

# THEMAL DESORPTION OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN LABORATORY-SCALE USING CLASSICAL AND MICROWAVE HEATING

## TERMICKÁ DESORPCE PERSISTENTNÍCH ORGANICKÝCH POLUTANTŮ V LABORATORNÍM MĚŘÍTKU S VYUŽITÍM KLASICKÉHO A MIKROVLNNÉHO OHŘEVU

**Jiří Hendrych, Martin Kubal, Lucie Kochánková**

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemie ochrany prostředí,  
Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: Jiri.Hendrych@vscht.cz*

### **Abstract:**

Work deals with the evaluating of effectivity of thermal desorption of chlorinated organic compounds from the matrices typical for construction waste. In the case of classical heating the efficiency of desorption was evaluated in terms of applied temperature in desorption device. Microwave heating effectivity was evaluated in the mode of repeated decontamination process at the same material with repeated wetting and microwave exposure. The arrangement of the classical heating reached a very high efficiency of desorption at temperatures below the boiling point of the contaminants, Significant increase of this efficiency occurs around the boiling point of water. This phenomenon was also confirmed using microwave heating. Conjoint removal of contaminants with water vapor from the matrix has essential importance.

### **Keywords:**

thermal desorption, classical and microwave heating, persistent pollutants, laboratory scale, decontamination

Práce se zabývá hodnocením účinnosti termické desorpce chlorovaných organických látek z matric typických pro stavební odpad.

V případě klasického ohřevu byla hodnocena účinnost desorpce z hlediska teplot aplikovaných v desorpčním zařízení, v případě mikrovlnného ohřevu byla účinnost hodnocena z hlediska počtu opakování dekontaminačního procesu na téže vsádce při opakovaném zvlhčování materiálu a jeho vystavování mikrovlnám.

V uspořádání s klasickým ohřevem bylo dosaženo velmi vysoké účinnosti desorpce již při teplotách hluboko pod teplotou bodu varu hodnocených kontaminantů, přičemž k významnému nárůstu účinnosti desorpce dochází kolem teploty bodu varu vody. Tento jev byl potvrzen rovněž při použití mikrovlnného ohřevu. Společné odstraňování kontaminantu s vodní parou z matrice má z technologického hlediska zásadní význam.

### **Úvod**

Termická desorpce představuje proces, při kterém dochází k řízenému ohřevu pevného kontaminovaného materiálu za současného uvolňování znečišťujících látek do plynného proudu, který je dále veden k ochlazení. Kondenzát obsahující kontaminující i nekontaminující látky je zpracováván dalšími postupy podle jeho vlastností a plynný proud přečištěn a vypouštěn do atmosféry. Dekontaminovaný materiál je dále využitelný pro terénní úpravy a další účely.

Tato technologie nachází nejčastěji uplatnění v případě materiálů kontaminovaných málo těkavými látkami, které by jinými technologiemi byly velmi těžko odstranitelné. K výhodám techniky termické desorpce náleží zejména krátká doba nutná k dekontaminaci materiálu a dosažitelnost vysoké účinnosti odstranění znečišťujících látek. Dominantními nevýhodami technologie termické desorpce jsou vysoké investiční náklady a velmi vysoká spotřeba energie, do jisté míry mohou komplikovat použití technologie nevhodné mechanické vlastnosti materiálů.

Z hlediska provozní teploty v termodesorpčním zařízení rozeznáváme nízkoteplotní postupy (90 °C až 320 °C) a vysokoteplotní postupy (320 °C až 560 °C) [1,2]. Teplota musí být ve vsádce kontaminovaného materiálu udržena po stanovenou dobu, což při obvyklých způsobech ohřevu přináší značné tepelné ztráty. Právě pomalý prostup tepla materiálem vsádky je limitující pro úspěšné dosažení požadované teploty a vedle klasického způsobu ohřevu jsou tedy v současné době uvažovány i modifikace termické desorpce vycházející z použití mikrovlnného ohřevu.

Cílem této práce bylo zjištění chování vybraných tuhých materiálů a kontaminantů při různém režimu ohřevu na navržených laboratorních zařízeních a snaha nalézt možnosti, jak snížit energetickou náročnost procesu.

