

# Environmentální aspekty průmyslových činností

(10)

## Termická remediace

Ivan Holoubek, Andrea Lodolo

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# ICS UNIDO Trieste

## Pure and Applied Chemistry

Stanislav Miertus - Area Director

Andrea Lodolo - Scientific Advisor

ICS-UNIDO  
AREA Science Park, Building L2  
Padriciano, 99  
34012 Trieste, Italy

tel +39 040 9228116/12

fax +39 040 9228115

e.mail: [andrea.lodolo@ics.trieste.it](mailto:andrea.lodolo@ics.trieste.it)

<http://www.ics.trieste.it>



# Kontaminace půd

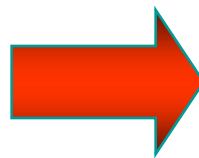
## Odhady:

- ↪ ~ 100 Mha kontaminované půdy na planetě
- ↪ ~ 20 Mha kontaminované půdy v Západní Evropě
- ↪ ~ 32 000 kontaminovaných míst v USA
- ↪ ~ 150 000 – 500 000 kontaminovaných míst E.U.:
- ↪ ~ 30 000 míst vyžaduje urychlený zásah
- ↪ > 1 mld m<sup>3</sup> kontaminované půdy

# Roční trh čištění půd

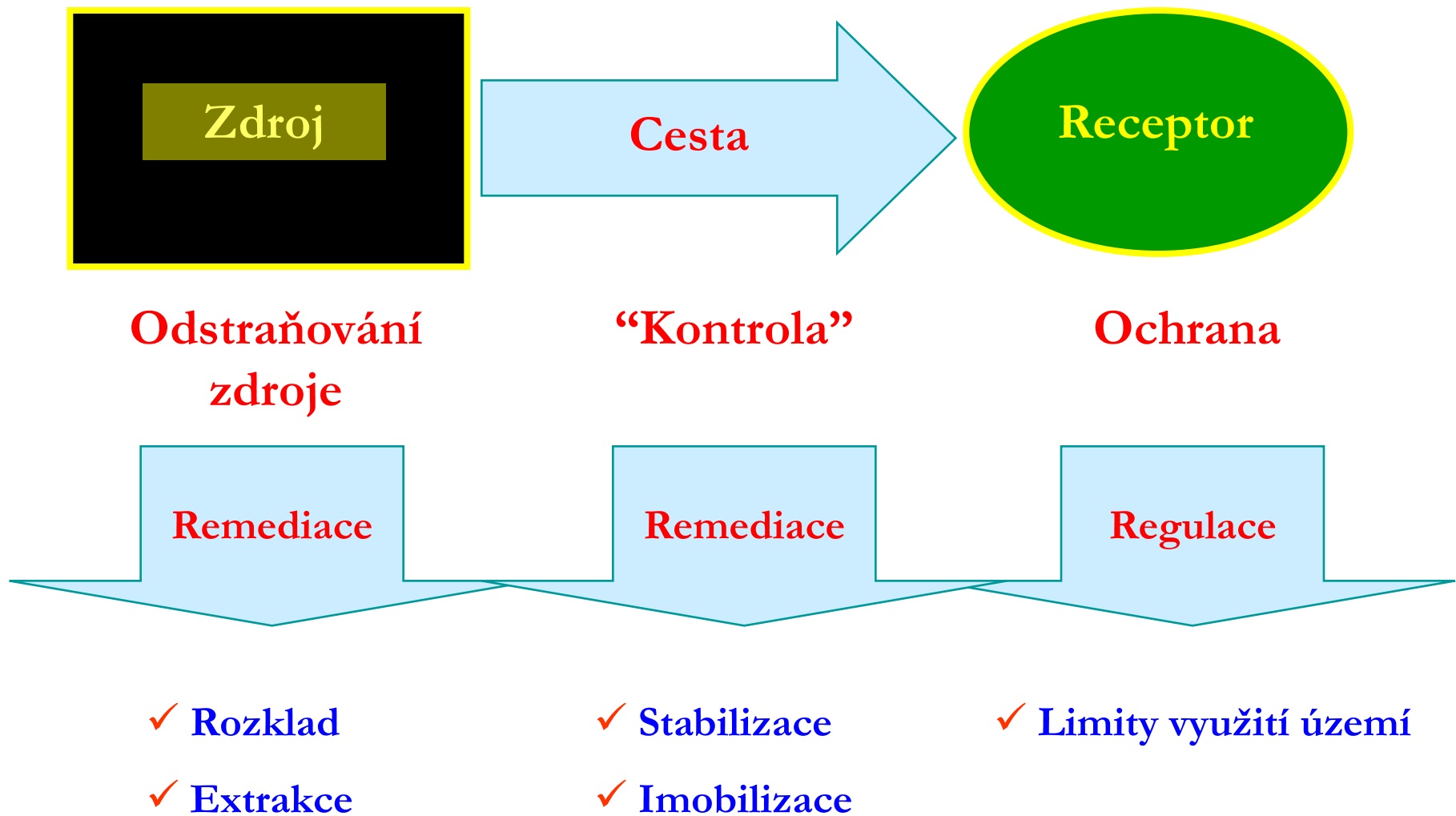
	1990 <i>(mld US\$)</i>	2000 <i>(mld US\$)</i>
E.U.	3.5	6.0 - 9.0
Japonsko	1.5	3.0 - 4.0
USA	6	10.5 - 15.5
Celkem	10	19.5 - 28.5

- ↪ **Nárůst technologických požadavků**
- ↪ **Rychlý technologický rozvoj**
- ↪ **Rychlý rozvoj trhu**



**Existuje množství možných dostupných remediačních postupů**

# Management kontaminovaných území



# „Breaking the Chain“

- ↪ **Odstraňování zdroje** zahrnuje technologie zajišťující odstranění zdroje znečištění
- ↪ **Likvidace cesty** zahrnuje technologie zabráňující výtokům, vymývání a dalšímu šíření polutantů
- ↪ **Zábrana šíření kontaminantu** dostat se k možným receptorům zahrnuje možné regulační změny využití území

