



## **Utlenianie związków chloroorganicznych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych w obecności katalizatora palladowego**

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

### **1. Wstęp**

Katalizatory ziarniste są dość powszechnie stosowane w procesach kontaktowego oczyszczania gazów odlotowych i powietrza z toksycznych i złownnych związków organicznych, w tym chloru oraz siarki i azotu [1÷8]. Utlenianie związków wymienionych jako pierwsze skutkuje emisją chlorowodoru i chloru, natomiast drugich emisją tlenków siarki i azotu. Szkodliwe produkty utleniania, jeżeli ich stężenia przekraczają dopuszczalne normy, muszą być usuwane ze spalin, co można realizować metodami konwencjonalnymi. Oddzielnym problemem jest możliwość powstawania i emisji polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn oraz polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/Fs), uważanych za związki wysoce niebezpieczne dla ludzi i środowiska naturalnego [9÷11]. W Polsce, aby zapobiegać powstawaniu tych ksenobiotyków, spalanie bezkatalizatorami

lityczne odpadów przemysłowych realizuje się w stosując wysoką temperaturę około 1350°C, długi czas reakcji rzędu 2,5 s oraz szybkie schładzanie spalin [12, 13]. Warunki te pozwalają na utrzymanie równoważnika toksyczności PCDD/Fs na poziomie niższym od 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>, wymaganym przepisami prawa [14, 15].

Katalizatory w przeciwieństwie do konwencjonalnych procesów spalania dają cenną możliwość, jaką jest obniżenie temperatury reakcji do zakresu 300÷600°C [5÷7, 16÷19]. W tym celu jest jednak konieczna ich selekcja pod kątem składu i struktury (ziarno, kształtki, wióry czy monolit), ewentualne dotowanie właściwymi składnikami aktywnymi i promotorami, a także wyznaczanie optymalnych warunków pracy. Szczególnie dotyczy to temperatury, czasu kontaktu reagentów z katalizatorem, a także odporności na dezaktywację [5, 6, 20]. Składnikami aktywnymi katalizatorów zwykle jest platyna lub pallad, a niekiedy tlenki żelaza, miedzi, cynku, niklu, kobaltu oraz manganu. Najczęściej stosowane jako nośniki są: tlenek glinu ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), żele krzemionkowe i węgiel aktywny. Katalizatory ziarniste wyróżniają się dużą stabilnością termiczną oraz znaczną odpornością na dezaktywację. Przeciętny czas ich pracy jest szacowany na dwa lata [6, 20].

W poprzednich trzech edycjach Ogólnopolskiej Konferencji w problematyce inżynierii środowiska pt. „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska” (2005, 2007 i 2009) prezentowane były kolejno uzyskiwane wyniki badań dotyczące unieszkodliwiania chlorohydrzyn propylenowych, tri- i tetrachloropochodnych metanu lub etanu z udziałem katalizatora monolitycznego wykonanego z nośnika kordierytowego, zawierającego platynę (0,09%) i rod (0,04%) jako składniki aktywne na warstwie pośredniej z  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16, 21, 22]. W niniejszej pracy zamieszczono wybrane rezultaty utleniania związków chloroorganicznych mono-, di-, tri- i tetrachloropochodnych uzyskane podczas ich utleniania z udziałem ziarnistego katalizatora palladowego 1%Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jako ewentualnej alternatywy monolitów. Pallad jest metalem szlachetnym nieco mniej aktywnym, ale znacznie tańszym do platyny [23, 24].

## 2. Część doświadczalna

Zasadniczym elementem zestawu doświadczalnego był rurowy reaktor kwarcowy, zawierający katalizator i umieszczony we wnętrzu

pieca ogrzewanego elektrycznie. Organiczne związki chloru dozowano wraz ze strumieniem powietrza do odparownika, do którego doprowadzano również wodę. Stąd mieszanina gazowa 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 [17]. Część spalin była pobierana do analizy na zawartość dioksyn. Rezultaty analiz składu kondensatu i spalin przedstawiono jako wartości średnie z trzech prób pobranych w danych warunkach badania aktywności katalizatora palladowego w reakcjach utleniania poszczególnych substratów. Analizy spalin na zawartość PCDD/Fs wykonano tylko jednokrotnie.