### **Experimentální práce a její výsledky**

Pro níže popsané experimenty byly použity materiály typické pro stavební odpad, který by připadal v úvahu v souvislosti s aplikací termické desorpce v praxi. Konkrétně šlo o beton, cihly, písek, zeminu, kamínky a smetky. Kontaminace byla tvořena organickými chlorovanými látkami -  $\alpha$ ,  $\beta$ , a  $\gamma$  isomer hexachlorcyklohexanu (dále HCH), hexachlorbenzen (dále HCB) a 4,4'-DDT a polyaromatickými uhlovodíky, tedy látkami, které jsou jinými dekontaminačními technologiemi obtížně odstranitelné. V rámci rozsahu tohoto příspěvku bude dále hodnocena účinnost odstraňování pouze organických chlorovaných látek z použitých matric, a to jak cestou klasického, tak mikrovlnného ohřevu.

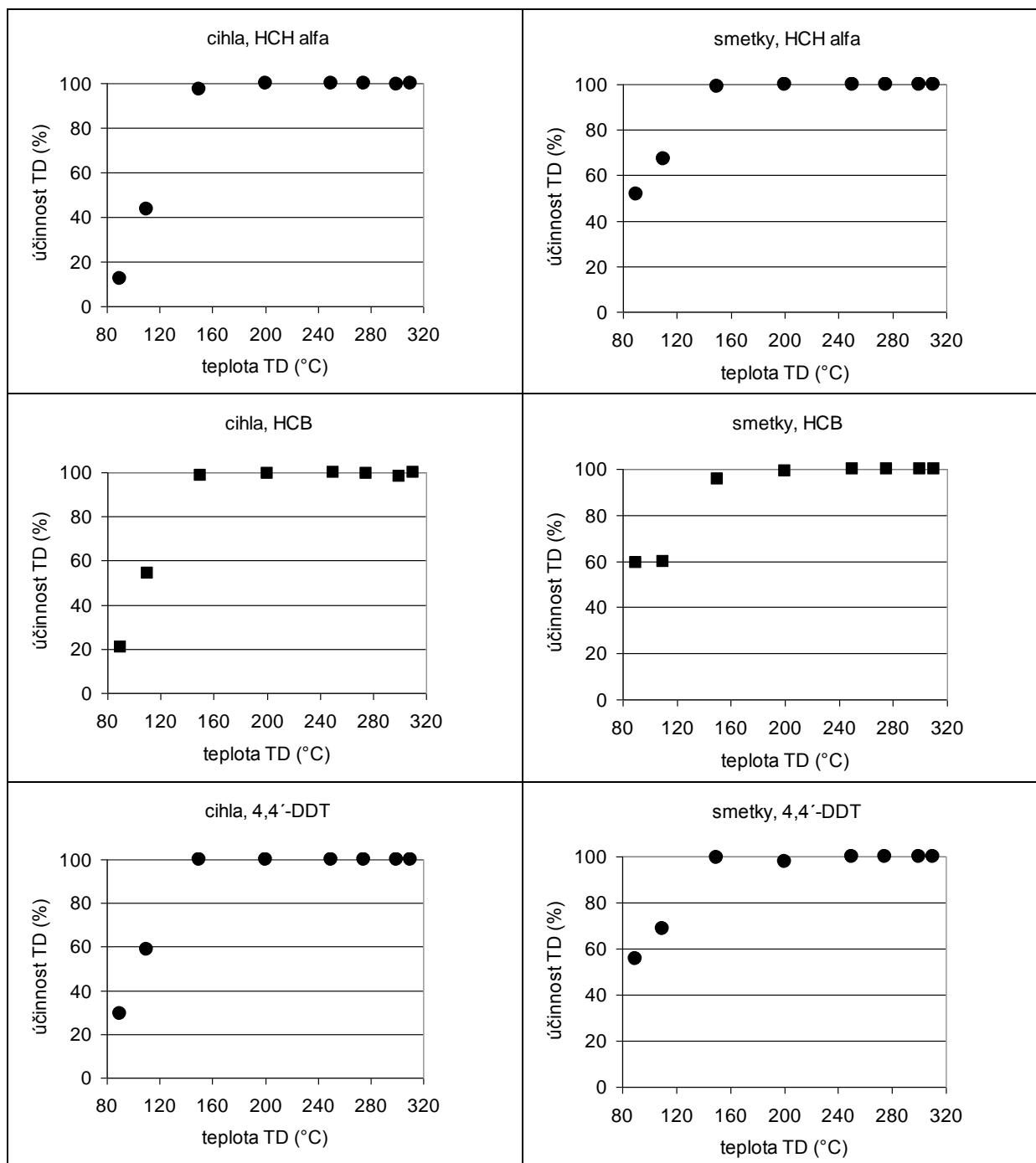
Vzhledem ke značné různorodosti použitých materiálů byla nejprve provedena jejich homogenizace pomocí mlýnu. Sušení probíhalo za laboratorní teploty. Dílčí odebrané vzorky byly na pracovišti analyzovány metodou plynové chromatografie, stanovení obsahu hledaných látek u kontrolních vzorků proběhlo také pomocí plynové chromatografie v komerční laboratoři. Extrakce tuhého vzorku před samotnou analýzou byla optimalizována a její výsledky ověřovány [3], jako nejvhodnější byla zvolena extrakce hexanem pomocí ultrazvuku po dobu 20 minut s poměrem tuhá fáze 2,5 g : hexan 10 ml. Tento postup není v rozporu se zkušenostmi uváděnými v literatuře [4].

