



NOVÉ POSTUPY DEHALOGENACE PCB S VYUŽITÍM MIKROVLNNÉ TECHNIKY

Ing. Petr Kaštánek

VŠCHT Praha, Ústav chemie
ochrany prostředí, Technická 5,
16628, Praha 6

Konvenční metody zpracování PCB s klasickým ohřevem

- Vývoj alternativních technologií a pilotních a provozních zařízení za účelem získání kvantitativních výsledků
- Poloprovozní a provozní testy realizovány v rámci společností Enviro Technology a IDOS Praha v letech 1995-2000 za spolupráce VŠCHT a ÚCHP AV ČR
- Vyvinuty metody založené na principu termické desorpce polyhalogenovaných látek z tuhých nosičů a na reduktivní dehalogenaci (redukce kapalných polyhalogenovaných látek kovovým sodíkem) a na principu tzv. mezifázového transportu reakční složky v systému kontaminovaný olej – reakční vodná fáze (tzv. PEG metoda).

Termická desorpce

- Dvě paralelní desorpční komory se společnou kondenzační částí
- Vsádky až 20 t kontaminovaných materiálů



Technologie reduktivní dechlorace v kapalinách

- Vsázka až 600 kg olejů kontaminovaných PCB



Závěry získané z poloprovozních a provozních měření

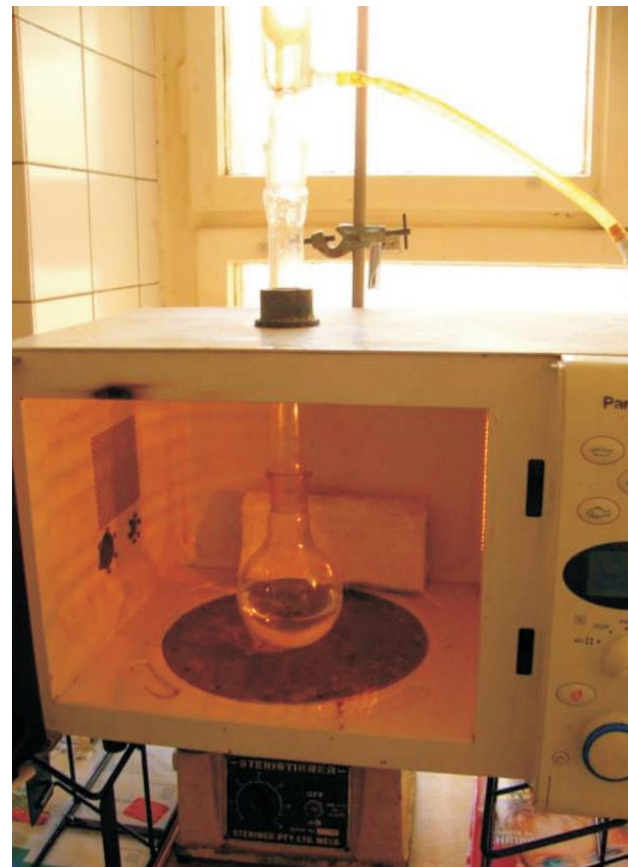
- Termická desorpce je vysoce účinný, bezpečný i ekonomický proces odstranění PCB
 - Negativním faktorem je dlouhá doba potřebná k prostupu tepla stacionární vrstvou zeminy (až 150 h při vsázce 15 tun)
- Metody substituce chloru nukleofilními reagenty (KPEG, NaPEG) jsou průmyslově ověřené a technologicky schůdné, v případě nižších úrovní kontaminace olejů (řádově do jednotek tisíc ppm PCB) i ekonomicky schůdné.
 - Destrukce PCB v olejích probíhá i při použití vysokých teplot pomalu či s nedostatečnou konverzí

Ovlivnění chemických reakcí pomocí mikrovlnné techniky

- Mikrovlny - vysokofrekvenční oscilující elektrické a magnetické pole
- Interakce mikrovln s polárními látkami vede k jejich ohřevu
- Efekty mikrovlnného pole:
 - dipolární polarizace
 - kondukční mechanismus
 - mezifázová polarizace

