

Całkowite utlenianie katalityczne lotnych chloropochodnych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych z syntezy organicznej

*Zbigniew Gorzka, Andrzej Żarczyński, Tadeusz Paryjczak,
Marek Kaźmierczak, Marcin Zaborowski
Politechnika Łódzka*

1. Wstęp

Organiczne związki chloru zwykle są klasyfikowane jako wysoce toksyczne dla organizmów żywych, a także trudno ulegające biodegradacji. W krajowym przemyśle są one produkowane jako półprodukty lub wyroby finalne w setkach tys. ton rocznie, metodami zwykle powodującymi jednoczesne powstawanie gazowych, ciekłych i stałych odpadów przemysłowych. Oprócz procesów syntezy organicznej liczącym się źródłem ich emisji do środowiska jest użytkowanie produktów zawierających związki chloroorganiczne. Utylizacja odpadów chloroorganicznych przy braku opłacalności recyklingu w Polsce realizowana jest metodą wysokotemperaturowego spalania w około 1350°C [1÷3]. Wysoka temperatura, długi czas reakcji (2,5 s) oraz szybkie schładzanie spalin pozwalają na utrzymanie równoważnika toksyczności polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn oraz polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/Fs) na poziomie niższym od 0,1 ng TEQ/m³ wymaganego przepisami prawa [1, 4÷6].

Istnieje możliwość obniżenia temperatury reakcji do zakresu 300÷600°C dzięki zastosowaniu odpowiednich katalizatorów. Badania wskazują, że do eliminacji związków chloroorganicznych w fazie gazowej mogą być używane katalizatory o budowie ziarnistej lub monolitycznej, co ze względu na obniżenie temperatury reakcji może być atrakcyjne ekonomicznie [7÷17]. Dobór katalizatorów o różnej budowie, aktywnych i odpornych na ich dezaktywację w reakcjach utleniania organicznych związków chloru jest głównym celem naszych badań, realizowanych w aspekcie możliwości obniżenia temperatury procesu [11, 14, 15, 18÷21].

Znaczną część rezultatów doświadczeń przedstawiono w latach 1999÷2007 na kolejnych konferencjach „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska”. W poprzednich dwóch edycjach Konferencji (2005 i 2007) prezentowane były wyniki badań dotyczące unieszkodliwiania chlorohydrin propylenowych z udziałem katalizatora monolitycznego wykonanego z kordierytu, zawierającego platynę (0,09%) i rod (0,04%) jako składniki aktywne na warstwie pośredniej z γ -Al₂O₃ [14, 21]. W niniejszej pracy zamieszczono rezultaty utleniania wysokochlorowanych pochodnych metanu i etanu uzyskane z udziałem tego samego katalizatora. Związki będące przedmiotem badań występują w odpadach powstających przy otrzymywaniu chlorku winylu w krajowym przemyśle chemicznym. Chloropochodne, zwłaszcza etanu, są uważane za trudne do całkowitego utleniania tak termicznego jak i katalitycznego [2÷4, 7, 9÷11, 13, 17].

2. Część doświadczalna

Doświadczenia realizowano w skali laboratoryjnej metodą ciągłą w aparaturze przedstawionej już we wcześniejszej publikacji [11]. Zasadniczym elementem zestawu doświadczalnego był rurowy reaktor kwarcowy, zawierający katalizator monolityczny umieszczony we wnętrzu pieca ogrzewanego elektrycznie. Organiczne związki chloru dozowano wraz ze strumieniem powietrza do odparownika, do którego doprowadzano również wodę. Stąd mieszanina substratu, powietrza i pary wodnej była tłoczona do reaktora, gdzie w warstwie katalizatora następował proces utleniania. Produkty reakcji po ich ochłodzeniu, stanowiły gazy poreakcyjne oraz kondensat wodny. Część spalin była pobierana do analizy na zawartość dioksyn.

