

C6890 Technologie ochrany prostředí

10. Nespalovací technologie pro likvidaci nebezpečných odpadů

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

Sylabus přednášky

Č	Název přednášky	Obsah přednášky	
10	Nespalovací technologie pro likvidaci nebezpečných odpadů	Chemické a fyzikálně-chemické nespalovací technologie pro likvidaci persistentních, nebezpečných látek a odpadů s těmito látkami, srovnání se spalovacími technologiemi	IH 25.10.

Reducing releases: “...promote available, feasible, practical measures...” (1)

- ↪ Low-waste technologies
- ↪ Less hazardous raw materials
- ↪ Recovery and recycling of wastes
- ↪ Good housekeeping
- ↪ Improved waste management
- ↪ Improved product quality
- ↪ Avoiding Cl bleaching

Reducing releases: “...promote available, feasible, practical measures...” (2)

- ↪ Improved flue-gas cleaning
- ↪ Treatment of residuals and wastes
- ↪ Process changes – e.g. closed systems
- ↪ Process modification – e.g. to improve combustion

All these approaches are set out as valid in the Convention.

The Stockholm Convention and the Corporate Strategy

↪ The Stockholm Convention requires fundamental changes in industry

- Industry that doesn't change will be marginalised

↪ The Corporate Strategy assists those changes by emphasising:

- productivity & market access as routes towards the Millennium Development Goals

- the role of technology transfer and capacity building towards these objectives

The objective of SC

The objective of the Stockholm Convention is to protect human health and the environment from persistent organic pollutants. It differentiates between three categories of POPs:

- ↪ Intentionally produced POPs that are slated for elimination;
- ↪ Intentionally produced POPs are to be reduced and ultimately eliminated, except where there is a specified “acceptable purpose,” such as disease vector control, or exempted usage, in which case the production and/or use of the substance is restricted; and
- ↪ POPs that are unintentionally produced as the result of human activity and which are slated for continued minimization and, where feasible, ultimate elimination of total releases derived from anthropogenic sources.

Waste related provisions

Waste related provisions of the Stockholm Convention are found in Article 6 of this Convention: “Measures to reduce or eliminate releases from stockpiles and wastes” which is the central article pertaining to wastes. The article describes and applies to three categories of POPs wastes:

- ↳ POPs wastes per se or POPs-containing mixtures/formulations. Examples include POPs that were intentionally manufactured, such as PCBs or a POPs pesticide, but which are now prohibited, deregistered, or, if covered by a use exemption in the Stockholm Convention, have expired or been taken out of use;
- ↳ Waste products and articles consisting of, containing or contaminated with a chemical listed in Annex A, B or C; and
- ↳ Stockpiles consisting of or containing chemicals listed in Annex A or Annex once they are deemed to be waste.

Waste handling and disposal

The provisions for waste handling and disposal stipulates that each Party shall:
Take appropriate measures such that wastes, including products and articles upon becoming wastes, are:

- ↪ Handled, collected, transported and stored in an environmentally sound manner;
- ↪ Disposed of in such a way that the persistent organic pollutant content is destroyed or irreversibly transformed so that they do not exhibit the characteristics of persistent organic pollutants or otherwise disposed of in an environmentally sound manner when destruction or irreversible transformation does not represent the environmentally preferable option or the persistent organic pollutant content is low, taking into account international rules, standards, and guidelines, including those that may be developed pursuant to paragraph 2, and relevant global and regional regimes governing the management of hazardous wastes;
- ↪ Not permitted to be subjected to disposal operations that may lead to recovery, recycling, reclamation, direct reuse or alternative uses of persistent organic pollutants.
- ↪ Not transported across international boundaries without taking into account relevant international rules, standards and guidelines;

Transboundary movement of HWs

The Conference of the Parties of Stockholm Convention shall cooperate closely with the appropriate bodies of the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal to, inter alia:

- ↪ Establish levels of destruction and irreversible transformation necessary to ensure that the characteristics of persistent organic pollutants are not exhibited;
- ↪ Determine methods that constitute environmentally sound disposal for stockpiles and for other POPs wastes;
- ↪ Work to establish, as appropriate, the concentration levels of the chemicals listed in Annexes A, B and C in order to define the low persistent organic pollutant content.

Stockholm Convention

- ↪ **POP stockpiles, POP-containing waste and equipment** should be disposed of in such a way that the **POP** content is destroyed or irreversibly transformed so that they do not exhibit the characteristics of **POPs**.
- ↪ **Materials and equipment containing POPs** are not permitted to be subjected to disposal operations that may lead to recovery, recycling, reclamation, direct reuse or alternative uses of **POPs**.
- ↪ **To favour disposal technologies with lower POPs releases (BAT & BEP)**

Disposal of PCBs waste

Wastes and stockpiles have to be disposed of in such a way that the persistent organic pollutant content is destroyed or irreversibly transformed so that they do not exhibit the characteristics of persistent organic pollutants or otherwise disposed of in an environmentally sound manner when destruction or irreversible transformation does not represent the environmentally preferable option.

RBA PTS Projekt

↪ **Prioritní problémy pokud jde o zdroje:**

◆ **Sklady nespotřebovaných pesticidů**



- **Region 3 ~ 80 000 tun**
- **Region 5 ~ 120 000 tun**
- **Další regions ~ 50 000 tun**
- **Celkově ~ 250 000 tun**



Nezahrnuje kontaminovaná místa – 500 000 (Eu)

RBA PTS Projekt

➤ **Prioritní problémy pokud jde o zdroje:**

◆ **Sklady/použití PCBs**

Kolem 1.7 milionů tun bylo vyrobeno

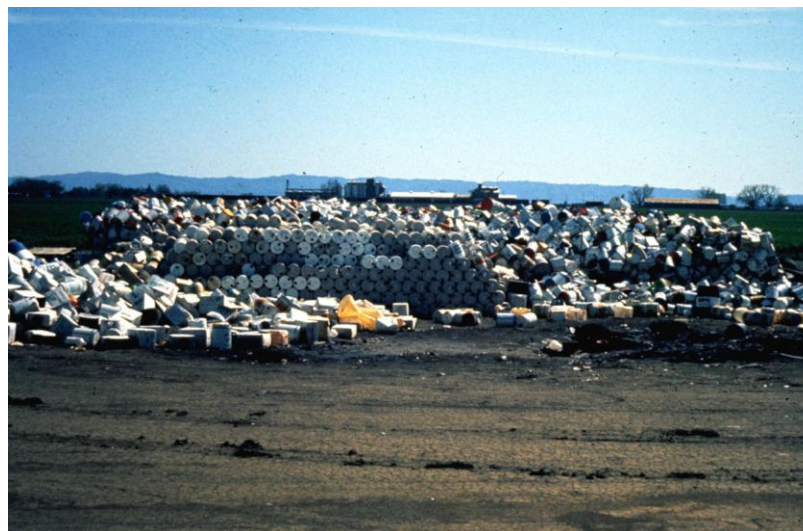


⊕ **Transformátory, kondenzátory, hydraulické kapaliny, skladování v barelech...topné oleje !?**

RBA PTS Projekt

↪ **Prioritní problémy pokud jde o zdroje: nové typy polutantů**

◆ **Záměrně vyráběné látky**

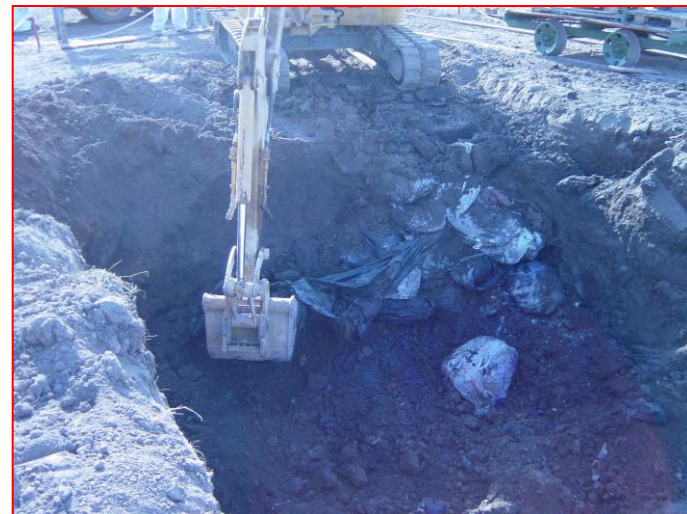


❖ **PBDEs, PFOS, SCCPs, ftaláty, alkylfenoly, HxBB**

Nejhorší případ POPs odpadového hospodářství – ukládání na skládkách



Best environmental practise – best storage practise





Best environmental practise – best storage practise



- ↪ **Dočasné řešení problémů s POPs odpady do doby než bude dostupná vhodná destrukční metoda nebo dostupná kapacita pro zneškodnění**
- ↪ **Ekonomicky v současné době přijatelnější a reálnější než výstavba nových zařízení pro likvidaci (spalovacích či nespalovacích)**

Požadavky na akceptovatelné způsoby likvidace POPs

Destrukce a/nebo nevratná transformace POPs odpadů musí
dosahovat destrukční účinnosti (DE)/ destrukční a
odstraňovací účinnosti (DRE) 99.9999%

UNITED NATIONS		EP
	United Nations Environment Programme	Distr. GENERAL
		UNEP/CHW/OEWG/1/INF/6 25 March 2003
		ENGLISH ONLY
<hr/>		
OPEN-ENDED WORKING GROUP OF THE BASEL CONVENTION ON THE CONTROL OF TRANSBOUNDARY MOVEMENTS OF HAZARDOUS WASTES AND THEIR DISPOSAL		
First session Geneva, 28 April to 2 May 2003		
Item 5 (d) of the provisional agenda*		
DRAFT TECHNICAL GUIDELINES ON THE ENVIRONMENTALLY SOUND MANAGEMENT OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS AS WASTES		

$$DRE = \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} 100$$

W_{in} je hmotnostní rychlost POHC
(POHC Principle Organic
Hazardous Constituent) ve
vstupujícím odpadu, W_{out}
hmotnostní rychlost emisí
POHC v proudu spalin
jdoucích ze zařízení.