K charakterizaci chování použitých tuhých matric byla užita termogravimetrická analýza, která je hodnotným nástrojem pro popis chování materiálu, který je definovaným způsobem zahříván. Samotná termogravimetrická křivka poskytující údaj o změnách hmotnosti vzorku při zahřívání je doplněná o další křivky podle použitého měřicího režimu. Probíhající děje mohou být dále charakterizovány analýzou odcházejících plynů a par pomocí hmotnostního spektrometru a popisem tepelného zbarvení procesů. Tento typ výsledku je významný pro odhad zatížení systému pro čištění odplynů z termodesorpčního zařízení a z hlediska teplot v zařízení vypovídá o tom, zda dochází k destrukci desorbovaného materiálu. Literatura poskytuje údaje také o přímém využití termogravimetrie v souvislosti s termickou desorpcí [5].

### **Použití klasického ohřevu**

Simulace procesu termodesorpce byla prováděna vsádkovým způsobem s klasickým ohřevem ve dvojitým měřítku. Přibližně gramová množství byla podrobována tepelnému procesu ve skleněné trubici v píse. Dále bylo užito laboratorní pece s nerezovou vestavbou, která umožňovala pracovat se vsádkou o dva až tři řády větší. V obou případech pracovala aparatura za stálého průtoku dusíku. U trubice docházelo k ochlazení plynného proudu a adsorpci termodesorpčních produktů na aktivním uhlí, u pece byl plynný proud veden do vodního chladiče, vymrazováku a k následnému přečištění odplynů na aktivním uhlí.

Byly zvoleny tyto teploty termodesorpce: 90, 110, 150, 200, 250, 275, 300 a 310 °C, doba zdržení materiálu při dané teplotě 20 minut. Z důvodu velkého množství dat, přehlednosti grafického výstupu a zjištěného analogického chování pro jednotlivé látky a materiály jsou dále ukázány dílčí výsledky na obr. 1.



**Obr. 1** Účinnost desorpce pro vybrané materiály a kontaminanty, klasický ohřev

V textu nejsou zmíněny konkrétní hodnoty kontaminace tuhých materiálů jednotlivými chlorovanými látkami, pohybovaly se řádově v desítkách až stovkách miligramů na kilogram matrice. Výsledný pokles obsahu kontaminantů byl hodnocen procentuálně jako účinnost desorpce za daných podmínek, protože vzhledem k dále uvedeným skutečnostem se obsah kontaminace v čase a při nakládání a manipulaci se vzorky mění, a to muselo být zohledněno.

Přestože jde o látky velmi stálé s vysokou teplotou bodu varu, jejich tlak nasycených par není nulový. Původní tuhé vzorky byly sušeny za laboratorní teploty a zbytková vlhkost vzorků se pohybovala do 1 % hm., jak ukázalo stanovení sušiny a termogravimetrická analýza. Pro potřeby těchto experimentů nebylo vhodné provádět sušení v sušárně, neboť materiál přicházející do termodesorpční

technologické linky by také vykazoval určitou vlhkost. U nevysušených vzorků je pozorována vysoká míra odstranění kontaminantů z matrice, aniž by bylo dosaženo v termodesorpční aparatuře teploty bodu varu dané látky. Uplatnění těkání kontaminantu společně s vodní parou má nezanedbatelný význam. Tento jev, kdy kontaminanty z matrice odcházejí při teplotách hluboko pod bodem varu, by měl jistě pozitivní vliv z hlediska úspor energie a šetrnějšího provozu reálného zařízení z pohledu jeho teplotního namáhání.