Warunki i parametry badań były następujące:

- stężenia związków chloroorganicznych w mieszaninie powietrzno-parowej były następujące: chloroacetonu (ChAc) –  $3400 \text{ mg/m}^3$ , 1,3-dichloro-2-propanolu (DCHP) –  $3600 \text{ mg/m}^3$ , aldehydu 1,1,1-trichlorooctowego (chloralu) (Chl) –  $3400 \text{ mg/m}^3$ , tetrachlorometanu (TCM) –  $500 \text{ mg/m}^3$ , 1,1,1-trichloroetanu (1,1,1-TCE) –  $850 \text{ mg/m}^3$ , 1,1,2-trichloroetanu (1,1,2-TCE) –  $2200 \text{ mg/m}^3$ , stężenie 1,1,2,2-tetrachloroetanu (TChE) –  $950 \text{ mg/m}^3$ ,
- czas kontaktu ( $\tau_k$ ) – 0,36 s. Stosowano ziarnisty katalizator palladowy zawierający 1,0% Pd na nośniku z  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,
- natężenie dozowania wodnego roztworu substratu chloroorganicznego lub wody do odparownika (Q) wynosiło – 32,5 g/h,
- natężenie przepływu powietrza ( $Q_p$ ) –  $200 \text{ dm}^3/\text{h}$ ,
- zakres temperatury złoża katalitycznego w reaktorze rurowym (T) wynosił  $250\div 600^\circ\text{C}$ .

W kondensacie oznaczano m. in. stężenie:

- ogólnego węgla organicznego (OWO) za pomocą automatycznego analizatora węgla TOC 5050A firmy Shimadzu,
- chlorków metodą Mohra,
- formaldehydu metodą kolorymetryczną z użyciem chlorowodorku fenylohydrazyny [25].

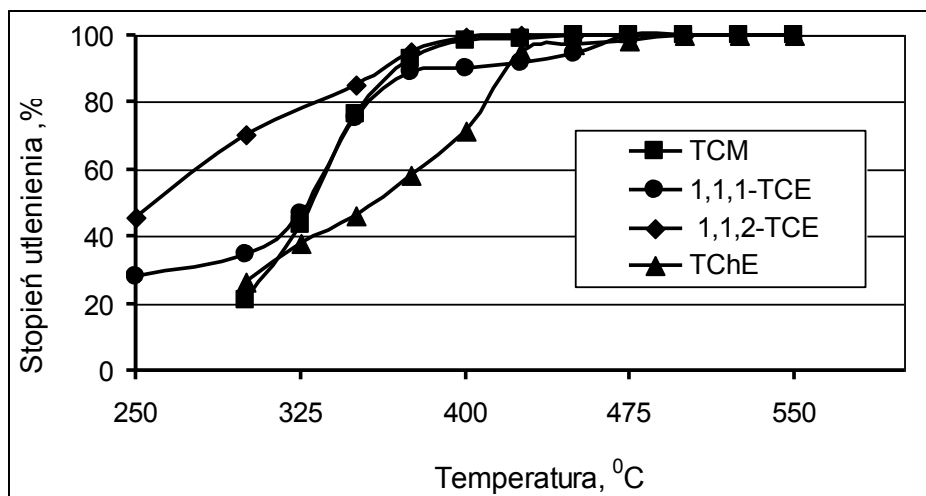
W spalinach m. in. oznaczano stężenia:

- tlenku węgla za pomocą automatycznego analizatora gazów GA-20 firmy Madur,
- formaldehydu metodą analogiczną jak w kondensacie po pobraniu próbek spalin według Polskiej Normy [25],
- chloru metodą kolorymetryczną z użyciem oranżu metylowego [26];
- PCDD/Fs po wydzieleniu z gazów spalinowych ( $10 \text{ m}^3$ ) 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 [27] w Laboratorium Ochrony Środowiska Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi.

### 3. Wyniki doświadczeń i ich dyskusja

Wyniki doświadczeń przedstawiono na rysunkach 1÷4 oraz w tabeli 1. Zależność stopni utlenienia trudno rozpuszczalnych w wodzie i względnie łatwo lotnych związków chloroorganicznych, tj. tetrachlorometanu, 1,1,1-trichloroetanu, 1,1,2-trichloroetanu oraz 1,1,2,2-tetrachloroetanu, uzyskane z udziałem ziarnistego katalizatora palladowego w zakresie temperatury  $250\div 600^\circ\text{C}$  przedstawiono na rys. 1. Z badanych związków najłatwiej utleniał się 1,1,2-trichloroetan, który uległ całkowitej destrukcji w temperaturze  $425^\circ\text{C}$ , natomiast najtrudniej 1,1,2,2-tetrachloroetan, gdzie porównywalne wyniki osiągnięto dopiero w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ . Całkowite utlenienie tetrachlorometanu i 1,1,1-trichloroetanu uzyskano w temperaturze  $450^\circ\text{C}$ .

