

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze ÚCHOP

Laboratorní ověřování mechanismů termické desorpce s mikrovlnným ohřevem

Ing. Pavel Mašín

Ing. Jiří Hendrych

Doc.Dr.Ing. Martin Kubal

Ing. Lucie Kochánková

Ing. Jiří Kroužek

Ing. Jiří Sobek

Ing. Alena Vajdová

Cíle práce

- ❑ Posoudit ochotu odstranění kontaminantů z tuhých materiálů vlivem mikrovlnného ohřevu.
- ❑ Zhodnotit vliv matric (cihla, beton, zemina) na účinnost desorpce některých chlorovaných pesticidů (HCH, HCB, DDT) .
- ❑ Ověřit význam některých aditiv z hlediska urychlení ohřevu vsádky materiálu a možných dehalogenačních účinků.

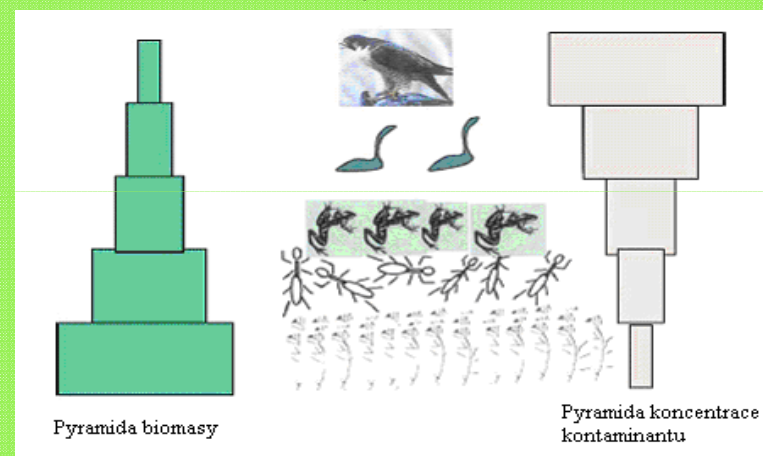
Charakteristika POPs a zdroje kontaminace

Skupinu POPs (persistent organic pollutants) tvoří málo těkavé látky s vysokou teplotou bodu varu.

Pesticidy, PCB, PCDD, PCDF, polyaromatické uhlovodíky

Dominantními znaky jsou:

- Toxicita
- Stálost (perzistence)
- Schopnost dálkového transportu
- Bioakumulace v organismech

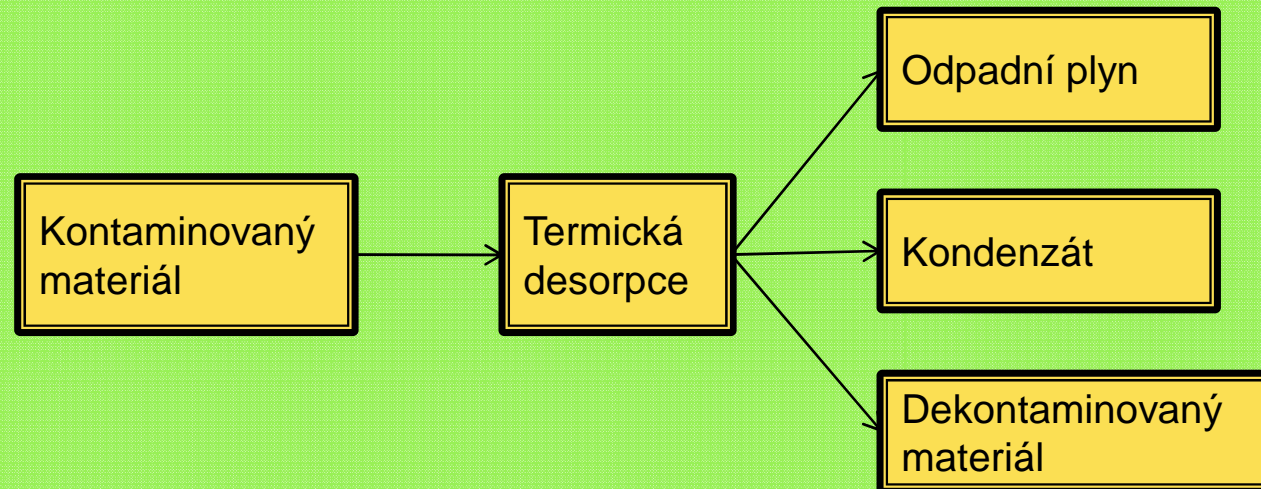


Většinou součástí SEZ v okolí chemických a petrochemických podniků (výroba pesticidů, rafinérie a koksárny).

Někdy i menší ohniska kontaminace – sklady chemikálií, zemědělská družstva.

