

STUDY OF THERMAL DESORPTION OF SOLID WASTES

STUDIUM MECHANISMŮ UPLATŇUJÍCÍCH SE PŘI TERMICKÉ DESORPCI ODPADŮ

Jiří Kroužek, Jiří Hendrych, Lucie Kochánková, Martin Kubal, Pavel Mašín

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

Abstract:

Thermal desorption is commonly used remediation technology for persistent organic pollutants clean up from solid materials, especially soils and construction wastes. Thermal desorption rate and efficiency are influenced by many factors. In the study the samples of different materials contaminated by chlorinated pesticides (HCH, HCB, DDT) were heated to evaluate decontamination efficiency under different process conditions. Results showed significant effect of input material humidity and grain size, heating time and process temperature to decontamination process. Specificity of pollutant bond onto matrix plays important role during thermal desorption.

Keywords:

Thermal desorption, soil, construction waste, persistent organic pollutants, decontamination technology

Mezi technologie používané k odstranění perzistentních organických polutantů z tuhých matric, nejčastěji ze stavebních odpadů nebo zemin, patří termická desorpce. Rychlost a účinnost termodesorpce je ovlivněna několika faktory. V této práci byly v laboratorní peci tepelně zpracovány vzorky různých tuhých matric uměle kontaminovaných směsí chlorovaných pesticidů (HCH, HCB, DDT). Během experimentů byla hodnocena účinnost dekontaminace za různých procesních podmínek. Výsledky ukazují významný vliv vlhkosti a zrnitosti vstupní matrice, doby ohřevu materiálu a výše dosahované procesní teploty na průběh dekontaminace. Charakter vazby polutantu na matici hraje také důležitou roli při termální desorpci.

Úvod

Termální desorpce představuje progresivní sanační technologii, která přináší několik výhod při dekontaminaci tuhých materiálů znečištěných celou řadou organických látek. Mezi tyto výhody patří relativně krátká doba sanace a dosažení vysoké účinnosti vyčištění tuhé matrice, která je po sanaci znovu využitelná. Ohřevem kontaminovaného materiálu dochází k přechodu organických látek pevně adsorbovaných na matici do plynné fáze, která prochází následným systémem čištění a za současného zakoncentrování polutantu je vypouštěna do atmosféry. V praxi byla tato technologie mnohokrát ve světě včetně ČR úspěšně aplikována pro dekontaminaci znečištěných zemin, stavebních odpadů nebo kalů. Uplatnění termodesorpce našla zejména pro materiály znečištěné organickými látkami, jak těžkými, tak málotěžkými či netěžkými [1]. Zejména tuhé odpady kontaminované PAH nebo POPs, vzhledem k jejich silným vazebným schopnostem a nízké mobilitě, mohou být vhodným předmětem tepelného způsobu dekontaminace. Využití termodesorpce v praxi brání zejména investiční a energetická náročnost provozu.

Při ohřevu znečištěné matrice působí na rychlost a účinnost dekontaminace celá řada vlivů. Nejvýznamnějším z nich je bezpochyby výše nastavené teploty. Vyšší teplota zvyšuje rychlost a účinnost procesu, může však výrazně prodražit sanaci. Podobně důležitým parametrem při provozu termodesorpčních jednotek je také nastavení doby zdržení materiálu ve vyhřívaném prostoru, kdy snaha o co nejkratší sanaci může vést k nesplnění sanačních koncentračních limitů [2-5]. Vedle těchto základních způsobů parametrů je v literatuře popsán také vliv množství nebo tloušťky vrstvy materiálu v reaktoru [6]. Byly posuzovány také další parametry, jejichž vliv není tolik významný, jako např. vliv podtlaku v desorbéru, průtoku inertního plynu, vstupní koncentrace kontaminantů, design desorbéru či rychlost otáčení u rotační pece. U některých kontaminantů byl sledován pozitivní vliv počáteční vlhkosti v materiálu, způsobený jednak kompeticí molekul vody a organických polutantů o vazebná místa, tak stripováním vodní párou [7-9]. Tato práce se zaměřila právě zejména na pozorování