Destrukční a odstraňovací účinnost (DRE)

Destrukční a odstraňovací účinnost (DRE)

$DRE = 100 \times [1 - (\text{celkové množství polutantů v komínových emisích}) \div (\text{celkové množství polutantů vstupující do reaktoru})]$

↪ DRE ignoruje polutanty vystupující jako tuhé nebo kapalné zbytky (e.g. škvára, odpadní vody)

Destrukční účinnost (DE)

$DE = 100 \times [1 - (\text{celkové množství polutantu ve všech typech výstupů}) \div (\text{celkové množství polutantů vstupujících do reaktoru})]$

Procesy akceptovatelné Basilejskou úmluvou pro destrukci a nevratnou transformaci odpadů s obsahem POPs (Annex IVA and IVB of the Basel Convention)

Proces	DE/DRE (%)	Cena
Alkalická redukce	Ne	
Bazicky katalyzovaný rozklad	99.99-99.9999	↑
Spolu-spalování v cementárenských pecích	99.99-99.9999	←
Chemická redukce v plynné fázi	99.99-99.9999	↑
Spalování nebezpečných odpadů	99.99-99.9999	↑
Elektrochemická oxidace	99.995	
Oxidace stříbrem	Ne	
Plasma arcs	99.99-99.9999	↑
Oxidace superkritickou vodou	Ne	

Destrukční technologie pro POPs

Oxidativní procesy:

- ↪ Vysoko-teplotní spalování
- ↪ Cementárenské pece
- ↪ Super-kritická vodní oxidace
- ↪ Oxidace roztavenými solemi
- ↪ Elektrochemická oxidace
- ↪ Pokročilé oxidační procesy

Destrukční technologie pro POPs

Redukční procesy:

- ↪ Katalytická hydrogenace
- ↪ Technologie solvatovaných elektronů
- ↪ Redukce sodíkem
- ↪ Dehalogenační procesy
 - Bazicky katalyzovaná dechlorace
 - Alkalický polyethylen glykolátový (APEG) proces
- ↪ Chemická redukce v plynné fázi
- ↪ Pyrolýza roztavenými kovy

Destrukční technologie pro POPs

Další procesy:

↪ Plasma arc

↪ Fotochemická degradace

Vysokoteplotní spalovací procesy

A chemical reaction in which a substance reacts rapidly with oxygen with the production of heat and light.

Such reactions are often free-radical chain reactions, which can usually be summarized as the oxidation of carbon to form its oxides and the oxidation of hydrogen to form water.

A Dictionary of Science (Oxford University Press, © Market House Books Ltd 1999)

Vysokoteplotní spalovací procesy

- ↪ **Větší část odpadů s PCBs a OCPs je v současnosti likvidována spalováním. Hlavním důvodem je fakt, že tyto technologie jsou v současnosti technicky dobře vyvinuté a snadno dostupné v řadě průmyslových zemí.**
- ↪ **Většina těchto zařízení se nachází v Evropě a Severní Americe.**
- ↪ **Spalovny NO jsou v některých zemích zakázány (Japonsko (PCBs) a Australia).**

Vysokoteplotní spalovací procesy

Spalování odpadů je metoda dostupná v průmyslovém měřítku, o jejím provozování je dostatek znalostí a informací, jenž je schopna snižovat škodlivost řady chemických látek.

Základní charakteristika:

- ↪ Likvidace tuhých, kapalných a polokapalných odpadů, jenž nemohou být skládkovány nebo zpracovány chemiky či fyzikálně bez škodlivých vlivů na prostředí, vzhledem k jejich složení a obsahu nerozložitelných látek,
- ↪ Minimalizace potenciálního nebezpečí a obsahu škodlivých látek v odpadech, zvláště rozkladem organických látek,
- ↪ Podstatná redukce objemu a váhy,
- ↪ Využití energetického obsahu odpadů.

Co to je „ne-spalovací technologie“?

- ↪ Rozklad látek v nepřítomnosti kyslíku
- ↪ Rozklad neprobíhá v plameni
- ↪ Rozklad probíhá za teplot nižších než jsou při spalování nebo plazmové technologie

Co to je „ne-spalovací technologie“?

The definition of non-thermal technologies proposed by US DOE is as follows:

„Non-thermal treatment means the destruction of hazardous organic waste in a device which uses chemical or electrochemical oxidants other than oxygen or air as the primary means to change the chemical, physical, or biological character or composition of the hazardous waste. Moderate increases in temperature may be used to accelerate the rates of the organic destruction reactions but gas phase oxidation or pyrolytic degradation with or without combustion flames or plasma arcs is not included in these systems.”

Chemická redukce v plynné fázi (GPCR)

Tato technologie je založena na termochemické reakci vodíku s organickými sloučeninami.

Vodík reaguje s organickými sloučeninami při teplotách nad 850 °C a redukuje tyto na nižší uhlovodíky (většinou methan).

Reakce je prováděna s vodíkem (> 65%) a vodní parou (20 – 30%), produkty jsou methan a stopová množství dalších lehkých uhlovodíků, oxid uhelnatý a HCl (v případě dekontaminace chlorovaných uhlovodíků).

Tímto způsobem je možno kvantitativně rozložit hydrogenační reakcí PCBs, PAHs, chlorfenoly, dioxiny, chlorbenzeny, pesticidy a herbicidy až na methan.

Chemická redukce v plynné fázi (GPCR)

Část methanu reaguje dále s vodou na vodík a oxid uhelnatý.

Nezreagovaný methan je možno dále konvertovat na vodík v procesu katalytické reformace nebo spalovat.

Metoda GPCR je v případě dekontaminace pevných odpadů rovněž kombinována s předcházející termickou desorpcí.

Pokud desorpční jednotka pracuje v redukční vodíkové atmosféře, dochází ke zvýšení účinnosti procesu, neboť dochází k dekontaminaci v obou stupních.

Vzhledem k tomu, že při metodě se používá voda, není přítomnost určitého množství H_2O ve zpracovávaných odpadech na závadu.

Chemická redukce v plynné fázi (GPCR)