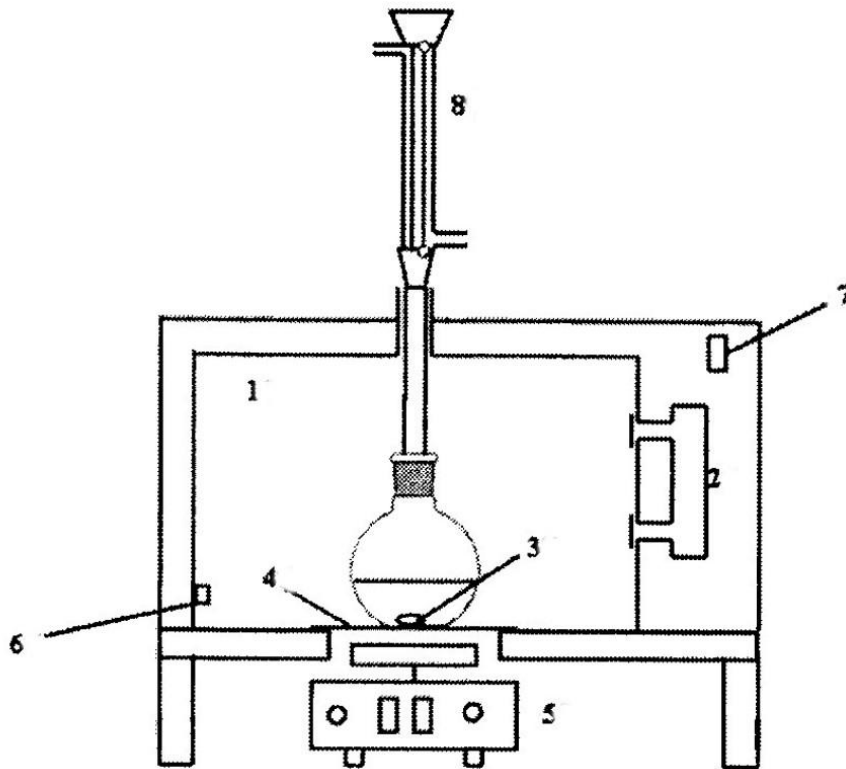
Ovlivnění chemických reakcí mikrovlnným polem

- kombinací termálních efektů, pocházejících z rychlosti ohřevu, lokálního přehřátí či "hot spots" a selektivní absorpce záření polárními látkami
- Účinky:
 - zvýšení reakční rychlosti
 - mírnější reakční podmínky
 - vyšší výtěžek chemických reakcí
 - Vyšší čistota produktů
 - nižší spotřeba energie a zvýšení
 - modifikace selektivity reakcí



Experimentální mikrovlnný reaktor

Panasonic NN-Q 259



1. prostor kavity
2. magnetron, generátor mikrovlnného pole
3. magnetické míchadlo
4. hliníkové dno kavity
5. míchadlo s regulací otáček
6. teplotní IČ čidlo
7. hlavní vypínač
8. vodní chladič

Termická desorpce v mikrovlnném poli bez alkalických aditiv

- Vsázka zeminy do reaktoru 100 g
- Použita jílovito-písčitá zemina dlouhodobě kontaminovaná Delorem 103
- Přídavek 3g práškových oxidů železa jako absorbéru mikrovlnného záření
- Zemina vystavena mikrovlnnému záření dle zvoleného algoritmu se vzrůstajícím výkonem magnetronu 250-600W po celkovou dobu 17 min
- Stanoveny bilance PCB v zemině, kondenzátu a oplachu aparatury

Termická desorpce s alkalickou dehalogenací v mikrovlnném poli

- Přídavek 3g práškového Fe_xO_y jako absorbéru mikrovlnného záření
- Přídavek 0,1 g surfaktantu (Novanic 1047A), 2 g NaHCO_3 a 8 g NaOH rozpuštěné v 25 ml H_2O jako alkalického reagentu
- Zemina vystavena mikrovlnnému záření dle zvoleného algoritmu se vzrůstajícím výkonem magnetronu 250-600W po celkovou dobu 15 min

