CONTAMINANTS SEPARATION FROM OFF-GASES GENERATED DURING THERMAL DESORPTION OF POPs POLLUTED WASTES

SEPARACE KONTAMINUJÍCÍCH SLOŽEK ODPADNÍCH PLYNŮ VZNIKAJÍCÍCH PŘI TERMICKÉ DESORPCI ODPADŮ ZNEČIŠTĚNÝCH POPs

Jiří Kroužek, Pavel Mašín, Jiří Hendrych, Martin Kubal, Lucie Kochánková
Institute of Chemical Technology Prague, Faculty of Environmental Technology, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic, e-mail: jiri.krouzek@vscht.cz

Abstract:
During thermal desorption of solid materials contaminated with persistent organic pollutants (POPs), the contaminants are transported into the gas phase and then separated and re-immobilized in subsequent technological system. The paper presents the results of laboratory research aimed on the separation of POPs from the gas in order to simplification and optimization of the existing method or searching for alternative one. In the initial stage of thermal desorption development, the authors focused on the fundamental processes occuring at the contaminants separation, especially condensation. Presented results showed significant influence of condensation temperature and nitrogen flow rate on the condensation efficiency. The condensation was observed to be very low efficient for HCH as compared to HCB and PCBs.

Keywords:
Thermal desorption, persistent organic pollutants, organic chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls, hexachlorobenzene, off-gas treatment, soil decontamination

Abstrakt:
Při termické desorpci tuhých materiálů znečištěných perzistentními látkami přecházejí kontaminanty do plynné fáze a v následné technologické části jsou separovány a znovu imobilizovány. Předkládaný příspěvek představuje výsledky laboratorního výzkumu týkajícího se záchytu POPs z plynného proudu, jehož účelem je zjednodušení a zefektivnění stávajících, popř. hledání alternativních metod. V počáteční fázi vývoje technologie termické desorpce se autoři zaměřili na studium některých základních dějů uplatňujících se při separaci kontaminantů, zejména pak na kondenzaci. Dle zjištěných výsledků je účinnost kondenzace kontaminantů uvolněných z termické desorpce významně ovlivňována teplotou kondenzace a průtokem dusíku. Zvlášť nízká účinnost byla zjištěna pro hexachlorcyklohexan.

Klíčová slova:
Termická desorpce, perzistentní organické polutanty, chlorované pesticidy, polychlorované bifenyly, hexachlorobenzen, čištění odpadních plynů, dekontaminace zemin

Úvod

Technologie termické desorpce patří mezi základní fyzikálně chemické metody čištění tuhých materiálů kontaminovaných organickými látkami, zejména pak perzistentními organickými polutanty (POPs). Tyto látky se vyznačují vysokou rezistencí vůči chemickému nebo biologickému rozkladu, vysokou schopností sorpce na tuhé materiály, nízkou těkavostí, lipofilitou a toxicitou spočívající hlavně ve značném bioakumulačním a biokoncentračním potenciálu. Termická desorpce tuhých materiálů kontaminovaných POPs je oproti konkurenčním sanačním technologiím, jak dokladují některé reálné aplikace z minulých let, vysoce účinnou a rychlou metodou. Vzhledem k vysokým teplotám bodu varu (až 500 °C) se však v praxi používají vysoké teploty, a to s sebou přináší jak enormní provozní náklady spojené se spotřebou energie, tak investiční nároky na konstrukci pece a systému čištění odpadních plynů (Božek et al., 2010).

Jako jedna z možností snížení energetické spotřeby připadá v úvahu použití mikrovlnného záření jakožto alternativy ke klasickému ohřevu. Klasický ohřev může být přímý, kdy je povrch vsádky materiálu vystaven kontaktu s horkými spalinami z plynových hořáků, nebo nepřímý, kdy dochází

k přestupu tepla z vyhřívaného pláště pece na povrch vsádky (Matějů, 2006). Při tomto konvenčním způsobu ohřevu se vsádka prohřívá postupně od povrchu. Mikrovlnné záření naproti tomu působí rovnoměrně v celém objemu materiálu, čímž nedochází k tak výrazným teplotním gradientům. Navíc mikrovlnný ohřev je pro mnohé materiály rychlejší než klasický a jsou mu také v některých případech přisuzovány i jiné než teplotní efekty (Tierney et al., 2005).