a kvantifikaci jevu těkání kontaminantu z vlhkých matic s vodní párou. Navazuje tak na předchozí laboratorní experimenty a experimenty na předprovozním laboratorním zařízení pro termální desorpci, které tento jev již prokázaly, ale ne zcela objasnily [8, 10]. Podrobnější zkoumání dějů probíhajících za zvýšené teploty a při spolupůsobení může přispět v praxi k nalezení vhodných provozních parametrů, při nichž bude dosaženo co nejúčinnější dekontaminace při co nejnižších finančních a časových nárocích.

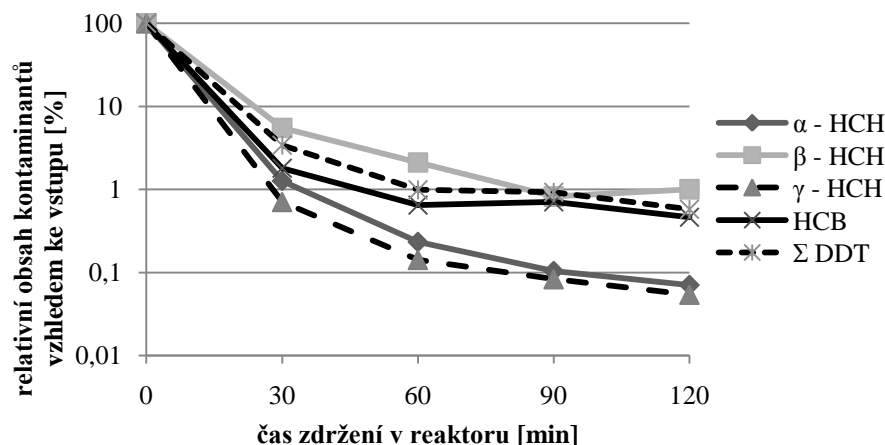
Experimentální práce

Při experimentech, u nichž byla využita termodesorpční laboratorní aparatura, byl zkoumán vliv některých procesních parametrů na účinnost termální desorpce. Předmětem zkoumání byl vliv výše dosahované teploty, doby desorpce a velikosti částic vstupujících do procesu, jejichž změnou lze snadno ovlivňovat vedle konečného účinku také provozní náročnost dekontaminačního procesu. V kontextu se třemi různými tuhými materiály znečištěnými pěticí kontaminantů ze skupiny POPs: α -, β - a γ -hexachlorcyklohexan (α -, β - a γ -HCH), hexachlorbenzen (HCB) a dichlordifenyl-trichlorethan a jeho degradační produkty (Σ DDT) lze vyvodit některé závěry o mechanismech probíhajících při termální desorpci. Zařazením vstupní vlhkosti materiálu mezi tyto veličiny je možné za podmínek bližších reálné praxi ověřit správnost dílčích závěrů vyvozených z předešlých laboratorních experimentů [8, 10].

Termodesorpční laboratorní aparatura byla tvořena speciálně upravenou laboratorní pecí se skleněnou vestavbou, kterou protékal dusík jako nosný plyn. Pro ohřev dusíku byla peci předřazena trubková pec s keramickou výplní a topný pás. Plyn po výstupu z pece procházel přes systém chlazení do filtru s aktivním uhlím. Těsnost aparatury byla kontrolována pomocí rotametrů. Vzorky byly vkládány do skleněné vestavby v množství 1-5 g. Účinnost termodesorpce za různých podmínek byla testována na uměle kontaminovaných rozdrčených maticích – cihle, zemině a betonu. Odebrané vzorky byly extrahovány v ultrazvukové lázni po dobu 20 minut s poměrem 2,5 g tuhé fáze : 10 ml hexanu a analyzovány na plynovém chromatografu (kapilární kolona HP-5MS, délka 60 m, stacionární fáze 5% difenyl, 95% dimehylsiloxan, vnitřní průměr kolony 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 μ m) s detektorem elektronového záhytu. Hodnocen byl pro většinu kontaminantů relativní úbytek hmotnostní koncentrace daného kontaminantu v matici, ke kterému došlo termální desorpcí za různých podmínek procesu. Výjimku v tomto přístupu tvoří pouze hodnocení dekontaminace DDT. Vzhledem k tomu, že za podmínek termální desorpce dochází k přeměně 2,4' - a 4,4' - izomerů DDT na odpovídající produkty DDE, je u materiálů po aplikaci tepelného procesu hodnocen vždy relativní úbytek sumární koncentrace 2,4' - a 4,4' - izomerů DDT, DDE a DDD (Σ DDT).