# Remediace

a treatment that

*”permanently and significantly reduces the volume, toxicity or mobility of hazardous substances, pollutants and contaminants as a principal element”*

*(U.S. EPA)*

# Klasifikace remediací

- ↪ **Stabilizace:** kontaminant zůstává *in situ*, ale je méně pohyblivý nebo méně toxický použitím kombinace biologických, chemických nebo fyzikálních procesů. Pro většinu praktických aplikací se využívá kombinace remediačních technologií (treatment trains).
- ↪ **Containment:** kontaminovaná matrice je vázána způsobem, jenž zabraňuje expozici okolního prostředí.
- ↪ **Imobilizace:** Je snížena dostupnost kontaminantů některými transportními procesy nebo jsou přidány imobilizační přísady (*nutnost dlouhodobého testování a sledování*).



# Klasifikace remediací

- ↪ Destrukce jako výsledek úplné biologické a/nebo fyzikálně-chemické degradace kontaminantů (například zvýšení teploty při termickém čištění);
- ↪ Odstranění kontaminantů:
  - (a) proces fázového transferu/mobilizace a znovu-vázání (například vymývání a sorpce);
  - (b) proces koncentrace a nahrazení/sběru (například fyzikální separace), nebo
  - (c) kombinace (například využitím hyper-akumulativních rostlin);
- ↪ Recyklace může být "ultimativním" způsobem odstranění;

# Klasifikace remediací

Pořadí preferencí (environmentální profit z trvalého odstranění problému kontaminace):

Recyklace > destrukce > odstranění > stabilizace > imobilizace  
> zadržení

Musí být rovněž uvažovány širší environmentální účinky, ceny a další zisk.

# Remediační technologie

(Bio)remediační technologie lze rozdělit dle místa jejich aplikace na:

- ↪ *in situ*, které jsou aplikovány přímo na zkontaminované lokality; jsou relativně levné, ale jejich průběh je obtížně kontrolovatelný
- ↪ *ex situ*, ve kterých je kontaminovaný materiál odstraněn z původní lokality a buď k degradaci dochází na místě odstranění (**on site**) nebo je odstraněná kontaminovaná matrice převezena na jiné místo kde probíhá vlastní (bio)degradační proces na dekontaminační ploše nebo v (bio)reaktoru (**off site**). Přemístování kontaminované zeminy či spodní vody sice značně zvyšuje celkové náklady, ale proces je velmi dobře kontrolovatelný.

# Remediační technologie

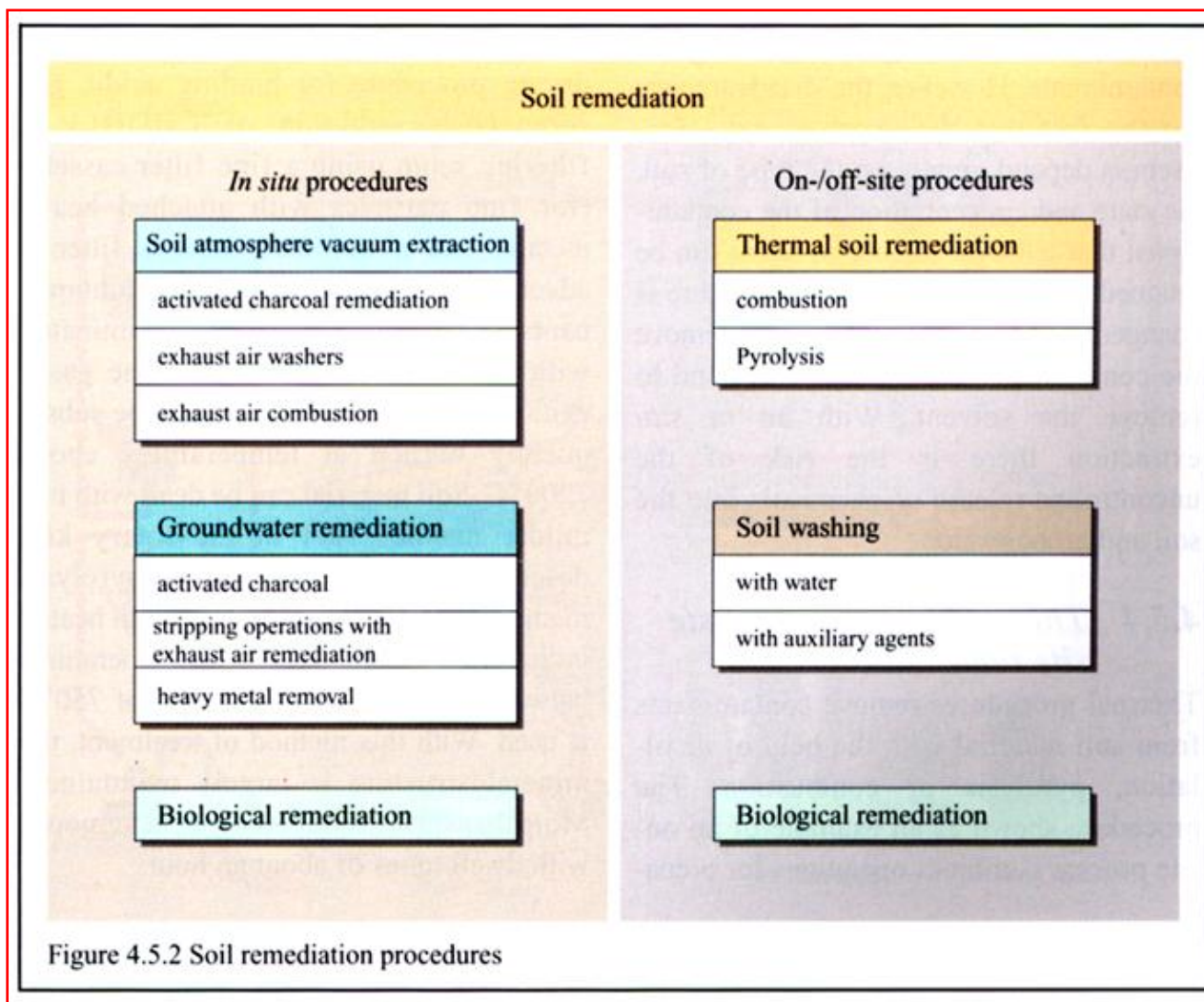


Figure 4.5.2 Soil remediation procedures

# Remediační technologie

## Zavedené

### Zavedené zpracovatelské technologie

Jsou takové, jenž byly široce aplikovány v plném rozsahu zásahů.