GEF PDF-B

Implementing Agency: UNDP

Executing Agency: UNIDO

NGO Partner: The Environmental Health Fund

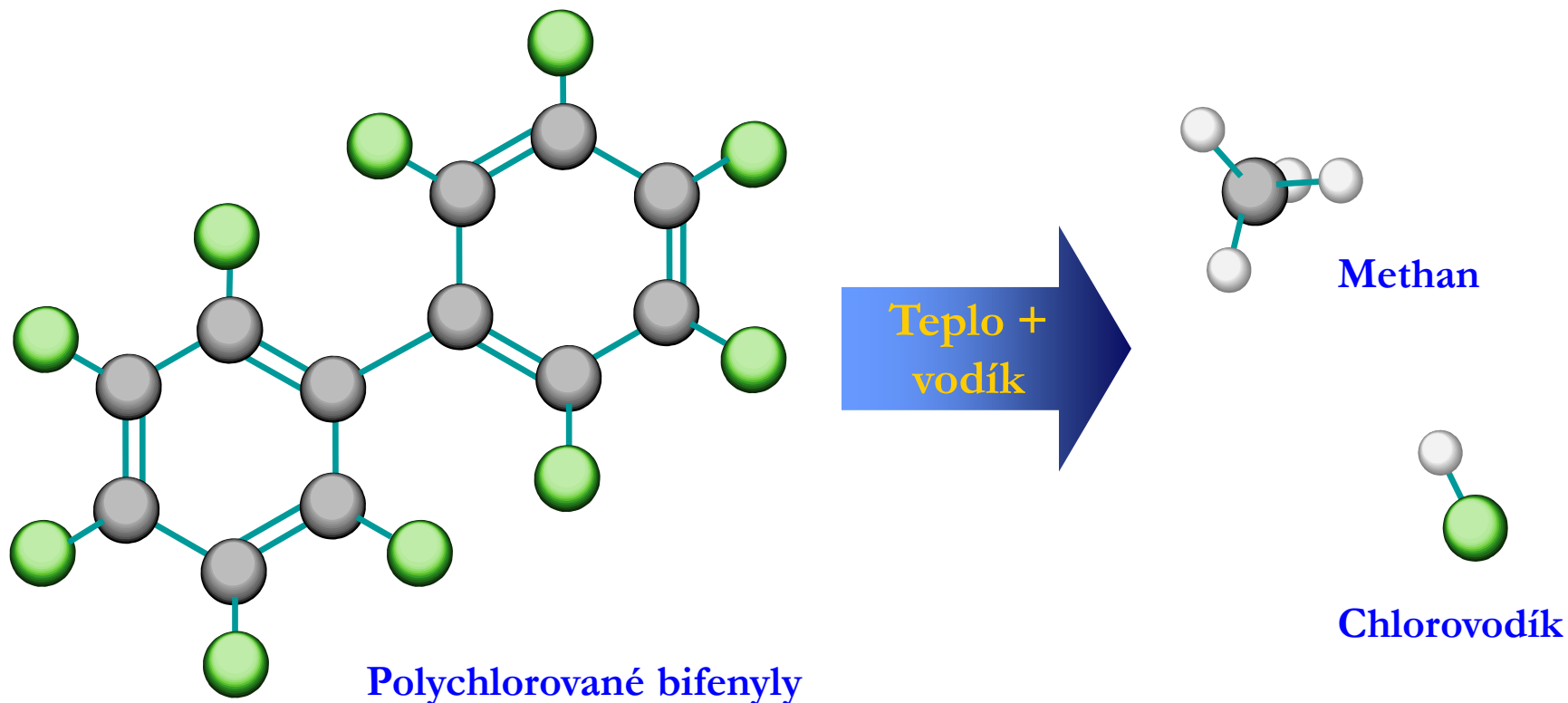
GEF Portfolio: International Waters

Operational Programme: Contaminant-Based

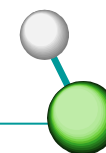
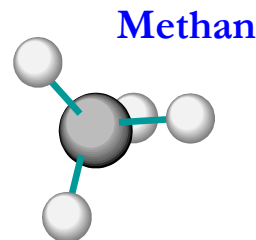
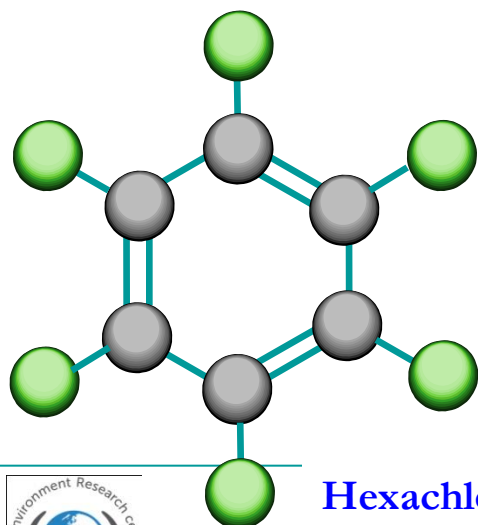
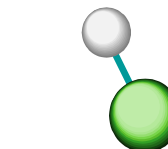
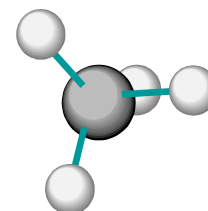
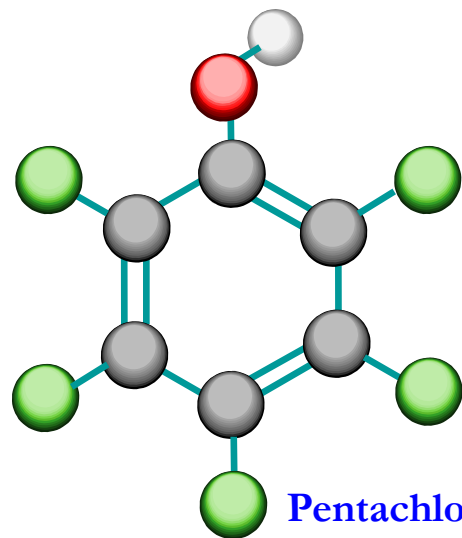
Project Title:

Demonstration of Viability and Removal of Barriers that Impede Adoption and Effective Implementation of Available, Non-Combustion Technologies for Destroying Persistent Organic Pollutants – (Non-Com-POPs)

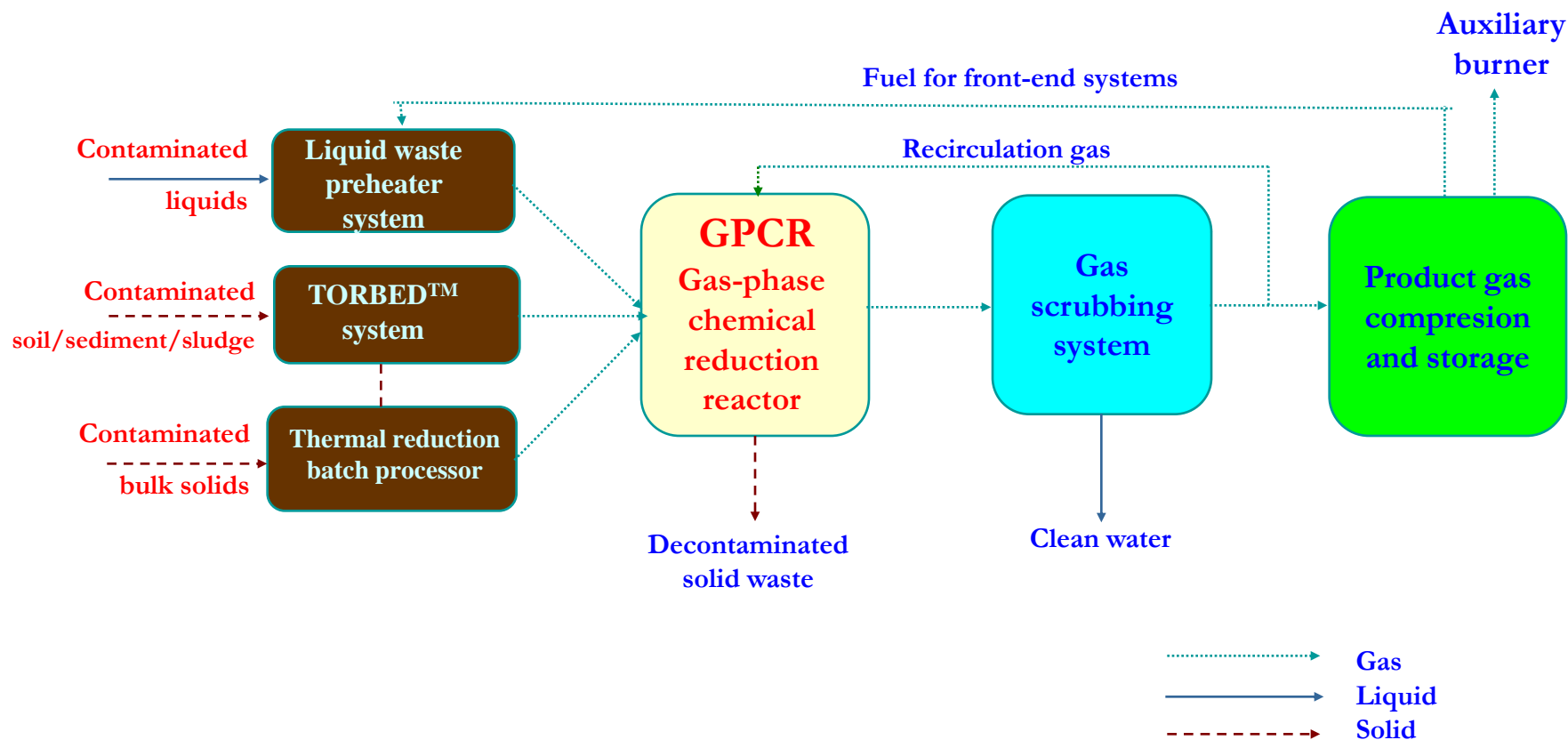
Chemická redukce v plynné fázi (GPCR)



Chemická redukce PeCP a HCB v plynné fázi (GPCR)



Chemická redukce PCBs v plynné fázi - blokové schéma procesu

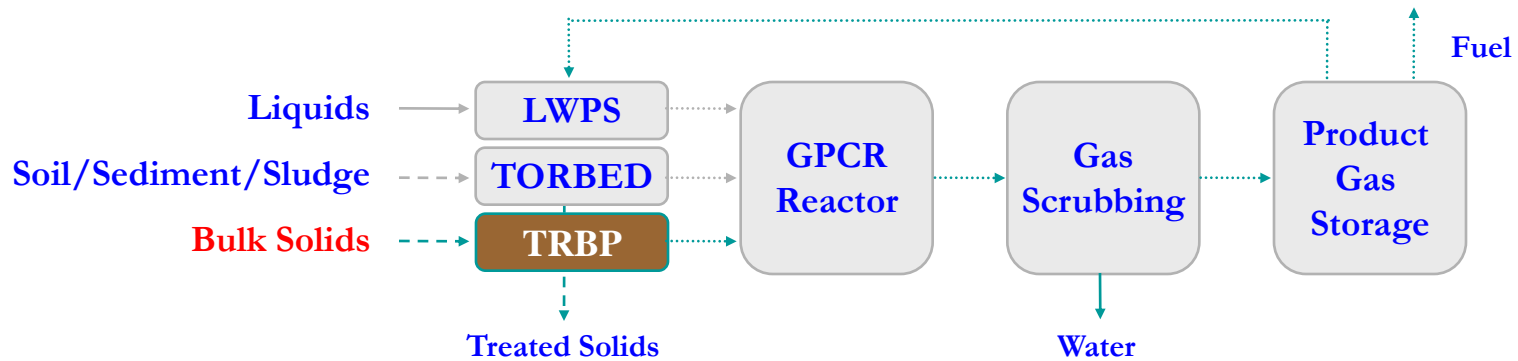


Chemická redukce PCBs v plynné fázi

Typ odpadů	Typ zařízení (základní)
Směsné tuhé odpady – elektrická zařízení, balené odpady, dřevěnné palety, sut', různé tuhé odpady	TRBP (Thermal Reduction Batch Processor)
Kapalné odpady – oleje s obsahem PCBs, olejové odpady, vodnaté odpady	LWPS (Liquid Waste Preheater System) pro homogenní kapaliny s nízkým obsahem suspendovaných tuhých částic; TRBP pro všechny ostatní kapaliny
Granulované tuhé odpady – půdy, sedimenty, kaly	TORBED

Desorbované nebo vytěkané organické kontaminaty z těchto základních zařízení jsou vedeny do GPCR reaktoru k destrukci

Gas-Phase Chemical Reduction – Eco Logic Process Thermal Reduction Batch Processor (TRBP)



Accommodates bulk solids such as electrical equipment, drummed material, concrete, wood pallets, etc.