Doba ohřevu

Pomocí vsádkových experimentů, kdy byly porovnávány úrovně kontaminace vzorků odebraných z pece po různé době zdržení (30, 60, 90 a 120 minut), byla prokázána očekávaná závislost účinnosti dekontaminace na době ohřevu materiálu. Čím déle je materiál zahříván, tím víc klesá obsah polutantu v matici. Tato závislost byla pozorována pro všechny velikostní frakce cihly a všechny polutanty. Přitom platí, že se největší část celkového počátečního množství desorbovala v první půlhodině ohřevu, kdy např. obsah α -HCH v cihle klesl na 0,1 až 3,6 % původního množství dle toho, jak velké částice tvořily vsádku.

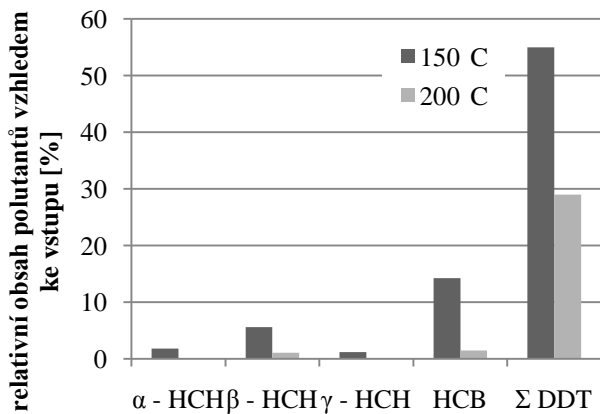


Obr. 1 Rychlost dekontaminace různých polutantů pro vysušenou cihlu a její velikostní frakci 2,5 – 1,0 mm při teplotě desorpce 200 °C

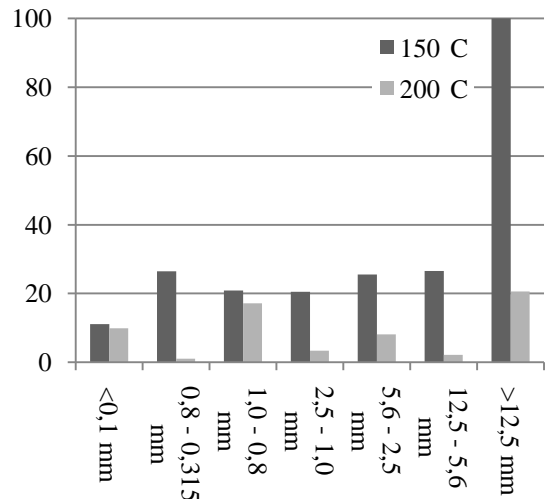
Pokles úrovně obsahu jednotlivých polutantů v závislosti na čase v jedné velikostní frakci cihly při teplotě 200°C je znázorněn na obr. 1. Z výsledků pro všechny matrice a velikostní frakce lze pozorovat rozdíly v rychlosti dekontaminace jednotlivých kontaminantů. V případě uvedeném na obr. 1 došlo k poklesu obsahu kontaminantů v průběhu desorpce o několik řádů oproti původnímu množství. Kontaminanty lze rozdělit do dvou podskupin s různou rychlostí a účinností desorpce. α a γ izomery HCH byly dekontaminovány rychleji a v matrici zůstávaly v přibližně desetkrát nižších koncentracích po dvou hodinách ohřevu než skupina polutantů tvořená β -HCH, HCB, DDT a jeho deriváty. Také výsledky pro ostatní velikostní frakce ukazují podobný trend. Rozdílné je však chování některých kontaminantů v různých materiálech. Výrazně pomaleji než ostatní polutanty se desorboval HCB v zemině a Σ DDT v betonu, kdy po půl hodině ohřevu za nižších teplot zůstaly tyto kontaminanty v matrici v téměř nezměněném množství. V cihlové matrici byl naopak pozorován nižší pokles celkové kontaminace u β -HCH a Σ DDT.