Účinnost, parametry procesu a ceny jsou dobře známy.

## Inovace

### Inovativní zpracovatelské technologie

Mohou dosahovat stejné výsledky jako zavedené technologie za nižší cenu nebo jsou účinnější než zavedené technologie při nižší ceně.

Účinnost, parametry procesu a ceny je nutné dále hodnotit.

# Remediační technologie

- ↪ Termické
- ↪ Fyzikální, chemické, fyzikálně-chemické
- ↪ Biologické
- ↪ Kombinace

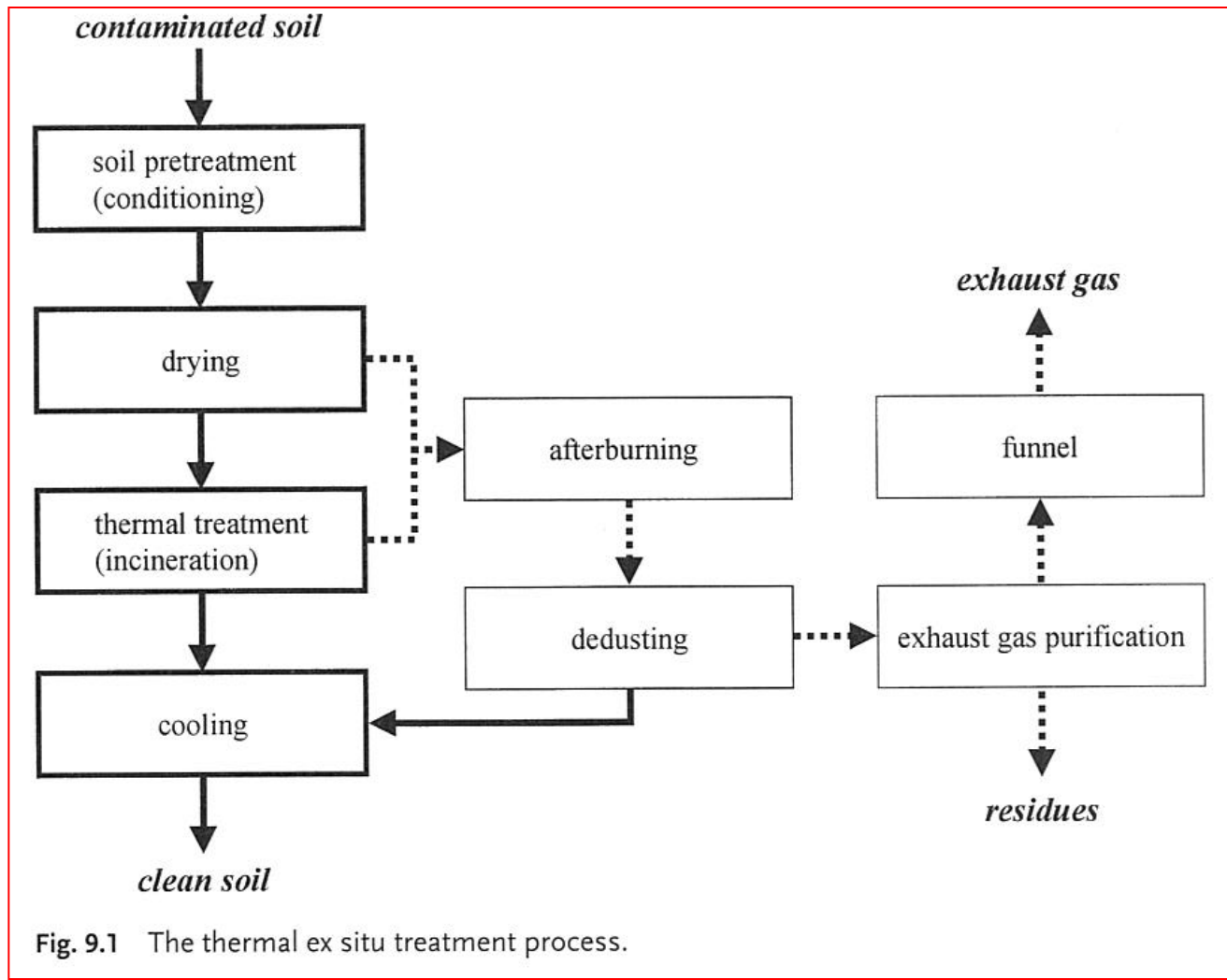
# Remediační technologie

↻ Termické

↻ Fyzikální, chemické, fyzikálně-chemické

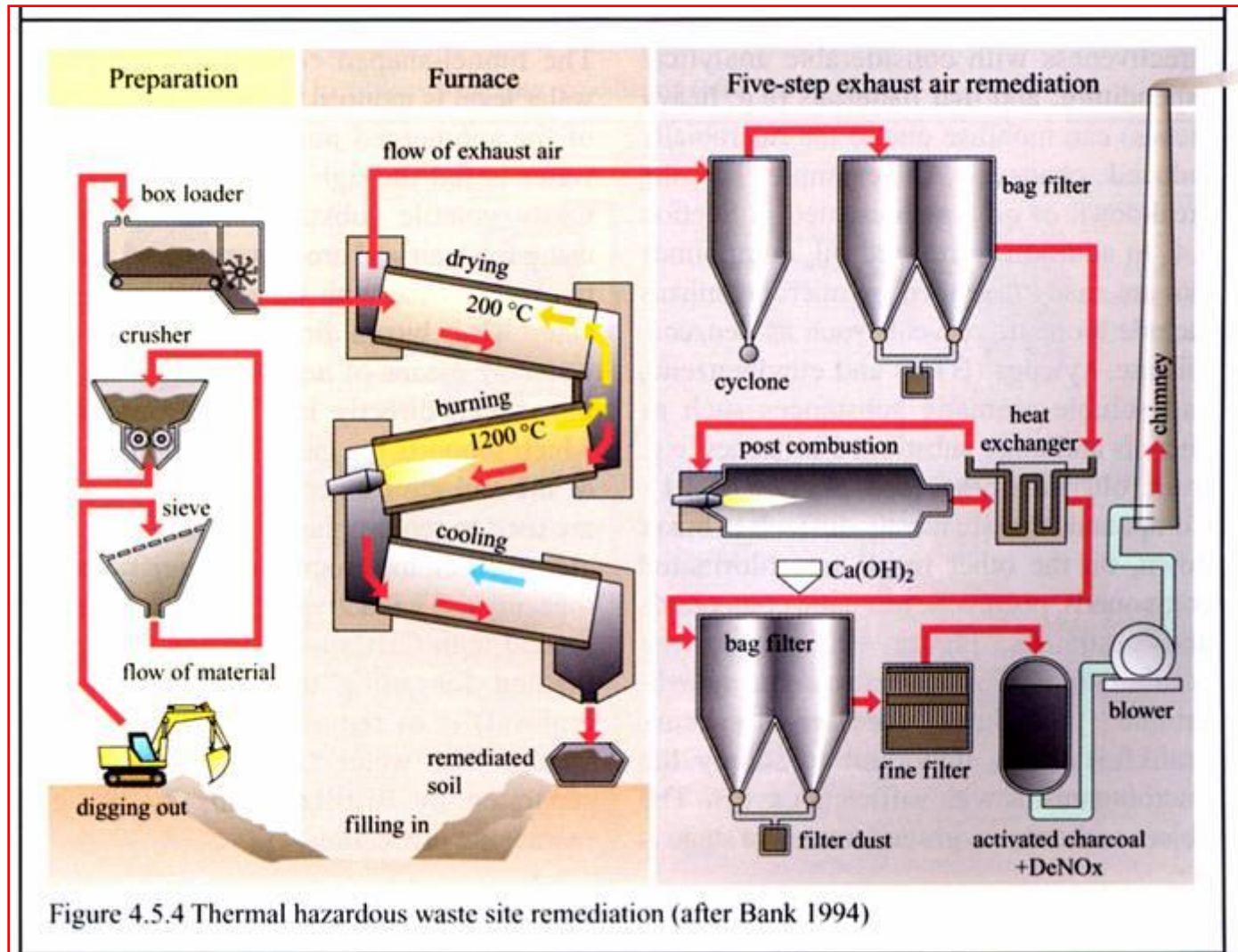
↻ Biologické

# Termické remediace





# Termická remediace kontaminovaného území



# Termické procesy

## Výhody:

- ↪ Rychlé provedení
- ↪ Aplikovatelné pro organické látky
- ↪ Aplikovatelné pro tuhá media
- ↪ Významné snížení objemu

# Termické procesy

## Omezení:

- ↪ Není použitelné pro anorganické látky
- ↪ Není použitelné pro kapalná nebo plynná media
- ↪ Možná rezidua vyžadují další proces
- ↪ Účinnost je řízena výskytem kontaminantů
- ↪ Relativně vyšší cena

# Termické technologie

## Technologie

## Hlavní cílové kontaminanty

Spalovací systémy (ex)

X- (VOCs, X-SVOCs), PAHs,  
PCBs, Pest., Diox/Fur.

Termické desorpční systémy (in or ex)

VOCs, SVOCs, PAHs, PCBs, Pest.,  
Diox/Fur.

Pyrolýza (ex)

X- (VOCs, SVOCs), PAHs, PCBs,  
Pest., Diox/Fur.

Plasma Arc Systémy (ex)

PCBs, Pest., Diox/Fur.