Technologie termické desorpce

Většinou jde o ex – situ technologii, dle schématu:



- ❑ Kontaminanty jsou vypuzeny při vysoké teplotě 600°C z tuhé matrice do proudu inertního plynu (N₂).
- ❑ Zakoncentrování kontaminantů ve formě kondenzátu, který může být odstraňován spálením či technologií BCD
- ❑ Systém čištění odpadních plynů: elektrofiltry, katalytická oxidace, alkalická vypírka, aktivní uhlí

Mikrovlnný ohřev

Mikrovlnné vlnění generováno magnetronem

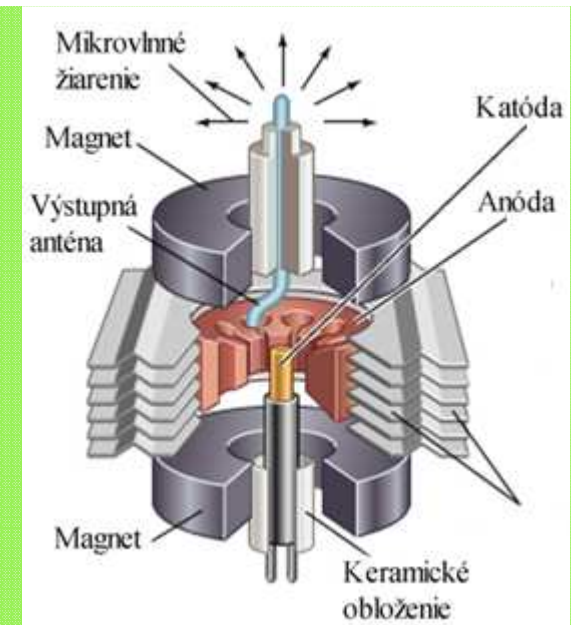
- ❑ Frekvence 2,45 GHz
- ❑ Nízká energie fotonů 0,0016 eV,

Působení mikrovln:

Oscilační vibrace a vzájemné srážky exponovaných molekul, přeměna energie na teplo

Mechanismus ohřevu odlišný oproti klasickému ohřevu

- ❑ Látky se ohřívají zevnitř k povrchu (někdy lokální přehřátí)
- ❑ Výrazné zkrácení doby ohřevu
- ❑ Účinnost ohřevu roste s tloušťkou vrstvy a zrnitostí částic
- ❑ Mikrovlny velmi dobře absorbují oxidy kovů a uhličitany



Příprava vzorků pro experimenty

Drcení a mletí stavební suti, sítování, použita prachová frakce ≤ 1 mm.



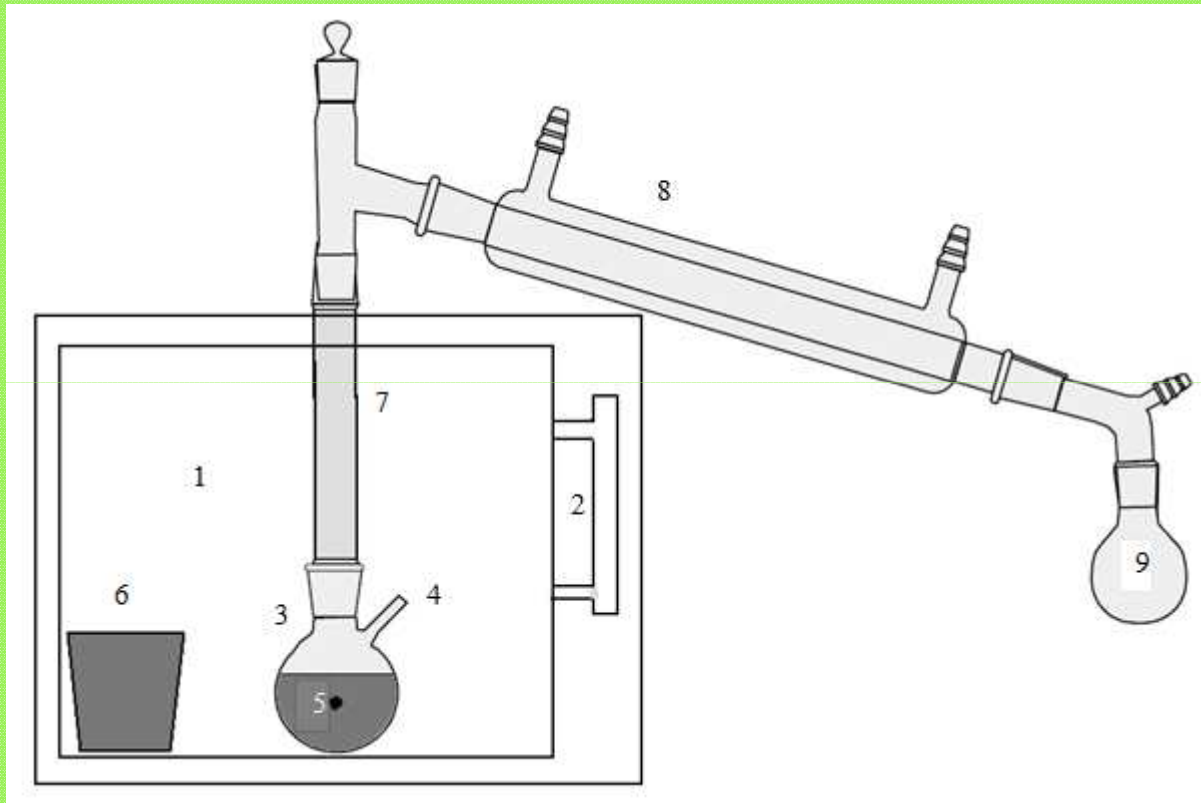
Základní charakteristiky materiálů:

- ❑ Obsah vlhkosti v % hm.:

Cihla	Beton	Zemina
0,26	3,2	0,73

- ❑ Obsah TOC – měřitelný jen u zeminy 9,6 g/kg.
- ❑ Analýza obsahu pesticidů (α, β, γ HCH, HCB, Σ DDT) sonikační extrakce hexanem, GC –ECD.

Laboratorní mikrovlnná aparatura



1. Kavita trouby
2. Magnetron
3. Baňka s desorbovaným vzorkem
4. Vstup N_2
5. Měření teploty IČ teploměrem
6. Adsorpční materiál
7. Skleněné potrubí
8. Chladič
9. Jímání kondenzátu

Měření a regulace teploty

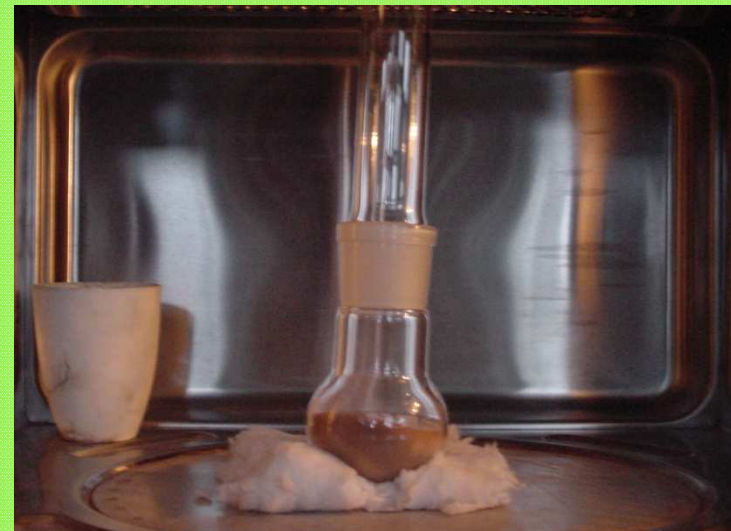
Optické vlákno

- Velmi přesné měření teploty vrstvy materiálu.
- Maximální měř. teplota do 220°C
- Regulace výkonu magnetronu
- Teplotní kalibrace



IČ teploměr

- Měří povrchovou teplotu reakční baňky,
- Oproti vláknu teplotu podhodnocuje
- Odraz a lom IČ paprsku vlivem geometrie baňky



Termodesorpční experimenty

Všechny kontaminované materiály (cihla, beton, zemina) podrobeny následujícím experimentům:

- Ohřev na teplotu 150°C, při průtoku N₂ 300 ml/min,
- Ohřev na teplotu 200°C,
- Ohřev s aditivem Fe₂O₃ + NaHCO₃ na teplotu 200°C,
- Ohřev s aditivem Fe₂O₃ + Na₂CO₃ na teplotu 200°C.