Desorbs organics from solids:

- material is loaded in
- oxygen is purged from vessel
- heated in presence of hydrogen to appx. 600°C

One full-scale TRBP treats up to 75 tonnes per month (can be doubled to 150 tonnes per month with addition of second TRBP)

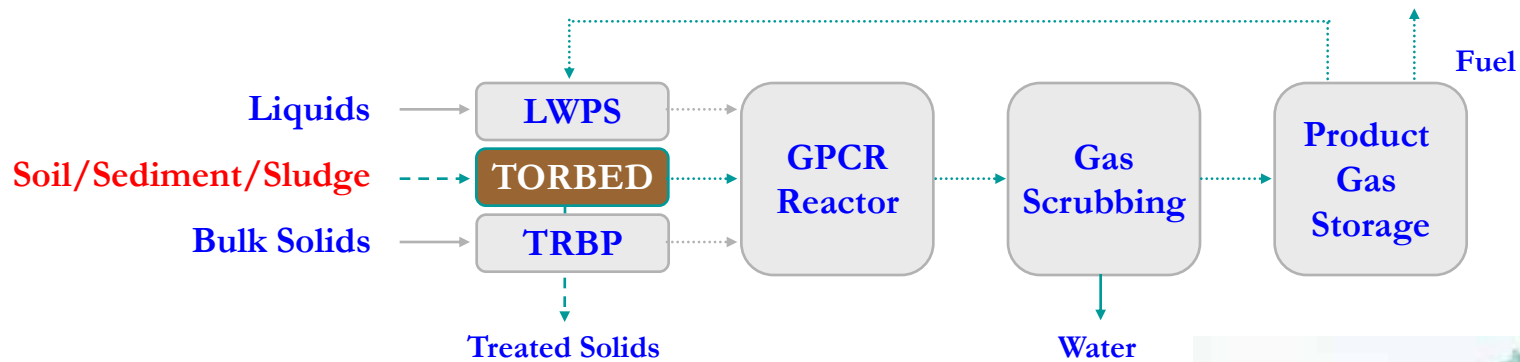


Research Centre

<http://>

Full-Scale TRBP at Kwinana, Western Australia

Gas-Phase Chemical Reduction – Eco Logic Process - TORBED™ Reactor



- ↳ TORBED™ developed by Torftech Limited (UK); Torftech (Canada) Inc. is located in Oakville, Ontario
- ↳ Expertise provided by Torftech is gas-solids handling
- ↳ TORBED™ used extensively in the mining industry; also proven for separation of organics from soil and sediment
- ↳ Used in conjunction with GPCR for high-throughput treatment of granular solids (soil, sediment); full-scale rates of approximately 200 tonnes per month

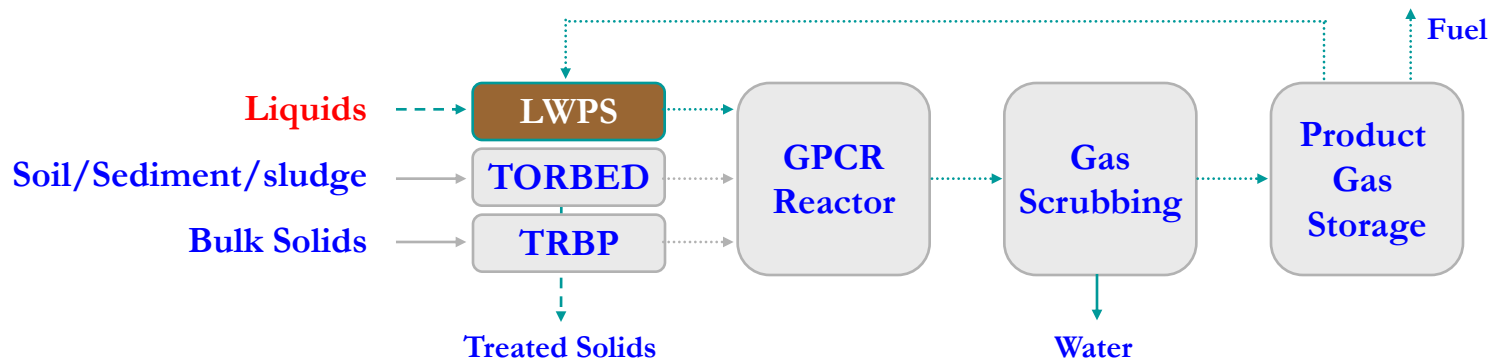
5 tph TORBED Plant



TORBED Facility at Heijmans Asphalt Plant, Holland

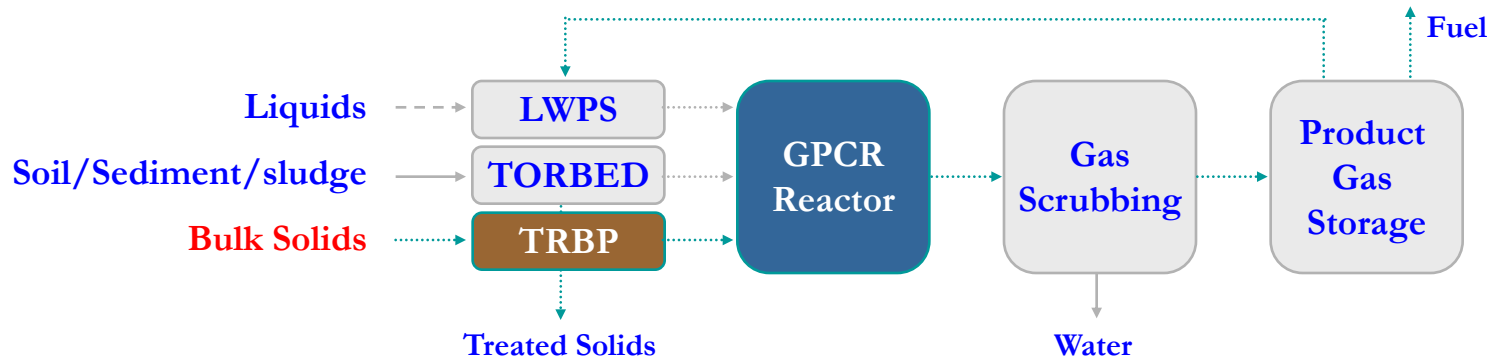


Gas-Phase Chemical Reduction – Eco Logic Process Liquid Waste Preheater System (LWPS)



- ↪ Used for vaporizing liquids prior to introduction to the reactor
- ↪ Full-scale throughput is 3 L/min
- ↪ Suitable for homogeneous liquids with suspended solids content up to 0.5 %
- ↪ Liquids with higher suspended solids are treated in the TRBP
- ↪ LWPS currently a part of portable GPCR demonstration unit; will be a component of all future units

Gas-Phase Chemical Reduction – Eco Logic Process Example of Thermal Reduction Barch Processor/Reactor Combination

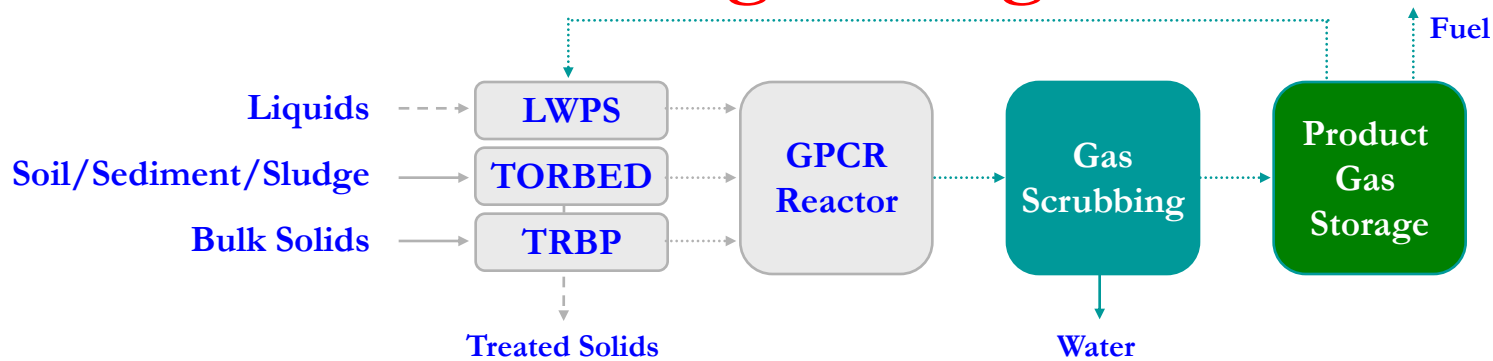


Liquid and solid wastes are placed into the TRBP, which is then heated to approximately 600°C in a hydrogen-rich (oxygen deficient) atmosphere. Contaminants that volatilize off of the solids and liquids are then swept into the GPCR reactor for destruction.