Vliv teploty termodesorpce

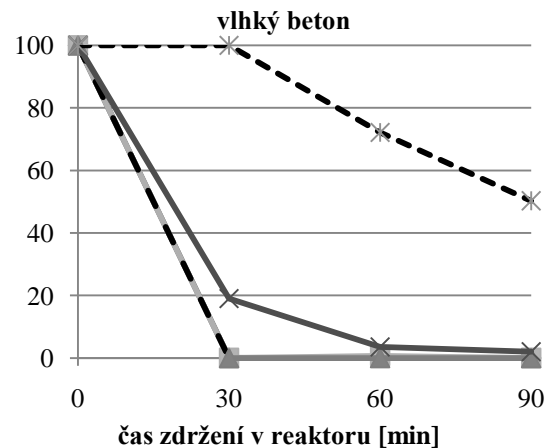
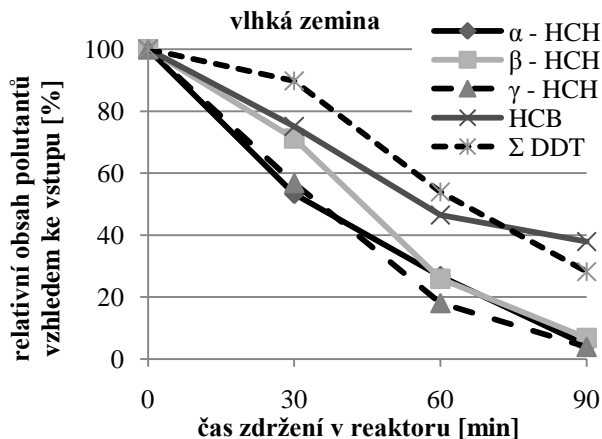
V této práci byl porovnáván vliv dvou různých teplot – 150 °C a 200 °C, které se v celém rozsahu teplot běžně v praxi aplikovaných při termální desorpci nacházejí mezi nejnižšími hodnotami. Rozdíl 50 °C tak může být brán v celkovém kontextu jako nevýznamný. V rámci teplot zvolených pro tuto práci má však opodstatnění. Přes malý rozdíl teplot je jeho vliv z výsledků více než zřejmý. Výsledky porovnání rychlosti dekontaminace pro různé teploty dokazuje v literatuře často uváděný fakt, že vliv teploty a doby desorpce jsou spojené nádoby a že zvýšená teplota urychluje proces desorpce, čímž umožňuje dříve dosáhnout požadované úrovně dekontaminace. Na následující obr. 2 je na příkladu kontaminovaného suchého betonu ohřivaného po dobu 30 minut dokladován vliv teploty na účinnost desorpce kontaminantů. Větší pokles obsahu kontaminantů v betonu při vyšší teplotě prokazuje, že vyšší teplota zvyšuje účinnost termální desorpce pro všechny sledované polutanty. Podobný trend byl pozorován i pro další matrice. Na obr. 3 lze sledovat úbytek obsahu Σ DDT v cihle pro různé velikostní frakce. DDT a jeho deriváty stejně jako ostatní polutanty unikaly ze všech velikostních frakcí cihly lépe při vyšší teplotě než při nižší teplotě.