Výsledky termické desorpce

Vzorek	PCB (mg/kg)† v zemině	PCB (mg)† v kondenzátu a oplachu	DRE (%)	DE (%)
Zemina před reakcí	264	-	-	-
Zemina po TD bez alkalických aditiv	0,102	9,9	99,96	62,46
Zemina po TD s aditivy	0069	18,23	99,97	22,05*

† Obsah 6-ti indikátorových kongenerů. Uvedené výsledky byly získány jako průměr ze tří měření, přičemž se jednotlivé měření liší maximálně o $\pm 14\%$.

* Díky vnesení velkého množství vody k zemině došlo k oddestilování spolu s vodní parou podstatné části PCB ze zeminy ihned v počátečních fázích ohřevu

Dehalogenace PCB v olejích KPEG metodou

- Do baňky se zpětným chladičem a skleněným míchadlem předloženo 30 ml kontaminovaného oleje
- Příklad 20 g PEG 400 a 3,0 g práškového KOH
- Alternativně přídavek 1 g iontové kapaliny [bmim][PF6] jako absorbentu mikrovlnného záření
- Alternativně aplikace mikrovlnného pole s intenzitou 400W dle zvoleného algoritmu po celkovou dobu 5 min

Výsledky KPEG reakce

Vzorek	koncentrace PCB (mg/kg) †	účinnost dehalogenace (%)	Doba reakce (min)
K-0 Původní olej	5566,5	-	-
K-1 Klasický ohřev	2469,4	55,64	60
K-2 Klasický ohřev, iontová kapalina	2129,7	61,74	60
K-3 Mikrovlnný ohřev,	9,27	99,83	5
K-4 Mikrovlnný ohřev, iontová kapalina	0,195	99,996	5

† Obsah 6-ti indikátorových kongenerů. Uvedené výsledky byly získány jako průměr ze tří měření, přičemž se jednotlivé měření liší maximálně o $\pm 18\%$.

Závěry termická desorpce

- Termická desorpce za vlivu mikrovlnného záření je velmi účinná a poskytuje separační účinnost přesahující 99,9%
- Zásadní urychlení termické desorpce, kde teplota okolo 600°C je v zemině dosažena již během 15-17 min ohřevu
- Desorpce PCB nebude kontrolována prostupem tepla vrstvou zeminy, ale spíše prostupem páry, je však možno očekávat, že odpor v loži porézní zeminy negativně dobu desorpce neovlivní
- Přídavek jednoduchých alkalických aditiv neovlivní zásadním způsobem destrukci či separaci PCB ze zemin

Závěry KPEG

- Neočekávaně velké urychlení dehalogenační reakce
- DRE > 99,99% dosaženo během 5 min aplikace mikrovln , při konvenčním ohřevu je DRE 55-60% během 60 min
- Při aplikaci mikrovln jsou rychle odbourávány i níže chlorované kongenery PCB (se 3-4 atomy chloru)
- Přídavek již velmi malého množství iontových kapalin vede k intenzivní absorpci mikrovln do reakční směsi a k urychlení dehalogenační reakce

Spekulace o příčině urychlení dehalogenační reakce

- Absorpce mikrovln částečně polárními PCB
- Rozkmitání vazeb mezi chlorem a uhlíkem na aromatickém kruhu
- Excitované vazby jsou pak snáze přístupné nukleofilní substituci KPEG reagentem.

Reference

- Kastanek et al.: Combined decontamination processes for wastes containing PCBs. J.Hazardous Mat. B117 (2005)185-205.
- Kastanek et al.: Complex treatment of wastewater and groundwater contaminated by halogenated organic compounds. Desalination 211 (2007) 261-271.
- Kastanek P. and Kastanek F.: Microwave-Enhanced Thermal Desorption of Soil Contaminated with Polychlorinated Biphenyls, Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology, Kos Island, Greece, Full paper Vol. A (2007) 648-654.