Volatilized contaminants from the TRBP are swept into the reactor, where GPCR occurs in a hydrogen-rich (oxygen deficient) atmosphere at approximately 875 °C. Gases exiting the reactor (primarily methane, hydrogen and hydrogen chloride), are scrubbed to remove heat, particulate and acid, and then stored for reuse as a fuel.

Gas-Phase Chemical Reduction – Eco Logic Process

Gas Scrubbing, Storage and Reuse



Two-stage scrubber for removing acid gases, heat and particulate; depending on waste type, may also use additional scrubbing towers (e.g. wash oil)

Liquid output from scrubbers is carbon filtered, stored and tested, prior to disposal (irrigation, sewer, surface water)

Resulting gas is methane and hydrogen rich (“Product Gas”); product gas is compressed, stored and monitored

If suitable, gas is reused as fuel for front-end equipment, or consumed in an auxiliary burner
Gas that is unsuitable for reuse is conveyed back to the reactor for reprocessing



Efficiency of Eco Logic GPCR Technology

Waste Disposal at General Motors of Canada Ltd.

- ↪ Demonstration project conducted from February 1996 to September 1997, under Ontario Ministry of Environment permits
- ↪ Processed more than 1 000 tons of PCB-contaminated material
- ↪ Waste matrices included electrical equipment, high-strength oil, soil/sediment, concrete, PPE and miscellaneous other solids
- ↪ Extensive regulatory testing showed compliance with all permit requirements, and PCB destruction efficiencies of at least 99.999999% (“8-nines”)

Commercial-Scale Treatment of PCB Oil containing PCBs, chlorobenzenes and PCDD/F

<i>Regulatory Test</i>	<i>PCBs</i>	<i>CBs</i>	<i>PCDDs/Fs</i>
<i>Destruction and Removal Efficiency DRE (%)</i>			
Test 1	99.9999996	99.9999842	99.999 to 99.9999*
Test 2	99.9999985	99.9999985	
Test 3	99.9999997	99.9999977	
<i>Destruction Efficiency DE (%)</i>			
Test 1	99.9999996	99.9999836	99.999 to 99.9999*
Test 2	99.9999985	99.9999972	
Test 3	99.9999808	99.9999971	

* Detection limits used in calculation – therefore DREs/Des may be even higher

Plasmové technologie

- Tyto technologie používají k destrukci toxických odpadů **plasmového oblouku, který dosahuje extrémně vysokých teplot (kolem 10 000 °C).**
- Odpadem z tohoto procesu jsou: plynné složky jako H₂, CO, kyselé plyny a ztavené popeloviny v pračce (skruberu).
- Výhodou tohoto postupu je, že jsou rozloženy i žáruvzdorné sloučeniny, zařízení může být konstruováno jako přenosné a trvání procesu je krátké.

Plasmové technologie

Plasmové pole je vytvářeno při průchodu elektrického výboje plynem.

Při průchodu plynem je elektrická energie přeměněna v energii tepelnou a ta je následně absorbována molekulami plynu, které se aktivizují do ionizovaného stavu.

Při tomto ději je dosahováno teplot v rozmezí **5 000 – 15 000 °C**.

Materiál vystavený plasmě je postupně atomizován, ionizován, pyrolyzován a konečně destruován při interakci s rozpadajícími se produkty rozpadu plasmy.

Plasmové technologie

Výhody:

- ↪ **Plasmový systém se vyznačuje intenzivní radiací tepla, a proto je přenos tepla do odpadu (kapalného i tuhého) mnohem rychlejší než při jiných formách termického zpracování.**
- ↪ **Plasmový systém likvidace odpadu je svojí podstatou pyrolyzní, prakticky nevyžaduje kyslík. Z toho důvodu je množství odplynu menší než u konvenční termické metody. Tudíž i zařízení na čištění odplynu může být menší.**
- ↪ **Vysoká teplota spolehlivě rozkládá i jinak obtížně rozložitelné sloučeniny.**
- ↪ **Účinnost destrukce a odstranění (DRE) je v procentech vyšší než 99.999**

Plasmové technologie

Nevýhody:

- ↪ Vysoké teploty kladou velké požadavky na konstrukční materiály
- ↪ Plasmový oblouk je velmi citlivý na fluktuace v množství či kvalitě přiváděného materiálu. To vyžaduje důkladnou homogenizaci přiváděného odpadu. To je zvláště obtížné v případech zpracování odpadu z různých zdrojů
- ↪ Vysoká spotřeba energie

Plasmové technologie

Použití:

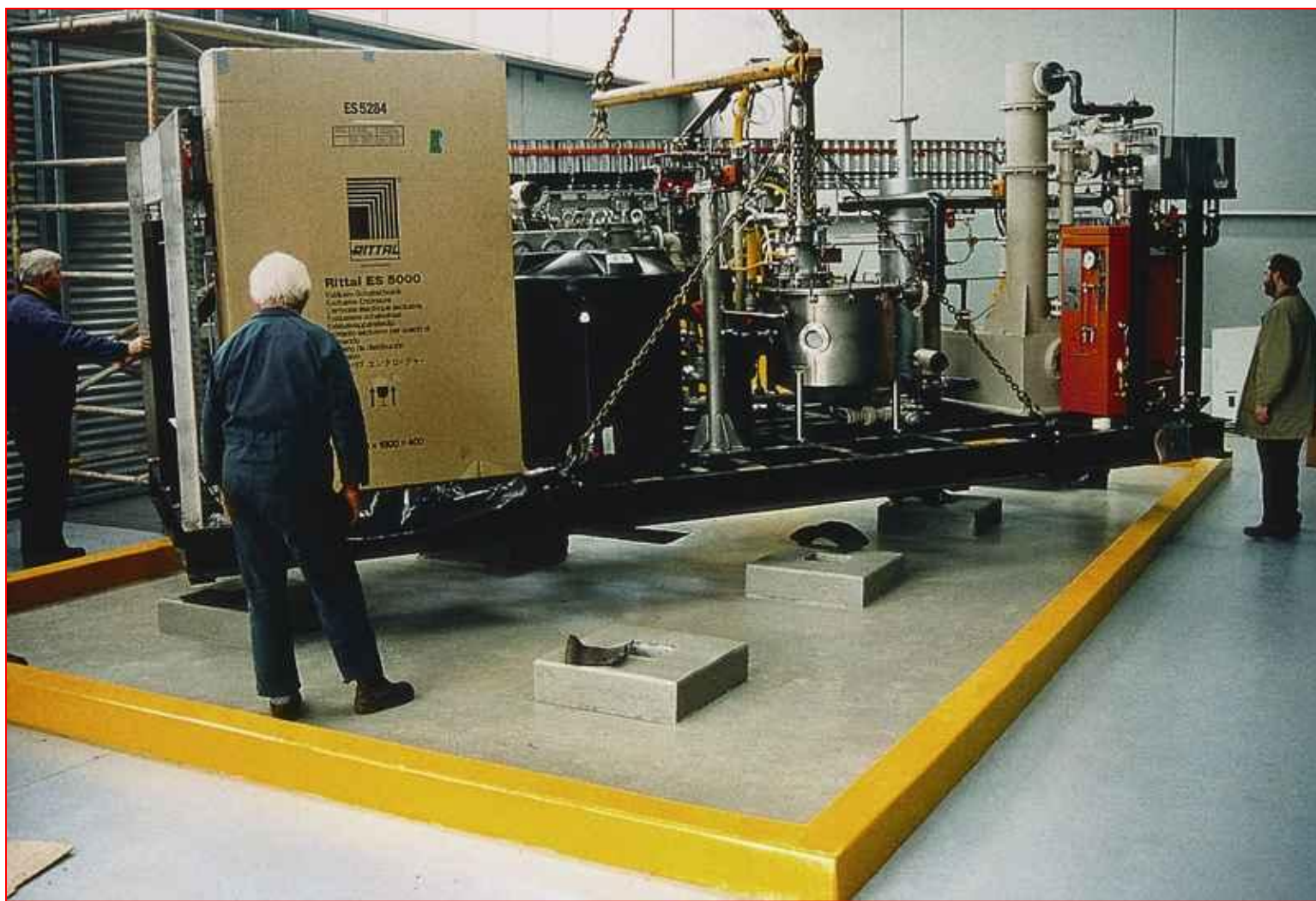
Plasmový oblouk může být používán jak k likvidaci kapalných odpadů, tak i k rozkladu organických sloučenin v tuhé fázi s následnou vitrifikací.

Technologie je používána na zvlášt' obtížně rozložitelné látky jako PCBs, pesticidy, freony, atd.

