

JERZY MYSZKOWSKI, EUGENIUSZ MILCHERT, MARCIN BARTKOWIAK,  
ROBERT PEŁECH\*

## METODY UTYLIZACJI ODPADOWYCH ZWIĄZKÓW CHLOROORGANICZNYCH

---

### THE UTILIZATION METHODS OF WASTE CHLOROORGANIC COMPOUNDS

---

#### Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono metody i możliwości wykorzystania odpadowych związków chloroorganicznych. Omówiono takie metody jak: izomeryzacja, wodoroodchlorowanie, amonoliza oraz chloroliza. Zastosowanie tych metod pozwala na zagospodarowanie związków chloroorganicznych pochodzących ze ścieków i strumieni odpadowych, powstających np. podczas produkcji chlorku winylu metodą dichloroetanową i tlenku propylenu metodą chlorohydrynową.

*Słowa kluczowe: amonoliza, izomeryzacja, chloroliza, wodoroodchlorowanie, ścieki*

#### Abstract

Methods of utilization of waste chloroorganic compounds has been presented. Isomerization, dehydrochlorination, ammonolysis and chlorolysis has been described as the efficient ways to utilize the chloroorganic compounds from waste streams from the production of vinyl chloride and propylene oxide.

*Keywords: ammonolysis, isomerization, chlorinolysis, dehydrohalogenation, waste*

---

\* Prof. dr hab. inż. Jerzy Myszowski, prof. dr hab. inż. Eugeniusz Milchert, dr inż. Marcin Bartkowiak, dr inż. Robert Pelech, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Szczecińska.

## 1. Wstęp

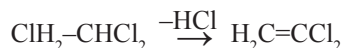
W wytwórniach chlorku winylu produkujących metodą dichloroetanową oraz tlenku propylenu metodą chlorohydrynową powstaje szereg strumieni odpadowych, zawierających związki chloroorganiczne [1]. Są to najczęściej przedgony i niedogony destylacyjne. Znaczna ilość związków chloroorganicznych jest również odprowadzana przez te wytwórnie wraz ze ściekami.

Związki te najczęściej są spalane lub gdy znajdują się w ściekach – destrukcyjnie utleniane. W wyniku takiego postępowania bezpowrotnie są tracone cenne surowce. Spalanie związków chloroorganicznych może ponadto prowadzić do emisji niebezpiecznych dioksyn. W poniższym artykule przedstawiono propozycje metod wyodrębnienia i zagospodarowania użytecznych związków chloroorganicznych ze ścieków i strumieni odpadowych, powstających podczas produkcji chlorku winylu metodą dichloroetanową i tlenku propylenu metodą chlorohydrynową.

## 2. Izomeryzacja

Izomeryzacja jest to reakcja lub łańcuch reakcji polegających na przekształceniu cząsteczki izomeru do innej postaci izomerycznej. W wyniku izomeryzacji można przekształcić cząsteczkę, tak aby z postaci nieużytkowej uzyskać nowy pożądaný produkt. Ze względu na identyczny skład jakościowy substratu i produktu zastosowanie izomeryzacji do transformacji nie powoduje, z teoretycznego punktu widzenia, powstawania produktów ubocznych. Izomeryzacja pozwala również zmienić właściwości toksyczne związku chemicznego. Tego typu przemianę wykorzystać można w otrzymywaniu 1,1,1-trichloroetanu (111TCE) z 1,1,2-trichloroetanu (112TCE). 111TCE jest szeroko stosowanym rozpuszczalnikiem chloroorganicznym, głównie ze względu na jego stosunkowo niską toksyczność. Izomeryzację 112TCE prowadzi się dwuetapowo [2, 3].