Vitrifikace (in or ex)

X- (VOCs, SVOCs), PAHs, H.M.,  
PCBs, Pest., Diox/Fur., Anorg.

# Termické technologie

Technologie	Cena (US\$/t)	Doba čištění*
Spalovací systémy (ex)	220 – 6 000	< 6 měsíců
Termické desorpční systémy (in nebo ex)	40 - 300	6 to 12 měsíců
Pyrolýza (ex)	300	< 6 měsíců
Plasma Arc Systémy (ex)	750 – 1 900	6 to 12 měsíců
Vitrifikace (in nebo ex)	300 - 400	< 6 měsíců

*(\*) Doba je uváděna na standardní zpracovávané množství okolo 20 000 tons*

# Termické technologie

- ↪ Spalovací systémy (ex)
- ↪ Termické desorpční systémy (in nebo ex)
- ↪ Pyrolýza (ex)
- ↪ Plasma ARC systémy (ex)
- ↪ Vitřifikace (in nebo ex)

# Termická desorpce

## Charakteristiky:

- ↪ **Není typickou oxidací nebo rozkladem kontaminantu**
- ↪ **Vytěkané kontaminanty mohou být zpracovány, znovu-použity anebo zlikvidovány**
- ↪ **Zařízení na zajištění čištění emisí jsou potřebná**
- ↪ **Existují tři typy termických desorpčních procesů**

# Termická desorpce

## Aplikace:

- ↪ Využitelné pro VOCs, SVOCs, pesticidy a PCBs
- ↪ Není využitelné pro kovy (s výjimkou rtuti), plasty, dehet
- ↪ Využitelné pro různé rozsahy kontaminantů
- ↪ Používá se v kombinaci se stabilizací nebo dechlorací
- ↪ Využitelné pro půdy v rozmezí od písků po velmi nepropustné jíly (pokud jsou tyto předtím mísen s pískem)
- ↪ Bod varu kontaminantu je klíčovým faktorem při určení aplikovatelnosti