Obr. 2 Vliv teploty na relativní pokles obsahu jednotlivých polutantů v suchém betonu při době zdržení 30 minut



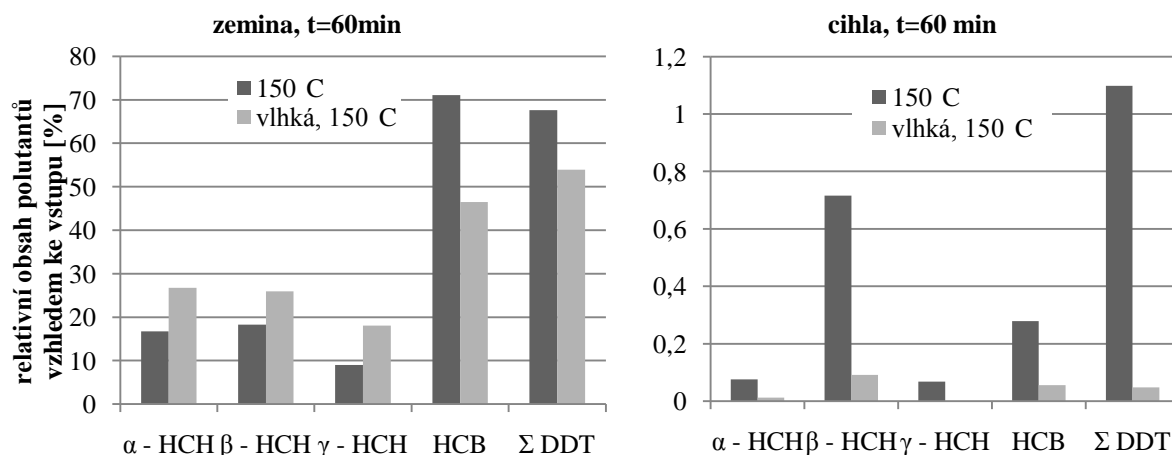
Obr. 3 Vliv teploty a velikosti částic na dekontaminaci Σ DDT v suché cihle při době zdržení materiálu v reaktoru 30 minut



Obr. 4 Průběh dekontaminace různých polutantů vlivem těkání s vodní parou pro ovlhčenou zeminu a beton
Vliv vlhkosti materiálu

Do termodesorpční aparatury byly vloženy rovněž ovlhčené vzorky, aby mohl být prokázán jev společného těkání kontaminantů s vodní parou, zjištěný dříve provedenými laboratorními experimenty. Jednotlivé vzorky odebrané v průběhu procesu byly po vysušení znovu ovlhčovány a ponechány v reaktoru 30 minut do dalšího vysušení. Poté byl porovnáván obsah polutantů u vzorků vystavených různému počtu cyklů ovlhčení a 30 minutového ohřevu při teplotě 150 °C. Výsledky experimentů prováděných v termodesorpční aparatuře potvrzují výsledky laboratorních experimentů, neboť stejně jako u předchozích experimentů dochází k těkání izomerů HCH s vodní parou, jak ukazuje obr. 4. Výsledky pro ostatní kontaminanty naznačují, že tak snadno z matrice s vodní parou neodcházejí, jako tomu je v případě HCH. [10]

Pro posouzení vlivu vodní páry na dekontaminaci je vhodné porovnat výslednou úroveň dekontaminace ve stejném časovém úseku při ohřevu materiálu na stejnou teplotu pro ovlhčovanou a vysušenou matici. Takovéto srovnání nám poskytuje obr. 5, který zobrazuje rozdíl v dekontaminaci při různé vlhkosti materiálu pro různé matrice a polutanty. Z grafů je patrné, že schopnost vody transportovat s sebou kontaminanty je závislá na charakteru systému pevná matrice – polutant.