Schopnost kontaminantů opouštět matrici společně s vodní parou se potvrdil i v případě aplikace mikrovlnného ohřevu.

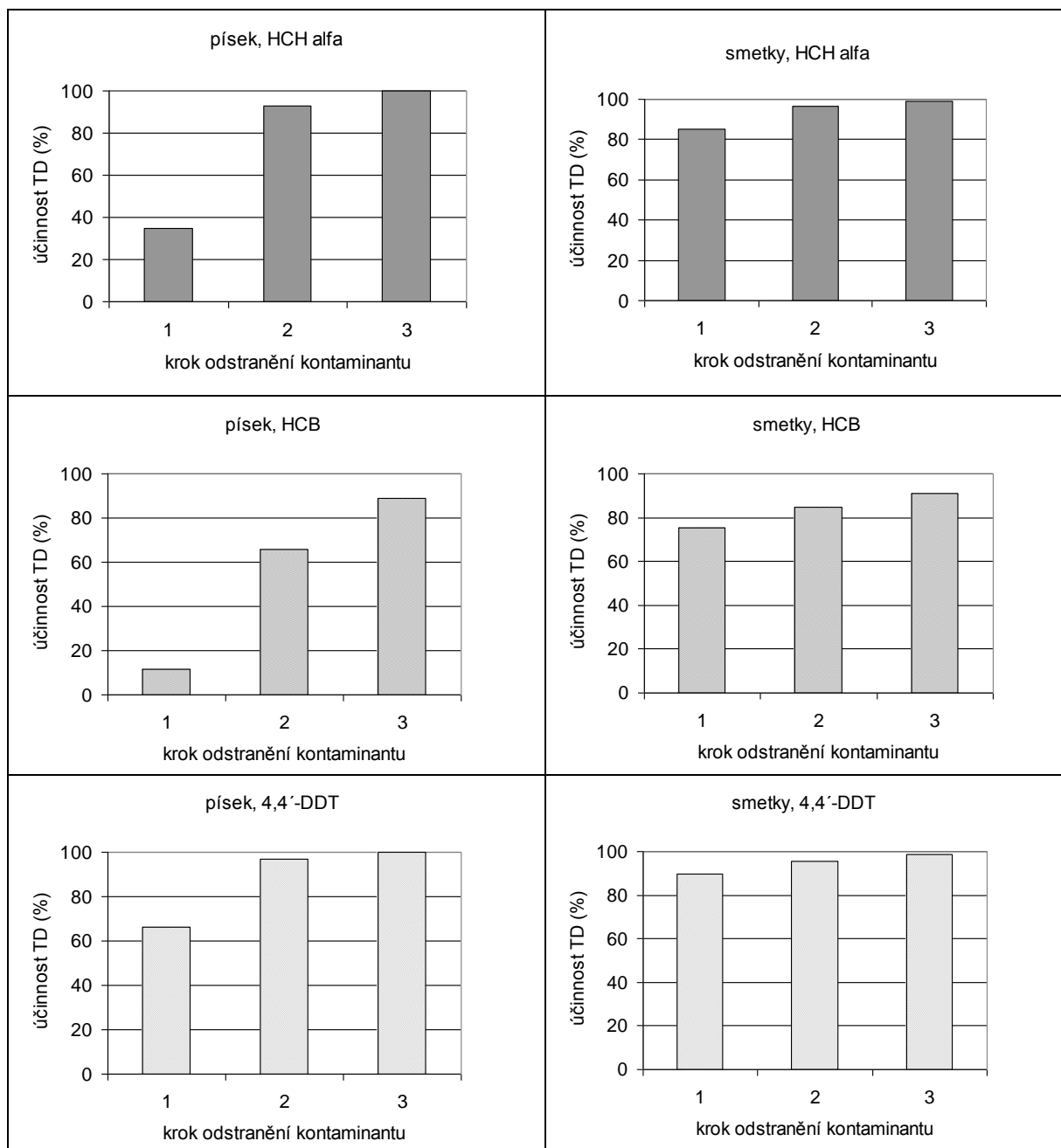
### **Použití mikrovlnného ohřevu**

Tento soubor experimentů byl prováděn na vzorcích o hmotnosti přibližně 100 g s obsahem jednotlivých kontaminantů řádově v desítkách až stovkách miligramů na kilogram matrice v komerčně dostupném zařízení pro aplikaci mikrovln pro využití v oblasti chemie a dále také ve speciálně upravené mikrovlnné troubě. Obě zařízení mají v plášti vestavby umožňující zjišťovat teplotu materiálu v průběhu ohřevu bezkontaktním IČ teploměrem nebo optickým vláknem určeným pro měření teploty vsádky přímo v jejím jádru. Další vestavba v plášti slouží k odvodu desorbovaných produktů do vodního chladiče, za kterým následuje přečištění odplynu na aktivním uhlí.

Mikrovlnný ohřev je primárně založen na tom, že molekuly látek s dipólovými momenty mají tendenci se natáčet do směru elektrického pole tak, aby dosáhly stavu s minimální energií. Vzhledem k tomu, že mikrovlny mají frekvenci řádově několik GHz, se však okamžitý směr pole rychle mění a molekuly se tak rozkmitávají. V případě, že je rychlost změny směru vnějšího pole srovnatelná s dobou, kterou potřebují molekuly k tomu, aby se natočily do příslušného směru, dojde k přeměně části mikrovlnné energie v teplo. Teorie mikrovlnného ohřevu musí brát do úvahy celou řadu dalších aspektů, které není vždy snadné kvantifikovat. Patří k nim například výrazná nehomogenita pole v prostoru mikrovlnné trouby použité pro tyto účely. Pro použití v mikrovlnných troubách je povolena frekvence 2450 MHz, to odpovídá vlnové délce 12,2 cm.

Vlastním experimentům předcházelo zjišťování, jak se daný materiál v mikrovlnném poli bude chovat a zdali mikrovlny absorbuje do té míry, že se bude dostatečně zahřívat. Chování materiálu v mikrovlnném poli lze hrubě předpovědět z provedené elementární analýzy podle přítomnosti a množství vybraných prvků [6]. Konkrétní použité materiály byly dobrými absorbermi mikrovlnného záření, po odpaření vody ze vzorku a tomu odpovídající krátké prodlevě na teplotní křivce docházelo ve všech případech k nárůstu teploty k hodnotám 150 až 200 °C během 5 minut při konstantním výkonu mikrovlnného zařízení 500W.