Plascon - Nufarm Unit



Plascon - Skid installation



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Plascon - ODS Unit



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Plascon - BCDT Unit



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Katalytická dechlorace v alkalickém prostředí (BCD, Base Catalysed Dechlorination)

Spočívá v tepelné destrukci halogenovaných alifatických a aromatických organických látek pomocí sloučenin alkalických kovů nebo kovů žíravých zemin (např. NaHCO_3 , KOH , NaOH).

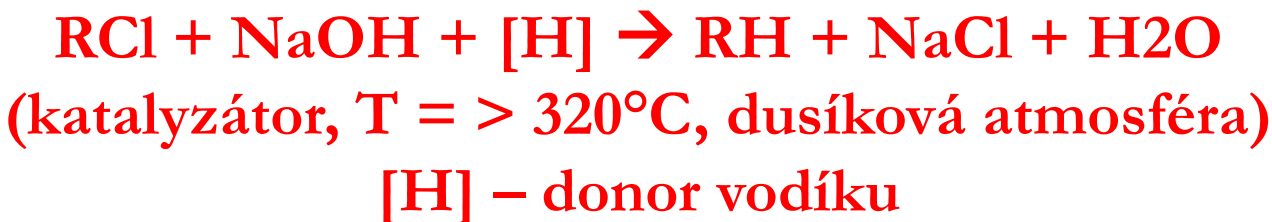
Kontaminované materiály mohou být ve vodném i organickém prostředí, přičemž destruktivní proces probíhá až po odvodnění reakčního systému.

Katalytická dechlorace v alkalickém prostředí (BCD, Base Catalysed Dechlorination)

Destrukční proces probíhá za předpokladu, že v systému je přítomen donor vodíku (např. průmyslový tekutý parafin), katalyzátor a zdroj uhlíku.

Reakční doba je uváděna v rozmezí 0,5 - 3 h, při teplotách 200 - 400 °C v tlakovém reaktoru.

Tlaková destrukce POP látek probíhá i v přítomnosti hydroxidu vápenatého při 100 - 300 °C



Katalytická dechlorace v alkalickém prostředí (BCD, Base Catalysed Dechlorination)

Metoda je vhodná pro destrukci chlorovaných sloučenin a vysoce kontaminovaných materiálů např. halogenovaných VOCs a SVOCs, PCBs, PCDDs/Fs a pesticidů (HCHs) (kupř. na úrovni $100 \text{ g PCBs.kg}^{-1}$ při zůstatkové kontaminaci 2 mg.kg^{-1}), dále pak k likvidaci koncentrátů při extrakčních dekontaminačních metodách, zvláště pak při použití vysoce vroucího rozpouštědla, které navíc může být i donorem vodíku v systému.

Použití této metody je však neekonomické pro značně vlhké kontaminované materiály nebo odpadní kaly.

Katalytická dechlorace v alkalickém prostředí (BCD, Base Catalysed Dechlorination)

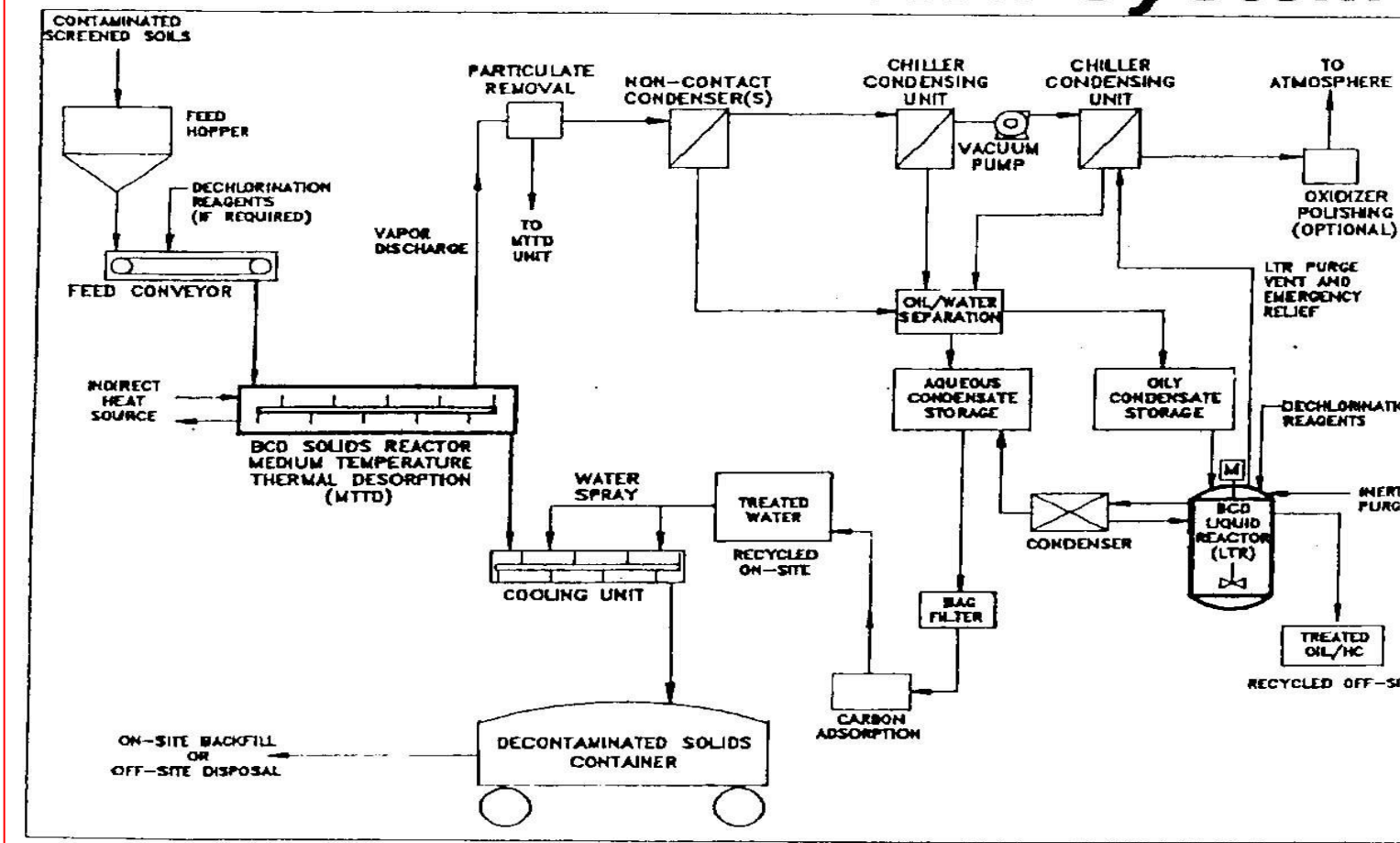
BCD technologie je doporučována EPA jako alternativní technologie ke spalovacím procesům pro destrukci PCBs.

Metoda je vhodná pro detoxifikaci PCBs v kondenzátorových transformátorových a motorových olejích.

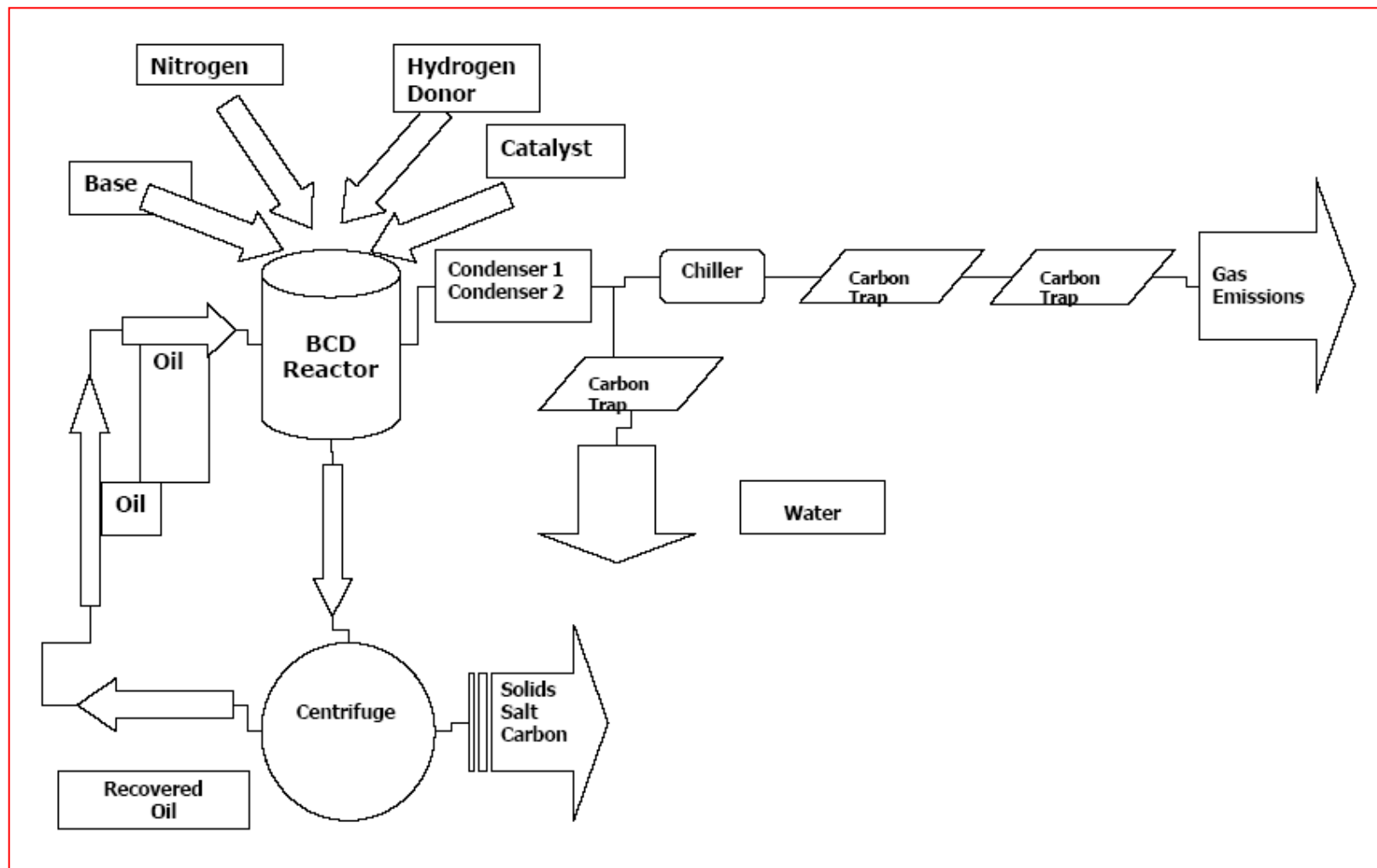
V praxi bývá často provozována dvoustupňově, přičemž první stupeň představuje termická desorpce.