Rozpuszczalne w wodzie produkty organiczne utleniania były odbierane wraz z kondensatem, a miarą ich stężenia była wartość OWO. Na rys. 2 przedstawiono OWO kondensatu pobieranego podczas utleniania powyższych czterech substratów. Stwierdzono obniżanie się wskaźnika OWO wraz za wzrostem temperatury realizowanego procesu. Powyżej temperatury  $375^\circ\text{C}$  wartości OWO były w zakresie 1÷4 mg C/l. Względnie niskie OWO w zakresie temperatury doświadczeń  $375\div 600^\circ\text{C}$  wskazuje na nie tworzenie się w znaczących stężeniach rozpuszczalnych w wodzie, organicznych produktów pośrednich utleniania związków chloroorganicznych, np. formaldehydu.



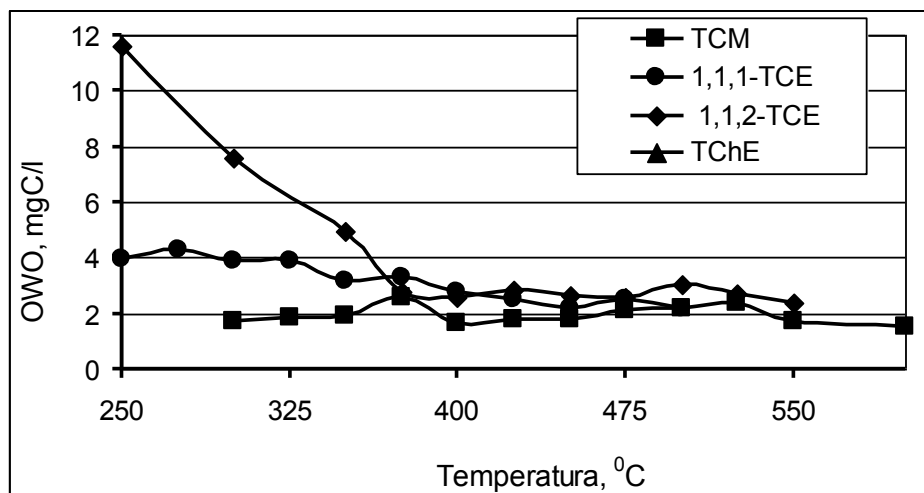
**Rys. 1.** Zależność stopnia utlenienia trudno rozpuszczalnych w wodzie i łatwo lotnych związków chloroorganicznych (tetrachlorometanu (TCM), 1,1,1-trichloroetanu (1,1,1-TCE), 1,1,2-trichloroetanu (1,1,2-TCE) i 1,1,2,2-tetrachloroetanu (TChE)) uzyskanych z udziałem katalizatora palladowego w funkcji temperatury procesu [16, 18]

**Fig. 1.** Dependence of conversion of hardly water-soluble and easily volatile chloroorganic compounds (tetrachloromethane (TCM), 1,1,1-trichloroethane (1,1,1-TCE), 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCE) and 1,1,2,2-tetrachloroethane (TChE)) obtained with the palladium catalyst application on the process temperature [16, 18]

Na rys. 3 przedstawiono zależność wartości OWO w kondensacie od temperatury reakcji utleniania substratów chloroorganicznych łatwo rozpuszczalnych w wodzie, tj. chloroacetonu, 1,3-dichloro-2-propanolu i chloralu. Stwierdzono, że wartość wskaźnika obniżała się wraz ze wzrostem temperatury i osiągała wartość z zakresu 1÷4 mg C/l w temperaturach: 550°C podczas utleniania chloroacetonu oraz 400°C przy utlenianiu 1,3-dichloro-2-propanolu i chloralu. Najtrudniej utleniającym związkiem z udziałem katalizatora palladowego był chloroaceton, a najłatwiej chloral.