# Termická desorpce

## Specifické výhody:

- ↪ Účinnost vyzkoušena na kontaminovaných půdách, kalech a filtračních koláčích
- ↪ Je provozována při nižších teplotách a vyžaduje méně paliva než spalování
- ↪ Schopná separovat a vytěžit koncentrované kontaminanty
- ↪ Dekontaminovaná půda má některé půdní vlastnosti, ale je sterilní

# Termická desorpce

## Specifická omezení:

- ↪ Požadavky na velikost zpracovávaného materiálu mohou ovlivňovat aplikovatelnost nebo cenu.
- ↪ Odvodnění může být nutné pro snížení vlhkosti na akceptovatelnou úroveň.
- ↪ Vysoce korozivní odpady mohou být problémem pro desorpční jednotku.
- ↪ Není aplikovatelná pro většinu anorganických kontaminantů
- ↪ Kontaminované medium musí obsahovat více než 20% tuhé fáze nebo více; obsah kolem 80% je upřednostňován
- ↪ Provedení je méně účinné, pokud jsou půdy vysoce agregované, zvláště jílová nebo osahuje více hornin
- ↪ Vysoká frakce bahna nebo jílu generuje prach

# Termická desorpce

## Ceny:

- ↪ Ceny závisí na širokém rozsahu vlastností odpadů, jejich množství, obsahu vlhkosti, vlastnostech kontaminantu a cílech čištění

## Provedení:

- ↪ **Může snižovat obsah VOCs v půdách o více než 99%**
  - **Odstranění PCBs v množství 99.99% bylo popsáno**
  - **Finální koncentrace nižší než 5 mg/kg je dosažitelná**
- ↪ **Několik faktorů ovlivňuje provedení**

# Termické technologie

- ↪ Spalovací systémy (ex)
- ↪ Termické desorpční systémy (in nebo ex)
- ↪ Pyrolýza (ex)
- ↪ Plasma ARC systémy (ex)
- ↪ Vitrifikace (in nebo ex)

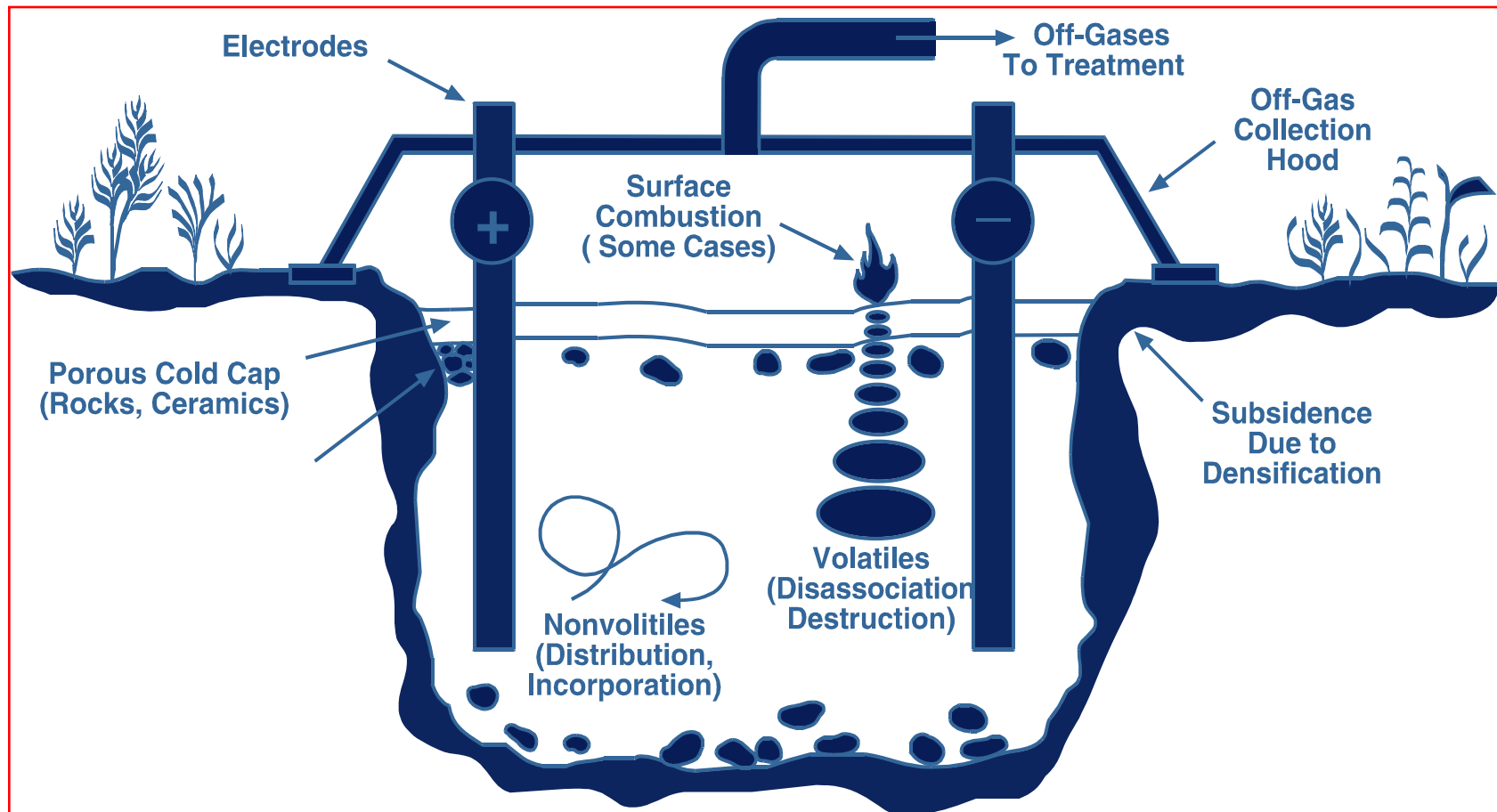
# Vitrifikační proces

## Cílové kontaminanty:

- ↪ Termické odstranění organických i anorganických látek, PCBs, pesticidů, dioxinů, azbestu a radioaktivního materialu
  - ☞ *In situ* aplikace – použití elektrického proudu pro tavení půdy nebo dalších materiálů do sklovité nebo krystalické hmoty
  - ☞ *Ex situ* - použití *pece nebo reaktoru pro tavení materiálů*