Warunki i parametry badań były następujące:

- stężenie tetrachlorometanu (T₄CM) w mieszaninie powietrzno-parowej – 500 mg/m³, stężenie 1,1,1-trichloroetanu (T₃CE) – 850 mg/m³, stężenie 1,1,2,2-tetrachloroetanu (T₄CE) – 950 mg/m³,
- czas kontaktu (τ_k) – 0,36 s. Stosowano katalizator monolityczny o nośniku kordierytowym, zawierający 0,09% platyny i 0,04% rodu w stosunku do jego masy całkowitej, naniesione na warstwę pośrednią z γ -Al₂O₃. Monolit miał kształt walca o średnicy 21 mm i długości 76 mm, wyciętego z bloku monolitycznego udostępnionego przez Zakład Produkcji Katalizatorów JMJ Sp. Puchalski i Krawczyk w Kaliszu.
- natężenie dozowania wody do odparownika (Q) wynosiło – 32,5 g/h,
- natężenie przepływu powietrza (Q_p) – 215 dm³/h,
- wpływ temperatury reaktora (T) na proces utleniania substratów badano w zakresie 250÷600°C.

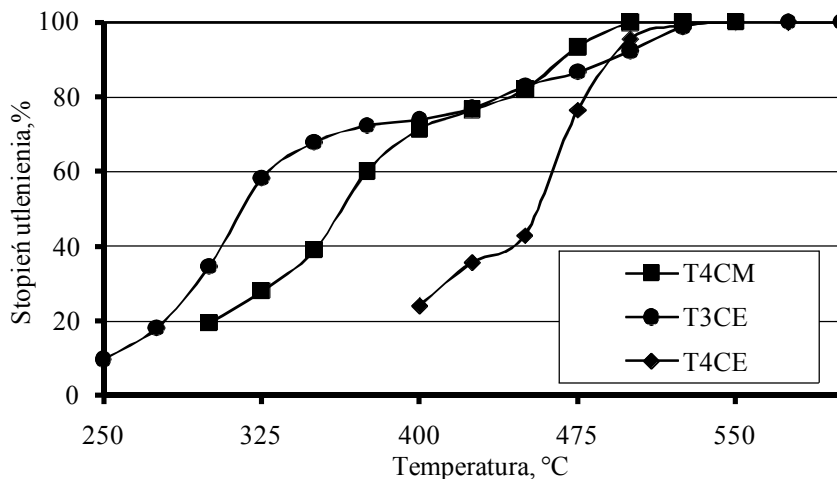
- W kondensacie oznaczano stężenie:
- ogólnego węgla organicznego (OWO) za pomocą automatycznego analizatora węgla TOC 5050A firmy Shimadzu;
- chlorków metodą Mohra i formaldehydu metodą spektrofotometryczną z użyciem chlorowodoru fenylhydrazyny [22].
- W spalinach m. in. oznaczano stężenia:
- tlenu węgla za pomocą automatycznego analizatora gazów GA-20 firmy Madur; formaldehydu metodą analogiczną jak w kondensacie po pobraniu próbek spalin według Polskiej Normy [22]; chloru metodą spektrofotometryczną z użyciem oranżu metylowego [23];
- PCDD/Fs po wydzieleniu z gazów spalinowych (10 m^3) metodą sorpcji na oczyszczonym sorbencie XAD-2. Pobieranie, wzbogacanie i oczyszczanie próbek spalin na zawartość PCDD/Fs wykonano w oparciu o normę PN-EN-1948-1,2,3: 2006 [24] w Laboratorium Ochrony Środowiska Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi.

3. Wyniki doświadczeń

Wyniki doświadczeń przedstawiono na rys. 1÷5 oraz w tabeli 1. Zależność stopnia utlenienia $T_4\text{CM}$, $T_3\text{CE}$ i $T_4\text{CE}$ od temperatury reakcji zamieszczona jest na rys. 1. Całkowite utlenienie substratów zachodziło w temperaturach: 500°C ($T_4\text{CM}$) oraz 550°C ($T_3\text{CE}$ i $T_4\text{CE}$) przy czasie kontaktu 0,36 s.