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 [8, 16÷19, 21, 22]. Na rys. 4 przed-

stawiono wykresy zależności stężenia kwasu solnego od temperatury w zakresie 300÷550°C w reakcji utleniania substratów: chloroacetonu, 1,3-dichloro-2-propanolu i chloralu. Stwierdzono występowanie kwasu solnego na średnich poziomach: 10400 mg/l podczas utleniania chloroacetonu w temperaturze 350°C i wyższej, 12500 mg/l w całym zakresie temperatury oraz 17800 mg/l w 375°C oraz powyżej.

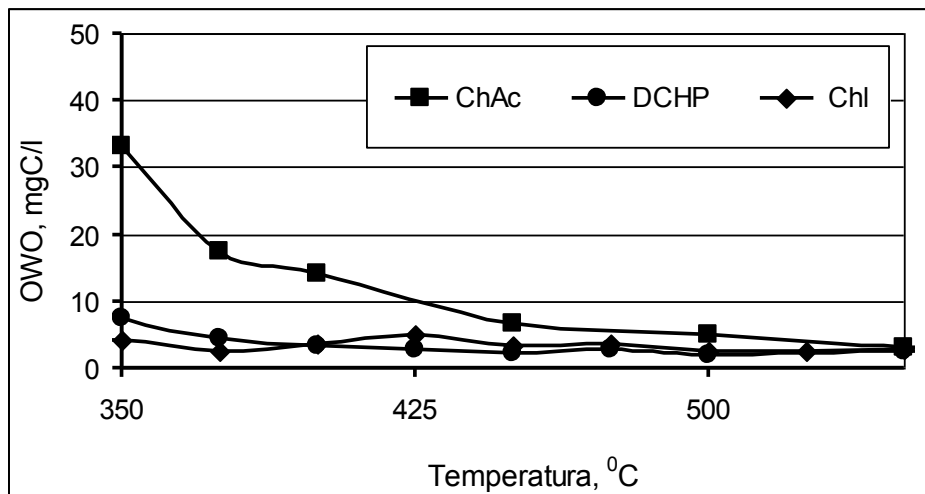


**Rys. 2.** Zależność zawartości OWO w kondensacie uzyskanego podczas utleniania trudno rozpuszczalnych w wodzie i łatwo lotnych związków chloroorganicznych (tetrachlorometanu (TCM), 1,1,1-trichloroetanu (1,1,1-TCE), 1,1,2-trichloroetanu (1,1,2-TCE) i 1,1,2,2-tetrachloroetanu (TChE)) uzyskanych z udziałem katalizatora palladowego w funkcji temperatury procesu [16, 18]

**Fig. 2.** Dependence of TOC content in a condensate obtained during the oxidation of hardly water-soluble and easily volatile chloroorganic compounds (tetrachloromethane (TCM), 1,1,1-trichloroethane (1,1,1-TCE), 1,1,2-trichloroethane(1,1,2-TCE) and 1,1,2,2-tetrachloroethane (TChE)) obtained with the palladium catalyst application on the process temperature [16, 18]

Podczas utleniania związków chloroorganicznych stwierdzono produkty niepełnego utleniania substratów, a także chlor. Stężenia tych reagentów zależały zwłaszcza od temperatury procesu, zawartości substratu w mieszaninie wlotowej, rodzaju katalizatora i czasu kontaktu.

Część rezultatów badań utleniania wyżej wymienionych związków chloroorganicznych z udziałem katalizatora palladowego już opublikowaliśmy [16÷19, 21, 22].