W pierwszym etapie w roztworze alkaliów prowadzi się częściowe odchlorowodorowanie 112TCE do 1,1-dichloroetyleny (VDC) zgodnie z reakcją



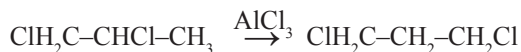
Optymalne warunki tej reakcji uzyskuje się w wyniku procesu w 10% wag. roztworze NaOH w temperaturze 70–80°C, przy zastosowaniu stosunku molowego 112TCE/NaOH w granicach 1,05–1,1. Uzyskany VDC odpędza się ze środowiska reakcji i kieruje do drugiego etapu, gdzie następuje katalityczne przyłączenie chlorowodoru z uzyskaniem 111TCE zgodnie z reakcją



Chlorowodorowanie jest katalityczne z użyciem chlorku żelaza (III) jako katalizatora homogenicznego, rozpuszczonego w produktach reakcji. Optymalna temperatura procesu wynosi 20–25°C, stężenie FeCl<sub>3</sub> 0,3% wag.

Podobnie można przekształcić odpadowy 1,2-dichloropropan (12DCP) uzyskując 1,3-dichloropropan (13DCP). 13DCP w dalszej kolejności jest cennym surowcem do otrzymywania 1,3-diaminopropanu lub 1,3-dihydroksypropanu. W tym przypadku izomeryzację

przeprowadza się jednoetapowo. Reakcja izomeryzacji jest katalizowana chlorkiem glinu, zgodnie z równaniem

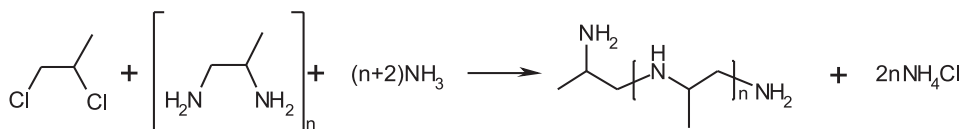
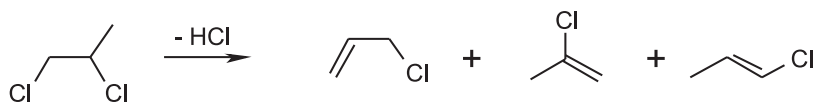
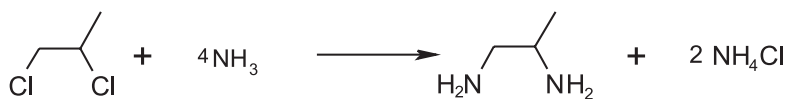


### 3. Amonoliza

Jedną z podstawowych przemysłowych metod otrzymywania amin, obok redukcji związków nitrowych, jest amonoliza. Wykorzystuje się ją również do utylizacji odpadów z produkcji przemysłowych. W ten sposób otrzymuje się szereg półproduktów, stosowanych w syntezach organicznych lub produkując się związki finalne.

Amonolizę można stosować m.in. do utylizacji odpadowego 1,2-dichloropropanu i 1,2,3-trichloropropanu z procesu otrzymywania epichlorohydryny glicerynowej, chlorowinyloarsyn (gaz bojowy Luizyt). Można ją również zastosować do utylizacji odpadowych poliamidów. Amonolizę wykorzystuje się również do rozkładu czynnika FS, preparatu zadymiającego stosowanego przez wojsko. Inne zastosowania to amonoliza odpadów z przetwórstwa poli(tereftalanu etyleny) i odpadów poużytkowych PET.

Szczególnie interesujący z punktu widzenia zastosowania otrzymywanych półproduktów jest proces amonolizy odpadowego 1,2-dichloropropanu. Można przeprowadzić go za pomocą wodnych roztworów amoniaku, chociaż jako czynnik amonolizujący można również stosować ciekły amoniak. Proces przebiega wg następujących schematów reakcji



Reakcji głównej towarzyszy odchlorowodorowanie 1,2-dichloropropanu do 3-, 2- i 1-chloropropenu.