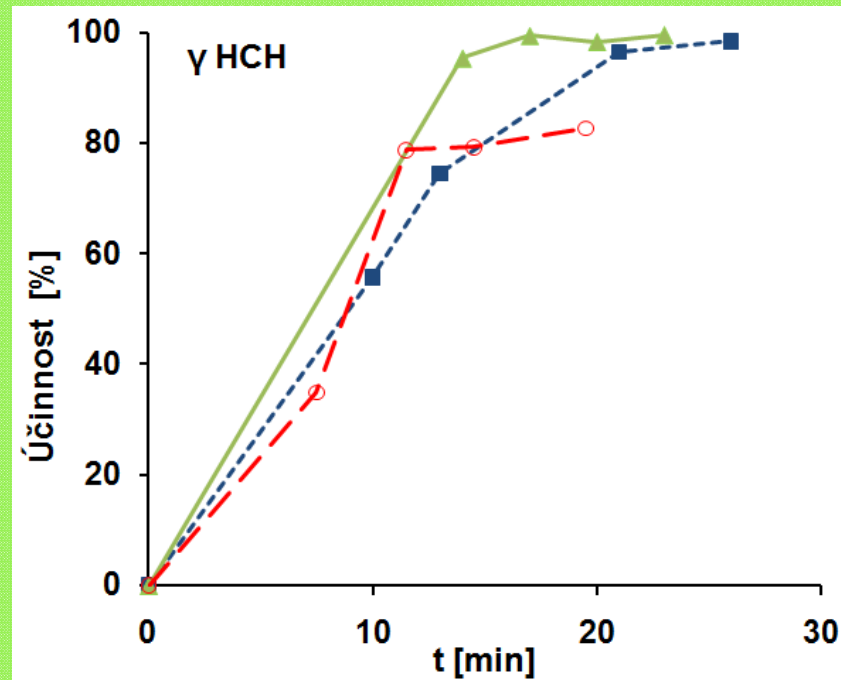
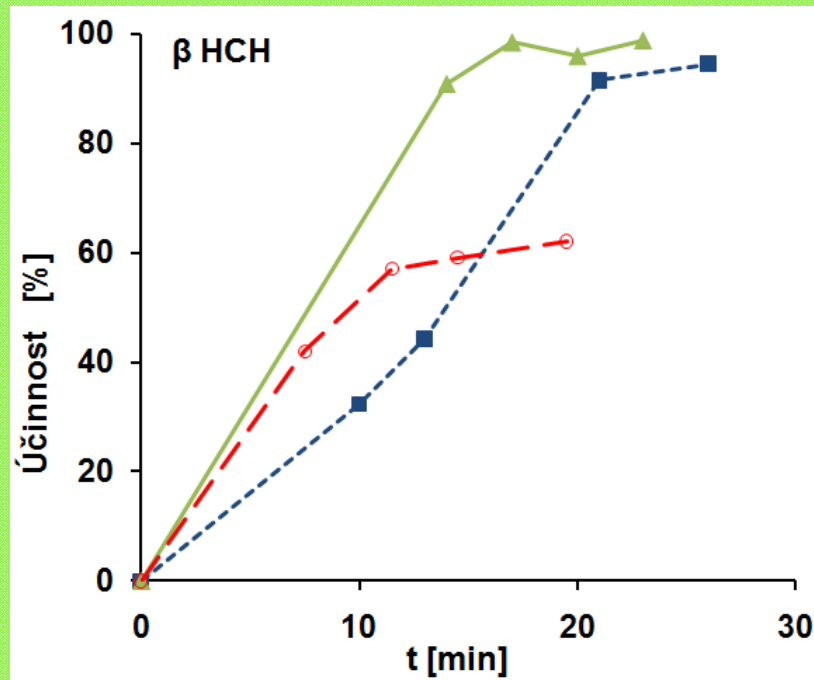
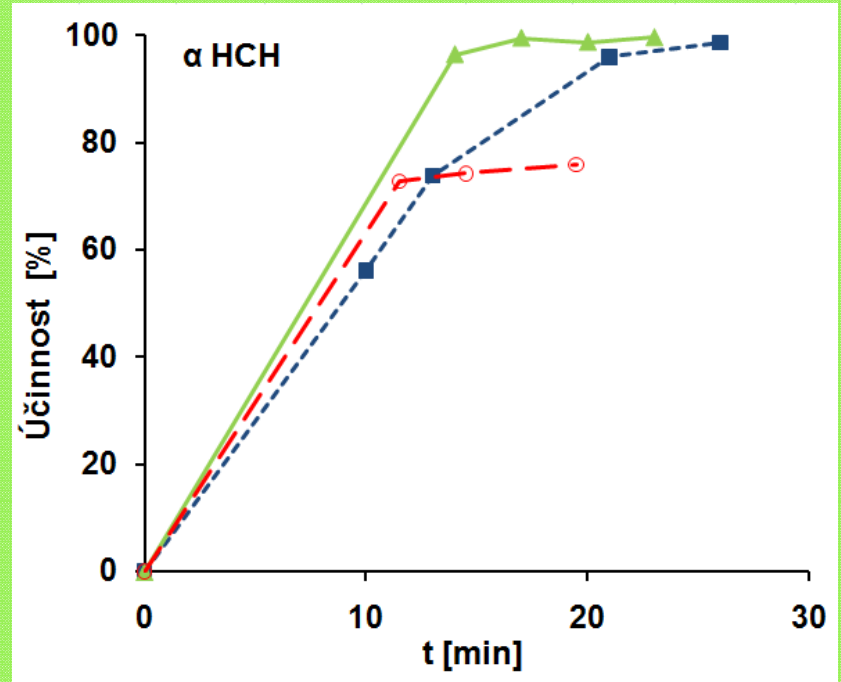
Popis provedení experimentů:

- Hmotnost vsádky materiálu 50 g,
- Přídavek aditiv (4,5 g NaHCO₃ resp. Na₂CO₃ + 1 g Fe₂O₃),
- Výkon magnetronu 250 W,
- Doba zdržení materiálu 10 – 15 min,
- Odběry vzorků k analýze ve zvolených časových intervalech.