Dalším z cílů vývoje termické desorpce je také zjednodušení technologie a redukce počtu a velikosti jednotlivých konstrukčních prvků, což snižuje konstrukční i provozní náklady a může přispět k větší aplikovatelnosti termické desorpce. Technologie termodesorpce s klasickým způsobem ohřevu většinou sestává zejména z rotační pece včetně přidružených vyhřívacích jednotek, cyklonu nebo filtru pro odstranění prachových částic, kondenzačního systému a filtru s aktivním uhlím pro odstranění nezkondenzovaných podílů organických látek (Matějů, 2006). Separovaný kondenzát je buď odstraňován ve spalovně nebezpečného odpadu, nebo jej lze detoxifikovat vhodnou technologií, např. bazicky katalyzovaným rozkladem, tzv. BCD technologií (Božek et al., 2010, Rogers et al., 1991).

Zavedením mikrovlnného ohřevu vzhledem ke kompaktní konstrukci generátoru mikrovln vedle energetických může dojít také ke snížení prostorových nároků pece, nicméně navazující část technologie čištění odpadních plynů je z hlediska robustnosti, složitosti a s tím spojené mobility většinou stěžejním prvkem celé technologie. Vývoj technologie se tedy začíná upírat směrem k zavedení nových postupů nakládání s kontaminanty uvolněnými při tepelném procesu, které výrazně zjednoduší celý systém při současném udržení dostatečné účinnosti separace kontaminantů z odplynu. Bohužel v literatuře se o hodnocení účinnosti konvenčních postupů separace perzistentních kontaminantů z plynných proudů nelze dovědět příliš mnoho informací a dřívější experimenty na pracovišti autorů prokázaly, že pro některé kontaminanty je zachycení veškerého desorbovaného podílu více než obtížné. Představené experimenty se v modelovém laboratorním měřítku pokusily prokázat vliv některých procesních podmínek na účinnost záchytu desorbovaných polutantů. Výsledky těchto laboratorních testů bude poté možno aplikovat při konstrukci a testech plánovaného mobilního zařízení s mikrovlnným ohřevem. Zároveň mohou pomoci při hodnocení dalších experimentů zabývajících se využitím mikrovln pro rozklad kontaminantů přímo během ohřevu, jejichž potenciál pro destrukci těchto látek již byl v literatuře prezentován (Abramowitch et al., 1999, Liu and Yu, 2006).

Metodika

Experimenty probíhaly na termodesorpční laboratorní aparatuře s elektrickým ohřevem, jejímž základem je speciálně upravená laboratorní pec se skleněnou vestavbou. Vestavbou protékal jako nosný plyn dusík. Pomocí rozsáhlé sady experimentů byl testován vliv různých procesních podmínek na účinnost záchytu kontaminantů z odcházejícího plynu při desorpci. Sledován byl konkrétně vliv teploty kondenzace a průtoku dusíku. Během experimentů byla teplota vestavby pece nastavena na 230 °C a vzorek 100 g materiálu jí byl vystaven po dobu 45 min. Průtok dusíku byl v průběhu experimentu kontrolován pomocí rotametru, podle kterého byl také pro jednotlivé experimenty nastaven. Pro sledování vlivu průtoku dusíku na kondenzaci byly nastaveny tři různé hodnoty – 50, 200 a 330 ml/min, v ostatních experimentech sledujících vliv teploty kondenzace byl nastaven na nejnižší hodnotě. Plyn po výstupu z pece procházel přes kondenzační systém tvořený vymrazovací nádobou uloženou v chladicím médiu a přes PVC filtr o velikosti pórů 5 μm. Za účelem zjištění vlivu teploty kondenzace na účinnost záchytu kontaminantů kondenzačním systémem byla použita různá chladicí média – buď byla nádoba obklopena pouze vzduchem (laboratorní teplota dosahující průměrně 24 °C až 26 °C), ledovou tříští s ethanolem (-11 °C až -13 °C) nebo suchým ledem v ethanolu (-74 °C až -76 °C), který také sloužil pro experimenty sledující vliv průtoku dusíku. V proudu odcházejícího odpadního plynu z kondenzačního systému byly zavedeny sondy měřící tlak v aparatuře, teplotu kondenzace a vlhkost plynu. Vzorek plynu byl na konci aparatury také odebírán fotoionizačním detektorem (PID), jenž spotřebovával větší objem plynu (350 ml/min), než byl nastavený průtok dusíku. Pokud tedy bylo potřeba pracovat za normálního tlaku, byl vzorek před vstupem do PID ředěn okolním vzduchem. Teplota uvnitř vsádky byla měřena pomocí termočlánku. Hodnoty teploty v reaktoru a kondenzačním systému, tlaku, vlhkosti plynu po průchodu