W procesie amonolizy 1,2-dichloropropanu zachodzi również uboczna reakcja alkilowania, w której powstający 1,2-diaminopropan konkuruje z amoniakiem w reakcji z 1,2-dichloropropanem. Reakcji tej sprzyja wyższa zasadowość 1,2-diaminopropanu w porównaniu z amoniakiem. W rezultacie powstają polipropylenoaminy – przede wszystkim dipropylenotriaminy i tripropylenotetraaminy. W zależności od parametrów procesu można uzyskać wyższą selektywność przemiany w kierunku 1,2-diaminopropanu lub polipropylenoamin, jak również można ograniczyć wydajność ubocznych chloropropenów.

Zarówno 1,2-diaminopropan, jak i polipropylenoaminy są cennymi surowcami w syntezie wielu produktów użytkowych. Produkty te to przede wszystkim środki uszlachetniające i pomocnicze w wielu gałęziach współczesnego przemysłu, m.in. w przemyśle petrochemicznym, włókienniczym, tworzyw sztucznych, związków powierzchniowo czynnych.

#### 4. Wodoroodchlorowanie

Katalityczne procesy redukcji wodorem są obecnie obiecującymi alternatywnymi metodami bezdestrukcyjnymi unieszkodliwiania odpadów chloroorganicznych w warunkach przemysłowych. Katalityczne procesy redukcji wodorem są proste w prowadzeniu, bezpieczne, wydajne oraz umożliwiają odzyskanie surowców[4].

Wodoroodchlorowanie związków halogenoorganicznych może być ogólnie przedstawione poniższym równaniem



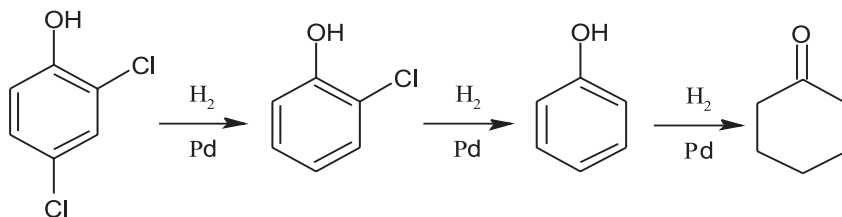
Łatwość zerwania wiązania C–X zależy od typu związanego halogenu, obecności pozostałych grup funkcyjnych, zastosowanego katalizatora oraz warunków prowadzenia reakcji. Halogenki alkilowe trudniej ulegają reakcjom wodoroodchlorowania niż halogenki benzytowe, arylowe lub winylowe. Reaktywność wszystkich typów halogenków zmniejsza się w następującym kierunku: R–I > R–Br > R–Cl >> R–F. Ten kierunek jest równoznaczny z wielkością energii dysocjacji wiązania węgiel halogen.

Katalityczna wodoroliza jest często inhibitowana przez wydzielający się wodorohalogen, a w przypadku związków chloroorganicznych chlorowodór. Powoduje to, że wodorolizę często przeprowadza się w obecności zasady. Zadaniem zasady jest neutralizacja kwasu i utrzymanie metalicznego katalizatora w stanie zredukowanym. Najczęściej jako zasady są używane wodorotlenki sodu, potasu, wapnia i baru, również używa się octanu sodu, amin, wodorotlenku amonu. Cała VIII grupa metali szlachetnych jest znana z własności katalitycznych w reakcjach redukcji i rozrywania wiązania C–Cl. Pallad jest uważany za najlepszy katalizator selektywnej wymiany atomu chloru na wodór. Wynika to nie tylko z jego możliwości promowania reakcji selektywnego wodoroodchlorowania, ale również najmniejszej czułości na zatrucie jonami halogenkowymi.

Źródłem wodoru może być wodór molekularny lub każdy inny donor wodoru, taki jak sole np. mrówczany, podfosforyny (fosforany(I)). Ostatecznie, własności katalizatora mogą być zmieniane przez donorowanie innych metali lub promotorów oraz dobór lub obróbkę nośnika [5].