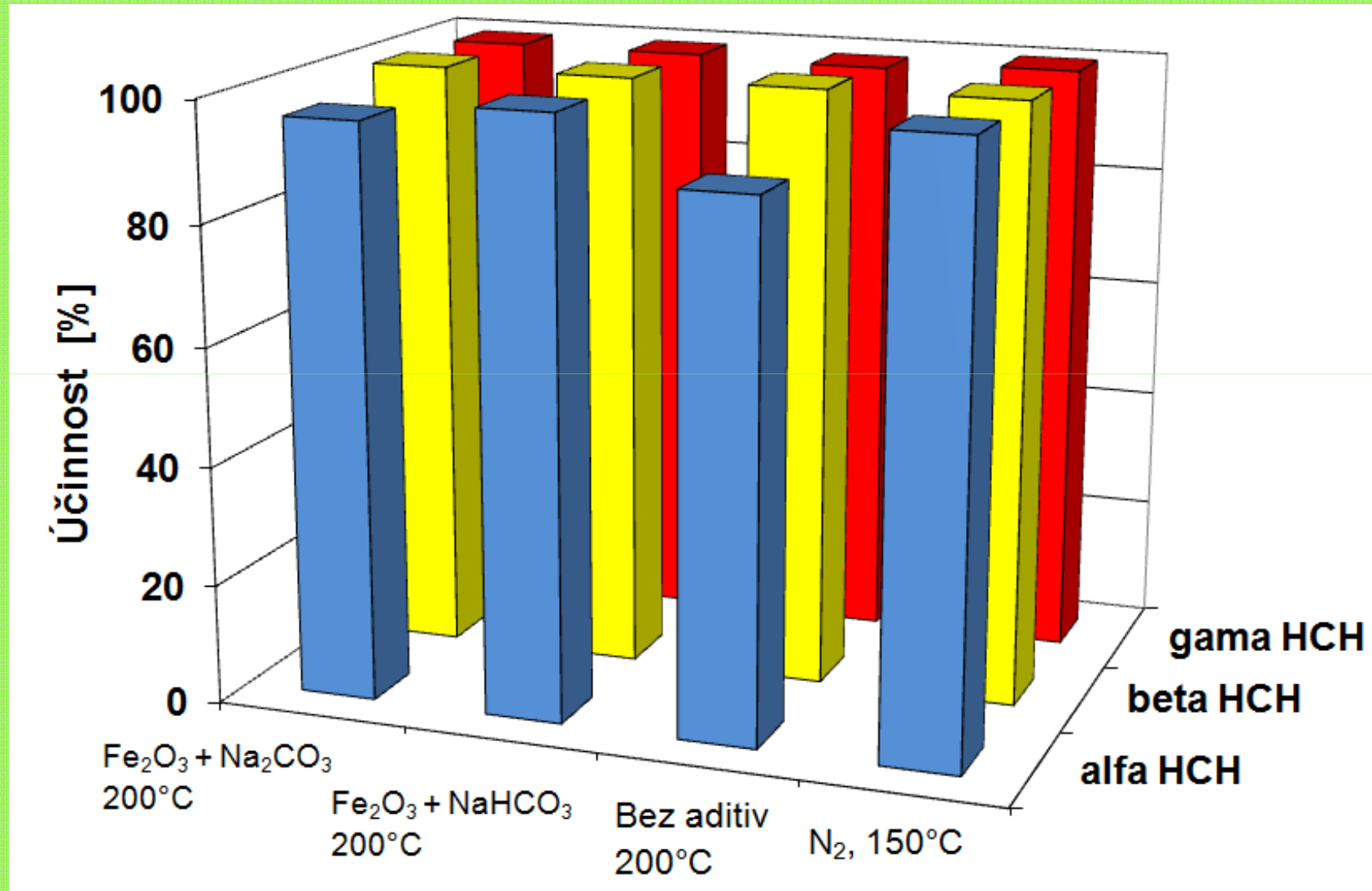
Desorpce izomerů HCH z cihly

Legenda:

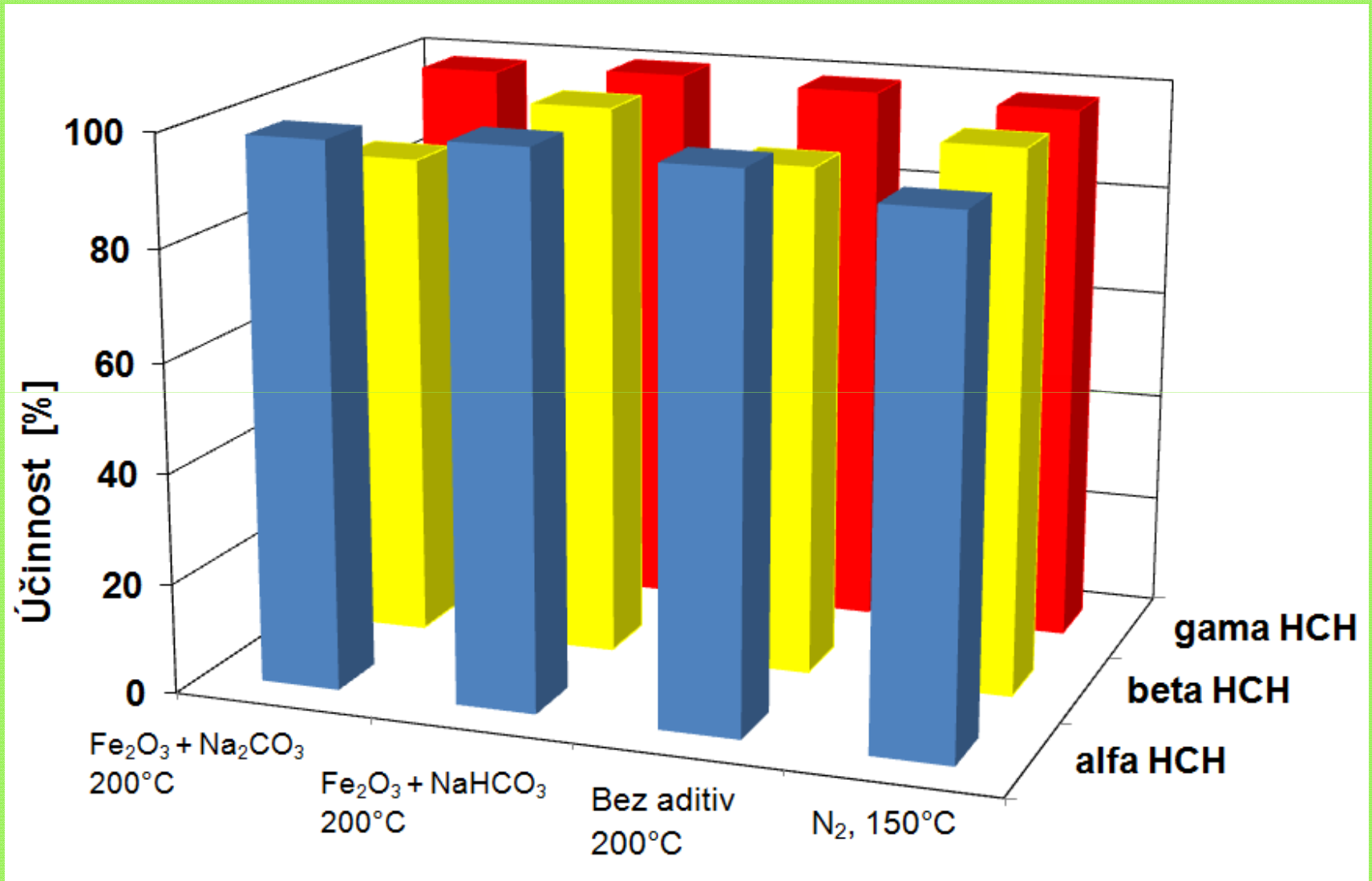
- Bez aditiv, 200°C
- ▲ NaHCO₃ + Fe₂O₃, 200°C
- N₂, 150°C



