

Nespalovací technologie katalytické dehalogenace POP (Copper Mediated Destruction)

Vladimír Pekárek, Tomáš Ocelka

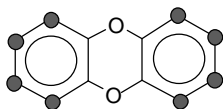


Ústav chemických procesů AV ČR
Rozvojová 2, 165 02 Praha

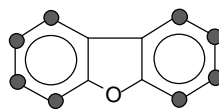
Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě
Národní referenční laboratoř pro analýzu POP
Partyzánské nám. 7, 702 00 Ostrava



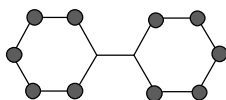
Diskutované POP



chlorovaný (1-8)
p-dibenzodioxin



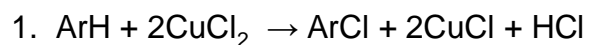
chlorovaný (1-8)
dibenzofuran



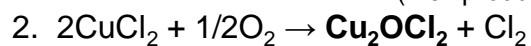
chlorovaný bifenylyl
(1-10)

Reakční mechanismy I.

vznik (ΔG° při 300°C)

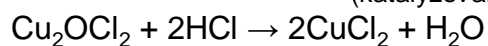


(meziprodukt ArHCl^\bullet)

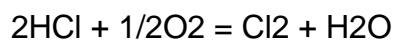


($\Delta G^\circ > -100 \text{ kJ mol}^{-1}$)

(katalyzovaná Deaconova reakce)



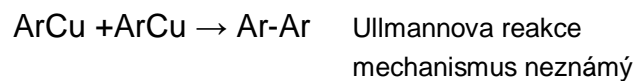
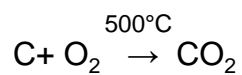
($\Delta G^\circ = ?$)



(nekatalyzovaná Deaconova reakce)

($\Delta G^\circ = -19,8 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Reakční mechanismy II.



Reakční podmínky

De novosyntetické reakce probíhají:

teplota 250-300°C

karbon

chlor

měď

oxidační atmosféra

Princip CMD mechanismu:

Vytvoření podmínek, aby výše uvedené
de novosyntetické reakce probíhaly v
opačném směru

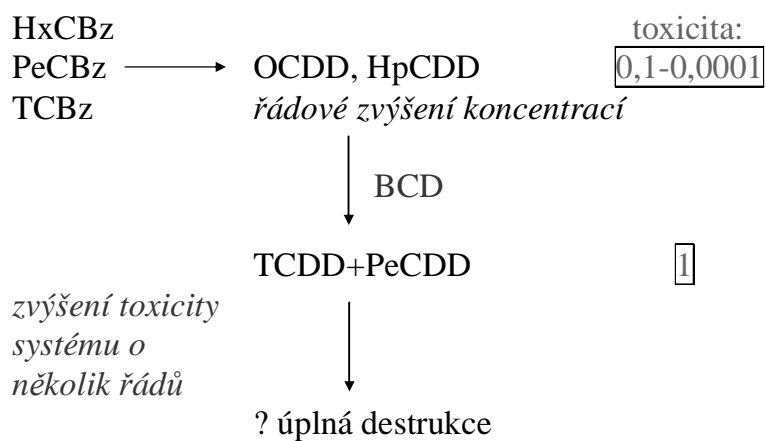
Současné principy dehalogenace

Konverze chloru na aromatickém jádru za hydroxylovou skupinu (BCD)

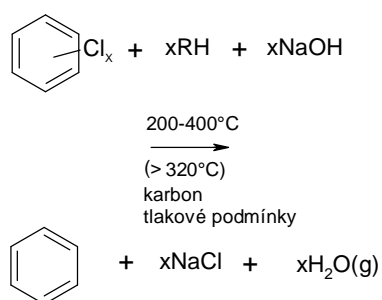
základní rizika:

- chlorované fenoly snadno polymerují na látky o neznámé toxicitě, není vyloučen vznik níže chlorovaných PCDD/F
- efektivita dechlorace výrazně klesá s nárůstem počtu vznikajících fenolů

Ilustrace rizik (R. Weber)