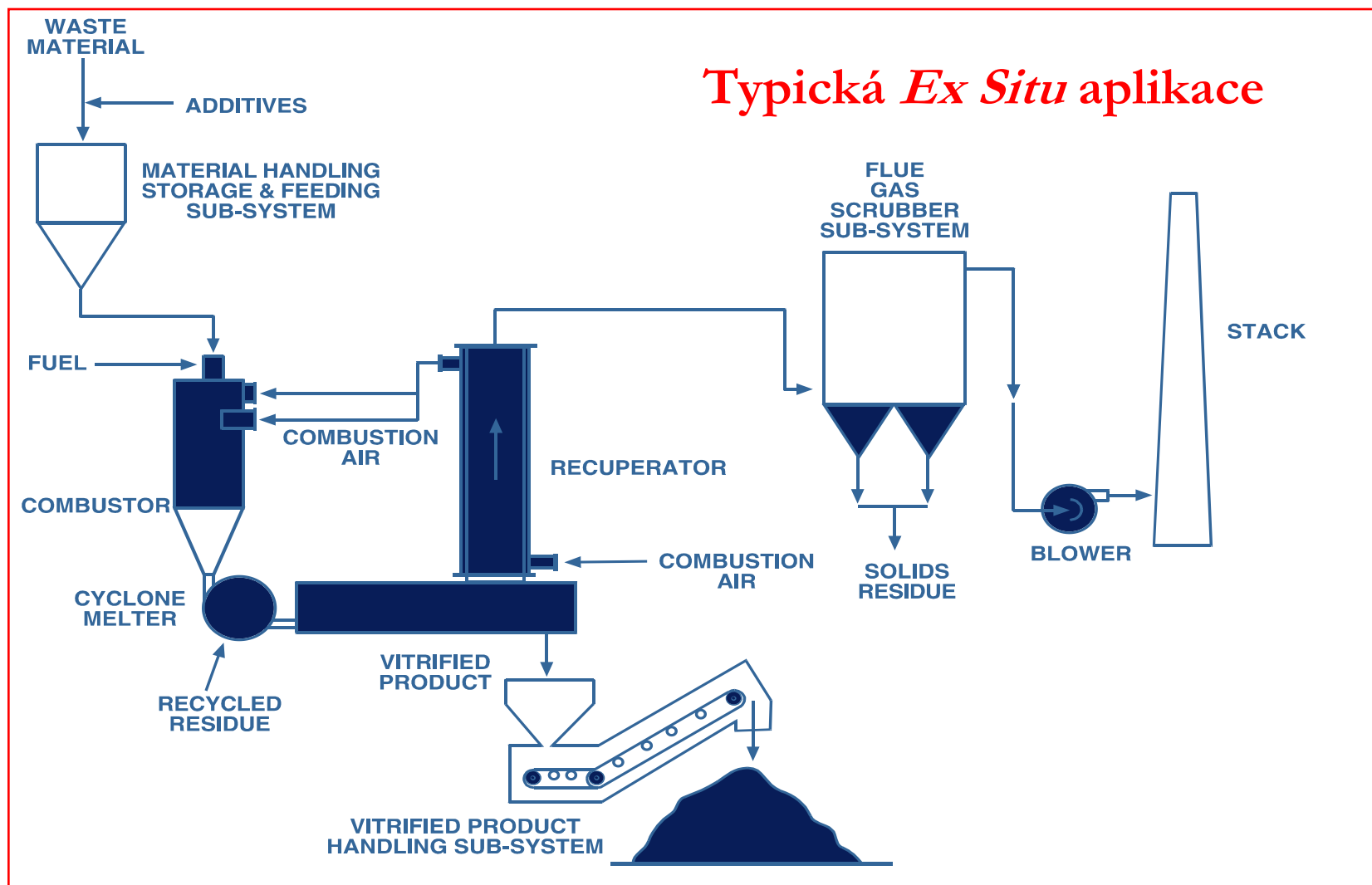
# Vitrifikační proces

## Typická *In Situ* aplikace

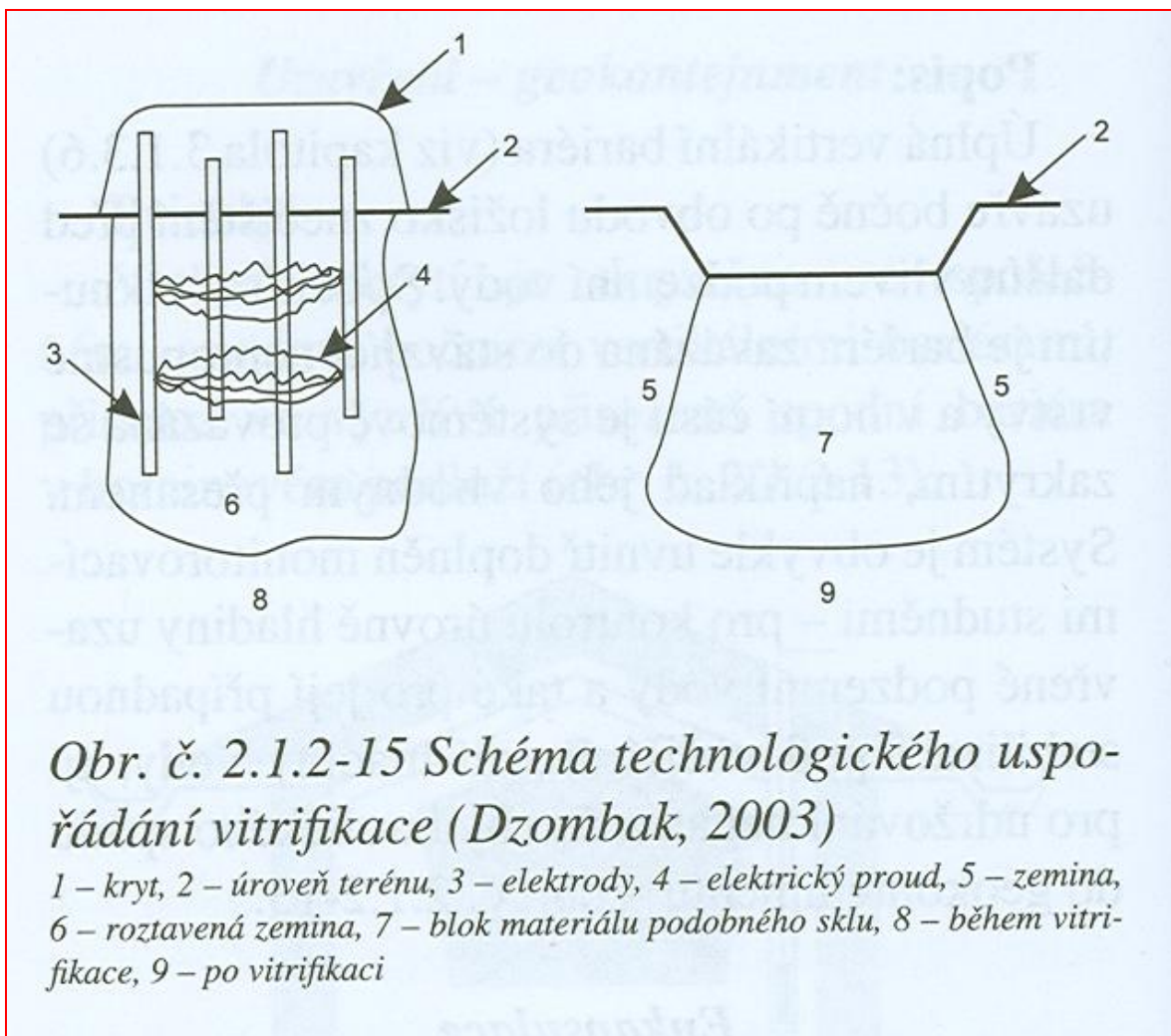


# Vitrifikační proces

## Typická *Ex Situ* aplikace



# Vitrifikační proces



*Obr. č. 2.1.2-15 Schéma technologického uspořádání vitrifikace (Dzombak, 2003)*

*1 – kryt, 2 – úroveň terénu, 3 – elektrody, 4 – elektrický proud, 5 – zemina, 6 – roztavená zemina, 7 – blok materiálu podobného sklu, 8 – během vitrifikace, 9 – po vitrifikaci*



# Vitrifikační proces

## Základní složky:

### *In Situ* aplikace:

- ↪ Zdroj energie
- ↪ Elektrody
- ↪ Plynový sběrný systém
- ↪ Systém pro zpracování plynu

# Vitrifikační proces

## Základní složky:

### *Ex Situ* aplikace:

- ↪ Přípravné a míchací zařízení
- ↪ Pec nebo reaktor
- ↪ Systém monitoringu produktů
- ↪ Systém zpracování vznikajících plynů

# Vitrifikační proces

## In situ a ex situ aplikace:

- ↪ **Kontaminovaná media – půdy, kaly, směsné odpady**
- ↪ **Kontaminanty – organické, anorganické**
- ↪ **Koncentrace kontaminantů nejsou limitujícím faktorem**

# Vitrifikační proces

## Výhody:

- ↪ Využitelné pro široký rozsah odpadů
- ↪ Velmi účinné pro destrukci a imobilizaci
- ↪ Vznik komerčně využitelných vedlejších produktů (*ex situ*)

# Vitrifikační proces

## Omezení:

- ↪ Fyzikální charakteristiky odpadů nebo lokalit
- ↪ Vyšší zpracovatelská cena
- ↪ Budoucí využití takto čištěného místa musí být spojeno s *in situ* procesem

# Vitrifikační proces

## Cenové údaje:

- ↪ Studie proveditelnosti zpracování jsou nezbytné