Desorpce izomerů HCH z betonu



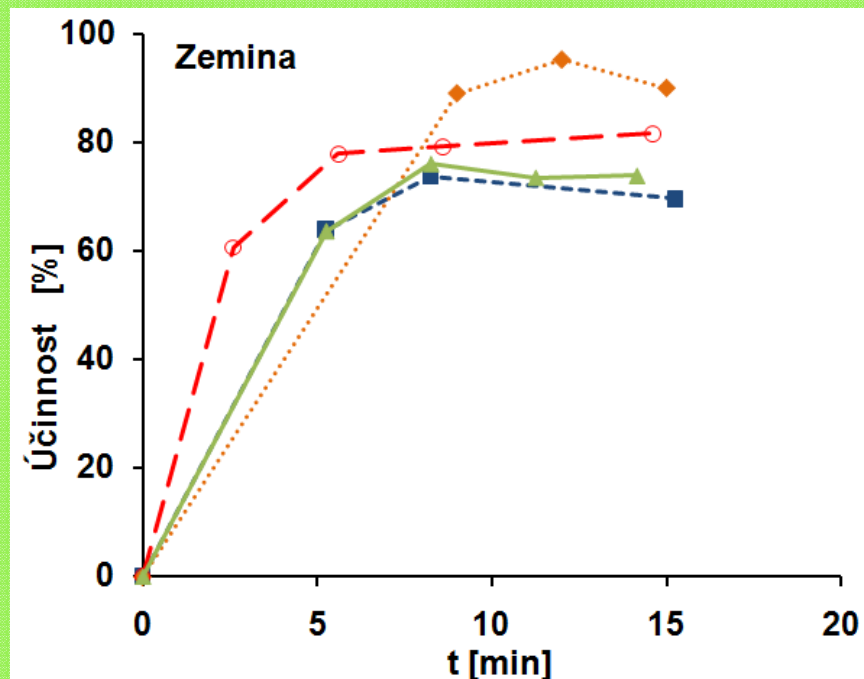
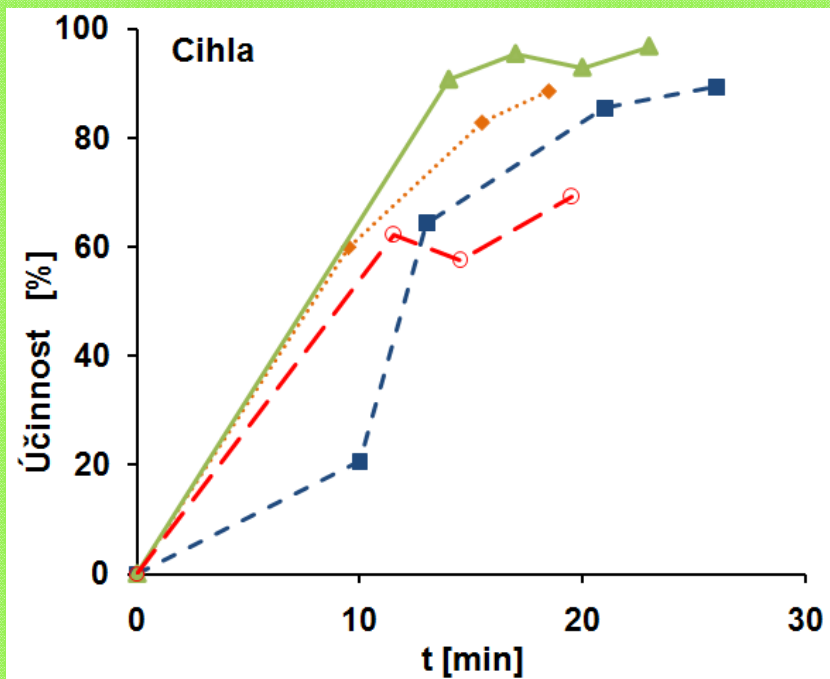
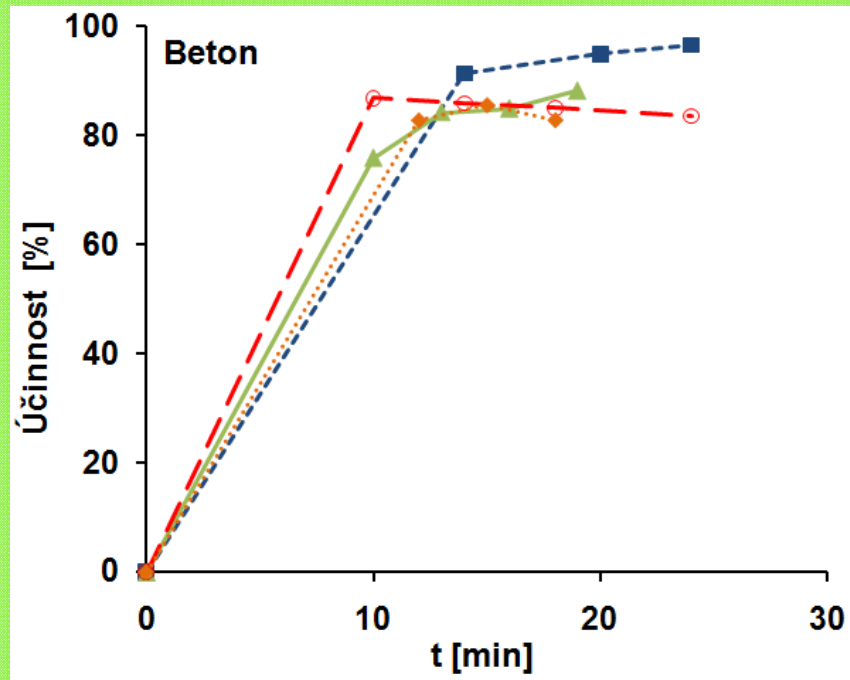
Desorpce izomerů HCH ze zeminy