Technologické podmínky



Mechanismus reakce nebyl dosud jednoznačně v daných podmínkách definován (radikálové reakce, vznik hydroxy meziproduktů, polymerizace, nukleofilní aromatické substituce)

Dehalogenace glykoly

Metody PEG, KPEG a další

- neúčinná metoda
- technologicky se pro POP látky nepoužívá

Sodíková dehalogenační metoda

Razantní reakce sodíku v emulzi s chlorovanou látkou za vzniku NaCl v přítomnosti donoru vodíku

- maximálně účinná dehalogenace bez závislosti na počtu Cl v molekule a jejich strukturální pozici
- nebezpečná z hlediska výbušnosti (reakce s vlhkostí)

Metoda CMD

CMD = Copper Mediated Destruction

Princip:

převedení měďné komponenty v systému do formy co do účinnosti porovnatelné se sodíkovou metodou

Obrácení průběhu de novosyntetických reakcí

- teplota 250-300°C
- reakční doba 2-4 hod
- neoxidační, prakticky beztlaková atmosféra
- množství katalytické mědi 0,5-4 váh. %
- míchaný vsádkový reaktor bez nebo za přítomnosti vhodné matrice
- reakční mechanismus není závislý na počtu halogenů v molekule a na jejich poloze

Současný stav

Patent EP1635914 (Evropa, USA, Čína)

Method for dehalogenation detoxification of halogenated aromatic and/or cyclic compounds

Díky grantu MPO je ve výstavbě pojízdná dehalogenační průmyslová jednotka, která bude napojena na termální desorpci české konstrukce

Praktické aplikace

Tomáš Ocelka

Výhoda CMD



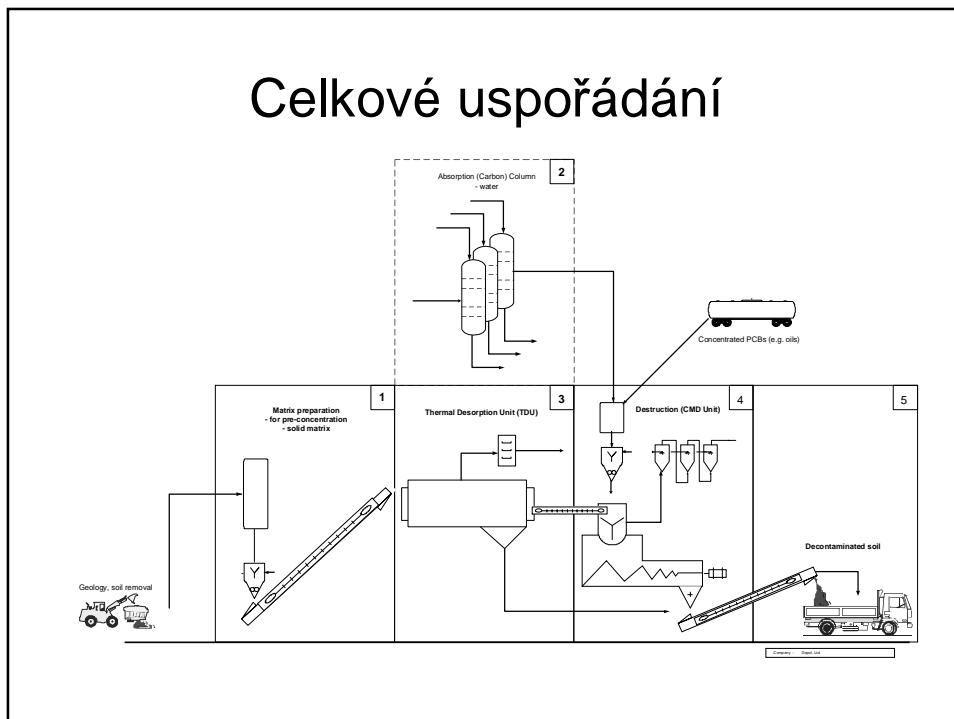
- Dobře známý mechanismus
- Velmi omezená pravděpodobnost polymerizačních a kondenzačních reakcí
- Dehalogenační účinnost prakticky nezávisí na stupni chlorace
- Metoda CMD je vhodná pro detoxifikaci materiálů různě koncentrovaných (málo koncentrované = půdy, vysoce koncentrované = popílký, adsorpční náplně)
- Operace dehalogenace je možné provádět opakovaně, s jednou vsázkou katalyzátoru, beze změny dehalogenační účinnosti
- Nasazení pro staré ekologické zátěže je optimální provádět ve spojení se standardní jednotkou termické desorpce (TDU)