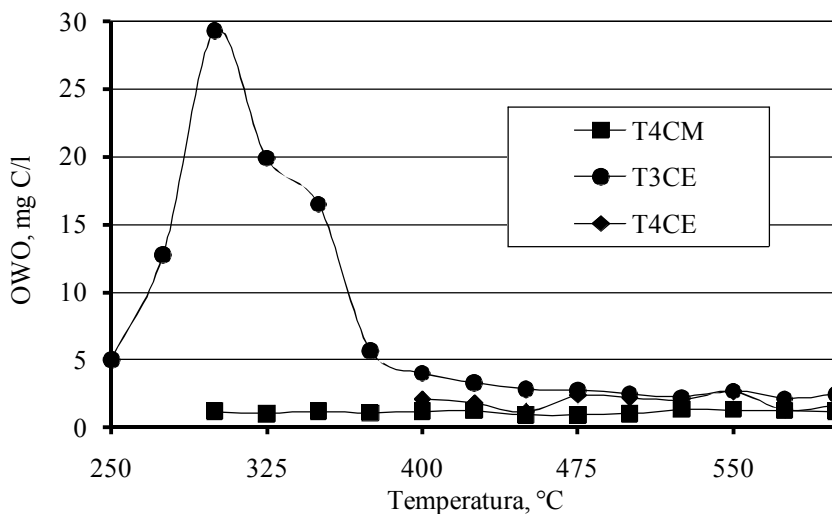
Rozpuszczalne w wodzie produkty organiczne utleniania $T_4\text{CE}$ były odbierane wraz z kondensatem. Miarą ich stężenia była wartość OWO kondensatu. Wskaźnik ten został przedstawiony w postaci krzywych na rys. 2. Względnie niskie wartości OWO 2÷3 mg C/l praktycznie w całym zakresie temperatury doświadczeń wskazują na nie tworzenie się w znaczących stężeniach rozpuszczalnych w wodzie, organicznych produktów pośrednich utleniania $T_4\text{CM}$ i $T_4\text{CE}$. Z kolei w reakcji utleniania $T_3\text{CE}$ stwierdzono maksymalną wartość OWO – 29,3 mg C/l w temperaturze 300°C i dopiero wzrost temperatury do 450°C zredukował ten wskaźnik poniżej 3 mg C/l.

Formaldehyd w kondensacie występował tylko podczas utleniania $T_3\text{CE}$ (rys. 3). Stężenie tego związku w produktach reakcji zmieniało się wraz ze wzrostem temperatury, od wartości 2,6 mg/l w temperaturze 250°C , przez 18,3 mg/l w 325°C do zera w 550°C . Z kolei formaldehyd w spalinach występował w zakresie temperatury $250\div 425^\circ\text{C}$, najwięcej 0,53 mg/m³ w temperaturze 325°C . W reakcji utleniania $T_3\text{CE}$ stwierdzono także występowanie tlenu węgla w spalinach w zakresie temperatury $250\div 400^\circ\text{C}$, najwyższe stężenie wynosiło 15 mg/m³ w temperaturze 325°C (rys. 4).



Rys. 1. Zależność stopnia utlenienia wybranych związków chloroorganicznych od temperatury reakcji z udziałem katalizatora monolitycznego Pt-Rh [15, 18÷20]

Fig. 1. Dependence of conversion degree of some chloroorganic compounds on temperature of their oxidation with monolithic catalyst Pt-Rh [15, 18÷20]



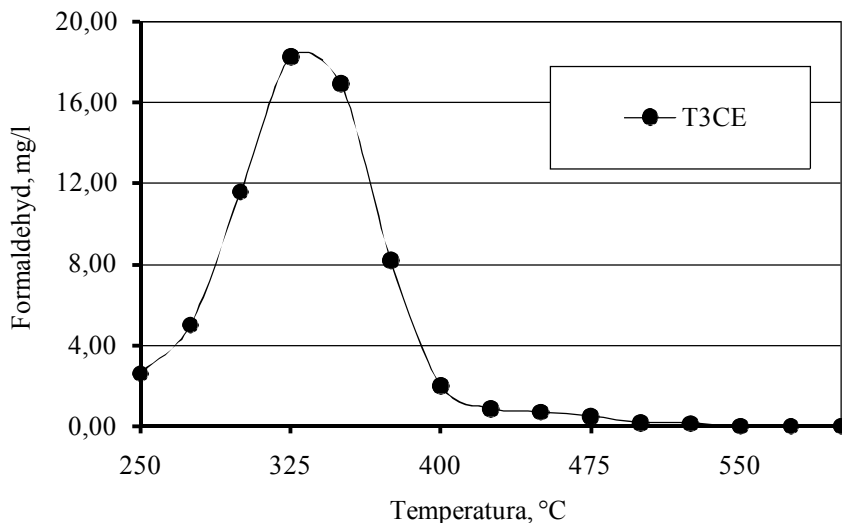
Rys. 2. Zależność stężenia OWO w kondensacie od temperatury reakcji utleniania substratów [15, 18÷20]