vymrazovacím zařízením a koncentrace těkavých organických látek zjištěné pomocí PID byly zaznamenávány v celém průběhu jednotlivých experimentů.

Experimenty byly prováděny na vzorku uměle kontaminované rozemleté cihly (velikostní frakce částic <0,1 mm, obsah sušiny 99,55 %), která byla vybrána z důvodu absence přirozené organické složky, která by mohla rušit stanovení pomocí PID. Kontaminace v obou případech byla tvořena technickou směsí hexachlorcyklohexanu (HCH), hexachlorbenzenu (HCB) a polychlorovaných bifenylů (PCB). Tato směs kontaminujících složek byla rozpuštěna v hexanu a nanesena na materiál, následovala důkladná a opakovaná homogenizace během pozvolného odtěkání rozpouštědla za laboratorní teploty. Cílem kontaminace bylo dosažení homogenní distribuce kontaminantů v relativně vysokých koncentracích (řádově stovky mg/kg). Obsah jednotlivých kontaminantů v cihlové matrici je uveden v Tab. 1.

Tab. 1: Obsah jednotlivých kontaminantů v sušině cihly

kontaminant	α-HCH	HCB	ΣPCB-ind.
Obsah v sušině [mg/kg]	256,5	345,9	37,1

K určení obsahu chlorovaných kontaminantů byly materiály na vstupu a jednotlivé frakce výstupních proudů extrahovány hexanem za použití ultrazvuku a analyzovány na GC-ECD. Kapalný kondenzát byl navíc extrahován ve druhém kroku extrakce pomocí acetonu, kterým byla navíc vypláchnuta celá vymrazovací nádoba a který byl posléze ponechán k odpaření a výsledný odparek rozpuštěn znovu v hexanu. Výstupní proudy byly tvořeny materiálem po desorpci, kapalným kondenzátem, tuhými podíly na stěnách aparatury kondenzačního systému a filtračním zbytkem. Množství kontaminantů v jednotlivých výstupních proudech byla sečtena a porovnána s množstvím kontaminantu na vstupu. Účinnost záchytu kontaminantů byla hodnocena pro α-HCH, neboť tvořil významnou část použitého technického HCH, dále pak z pesticidů byl hodnocen zvlášť HCB. PCB byly hodnoceny standardním způsobem jako součet obsahů indikátorových kongenerů pojmenovaný jako ΣPCB-ind. Technická směs PCB použitá ke kontaminaci obsahovala ze skupiny indikátorových kongenerů pouze níže chlorované PCB 28, PCB 52 a PCB 101. Pomocí vlhkoměru byla sledována pro kontrolu účinné kondenzace také bilance vody v systému.