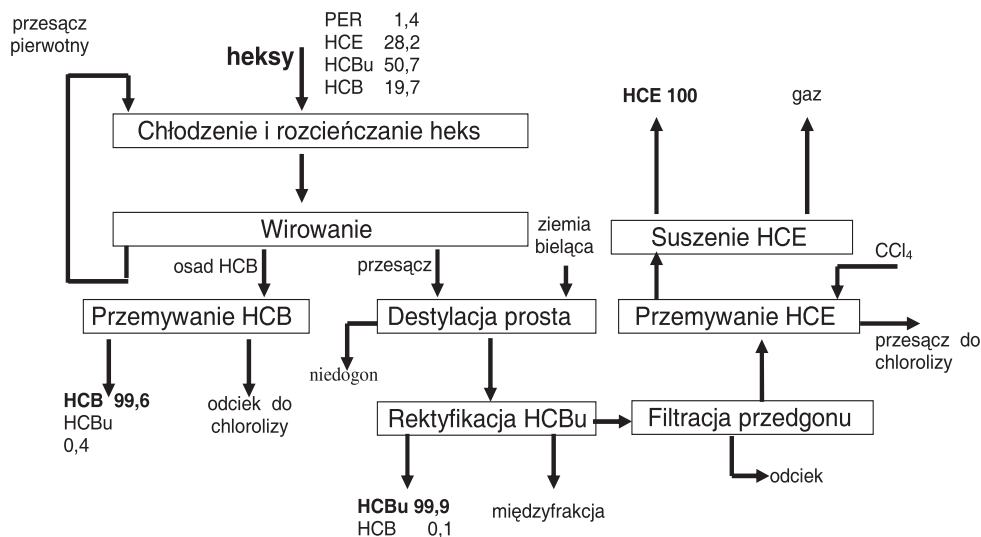
Procesy wodoroodchlorowania można przeprowadzać w fazie gazowej, jak i również wodnej – w przypadku redukcji chloroorganicznych w ściekach. Procesy w fazie gazowej stosuje się głównie do redukcji lekkich chlorowanych węglowodorów alifatycznych (1,2-dichloroetan, chlorek winylu).

Procesy w fazie wodnej służą najczęściej do przekształcania chlorofenoli. Głównym produktem końcowym tego procesu jest znacznie mniej toksyczny fenol, który można poddać głębszej redukcji do jeszcze mniej toksycznego cykloheksanonu, zgodnie z poniższym równaniem



## 5. Chloroliza

Praktycznie wszystkie odpady chloroorganiczne można poddać chlorolizie, w wyniku czego otrzymuje się tetrachlorometan i perchloroetylen (PER) [1]. Ponieważ zapotrzebowanie na tetrachlorometan wyraźnie spadło, ze względu na zaprzestanie produkcji freonów 11, 12, 13, więc proces prowadzi się w kierunku PER. W czasie chlorolizy odpadów chloropochodnych powstają odpady wtórne, tak zwane heksy: heksachlorobenzen (HCB), heksachlorobutadien ((HCBu) i heksachloroetan (HCE). HCB może być wykorzystany do produkcji pentachlorofenolu i pentachlorofenolanu sodu. HCBu można przetwarzać do HCE, bezwodnika dichloromaleinowego lub stosować jako rozpuszczalnik. Zagospodarowanie HCE polega na jego przetworzeniu do freonu 113 lub bezpośrednim stosowaniu jako antypirenu, plastyfikatora lub składnika preparatów grzybo- i owadobójczych [6]. Schemat wyodrębniania HCB, HCBu i HCE z mieszaniny poreakcyjnej przedstawiono na rysunku 1.