Omezení CMD



- Sintrované materiály
- Materiály v alkalickém prostředí
- Přítomnost lepivých materiálů (např. ter, asfalt)

Celkové uspořádání



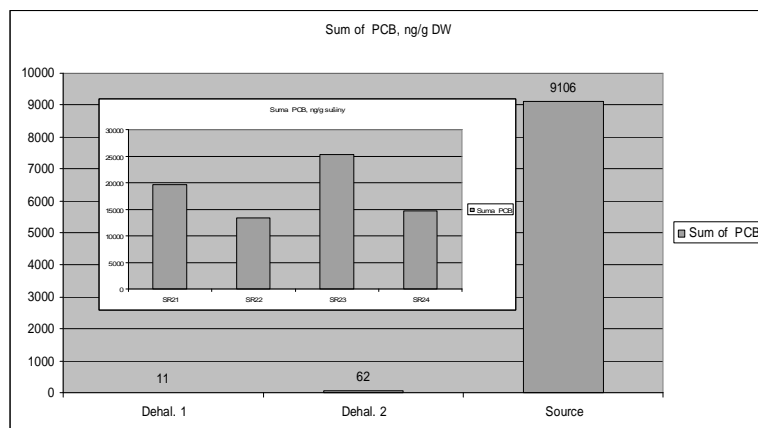
Přehled výsledků

Mixtures	Results
HCB	Totální dehalogenace
Pentachlorfenol	Téměř 100% konverze na fenol
Dekachlorobifenyl	Téměř 100% konverze na bifenyl
Oktachloronaftalen	97% dehalogenace na naftalen
PCDD/F	97% dehalogenace
PCB, PCDD/F, HCH, DDT, PCBz,	99% dehalogenace (PCB) 99,97% detoxifikace (PCDD/F) 99,9987% detoxifikace (HCH) 99,998% detoxifikace (PCBz, hlavně HCB)
Delor 103	99.84% dehalogenace
Fly ash (baghouse) (MWI plant)	99.9998% dehalogenace 99.992% detoxifikace
Delor 103	99.97% dehalogenace 99.90% detoxifikace

Delor 103

Experiment	TEQ pg / g	Dechlorination %
1	0.09	99.9998
2	10	99.9831
3	17	99.9712
4	0.07	99.9999
5	6.3	99.9893
6	25	99.9576
7	1.4	99.9976
8	1.4	99.9976
medium		99.99

PCB - pūda (Slovensko)



PCB – smetky z podlahy

	Before destruction [ng/g]	After destruction [ng/g]
TriCB	803	3.7
TetraCB	3059	6.0
PentaCB	13862	11.1
HexaCB	108785	36.6
HeptaCB	46994	19.4
OctaCB	15570	5.2
NonaCB	1607	0.00
DekaCB	3691	0.70
Σ PCB	194371	83

OCP, I.

Compound	Before destruction (ng/g)	After destruction (ng/g)
α -HCH	80	<1.5
β -HCH	56	<2.1
γ -HCH	5340	4,5
δ -HCH	38	<2.5
HCB	43	<0.6
<i>o,p</i> -DDE	385	<1.1
<i>p,p'</i> -DDE	2760	<1.4
<i>o,p</i> -DDD	183	<1.9
<i>p,p'</i> -DDD	175	<1.9
<i>o,p</i> -DDT	4040	<2.4
<i>p,p'</i> -DDT	2630	<6.6
Σ HCH	5514	4,5
HCB	43	BLOQ
Σ DDT	10173	BLOQ
Σ OCP	15730	4,5

OCP, II.