Účinnosti desorpce pro HCB z různých matric

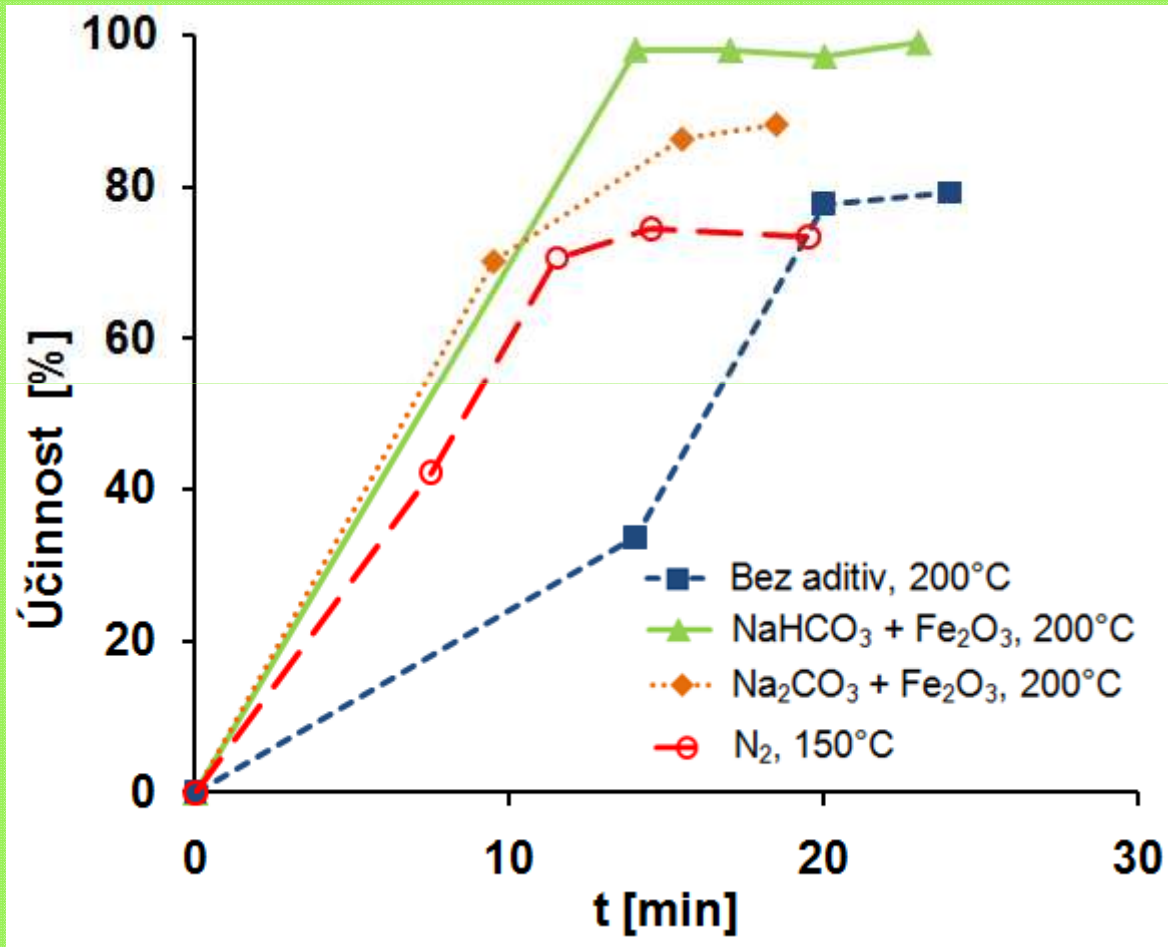
Legenda:

- Bez aditiv, 200°C
- ▲ NaHCO₃ + Fe₂O₃, 200°C
- ◆ Na₂CO₃ + Fe₂O₃, 200°C
- N₂, 150°C



Účinnosti desorpce pro Σ DDT z cihly

Významně vyšší účinnost desorpce vlivem NaHCO_3 .



Závěry

- ❑ Pozitivní vliv mikrovln na rychlost ohřevu a účinnost desorpce chlorovaných pesticidů.
- ❑ Průběh desorpce kontaminantu značně ovlivněn chováním matrice během ohřevu.
- ❑ Absorpce mikrovlnného vlnění klesá v pořadí beton > zemina > cihla.
- ❑ V betonu účinná desorpce již při 150°C s pr útokem N₂.

Závěry

- ❑ Dominantní vliv transportního média (N_2 a vodní páry) na odnos kontaminantů.
- ❑ Obtížná kondenzace kontaminantů z proudu N_2 .
- ❑ Efekt přidaných aditiv $Fe_2O_3 + NaHCO_3$ resp. Na_2CO_3 se významněji projevil u cihly v urychlení termodesorpčního procesu.
- ❑ Rozklad kontaminantů (dehalogenaci) vlivem aditiv nebylo možné spolehlivě prokázat .
- ❑ Do budoucna kvantifikace meziproduktů, řešení kondenzátu.