- ↪ Design provedení je variabilní a závisí na místě a typu odpadů
- ↪ Jednotková cena provedení se pohybuje v rozmezí \$ 260 - \$ 660 za m<sup>3</sup>
- ↪ Místní uspořádání technologie (*in situ*) může zvyšovat cenu

# Vitrifikační technologie - GeoMelt

The GeoMelt technology<sup>[1]</sup> by AMEC belongs to the family of vitrification remediation technologies, which can treat a range of contaminants in soil, from radioactive to POPs.

GeoMelt can be applied in a variety of in situ modes and above ground, ex situ modes.

In the latter case, which is of interest for stockpiled POP treatment, it appears suitable for the destruction of matrices with high content of POPs, namely soil mixed with POPs such as land filled pesticides and bulk POPs (e.g. PCBs and liquids) if premixed with soil.

<sup>[1]</sup> US Patent 4,376,598; US Patent 6,120,430; European Patent 98926394.2-2309.

# Vitrifikační technologie - GeoMelt

The GeoMelt technologies use electric current to convert contaminated soil and wastes into a stable glass and crystalline product.

Graphite electrodes are inserted into the contaminated material and a flow of electric current is applied.

As the molten zone grows it incorporates hazardous inorganic elements while the high processing temperatures destroy organic components thermally.

When electrical power is shut off, the molten mass cools and ultimately solidifies into a vitreous and crystalline, rock-like monolith.