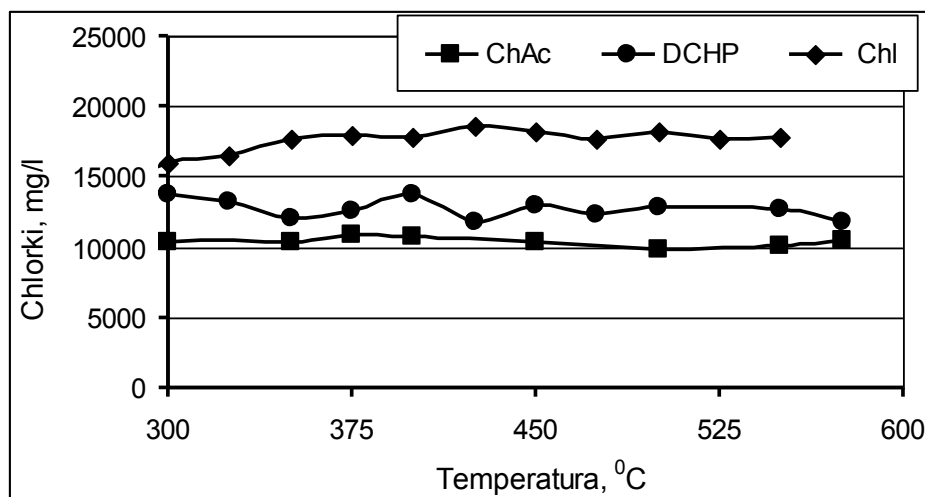


**Rys. 3.** Zależność zawartości OWO w kondensacie od temperatury reakcji utleniania substratów chloroorganicznych łatwo rozpuszczalnych w wodzie (chloroacetonu (ChAc), 1,3-dichloro-2-propanolu (DCHP) i chloralu (Chl)) z udziałem katalizatora palladowego

**Fig. 3.** Dependence of TOC content in a condensate on the temperature of easily water-soluble chloroorganic substrates (chloroacetone (ChAc), 1,3-dichloro-2-propanol (DCHP) and chloral (Chl)) oxidation with the palladium catalyst application

W tabeli 1 zamieszczono rezultaty analiz prób spalin o objętości po 10 m<sup>3</sup> na zawartość PCDD/Fs z procesów utleniania wybranych chloropochodnych realizowanego w zakresie temperatury 450÷550°C, z udziałem katalizatora palladowego. Wartości równoważnika toksyczności (TEQ) zostały obliczone jako maksymalne zawartości PCDD/Fs z uwzględnieniem dolnych granic oznaczalności 17 kongenerów mających chlor przyłączony do atomów węgla w położeniu 2, 3, 7 i 8 oraz uważanych za szczególnie toksyczne i podlegających analizie stosownie do wymagań prawa [14, 15]. W warunkach reakcji stwierdzono obecność dwóch takich kongenerów PCDDs, oraz dziesięciu kongenerów PCDFs, które występowały w bardzo niskich stężeniach, toteż równoważniki tok-

syczności prób spalin były znacznie niższe od wartości dopuszczalnej  $0,1 \text{ ng TEQ/m}^3$  i mieściły się z w zakresie  $0,0087 \div 0,0247 \text{ ng TEQ/m}^3$ . Wyniki analizy próbek spalin wskazują na skuteczne przeciwdziałanie przez badany katalizator powstawaniu PCDD/Fs w reakcjach utleniania wyżej wymienionych substratów.



**Rys. 4.** Zależność stężenia jonów chlorkowych w kondensacie od temperatury reakcji utleniania substratów chloroorganicznych łatwo rozpuszczalnych w wodzie (chloroacetonu (ChAc), 1,3-dichloro-2-propanolu (DCHP) i chloralu (Chl)) z udziałem katalizatora palladowego

**Fig. 4.** Dependence of chloride ions concentration in a condensate on the temperature of easily water-soluble chloroorganic substrates (chloroacetone (ChAc), 1,3-dichloro-2-propanol (DCHP) and chloral (Chl)) oxidation with the palladium catalyst application

Nie stwierdzono obniżenia się aktywności badanego katalizatora palladowego w okresie jednego roku doświadczeń obejmujących średnio w tygodniu po trzy kilkugodzinne cykle utleniania różnych organicznych związków chloru [8, 16÷19]. Uzyskane wyniki świadczą o możliwości obniżenia temperatury ich unieszkodliwiania do zakresu  $450 \div 550^\circ\text{C}$ , w porównaniu do obecnie stosowanego spalania wysokotemperaturowego około  $1350^\circ\text{C}$ , realizowanego w przemyśle.



**Tabela 1.** Wyniki analizy prób spalin na zawartość PCDD/Fs w reakcjach utleniania związków chloroorganicznych z udziałem katalizatora palladowego,  $\tau = 0,36$  s

**Table 1.** Results of analysis of combustion gases for determination of PCDD/Fs contents sampled in oxidation reaction of chloroorganic compounds,  $\tau = 0.36$  s