Fig. 2. Dependence of TOC concentration in a condensate on temperature of substrates oxidation [15, 18÷20]

Tabela 1. Wyniki analizy próbek spalin na zawartość PCDD/Fs w reakcjach utleniania T₄CM, T₃CE i T₄CE z udziałem katalizatora Pt-Rh, $\tau = 0,36$ s

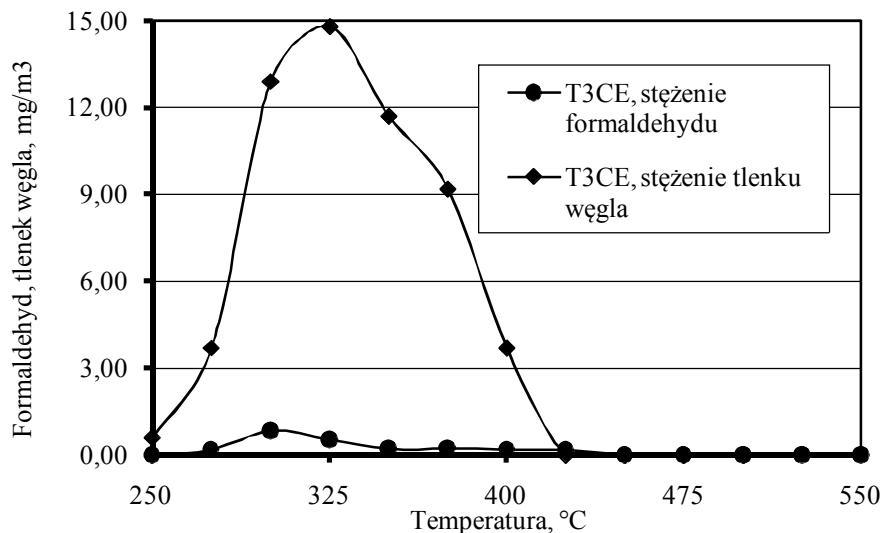
Table 1. Analysis results of combustion gases for determination of PCDD/Fs contents sampled in oxidation reaction of T₄CM, T₃CE i T₄ChE, $\tau = 0.36$ s

Związek utleniany; temperatura	Kongenery 2,3,7,8-PCDDs	Kongenery 2,3,7,8-PCDFs	Stężenie sumaryczne PCDD/Fs ng TEQ/m ³
	nazwa	nazwa	
T ₄ CM; T = 550°C [18]	Nie wykryto	2,3,7,8-TCDF 1,2,3,4,7,8-P ₆ CDF 1,2,3,6,7,8-P ₆ CDF 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	< 0,0154
T ₃ CE; T = 550°C [20]	Nie wykryto	1,2,3,7,8-P ₅ CDF 2,3,4,7,8-P ₅ CDF 2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	< 0,0270
T ₄ CE; T = 550°C [18,19]	Nie wykryto	2,3,7,8-TCDF	< 0,0035*



Rys. 3. Zależność stężenia formaldehydu w kondensacie od temperatury reakcji utleniania T₃CE [20]

Fig. 3. Dependence of formaldehyde concentration in a condensate on temperature of T₃CE oxidation [20]