Výsledky a diskuze

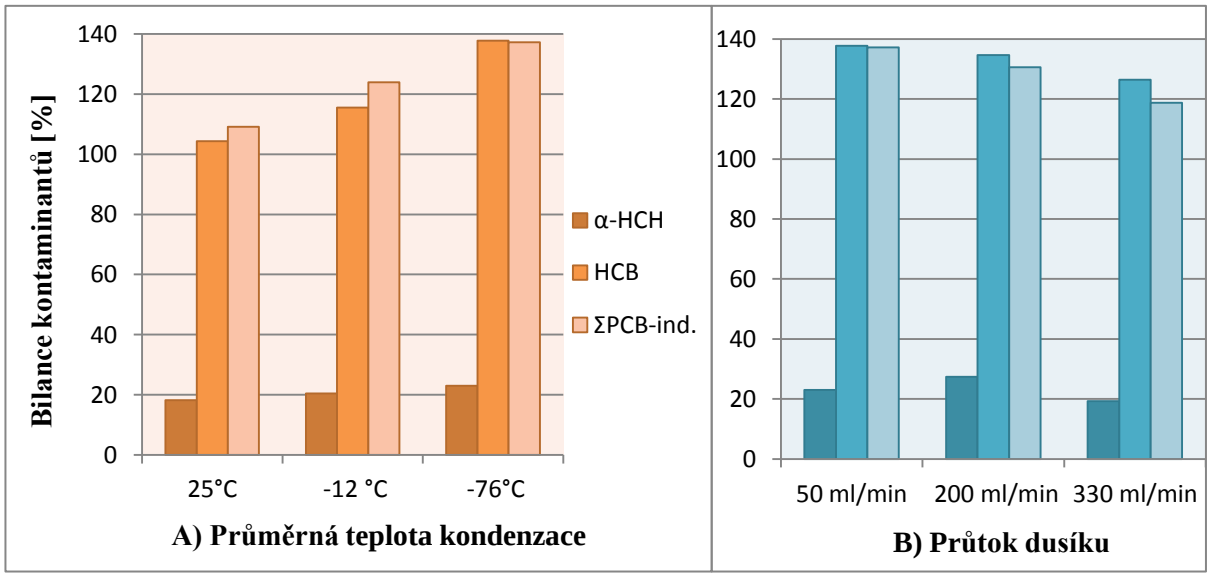
Jak již bylo naznačeno v předchozí kapitole, výsledky experimentů byly hodnoceny dle zjištěné bilance kontaminantů v systému. Bilance kontaminantů byla vyjádřena procentuálním poměrem mezi množstvím kontaminantů ve výstupních proudech a množstvím kontaminantů vstupujícím do procesu termické desorpce, které se rovná obsahu kontaminantu ve 100 g uměle kontaminované rozemleté cihly. Pro výpočet bilance kontaminantů existují dvě cesty určení vstupního množství. Buď lze použít hmotnosti kontaminantů vnesených do systému v průběhu umělé kontaminace, kdy je známa navážka kontaminantů a přibližný obsah jednotlivých kontaminantů v technické směsi, nebo se tato hodnota vypočte z naměřené koncentrace v extraktu vzorku kontaminované cihly. Ke ztvárnění výsledků byly autory nakonec vybrány naměřené hodnoty z důvodu větší přesnosti, i když, jak je patrné z Obr. 1 dokumentujícího výsledky experimentů, bilance kontaminantů přesahovala reálné hodnoty. Tento jev byl způsoben nižší extrakční účinností v případě extrakce vzorku vstupního materiálu oproti extrakcím ostatních výstupních matric. V případě určení vstupního množství kontaminantů dle navážky a obsahu kontaminantů v technické směsi dochází také v podstatě pouze k odhadu skutečného množství, neboť během fáze vysychání rozpouštědla po umělé kontaminaci dochází spolu s rozpouštědlem také k odtěkávání kontaminantů v neměřitelné míře, navíc nelze předpokládat zcela homogenní distribuci kontaminantů v použitých technických směsích.

Účinnost desorpce v tomto příspěvku není hodnocena, protože podmínky všech experimentů byly nastaveny tak, aby došlo k téměř úplné desorpci kontaminantů. HCH tak byl při všech experimentech odstraněn zcela, účinnost desorpce pro HCB a PCB se pak pohybovala od 98,2 % výše. Na obr. 1 je znázorněn vliv teploty kondenzace a průtoku dusíku na účinnost záchytu kontaminantů pomocí jednoduchého systému založeného na kondenzaci a filtraci prachových částic.