Experimenty s užitím mikrovlnného ohřevu byly prováděny odlišně než v případě klasického ohřevu, aparatura tentokrát nebyla profukována dusíkem, ale jako médium pro vynášení kontaminantů do vodního chladiče sloužila vodní pára. Jedna vsádka byla zpracována vždy ve třech krocích, v prvním kroku byl materiál ponechán bez úpravy, po odebrání vzorku k analýze byl ve druhém a třetím kroku ovlhčen destilovanou vodou v množství 30 % hm. Toto uspořádání experimentů vyplynulo z faktu, že zmíněné kontaminanty těkají do jisté míry s vodní parou a dalším důvodem bylo zajištění dostatečného množství vznikajících par, které budou transportovat uvolněný kontaminant do další části aparatury. Nevýhodou zvoleného uspořádání experimentů v případě mikrovlnného ohřevu byl částečný zpětný tok kondenzátu s kontaminanty ke vzorku. Ohřev materiálu s cílem desorbovat kontaminanty probíhal při výkonu mikrovlnného zařízení 500 resp. 600W, v prvním kroku po dobu 5 minut, ve druhém a třetím kroku až do chvíle vysušení vsádky (cca 6 minut každý krok). Po každém kroku byl odebrán vzorek materiálu k analýze. Z výše popsaných důvodů má hodnocení účinnosti desorpce v tomto případě nikoliv charakter teplotní závislosti, ale účinnost je zaznamenána po každém kroku pro každý materiál a kontaminant. Ukázka získaných výsledků z těchto měření v grafické podobě je uvedena na obr. 2.



**Obr. 2** Účinnost desorpce pro vybrané materiály a kontaminanty, mikrovlnný ohřev

Obecně lze říci, že bylo dosaženo srovnatelné účinnosti termické desorpce kontaminantů u obou typů ohřevu, je však nutné nepouštět ze zřetele, že v případě mikrovlnného ohřevu bylo dosaženo nižších maximálních teplot než v uspořádání s klasickým ohřevem. Při srovnávání s klasickým ohřevem je tedy třeba hodnotit účinnost desorpce při nižších teplotách než při maximální dosažené teplotě.