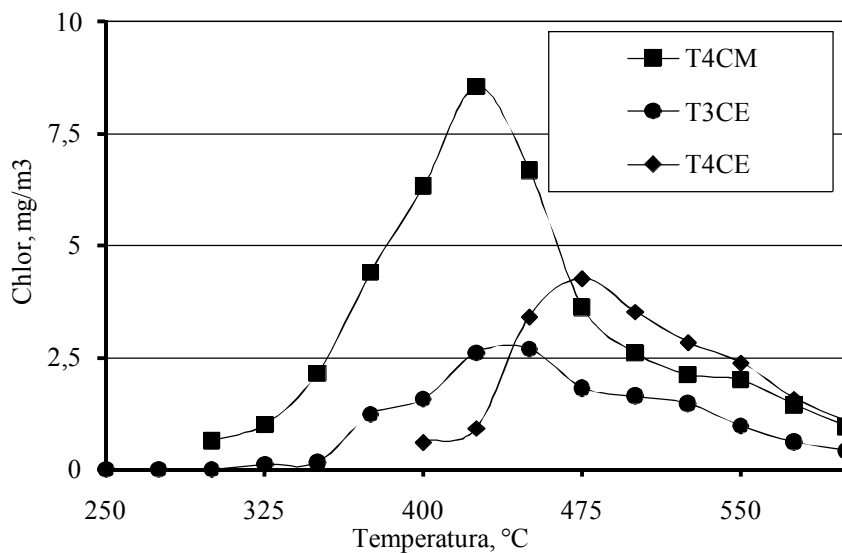
Rys. 4. Zależność stężenia formaldehydu i tlenku węgla w spalinach od temperatury reakcji utleniania T₃CE [20]

Fig. 4. Dependence of formaldehyde and carbon monoxide concentration in combustion gases on temperature of T₃CE oxidation [20]

Spalanie związków chloroorganicznych, powoduje zawsze powstawanie chlorowodoru, a często i chloru gazowego. Chlorowódor wydzielano ze spalin podczas ich ochładzania i odbierano jako rozcieńczony kwas solny zawarty w kondensacie [18,20]. Na rys. 5 przedstawiono wykres zależności stężenia chloru w spalinach od temperatury reakcji utleniania substratów. Stwierdzono w nich występowanie niewielkich ilości chloru mimo obecności pary wodnej w zakresie temperatury 250÷600°C. Stężenie chloru rosło wraz ze wzrostem temperatury od zakresu 0÷0,65 mg/m³ w 300°C aż do wartości maksymalnych odpowiednio w temperaturach: 425°C – 8,5 mg/m³ (T₄CM), 450°C – 2,7 mg/m³ (T₃CE) i 475°C – 4,3 mg/m³ (T₄CE). Chlor jest reaktywnym produktem odchlorowania i utleniania organicznych związków chloru, może powstawać również w reakcji Deacona na skutek utleniania chlorowodoru.

Pobrano próbki spalin do analizy na zawartość PCDD/Fs z procesu utleniania badanych chloropochodnych w temperaturze 550°C, z udziałem katalizatora platynowo-rodowego (tabela 1). Wartości równoważnika toksyczności (TEQ) zostały obliczone jako maksymalne zawartości PCDD/Fs z uwzględnieniem dolnych granic oznaczalności 17 kongenerów, uważanych za szczególnie toksyczne i podlegających analizie stosownie do wymagań prawa [6]. W warunkach reakcji nie stwierdzono obecności kongenerów PCDDs, ale oznaczono

kilka kongenerów PCDFs, które występowały w bardzo niskich stężeniach, toteż równoważniki toksyczności próbek spalin były znacznie niższe od wartości dopuszczalnej 0,1 ng TEQ/m³.



Rys. 5. Zależność stężenia chloru w spalinach od temperatury reakcji utleniania substratów [15, 18÷20]

Fig. 5. Dependence of chlorine concentration in combustion gases on temperature of substrates oxidation [15, 18÷20]

Zakresy oznaczalności poszczególnych grup kongenerów PCDD/Fs:

- TCDDs, TCDFs – tetrachlorodibenzo-p-dioksyny, tetrachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,03 ng/próbkę,
- P₅CDDs, P₅CDFs – pentachlorodibenzo-p-dioksyny, pentachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,03 ng/próbkę,
- H₆CDDs, H₆CDFs – heksachlorodibenzo-p-dioksyny, heksachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,06 ng/próbkę,
- H₇CDDs, H₇CDFs – heptachlorodibenzo-p-dioksyny, heptachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,06 ng/próbkę,
- OCDD, OCDF – oktachlorodibenzo-p-dioksyna, oktachlorodibenzofuran, oznaczalność powyżej 0,06 ng/próbkę.

Wyniki analizy próbek spalin wskazują na skuteczne przeciwdziałanie przez badany katalizator powstawaniu PCDD/Fs w reakcjach utleniania wyżej wymienionych substratów.