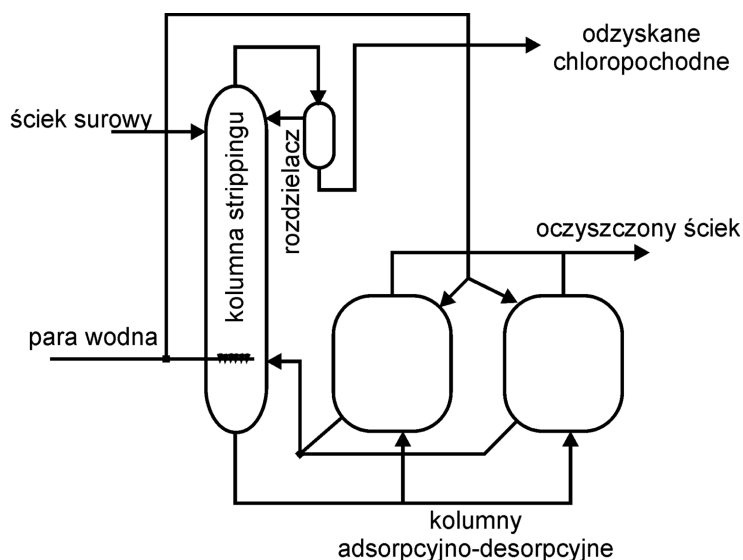


Rys. 1. Schemat wyodrębniania heksachloroetanu, heksachlorobenzenu i heksachlorobutadienu z mieszaniny heks (liczby są w % wag.)

Fig. 1. Scheme of separation of hexachloroethane, hexachlorobenzene and hexachlorobutadiene from "hex" mixture (numbers are in wt. %)

## 6. Wyodrębnianie związków chloroorganicznych ze ścieków

W trakcie produkcji chlorku winylu powstaje strumień wysoce uciążliwego dla środowiska ścieku wodnego [1]. Zawiera on chloropochodne na poziomie 4–5 kg/Mg ścieku. Zastosowanie dwustopniowego etapu oczyszczania umożliwia ich całkowite usunięcie. W pierwszym etapie metodą strippingu parą wodną usuwa się chloropochodne do poziomu 5–10 g/Mg. Po zastosowaniu stałego złoża adsorpcyjnego w postaci węgla aktywnego, redukuje się ich stężenie poniżej 1 mg/Mg [7, 8]. Bezdestrukcyjny charakter tych operacji jednostkowych umożliwia odzyskanie, a następnie zagospodarowanie chloropochodnych w ilości ok. 900 Mg/rok. Metodę można zastosować również do bardzo uciążliwych dla środowiska ścieków z produkcji tlenku propylenu. Dzięki zastosowaniu zintegrowanego systemu oczyszczania w układzie stripping parą wodną, a następnie adsorpcja na węglu aktywnym można odzyskać około 1920 Mg/rok użytecznych chloropochodnych ze ścieku z instalacji epichlorohydryny oraz około 820 Mg/rok z instalacji tlenku propylenu. Związki te można następnie poddać obróbce jedną z metod przedstawionych wyżej. Schemat instalacji odzysku chloropochodnych w zintegrowanym systemie stripping parą wodną – adsorpcja – desorpcja parą wodną przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat odzysku chloroorganicznych organicznych ze ścieków przemysłowych

Fig. 2. Scheme of the chloroorganic compounds recovery from waste

### Literatura

- [1] Milchert E., *Technologie produkcji chloropochodnych organicznych, utylizacja odpadów*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1997.
- [2] Milchert E., Paździoch W., Myszkowski J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 2138.

- [3] Milchert E., Osiewicz B., Myszkowski J., *Przem. Chem.*, 1992, 71, 376.
- [4] Lingaiah N., Uddin M., Muto A., Imai T., Sakata Y., *Fuel*, 2001, 80, 1901.
- [5] Kopinke F., Mackenzie K., Koehler R., Georgi A., *Appl. Catal. A General*, 2004, 271, 119.
- [6] Osiewicz B., Milchert E., Myszkowski J., *Przem. Chem.*, 1993, 10, 406-408.
- [7] Pełech R., Bemnowska A., Milchert E., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2003, 21, 707.
- [8] Pełech R., Milchert E., Wróblewska A., *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, 285, 518.