Katalytická dechlorace v alkalickém prostředí (BCD, Base Catalysed Dechlorination)

BCD Therm-O-Detox System



Katalytická dechlorace v alkalickém prostředí (BCD, Base Catalysed Dechlorination) – čištění půd



Aplikace BCD technologie v ČR

Projekt dekontaminace - Spolana a.s. Neratovice



History of the contamination

The Spolana chemical site is a large chemical complex based on chlorine chemistry.

During the 1960s, the production unit called PCP (pentachlorophenol) produced insecticides and herbicides.

Due to the increase of serious illness among the workers, this unit was shut down in 1968.

A number of risk analyses and feasibility studies have proven the existence of the most dangerous dioxin (2,3,7,8 tetrachlordibenzo-para-dioxin), produced as a by-product by this unit.

Others risk analyses and studies have confirmed the extremely high level of contamination and classified this area as old environmental burden.

Obsah budov – procesní zařízení



Obsah budov – chemické odpady



Building Decontamination Process

Health and Safety Issues

↪ **Unknown, uncontrolled conditions – difficult to quantify dioxin exposure levels**

→ **Limit high-level exposure to only the workers inside the contaminated buildings.**

- **Package the most contaminated material in a manner to prevent re-exposure to operators of the technology.**

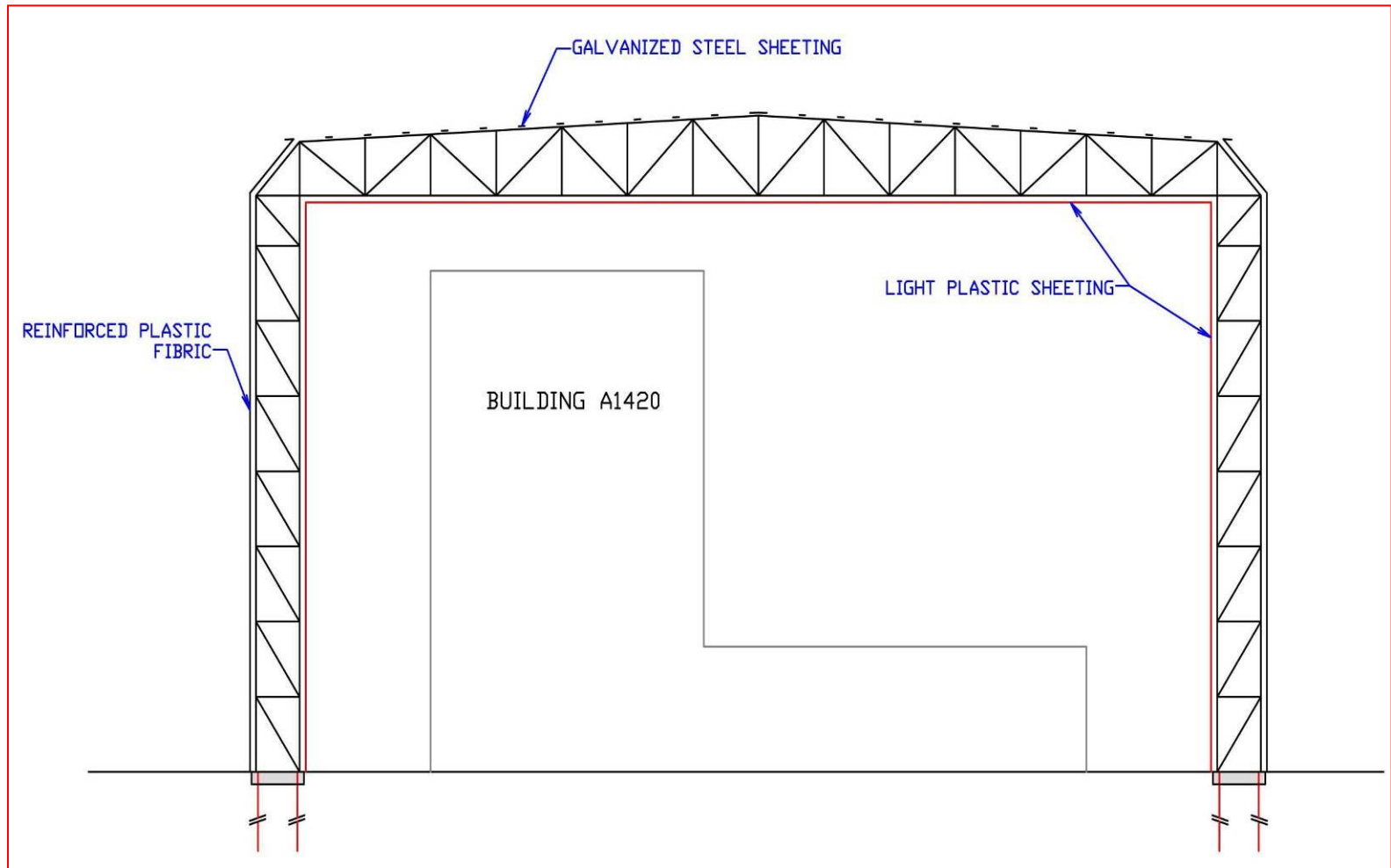


Content of Buildings

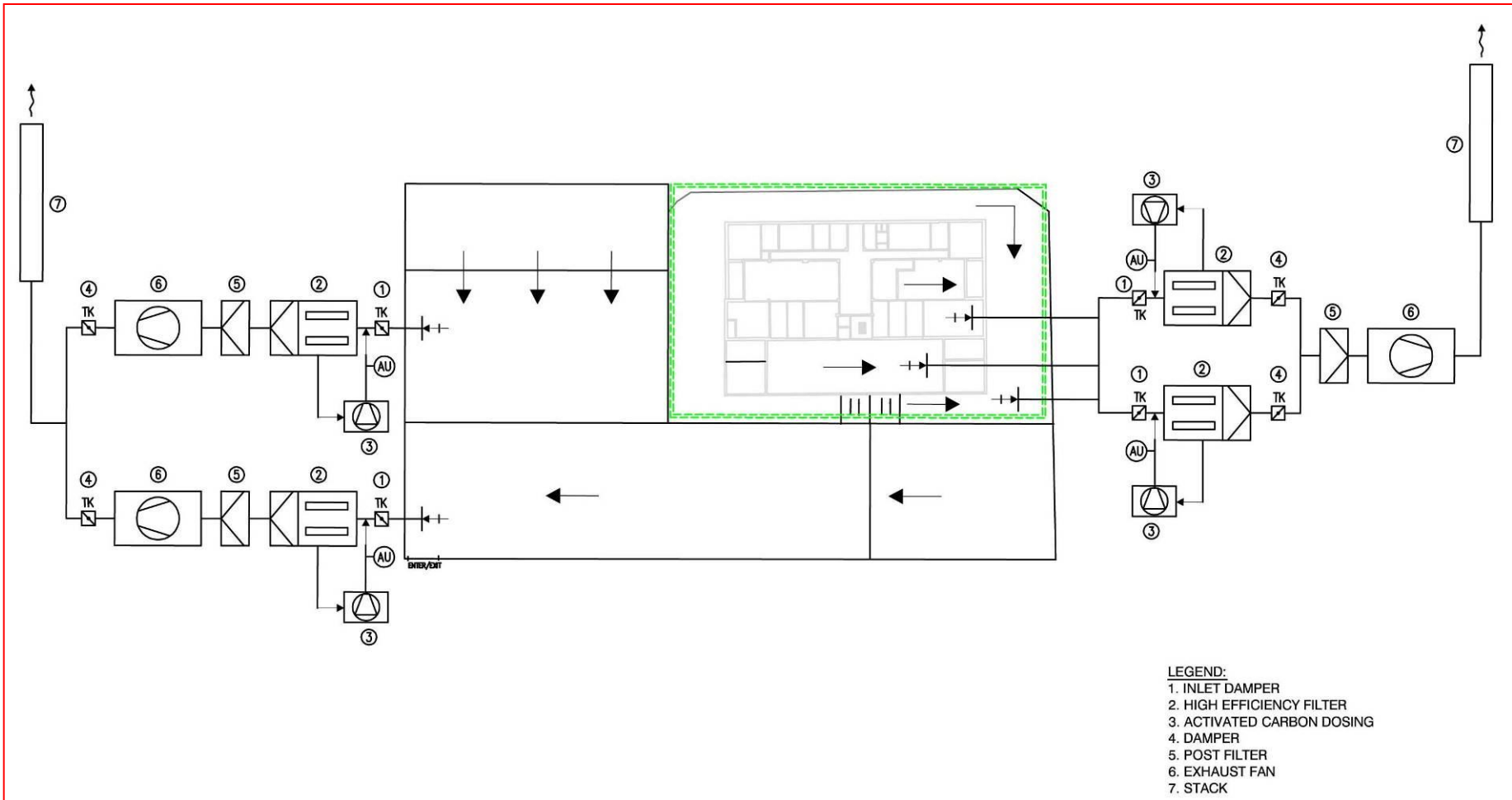
Stored chemical waste (130 tonnes in ISO Containers)