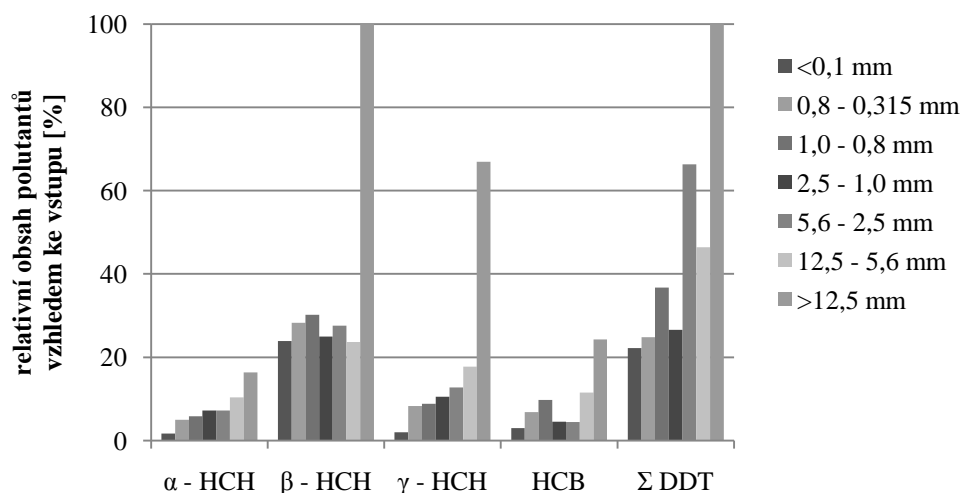


Obr. 5 Srovnání úbytku koncentrace jednotlivých polutantů v různých materiálech po ovlhčení a bez ovlhčení při stejné době vystavení materiálu stejné teplotě

V zemině vlhkost neměla po 60 minutách větší vliv na HCH, ale mírně zvýšila úroveň dekontaminace u HCB a Σ DDT. V betonu došlo po třiceti minutách zahřívání vlivem společného transportu páry a polutantů k účinnějšímu odtékání všech izomerů HCH, kdežto vlhkost neměla žádný vliv na odtékání HCB a Σ DDT. Stejně rozdílné výsledky byly dosaženy i po delší době ohřevu. Důvodem tohoto odlišného chování pesticidů v betonu je pravděpodobně vyšší rozpustnost HCH ve vodě při zvýšené teplotě než rozpustnost HCB a Σ DDT. Organické látky obsažené v zemině naopak pravděpodobně vytvářejí více vazebných míst pro vazbu polutantů, tudíž při ohřevu ovlivňuje rychlost transportu polutantů z matrice více samotná desorpce než evaporace kontaminantu, která je hlavním mechanismem ovlivňujícím rychlost dekontaminace betonu. HCH je pravděpodobně za vyšší teploty rozpuštěn ve vodě a společně s vodou se odpařuje lépe než v nerozpuštěném stavu. To ukazuje na odlišný mechanismus termální desorpce v betonu a zemině. U vlhké cihly došlo k účinnější dekontaminaci u všech sledovaných pesticidů, ale nutno podotknout, že tomu tak bylo podobně jako v zemině až po 60 minutách. Po prvním cyklu ovlhčení a následném 30 minutovém ohřevu došlo k zcela opačným výsledkům, kdy množství polutantů zbývajících v materiálu bylo výrazně vyšší pro materiál ovlhčovaný než pro suchý.

Vliv velikosti částic

Za účelem zjištění, zda a jakým způsobem zrnitost ovlivňuje rychlost dekontaminace, byl porovnáván pokles koncentrací polutantů ve vzorcích sedmi různých velikostních frakcí cihly. Vliv velikosti částic na účinnost termální desorpce úzce souvisí s jevem difuze, lze tedy z výsledků experimentů posoudit, který děj nejvíce ovlivňuje proces desorpce. Výsledky naznačují, že z větších částic se některé polutanty při ohřevu suchého materiálu na 200 °C hůře transportují na povrch částic, odkud jsou posléze odnášeny inertním plynem. Data jsou mezi jednotlivými polutanty a pro různé teploty značně různorodá a tudíž z těchto dat získaných pro suchou cihlu není dobře zřejmý trend, že s rostoucí velikostí částic klesá rychlost dekontaminace.