Obr. 2 přiřazuje každému experimentu také časový průběh obsahu organických látek v odplynu, měřený pomocí PID. Tento typ detektoru se využívá primárně na stanovení těkavých organických látek, hodnoty naměřené detektorem jsou kalibrované pro isobutylen a korekční faktory pro sledované látky nejsou k dispozici. Pro málo těkavé látky, jakými perzistentní organické polutanty jsou, není srovnatelně jednoduchá a neinvazivní metoda online měření dostupná. Autoři si jsou tedy vědomi toho, že absolutní naměřené hodnoty z PID nejsou přesné, nicméně lze předpokládat, že v případě použití stejných podmínek při ohřevu stejné matrice lze tyto křivky využít k porovnání průběhu jednotlivých experimentů. Pro inertní materiál bez přirozeného obsahu organické složky, jakým je cihlová matrice, by mohla data z PID sloužit jako doplněk hodnocení průběhu experimentů v souvislosti s účinností kondenzace. Nízký podíl kontaminantů zachycených na filtru prachových částic oproti těm zachyceným při kondenzaci totiž prokazuje, že naprostá většina nezkondenzovaných kontaminantů postupuje dál ve formě par.

Z Obr. 1A) je zřetelný očekávaný trend, kdy se snižující se teplotou kondenzace roste její účinnost. I když při teplotě okolí bylo kondenzačním systémem zachyceno více než 100 % vstupního množství HCB a PCB, při použití výrazně nižší teploty chlazení byla účinnost záchytu kontaminantů navýšena o dalších více než 30 %. Z toho je patrné, že nemalý podíl celkového množství plynných kontaminantů při vyšší teplotě chlazení nezkondenzuje a musí být čištěn přídavnými technologiemi. Běžně se používá adsorpce na aktivní uhlí, jehož účinnost pro tento typ kontaminantů je však diskutabilní a bude předmětem dalšího výzkumu.

Průtok dusíku jako nosného inertního plynu je jedním z nastavitelných parametrů procesu, kterým lze urychlit termickou desorpci perzistentních látek z tuhé matrice, protože vyšší průtok nosného plynu napomáhá difuzi a transportu kontaminantů z matrice (Kroužek a kol., 2011[a]). Nicméně z Obr. 1B) je patrné, že zvýšený průtok dusíku snižuje účinnost kondenzace, a to i v případě kondenzace při teplotě -76 °C. Přestože větší objem protékaného dusíku neovlivnil teplotu kondenzace měřenou uvnitř vymrazovací nádoby a nedošlo ani k přetlaku v systému, jak dokazují průměrné hodnoty naměřené během experimentů v Tab. 2, pravděpodobně ale bránil kontaktu par kontaminantu se stěnou kondenzačního systému a tím jeho deponii. To dokladuje i srovnání distribuce kontaminantů v jednotlivých výstupních proudech, kdy se procentuální část zachycených kontaminantů na filtru za vymrazovacím zařízením zvýšila z 0,03 % hm. při nízkém průtoku dusíku na 1,71 % hm. při nejvyšším průtoku.