Organic contaminants are destroyed and undestroyed contaminants, e.g. residual organic and inorganic, are immobilized within the resulting vitreous product.



# Vitrifikační technologie - GeoMelt

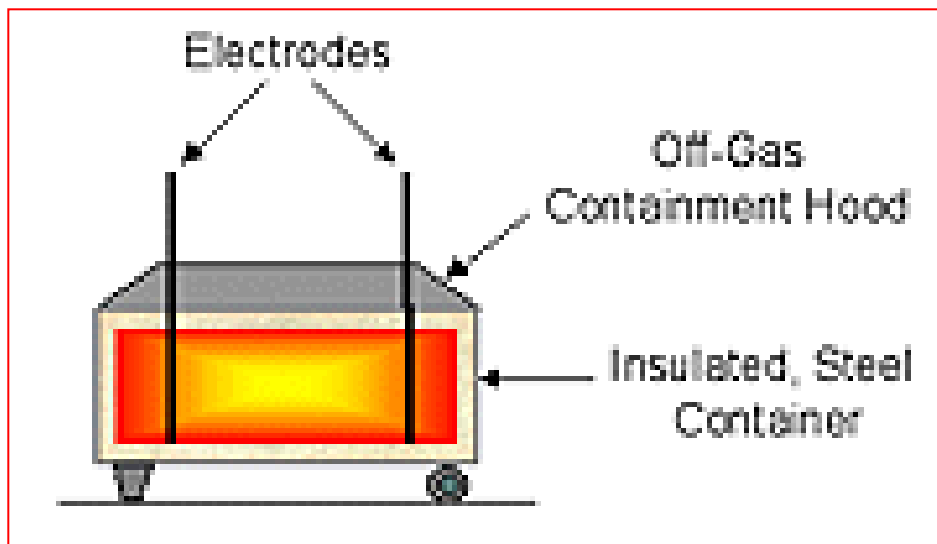
The chemistry of the process is that of **pyrolysis**, i.e. the **organic content is thermally decomposed in the presence of limited amount of oxygen.**

A number of reactions can take place, giving, as result, a wide range of products, namely mono- and dioxide of carbon, elementary carbon, methane, water, hydrogen, etc.

All types of organics are equally destroyed at such high temperatures, including polychlorinated POPs.

In this case, chlorine would mostly transform into hydrochloric acid.

# Vitrifikační technologie - GeoMelt



## GeoMelt In-Container Vitrification

# Vitrifikační technologie - GeoMelt

## Advantages

- ↳ Mobility (all equipment easily transported to site by truck)
- ↳ Low cost technology
- ↳ Simple in operation, no other reagents/materials are required than soil
- ↳ Vitrified product from ICV process is easily transported by truck and the container itself can be re-used or disposed of after treatment
- ↳ Efficiency does not depend much on the waste type
- ↳ Able to simultaneously process mixtures of organic, inorganic and radioactive contaminants
- ↳ The process can accommodate large items of debris, which minimizes the need for size reduction and other handling steps

# Vitrifikační technologie - GeoMelt

## Limitations, disadvantages, and concerns

- ↙ Need to dispose of the vitrified product
- ↙ Only limited to soils (no bulk chemicals can be processed without their mixing with soil)
- ↙ Not applicable to humid soil, dewatering increases costs
- ↙ Does not seem safe and effective for destruction of volatile waste
- ↙ High electricity requirements
- ↙ Formation of dioxins/furans seems to be obvious under the operating conditions
- ↙ Vigorous off-gas treatment is required
- ↙ Use or disposal of the resultant vitrified slag is required
- ↙ No sufficient data to prove feasibility and economic reasonability as concerns application to POPs, especially at their high concentrations
- ↙ Low destruction efficiency

# Hlavní omezení zavedených termických technologií

	Combustion Systems	Thermal Desorption	Pyrolysis
Technical Economical	Require cleaning systems for heavy metals. Need strict control to prevent dioxins formation. Older types of cement kilns are not suitable.	Require dewatering to achieve proper soil moisture levels. It must be linked to a post treatment.	Does not attack inorganic compounds. Performance depends on the soil moisture content, which has correlation with overall cost.
Social	In many cases may attract public opposition.	If it is linked to combustion systems may present public opposition.	Usually does not attract public opposition.
Environmental	Emission of combustion products. Potential release of toxic compounds (dioxins, furans, chlorinated compounds).	Potential of fugitive emissions. Emission of combustion gases and potential formation of dioxins (when linked to combustion systems).	Require controls and systems to prevent dioxins formation. Needs control of combustion gases.

# Hlavní omezení zavedených termických technologií

	Thermal desorption integrated technologies	Plasma Arc Systems	Vitrification
Technical/ Economical	Overall efficiencies of methods are limited by thermal desorption efficiency, that depends on soil type and conditions.	The removal of volatile metals and particulates formed from inorganic components may require treatment; these additional steps may increase the cost. This process usually has a relatively high capital and operating cost. Some systems are limited to treat liquids and gases. Solids can only be treated after extraction or by forming slurry mixtures.	Vitrification is a destructive process and the soil can no longer be used for agricultural purposes. The vitrified matrix may hinder future use of the site if done <i>in-situ</i> .
Social	In some cases may attract public opposition.	Generally not regarded adversely by community.	No known public opposition.
Environmental	Combustion of off-gases requires control and emissions treatment. Process conditions must be selected and controlled in order to minimize the risk of dioxin and furan formation, and require pollution control equipment to treat these in the event that small quantities are formed.	The absence of combustion gases results on a gas emission smaller than for incineration systems. A surge tank is provided to contain any uncontrolled release of gases from the treatment chamber. The use of mechanical seals and operation of the unit at slight negative pressures should prevent any fugitive emissions.	Cautions must be taken to prevent fugitive emissions of vaporized organics. The vitrified nature of the formed matrix greatly reduces any potential leaching of metals or other residual pollutants.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována  
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem  
České republiky**