Obr. 6 Vliv velikosti částic na úbytek polutantů v ovlhčené cihle po 30 minutách ohřevu

Výsledky na příkladu vlhké cihly na obr. 6 však naznačují, že určitá závislost rychlosti dekontaminace na velikosti částic existuje. Vzhledem k tomu, že byla pomalejší desorpce prokázána i pro vlhkou zeminu s nejmenší zrnitostí v porovnání se suchou, může tento jev více souviset s celkovým objemem materiálu než s velikostí částic. U cihly pak bylo vystaveno vyšší teplotě s rostoucí velikostí částic i zvyšující se množství materiálu. Neexistence podobného trendu u suchých materiálů značí, že hlavním rychlost termodesorpce ovlivňujícím mechanismem není difuze. Tento výsledek ukazuje na slabý vliv množství materiálu, tloušťky materiálového lože a zrnitosti. V případě vlhkých materiálů je však desorpci kontaminantů fyzikálně bráněno. Desorpci mohou zpomalovat jednak nasycené páry a jednak tepelná izolace povrchové vrstvy vlhkého materiálu, která spotřebovává většinu tepla v systému na odpaření vodní páry, tudíž kontaminovaná část hmoty pod touto povrchovou vrstvou je vystavena zvýšené teplotě po kratší dobu.

Rozdílné chování polutantů při termální desorpci

Na závěr je vhodné shrnout veškeré poznatky, zčásti již dříve diskutované, týkající se rozdílného chování studovaných polutantů při tepelném ohřevu pro různé matrice (obr. 1, 2, 4 a 5). V cihle se nejpomaleji za všech podmínek desorbovaly β-HCH a Σ DDT, snáze pak HCB a nejrychleji α- a γ-HCH. V betonu překvapivě téměř vůbec nedocházelo k dekontaminaci DDT, α- a γ-HCH se odpařovaly velmi rychle. HCB s β-HCH unikaly méně snadno, avšak také s poměrně vysokou účinností. U zeminy docházelo k dekontaminaci pro všechny polutanty výrazně pomaleji než u cihly a betonu. Nejvíce odolným vůči desorpci byl u zeminy HCB, jehož obsah se při 150 °C téměř nesnížil a účinná byla až vyšší teplota a byla potřebná rovněž delší doba ohřevu. Velmi neochotně se desorbovala také Σ DDT. Izomery HCH sice v porovnání s HCB podléhaly desorpci snadno, ale v porovnání s betonem a cihlou byla termální desorpce také výrazně méně účinná.

Snadné těkání α- a γ-HCH jak ze všech jak suchých, tak i z vlhkých matric lze přisoudit jejich poměrně vysoké tenzi par a rozpustnosti ve vodě. β-HCH má výrazně nižší hodnoty tenze par, méně snadno se tedy odpařuje a setrvává více v suchých matricích. Ve vlhkých matricích byl prokázán pozitivní vliv vlhčení matrice pouze pro transport kontaminantu z betonu, což naznačuje, že v betonu není tak pevně vázán v porovnání s vazbou v cihle a zemině. V porovnání s ostatními polutanty se váže pevně v cihle, která je tvořena převážně jílovými minerály, které obsahují mezi vrstvami ploché póry a planární symetrický tvar molekuly dává možnost β-HCH vmezeřit se do těchto pórů. V zemině jsou jíly také obsaženy a navíc je zde přítomna organická hmota (TOC použité zeminy byl 9,6 g/kg), která váže pevně všechny sledované polutanty. Nejvíce zemina váže ale HCB, jehož benzenové jádro v molekulární struktuře pravděpodobně umožňuje tvorbu silných koordinačních vazeb s organickými složkami humusu. Podobně může působit na odolnost Σ DDT vůči desorpci ze zeminy kromě přítomnosti aromatických jader také dvojná vazba začleněná v molekule DDE. Zajímavá je ovšem odolnost této látky k desorpci z betonu. Teplota 200 °C, ani vodní pára nepomohly desorpci Σ DDT

z betonu. Zdá se, že tyto látky tvoří velmi pevnou vazbu na některou ze složek betonu, která brání úniku kontaminantu z matrice.