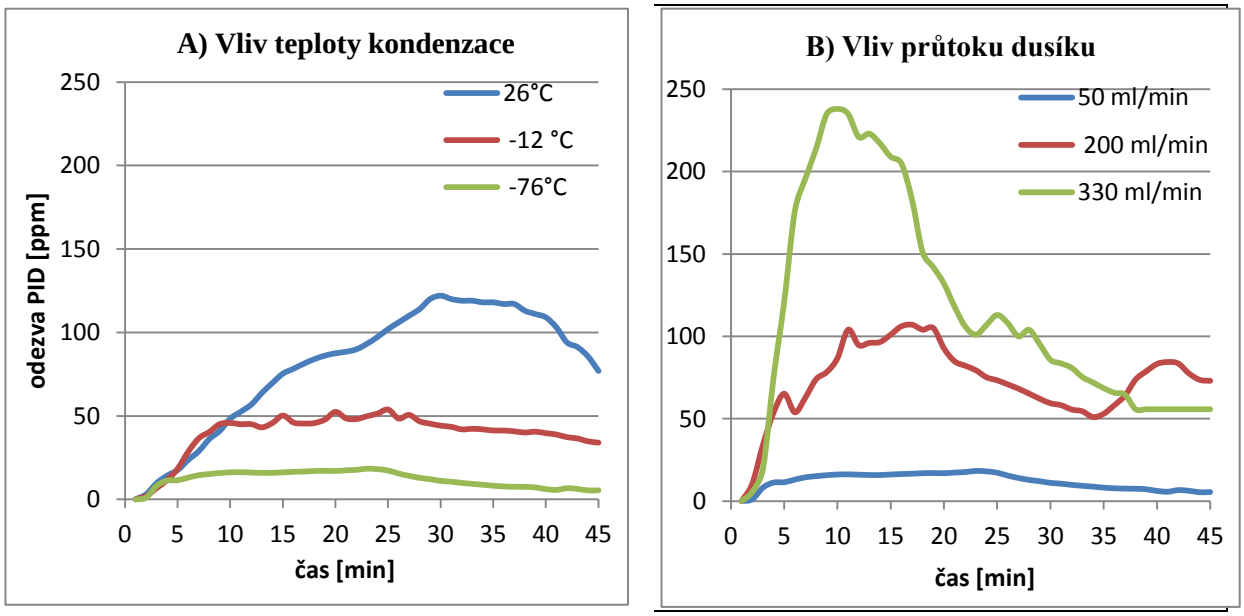


Obr. 1: Poměr množství kontaminantů na výstupu z termické desorpce ke vstupnímu množství v závislosti A) na teplotě kondenzace a B) na průtoku dusíku.

Bilance HCB a PCB jsou dle Obr. 1 relativně srovnatelné, avšak výrazně rozdílné jsou výsledky bilance izomeru α-HCH, která se pohybuje okolo 20 %, což je 5-6krát nižší výtěžek tohoto kontaminantu oproti zbylým dvěma. Účinnost záchytu HCH se výrazně nezvýšila ani při použití suchého ledu jakožto chladicího média a při všech experimentech zůstávala v podstatě konstantní. Možnými vysvětleními tohoto odlišného chování HCH oproti ostatním látkám může být pevná nevratná vazba toxikantu v cihlové matrici, při které se HCH stává pro extrakční činidlo nedostupným, nebo chemický rozklad kontaminantu při tepelném ohřevu. Obě tato vysvětlení se jeví jako velmi nepravděpodobná, neboť cihlová matrice je inertní materiál, který již prošel vysokoteplotním procesem úpravy a tudíž použitá teplota 230 °C by neměla způsobit takovou změnu struktury materiálu, která by vedla k nevratné chemické vazbě. Podobně destrukce molekuly již při teplotě 230 °C je velmi nepravděpodobná. Když autoři v podobné sadě experimentů zkoumali vliv vlhkosti materiálu na účinnost kondenzace, pro materiál s vyšším obsahem vody byla dosažena více než 100% bilance α-HCH v systému. Větší vlhkost materiálu však snižuje teplotu uvnitř vsádky a tudíž nelze s jistotou obě předchozí vysvětlení tímto způsobem vyvrátit. Již bylo prokázáno, že voda napomáhá společnému transportu kontaminantu z pórů matrice, to platí zejména pro těkavější HCH (Kroužek a kol., 2011[b]), z toho důvodu mohlo dojít k desorpci již při nižší teplotě, než by uvedené procesy nastaly. Posledním vysvětlením pak zůstává velmi málo účinná kondenzace i při teplotě -76 °C. Kondenzaci může být bráněno právě použitím dusíku, nicméně Obr. 1 ukazuje v případě HCH na zanedbatelný trend závislosti účinnosti kondenzace na průtoku dusíku, který by se dal v takovém případě očekávat.

Tab. 2: Podmínky provedených experimentů spolu s přepočítaným celkovým tokem par organických látek naměřeným pomocí PID

průtok N2 [ml/min]	50	50	50	200	330
T [°C] kond.	26	-12	-76	-74	-76
tlak [mbar]	987	991	987	993	991
PID [mg]	4,81	2,15	0,63	3,91	8,22



Obr. 2: Průběh experimentů vyjádřený hodnotami naměřenými pomocí PID

Tvar křivek obsahu kontaminantů zobrazený na obr. 2 potvrzuje uvedené skutečnosti týkající se vlivu sledovaných procesních podmínek na účinnost záchytu kontaminantů. Nejnižší koncentrace byly měřeny během pokusu s nejnižší teplotou chladicího média a nejnižším nastaveným průtokem dusíku. Z obr. 2A) je patrný pozvolný nárůst koncentrace do zhruba 25-30 min od vložení vzorku do vyhřátého desorbéru následovaný pozvolným poklesem. Naproti tomu obr. 2B ukazuje na postupně se