Compound	Gamadyn – before destruction ($\mu\text{g/g}$)	After destruction ($\mu\text{g/g}$)
γ -HCH	2910	<0.0033
<i>p,p'</i> -DDE	530	<0.015
<i>p,p'</i> -DDD+ <i>op</i> DDT	5320	<0.023
<i>p,p'</i> -DDT	68900	<0.0095
Σ OCP	77660	<0.051

PCDD/F

Congener	Before destruction [ng/g]	After destruction [ng/g]
Σ PCDD	11635	2.5
Σ I-TEQ PCDD	1767	0.665
Σ PCDF	1783	BLOQ
Σ I-TEQ PCDF	90.3	0.0588
Σ PCDD/F	13418	2.5
Σ I-TEQ PCDD/F	1857	0.72

Kongenery PCDD/F

2378 TCDD	1760	0,588	2378 TeCDF	3.27	< 0.065
12378 PeCDD	4.63	< 0.11	12378 PeCDF	3.82	< 0.085
123478 HxCDD	1.87	< 0.20	23478 PeCDF	5.26	< 0.065
123678 HxCDD	0.782	< 0.10	123478 HxCDF	139	< 0.20
123789 HxCDD	0.315	< 0.099	123678 HxCDF	723	< 0.13
1234678 HpCDD	94.4	< 0.41	234678 HxCDF	3.86	< 0.17
OCDD	9390	< 0.91	123789 HxCDF	1.23	< 0.19
TCDD	2010	1.14	1234678 HpCDF	30.5	< 0.17
Pecce	19.2	0.639	1234789 HpCDF	12.2	< 0.36
HxCDD	11.8	0.673	OCDF	330	< 0.91
HpCDD	204	< 1.4	TCDF	144	< 0.32
			PeCDF	76.2	< 0.43
			HxCDF	1130	< 0.69
			HpCDF	103	< 0.89

Analytické zázemí

Akreditace, ZÚ Ostrava/NRL pro POP

- Dle ČSN EN ISO/IEC 17 025
 - Realizace akreditace SNAS
- Uznání ILAC, EA, IAF
- Vzorkování, diagnostika
- Okružní rozbor
 - ČR (indikátorové PCB)
 - Mezinárodní (toxické PCB)
- Pověření NRL pro POP
 - MZ
 - MZe
- Návaznost NRL
 - Na *Community Reference Laboratory for Dioxins and PCBs in Feed and Food* ve Freiburgu



Správnost – okružní rozbory

- Umea University (Sweden)
 - půda, sediment, kal, popílek
- Wepal (SETOC)
 - sediment, půda
- Folkehelsa (Norway)
 - máslo, kuře, ryba (tresčí játra), hovězí maso,
 - mateřské mléko, vepřové maso, vejce
- Quasimeme (UK)
 - ryba, mušle, makrela, tresčí játra
- CIND (Italy)
 - popílek
 - sediment

Okružní rozbory jsou nedílnou součástí systému jakosti laboratoře, provádějící analýzu POP, jako jsou PCDD/F, PCB, PBDE

Závěry I.

- Komplexní řešení (DAPOL, s.r.o., www.dapol.eu)
 - Geologie
 - CMD (+ TDU)
 - Monitoring, analýzy,
 - Hodnocení rizik, reporting
- Patentovaná, verifikovaná technologie
 - Laboratorní jednotka
 - Poloprovozní jednotka – testování při vlastní destrukci
 - Provozní jednotka – od roku 2008, včetně TDU a subsystémů pro manipulaci s materiálem
- Nízká cena
 - Česká technologie
 - Nízká spotřeba energie
 - Možnost distribuovaného řešení
- Nízká rizika
 - Řešení velmi účinného odplynů
 - Při destrukci dochází k likvidaci i POP i jejich prekurzorů.

Závěry II.

- CMD - Environmentálně přijatelná technologie
 - Po destrukci anorganické zbytky a organické skelety
 - Neagresivní prostředí
 - Nespalovací technologie (v žádném kroku)
 - Všechny prvky BAT
 - Bez transportu odpadu – mobilní uspořádání
- Různá uspořádání
 - Samostatná jednotka pro koncentrované matrice
 - Jednotka ve spojení s jednotku TDU (pro staré zátěže)

Děkujeme vám za pozornost!

Vladimir.Pekarek@dapol.eu

Tomas.Ocelka@zuova.cz