalizatorze V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Mat. VII konf. POL-EMIS „Emisje, Zagrożenia, Ochrona Powietrza”, PZITS Oddział Dolnośląski, Kudowa-Zdrój 2004, ss. 295–300.
29. A. ŻARCZYŃSKI, M. ZABOROWSKI, T. PARYJCZAK, Z. GORZKA, M. KAŹMIERCZAK: Application of catalysts in treatment of selected waste chloroorganic compounds. *Pol. J. Chem. Tech.* 2007, Vol. 9, No. 2, pp. 61–64.
30. Z. GORZKA, T. PARYJCZAK, A. ŻARCZYŃSKI, M. KAŹMIERCZAK, M. MICHNIEWICZ: Dioksyny w produktach termokatalitycznego utleniania wybranych organicznych związków chloru. *Przem. Chem.* 2003, vol. 82, nr 8–9, ss. 1020–1022.
31. T. PARYJCZAK, A. LEWICKI, M. ZABORSKI: Zielona chemia. PAN Oddział w Łodzi, Łódź 2005.
32. M. KAŹMIERCZAK, Z. GORZKA, A. ŻARCZYŃSKI, T. PARYJCZAK, M. ZABOROWSKI: Activity of granular and monolithic catalysts during oxidation of selected organic chlorine compounds. *Environmental Engineering, Taylor & Francis Group, London* 2007, pp. 365–369.
33. E. HETRICK, J. LICHTENBERGER, M.D. AMIRIDIS: Catalytic oxidation of chlorophenol over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental* 2008, Vol. 77, pp. 255–263.
34. European Standard EN-1948, ICS 13.040.40: Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDD/Fs. PN-EN-1948-1,2,3: 2006.
35. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 20 grudnia 2005 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. DzU nr 260, poz. 2181.

**Zarczyński, A., Stopczyk, A., Zaborowski, M., Gorzka, Z., Kaźmierczak, M. Removal of Chloroorganic Compounds from Industrial Effluents Using Various Methods: Advantages of Thermocatalytic Oxidation. *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, No. 1, pp. 49–54.**

**Abstract:** A characteristics is given of the following methods for the separation of chloroorganic pollutants from wastewater: desorption with inert gas or water vapour, extraction with solvents, adsorption onto active carbon, and ion exchange. The processes can be used as prior steps either to the recovery of valuable substances or, if their recovery is not cost-effective, to the thermocatalytic or thermal oxidation of the pollutants already concentrated. The organic chlorine compounds chosen for the thermocatalytic oxidation investigated within the scope of the present study included tetrachloromethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2-tetrachloroethane and propylene chlorohydrin. Experiments were carried out using platinum- or palladium-based granular catalysts, as well as a monolithic

platinum-rhodium catalyst. The findings of the study can be itemized as follows: (1) In the presence of the catalysts tested, complete oxidation was achieved over the temperature range of 325–550 °C; (2) oxygen compounds were easier oxidable than non-oxygen compounds, and TChE displayed the lowest oxidability; (3) the activity of the granular catalysts (KP-910 and Pd) was higher than that of the monolithic (Pt-Rd) catalyst, and (4) none of the catalysts tested was deactivated. The application of the catalysts enabled the PCDD/Fs content of the reaction gases to be maintained below the admissible value established for the EU Member States (0.1 ngTEQ/m<sup>3</sup>). The data reported in the literature, as well as the authors' own results, indicate that the temperature at which the chloroorganic wastes undergo catalytic oxidation can be reduced nearly threefold as compared to the temperature presently applied (1300 to 1350 °C).

**Keywords:** Chloroorganic wastes, stripping, extraction, adsorption, thermocatalytic oxidation.