Nie stwierdzono obniżenia się aktywności badanego monolitycznego katalizatora platynowo-rodowego w okresie jednego roku doświadczeń utleniania różnych organicznych związków chloru. Uzyskane wyniki świadczą o możliwości obniżenia temperatury ich unieszkodliwiania do 550°C, w porównaniu do obecnie stosowanego spalania wysokotemperaturowego około 1350°C, realizowanego w przemyśle.

4. Wnioski

1. Całkowite utlenienie substratów w obecności badanego katalizatora następowało w temperaturach: 500°C (T₄CM) i 550°C (T₃CE i T₄CE) oraz wyższych przy czasie kontaktu 0,36 s.
2. Produktami końcowymi procesu utleniania TChE były ditlenek węgla oraz para wodna i kwas solny, natomiast produktami pośrednimi formaldehyd, tlenek węgla, chlor i dioksyny.
3. Proces nie powodował powstawania PCDDs, natomiast w spalinach były obecne w śladowych stężeniach kongenery PCDFs. Równoważnik toksyczności próbek spalin pobranych w temperaturze 550°C wynosił: 0,0154 ng TEQ/m³ (T₄CM), 0,0270 ng TEQ/m³ (T₃CE) i 0,0035 ng TEQ/m³ (T₄CE).
4. Badany katalizator nie uległ dezaktywacji w okresie jednego roku pracy.
5. Uzyskane wyniki świadczą o możliwości obniżenia do 550°C temperatury unieszkodliwiania odpadowych, chloropochodnych z udziałem monolitycznego katalizatora platynowo-rodowego w porównaniu do obecnie stosowanego spalania wysokotemperaturowego około 1350°C.

Literatura

1. **Przondo J., Rogala J.:** *Przemysłowa instalacja spalania ciekłych odpadów chloroorganicznych w Z.Ch. "Rokita" S.A.*, Przem. Chem., 75, 98-101, 1996.
2. **Ściężała R., Maślanka A.:** *Energetyczne spalanie paliw jako potencjalne źródło emisji dioksyn i furanów*, Chemik, 4, 91-94, 2000.
3. **Lewandowski G., Milchert E., Doroczyński A.:** *Spalanie odpadowych chloropochodnych organicznych z odzyskiem chlorowodoru*, Przem. Chem., 84, 516-519, 2005.
4. **Makles Z., Świątkowski A., Grybowska S.:** *Niebezpieczne dioksyny*, Arkady, Warszawa 2001.
5. **European Parliament and the Council Directive 2000/76/EC of December 2000** on the incineration of waste. – OJ No 332, p. 91, 2000/12/28.