Jak bylo uvedeno v oddíle vztahujícímu se ke klasickému ohřevu nepřímým způsobem, po zohlednění všech získaných výsledků, jejichž malý zlomek představuje obr. 1, byla dosažena relativně velká účinnost odstranění kontaminantů při teplotách velmi odlišných od teploty bodu varu sledovaných látek. Jednou z příčin byla shledána zbytková vlhkost jednotlivých vzorků. I takto malý obsah vody ve vzorku patrně při odpařování napomůže nad očekávání k odstranění kontaminantu z matrice. Vznikající páry vody a kontaminantu byly účinně odváděny dusíkem proudícím aparaturou. Toto

zjištění vedlo k volbě uspořádání experimentů s mikrovlnným ohřevem s ovlhčováním vzorku, odvod par vody a kontaminantů však nebyl v tomto případě ideální.

Podle očekávání účinnost desorpce kontaminantů klesá s rostoucí teplotou bodu varu sledovaných látek. V celkovém pohledu lze říci, že s pomocí mikrovln bylo dosahováno vyšší účinnosti desorpce při nižší teplotě ve srovnání s klasickým ohřevem, avšak absolutní účinnost desorpce byla vyšší u klasického ohřevu než v posledním kroku desorpce v mikrovlnném poli. Desorpce v mikrovlnném poli také do větší míry smazává rozdíly v účinnosti uvolňování kontaminantů způsobené rozdílným charakterem použitých materiálů.

### **Závěr**

V rámci výše popsané práce byl proveden rozsáhlý soubor experimentů s cílem sledovat chování kontaminovaného stavebního odpadu za podmínek termické desorpce. Z hlediska hodnocení procesu desorpce v uspořádání s klasickým a mikrovlnným ohřevem nebylo cílem dosáhnout účinnosti na stoprocentní hranici. Tato situace by již neumožňovala se dál zabývat probíhajícími ději a studovat vliv podmínek na dotčený proces. Z uvedených skutečností a výsledků plyne nutnost hlubšího poznání fyzikálně-chemických mechanismů, které se při termické desorpci uplatňují. Znalost v této oblasti by vedla k zefektivnění technologie a energetickým úsporám. Z této práce také vyplývá důležitost provádění termogravimetrické analýzy a laboratorních termodesorpčních zkoušek, při kterých lze poměrně snadno a rychle odhadnout použitelnost techniky termické desorpce pro konkrétní kontaminovaný materiál. Otevřenou otázkou zůstává obecně chování kontaminantu nejen během samotné termické desorpce, ale i během nakládání s materiálem, jeho předúpravě, uchování atd., vliv společného těkání kontaminantu s vodní párou a kvantifikace tohoto jevu, nevratná sorpce, případně i zkoumání vznikajících degradačních produktů.

*Príspevek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu:*

*Výzkum technologie termické desorpce pro odstraňování persistentních organických látek z tuhých kontaminovaných matric (SP/2f3/133/08)*

### **Použitá literatura**

- [1] A Citizen's Guide to Thermal Desorption, EPA 542-F-01-003, 2001; EPA 542-F-96-005, 1996
- [2] Kompendium sanačních technologií (Matějů V., ed.), Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim, 2006, str. 81-85
- [3] HENDRYCH J., KUBAL M., ROCHA J., KOCHÁNKOVÁ L., Termická desorpce persistentních organických polutantů, Sborník konference Odpadové fórum 2009, 22.–24. dubna 2009, Milovy, ISBN: 978-80-02-02108-7, str. 3504 - 3508
- [4] BABIĆ S., PETROVIĆ M., KAŠTELAN-MACAN M., Ultrasonic solvent extraction of pesticides from soil, Journal of Chromatography A, 823, 1998, 3-9
- [5] RISOU V., PICHON C., TROUVÉ G., PETERS W. A., GILOT P., PRADO G., Thermogravimetric study of thermal decontamination of soils polluted by hexachlorobenzene, 4-chlorobiphenyl, naphthalene, or n-decane, Journal of Hazardous Materials B, 64, 1999, 295-311
- [6] SOBEK J., Ústav chemických procesů AV ČR, ústní sdělení