Związek utleniany; temperatura	Kongenery 2,3,7,8-PCDDs	Kongenery 2,3,7,8-PCDFs	Stężenie sumaryczne PCDD/Fs
	nazwa	nazwa	ng TEQ/m <sup>3</sup>
chloroaceton; 3600 mg/m <sup>3</sup> ; T = 550°C	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD 1,2,3,4,6,7,8- H <sub>7</sub> CDD	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF 2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF 1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF 1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF 1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF 2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF 1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	< 0,0247
tetrachlorometan; 500 mg/m <sup>3</sup> ; T = 450°C [16]	Nie wykryto	2,3,7,8-TCDF 2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	< 0,0111
1,1,1-trichloroetan, 850 mg/m <sup>3</sup> ; T = 450°C [18]	Nie wykryto	Nie wykryto	< 0,0087
1,1,2-trichloroetan, 2200 mg/m <sup>3</sup> ; T = 550°C	Nie wykryto	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF 1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF OCDF	< 0,0232
1,1,2,2- tetrachloroetan; 950 mg/m <sup>3</sup> ; T = 450°C [16]	Nie wykryto	Nie wykryto	< 0,0087

Zakresy oznaczalności poszczególnych grup kongenerów PCDD/Fs:

TCDDs, TCDFs – tetrachlorodibenzo-p-dioksyny, tetrachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,03 ng/próbkę,

P<sub>5</sub>CDDs, P<sub>5</sub>CDFs – pentachlorodibenzo-p-dioksyny, pentachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,03 ng/próbkę,

H<sub>6</sub>CDDs, H<sub>6</sub>CDFs – heksachlorodibenzo-p-dioksyny, heksachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,06 ng/próbkę,

H<sub>7</sub>CDDs, H<sub>7</sub>CDFs – heptachlorodibenzo-p-dioksyny, heptachlorodibenzofurany, oznaczalność powyżej 0,06 ng/próbkę,

OCDD, OCDF – oktachlorodibenzo-p-dioksyna, oktachlorodibenzofuran, oznaczalność powyżej 0,06 ng/próbkę

#### 4. Wnioski

1. Całkowite utlenienie badanych substratów chloroorganicznych w obecności katalizatora palladowego następowało w zakresie temperatury 375÷500°C. Najłatwiej utleniał się chloral – temperatura 375°C, a najtrudniej 1,1,2,2-tetrachloroetan 500°C.
2. Produktami końcowymi procesu utleniania związków chloroorganicznych były ditlenek węgla, para wodna i kwas solny, natomiast produktami pośrednimi formaldehyd, tlenek węgla, chlor i dioksyne.
3. Proces utleniania substratów nie powodował powstawania PCDD/Fs, albo dopuszczał ich syntezę w ilościach śladowych. W spalinach były obecne głównie kongenery PCDFs w stężeniach śladowych. Równoważnik toksyczności próbek spalin pobranych w temperaturach 450 i 550°C zawierał się w zakresie 0,0087÷0,0247 ng TEQ/m<sup>3</sup>.
4. Badany katalizator nie uległ dezaktywacji w okresie jednego roku pracy, obejmującej okresowe utlenianie różnych związków chloroorganicznych.
5. Uzyskane wyniki świadczą o możliwości obniżenia do 550°C temperatury unieszkodliwiania odpadowych, chloropochodnych z udziałem ziarnistego katalizatora palladowego w porównaniu do obecnie stosowanego spalania wysokotemperaturowego około 1350°C.

*Praca została zrealizowana w ramach grantu rozwojowego Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) nr N R05 0017 06/2009.*

#### Literatura

1. **Baressi A. A.:** *Distruzione termica e catalitica in fase gassosa di composti organici clorurati.* Aqua Aria, 7, 649÷662. 1990.
2. **Spivey J. J., Butt J. B.:** *Literature review: Deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds.* Catal. Today, 11, 465÷500. 1992.
3. **Nowicki B., Hetper J.:** *Badanie aktywności katalizatorów w reakcji spalania chlorku winylu w powietrzu.* Chem. Inż. Ekol., 3, 423÷429, 1995.
4. **Koyer-Gółkowska 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.
5. **Sarbak Z.:** *Kataliza w ochronie środowiska.* Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. A. Mickiewicza. Poznań 2004.