Závěr

Práce si kladla za cíl kvantifikovat vliv základních provozních parametrů na průběh termální desorpce. Experimenty prováděné v laboratorní termodesorpční peci, která pracuje v laboratorním měřítku při podmínkách blízkých praxi, prokázaly správnost závěrů vyvozených z výsledků laboratorních experimentů a rozšířily poznání jevů spojených s tékáním kontaminantů s vodní párou o další faktory, které mohou ovlivnit tento proces. Mezi tyto faktory patří zejména hledisko času, vystavení materiálu vyšší teplotě a velikost částic vstupního materiálu. Zároveň se na příkladu tří matric znečištěných pětici kontaminantů ukázalo, že pro vhodné nastavení procesu je nutná znalost chemické povahy znečištění, neboť rychlost a účinnost termodesorpce za různých podmínek vždy závisí na chemických a fyzikálně chemických vlastnostech kontaminantu a jeho vazbě na danou matici. Výsledky této práce mohou pomoci při pochopení dějů probíhajících při sanaci pevných materiálů za použití termodesorpční technologie. Pochopení těchto a dalších principů je důležité pro následnou optimalizaci technologie. Zejména působení vodní páry při desorpci organických polutantů má perspektivu snížit ekonomickou náročnost technologie, což je jeden z jejich hlavních nedostatků.

Poděkování

Příspěvek 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] Kompendium sanačních technologií (Matějů V., ed.), Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim, 2006, str. 81-85
- [2] Application Guide for Thermal Desorption Systems, Technical Report TR-2090-ENV, Naval Facilities Engineering Service Center, California, April 1998
- [3] GILOT, P. et al., Evaporation Phenomena during Thermal Decontamination of Soils. Environmental Science and Technology. 1997, Vol. 37, pp. 461 – 466
- [4] LIGHTY, J. S. et al., Fundamentals for the thermal remediation of contaminated soil, Particle and Bed desorption models. Environmental Science and Technology. 1990, Vol. 24, (5), pp. 750 - 757
- [5] ARESTA, M. et al., Thermal desorption of polychlorobiphenyls from contaminated soils and their hydrodechlorination using Pd- and Rh-supported catalysts. Chemosphere. 2008, Vol. 70, 1052 - 1058
- [6] OWENS, W. D. et al., The desorption of toluene from monmorilonite clay adsorbent in a rotary kiln environment. Journal of the Air and Waste Management Association. 1992, Vol. 42, (3), pp. 333 - 340
- [7] RISOU, V. et al., A laboratory pilot study of thermal decontamination of soils polluted by PCBs. Comparison with thermogravimetric analysis. Waste Management. 2002, Vol. 22, 61 - 72
- [8] HENDRYCH J., KUBAL M., KOCHÁNKOVÁ L., Termická desorpce persistentních organických polutantů v laboratorním měřítku s využitím klasického a mikrovlnného ohřevu, Sborník konference, 7.-8. října 2009, Žďár nad Sázavou, ISBN: 978-80-86832-45-6, str. 92 – 97
- [9] BROUWERS, H. J. H., Experimental and theoretical study of combined solvent and steam stripping of 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (HCH) and mercury from contaminated natural soil. Journal of Hazardous Materials. 1996, Vol. 50, 47 - 64
- [10] KROUŽEK J., Studium mechanismů uplatňujících se při termické desorpci, Zpráva ze studentské vědecké činnosti, VŠCHT v Praze, listopad 2009, k dispozici v knihovně Ústavu chemie ochrany prostředí VŠCHT