zkracující dobu dosažení maximální koncentrace se zvyšujícím se průtokem. To potvrzuje, že dusík urychluje transport kontaminantů do kondenzačního systému a většina kontaminantu pak díky němu projde aparaturou za kratší dobu. Tyto výsledky zároveň dokladují, že PID, ačkoli je určen pro monitoring těkavých látek, má určitý potenciál také pro online monitoring méně těkavých látek při termické desorpci. Hodnota PID v Tab. 1 přiřazuje jednotlivým křivkám přepočítaný celkový hmotnostní tok kontaminantu vyjádřený v mg trichlorbenzenu, který je ze zástupců organických kontaminantů, pro který jsou k dispozici stanovené korekční faktory, chemicky nejbližší sledovaným kontaminantům. Výraznější vliv na celkový změřený hmotnostní tok kontaminantů pomocí PID ve srovnání s teplotou kondenzace měl průtok.

Závěr

Příspěvek představuje první fázi modelových experimentů týkajících se vývoje konstrukčně jednoduchého a účinného systému čištění odpadních plynů z termické desorpce kontaminovaných materiálů. Pomocí modelových testů termické desorpce s navrženým jednoduchým systémem separace plynných kontaminantů uvolněných termickou desorpcí byl pozorován vliv použité teploty kondenzace a průtoku dusíku na účinnost záchytu kontaminantů. Účinnost se zvyšovala se snižující se teplotou a snižovala se zvyšujícím se průtokem dusíku. Takovéto výsledky byly sice do jisté míry očekávatelné, nicméně nebylo zřejmé, v jaké míře se sledované vlivy projevují. Pro aplikaci těchto výsledků ve větším měřítku bude třeba výsledky rozšířit o adsorbér s aktivním uhlím. Nezodpovězená zůstala také otázka výrazně nižších výtěžků HCH ve srovnání s HCB a PCB při separaci plynných kontaminantů. Pro další výzkum týkající se možného rozkladu kontaminantů ať už během tepelného procesu nebo v jeho těsné návaznosti, který se stává jedním z klíčových cílů při konstrukci mobilního zařízení, vzešla ze získaných výsledků nutnost optimalizovat metodu stanovení bilance kontaminantů v systému.

Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu Vývoj mobilní technologie pro sanaci pozemních staveb a povrchů (TAČR TA02021346). Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT (Rozhodnutí č. 21/ 2012).

Literatura:

Abramowitch R.A., Bangzhou H., Abramowitch D.A., Jiangao S. 1999. In Situ Decomposition of PCBs in Soil Using Microwave Energy. Chemosphere. Vol. 38, No. 10, 2227-2236.

Božek F., Komar A., Dvořák J., Obermajer J. 2010. Implementation of best available techniques in the sanitation of relict burdens. Clean Technologies and Environmental Policy, Sv. 12 (1), stránky 9 - 18.

Kroužek J., Mašín P., Hendrych J., Rippelová V., Kubal M. 2011[a]. Laboratorní porovnání průběhu termické desorpce s klasickým a mikrovlnným ohřevem, Sborník z konference Odpadové fórum, 13. - 15. dubna 2011, Kouty nad Desnou, ISBN 978-80-85990-18-8.

Kroužek J., Mašín P., Hendrych J. 2011[b]. Transport kontaminantů při termické desorpci tuhých odpadů s využitím mikrovlnného ohřevu, Sborník konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi IV, 17. - 19. října 2011, Třeboň, ISBN: 978-80-86832-61-6, 22-26.

Liu, X. and Yu, G. 2006. Combined Effect of Microwave and Activated Carbon on the Remediation of Polychlorinated Biphenyl-Contaminated Soil. Chemosphere. Vol. 63, pp. 228-235.

Matějů V. (ed.). Kompendium sanačních technologií. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor spol. s.r.o., 2006. ISBN: 80-86832-15-5.

Rogers C. J., Kornel A., Sparks H. L. 1991. Method for the base-catalysed decomposition of halogenated and non-halogenated organic compounds in a contaminated medium, U.S. Patent 5,064,526.

Tierney J.P., Lidström P. 2005. Microwave Assisted Organic Synthesis. Oxford: Blackwell Publishing Ltd., ISBN 1-4051-1560-2.