6. **Paryjczak T., Lewicki A.:** *Kataliza w zielonej chemii.* Przem. Chem., 85(2), 85÷95. 2006.
7. **Szynkowska M., Wojciechowska E., Węglińska A., Paryjczak T.:** *Katalizatory stosowane w reakcji utlenienia związków złoconnych.* Przem. Chem., 87(8), 834÷843. 2008.
8. **Żarczyński A., Stopczyk A., Zaborowski M., Gorzka Z., Zaborowski M., Kaźmierczak M.:** *Usuwanie związków chloroorganicznych ze ścieków przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody termokatalitycznego utleniania.* Ochrona Środ., 32(1), 49÷54. 2010.
9. **Makles Z., Świątkowski A., Grybowska S.:** *Niebezpieczne dioksyny.* Arkady. Warszawa 2001.
10. **Dudzińska M.R., Kozak Z.:** *Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany – właściwości i oddziaływanie na środowisko.* KIŚ PAN, Monografia 6. Lublin 2001.
11. **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.
12. **Przondo J., Rogala J.:** *Przemysłowa instalacja spalania ciekłych odpadów chloroorganicznych w Z.Ch."Rokita" S.A.* Przem. Chem., 75, 98÷101. 1996.
13. **Lewandowski G., Milchert E., Doroczyński A.:** *Spalanie odpadowych chloropochodnych organicznych z odzyskiem chlorowodoru.* Przem. Chem., 84, 516÷519. 2005.
14. 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.
15. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych z instalacji z dn. 20. 12. 2005 r., Dz. U. 2005, nr 260, poz. 2181.
16. **Żarczyński A., Zaborowski M., Paryjczak T., Gorzka Z., Kaźmierczak M.:** *Application of catalysts in treatment of selected waste chloroorganic compounds.* Pol. J. Chem. Tech., 9(2), 61÷64. 2007.
17. **Gorzka Z., Żarczyński A., Kaźmierczak M., Paryjczak T., Szczepaniak B.:** *Utlenianie 1,1,2,2-tetrachloroetanu w obecności katalizatora platynowego KP-910.* Zesz. Nauk. Politech. Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Seria: Inżynieria Środowiska, 21, 461÷473. 2003.
18. **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.

19. **Gorzka Z., Żarczyński A., Kaźmierczak M., Paryjczak 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, 363÷372. 2007.
20. **Grzybowska-Świerkosz B.:** *Elementy katalizy heterogenicznej.* PWN. Warszawa 1993.
21. **Gorzka Z., Zaborowski M., Żarczyński A., Paryjczak 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.
22. **Gorzka Z., Żarczyński A., Paryjczak T., Kaźmierczak M., Zaborowski M.:** *Całkowite utlenianie katalityczne lotnych chloropochodnych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych z syntezy organicznej.* Rocznik Ochrona Środowiska, 11, 439÷448. 2009.
23. **Nowicki B., Gawdzik A., Hetper J.:** *Katalizatory palladowe i palladowo-platynowe do oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych.* Przem Chem. 84(3), 167÷170. 2005.
24. **Witońska I., Frajtek M., Krawczyk N., Królak A., Karski S.:** *Aktywność i selektywność katalizatorów bimetalicznych Pd-M/nośnik w wybranych reakcjach chemicznych.* Przem Chem. 87(1), 55÷62. 2008.
25. PN-76/Z-04045. Oznaczanie formaldehydu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z fenylohydrazyną.
26. PN-75/Z-04037. Oznaczanie chloru na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z oranżem metylowym.
27. 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).

## **Oxidation of Chloroorganic Compounds in Liquid Industrial Wastes with the Palladium Catalyst Application**

### **Abstract**

Results of activity investigation of a granular catalyst containing Pd (1%) at  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier in the oxidation process of selected chloroorganic compounds occurring in liquid industrial wastes was analysed. The following compounds were used as substrates: 1,3-dichloro-2-propanol, chloroacetone, 1,1,1-trichloroacetic aldehyde (chloral), tetrachloromethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2-trichloroethane and 1,1,2,2-tetrachloroethane. 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 the content of dioxins (PCDD/Fs) determination in combustion gases.

Total oxidation of the substrates in the presence of the catalyst was found in the temperature range of 375÷550°C. The final products of the substrates oxidation were as follows: carbon dioxide, water vapour and dilute hydrochloric acid. Formaldehyde, carbon monoxide and chlorine were the intermediate products of this reaction. Trace presence of several polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofuranes (PCDD/Fs) was determined. The toxicity equivalent of combustion gases sampled in the temperature of 450-550°C was in the range from 0.0087 to 0.0247 ng TEQ/m<sup>3</sup> and was compatible with the admissible values in combustion gases, required by law regulations (0.1 ng TEQ/m<sup>3</sup>).

Results of the investigation prove the possibility of the decrease in the temperature to 450÷550°C during the chloroderivates treatment with the application of the palladium catalyst in comparison with a high-temperature process carried out in the temperature of about 1350°C in industrial plants nowadays.