6. **Rozporządzenie Ministra Środowiska** w sprawie standardów emisyjnych z instalacji z dn. 20. 12. 2005 r., Dz. U. 2005, nr 260, poz. 2181.
7. **Spivey J. J., Butt J. B.:** *Literature review: Deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds*, Catal. Today, **11**, 465-500, 1992.
8. **Boos R., Budin R., Harit H., Stock M., Würst F.:** *PCDD- and PCDF- destruction by a SCR-Unit in a municipal waste incinerator*, Chemosphere, **3**, 375-382, 1992.
9. **Cybulski A., Moulijn J. A.:** *Monoliths in heterogenous catalysis*, Catal. Rev.-Sci. Eng., **36**, 179-270, 1994.
10. **Nowicki B., Hetper J.:** *Badanie aktywności katalizatorów w reakcji spalania chlorku winylu w powietrzu*, Chem. Inż. Ekol., **3**, 423-429, 1995.
11. **Gorzka Z., Żarczyński A., Kaźmierczak M., Paryczak T., Szczepaniak B.:** *Utlenianie 1,1,2-tetrachloroetanu w obecności katalizatora platynowego KP-910*, Zesz. Nauk. Politech. Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Seria: Inżynieria Środowiska, **21**, 461-473, 2003.
12. **Koyer-Golkowska A., Musialik-Piotrowska A., Rutkowski J.:** *Oxidation of chlorinated hydrocarbons over Pt-Rh-based catalyst. Part 1. Chlorinated methanes*, Catal. Today, **90**, 133-138, 2004.
13. **Sarbak Z.:** *Kataliza w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań 2004.
14. **Gorzka Z., Zaborowski M., Żarczyński A., Paryczak T., Kaźmierczak M.:** *Badania aktywności katalizatora monolitycznego w procesie utleniania chlorohydryny propylenowej*, Zesz. Nauk. Politech. Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Seria: Inżynieria Środowiska, **22**, 227-237, 2005.
15. **Żarczyński A., Gorzka Z., Paryczak T., Kaźmierczak M.:** *Utylizacja tetrachloropochodnych z udziałem katalizatorów monolitycznych*, Przem. Chem. **85(8-9)**, 1095-1098, 2006.
16. **Paryczak T., Lewicki A.:** *Kataliza w zielonej chemii*, Przem. Chem., **85(2)**, 85-95, 2006.
17. **Finocchio E., Busca G., Notaro M.:** *A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases*, Appl. Catal. B: Environmental, **62**, 12 – 20, 2006.
18. **Żarczyński A., Zaborowski M., Paryczak T., Gorzka Z., Kaźmierczak M.:** *Application of catalysts in treatment of selected waste chloroorganic compounds*, Pol. J. Chem. Tech., **9(2)**, 61-64, 2007.
19. **Kaźmierczak M., Gorzka Z., Żarczyński A., Paryczak T., Zaborowski M.:** *Activity of granular and monolithic catalysts during oxidation of selected organic chlorine compounds*, Environmental Engineering, Edited by L. Pawłowski, M. R. Dudzińska, A. Pawłowski, pp. 365-369, Taylor & Francis Group, Londyn 2007.
20. **Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., Zaborowski M.:** *Oxidation of 1,1,1- trichloroethane with the application of catalysts containing noble metals*, Pol. J. Environ. Stud., **16(2A, Part III)**, 730-733, 2007.

21. Gorzka Z., Żarczyński A., Kaźmierczak M., Paryczak T., Zaborowski M., Malecka A., Stufka-Olczyk J.: *Termiczne i termokatalityczne utlenianie dichlorohydryny propylenowej*, Zesz. Nauk. Politech. Koszalińskiej Wydz. Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Seria: Inżynieria Środowiska, **23**, 2007, 363-372.
22. PN-76/Z-04045. Oznaczanie formaldehydu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z fenylhydrazyną.
23. PN-75/Z-04037. Oznaczanie chloru na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z oranżem metylowym.
24. **European Standard EN-1948, ICS 13.040.40**: Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDD/Fs. Part 1. Sampling, Part 2. Extraction and clean-up, Part 3. Identification and Quantification (PN-EN-1948-1,2,3: 2006).

Total Catalytic Oxidation of Volatile Chloroorganics Occurring in Liquid Industrial Wastes from Organics Synthesis

Abstract

Activity of a monolithic catalyst containing platinum (0.09%) and rhodium (0.04%) was investigated in the oxidation process of chloroorganic compounds, e.g. tetrachloromethane, 1,1,1-trichloroethane and 1,1,2,2-tetrachloroethane, occurring in wastes from vinyl chloride production. The temperature range was from 250 to 600°C and the contact time was 0.36 s. Gaseous and liquid reaction products were analysed, including determination of PCDD/Fs content in combustion gases in the temperature of 550°C.

Total oxidation of the substrates in the presence of the investigated catalyst was found in the temperature of 500 °C (T₄CM) and 550°C (T₃CE and T₄CE) and higher. The final products of the substrates oxidation were as follows: carbon dioxide, water vapour and dilute hydrochloric acid. Formaldehyde, carbon monoxide and chloride were intermediate products. However, trace presence of a few congeners of polychlorinated dibenzofuranes (PCDFs) was determined. Toxicity equivalent of combustion gases sampled in the temperature of 550°C was 0.0154 ng TEQ/m³ (TCM), 0.0270 ng TEQ/m³ (TCE) and 0.0035 ng TEQ/m³ (TChE), i.e. below 0.1 ng TEQ/m³ – the admissible value required by law regulations.

The results prove the possibility of the temperature decrease to 550°C during treatment of chloroorganic derivatives of methane and ethane with application of the catalyst, in comparison with a high-temperature process applied in the temperature of about 1350°C in industrial plants.