Decontamination/Demolition



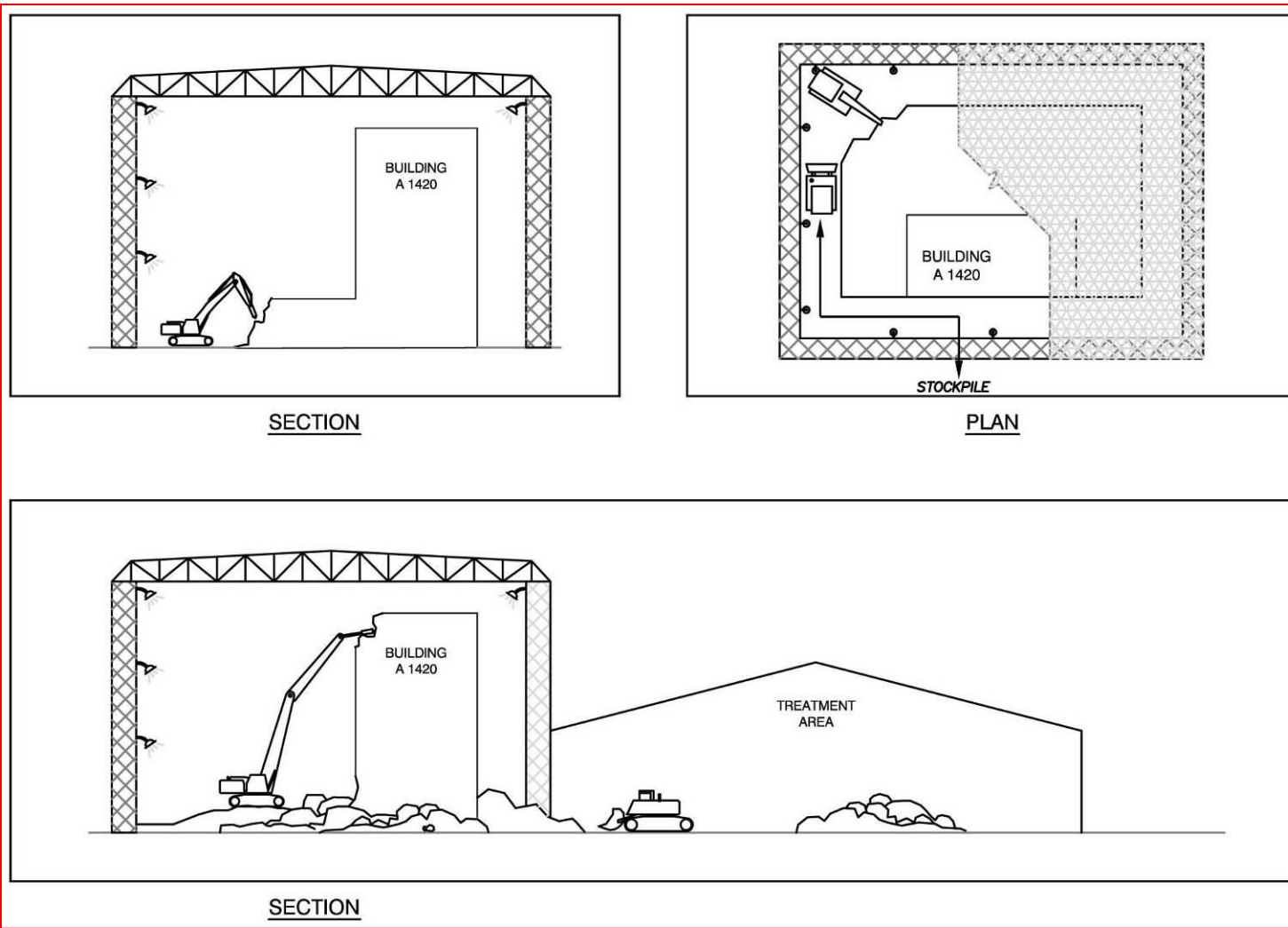
Decontamination/Demolition under pressure air system



Decontamination process



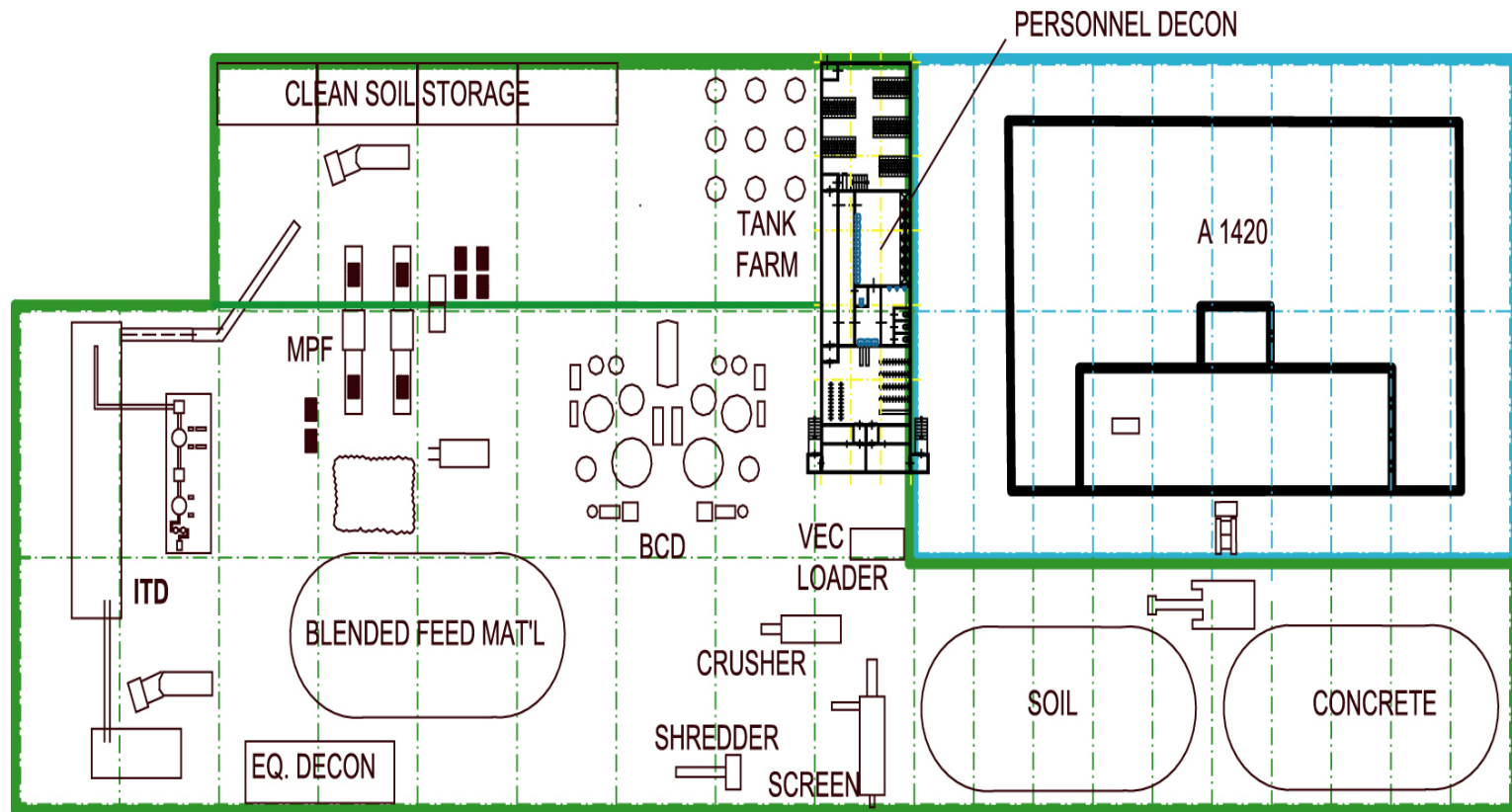
Demolition of Buildings



Estimated Quantity of Materials

Waste Description	Tonnes
Contaminated soil	23 115
Building rubble	8 928
Miscellaneous chemicals	161
Timber /cloth	52
Dry dust	50
Steel	3 053
Glass	13
Plastic	50

Logistics and Pre-Treatment



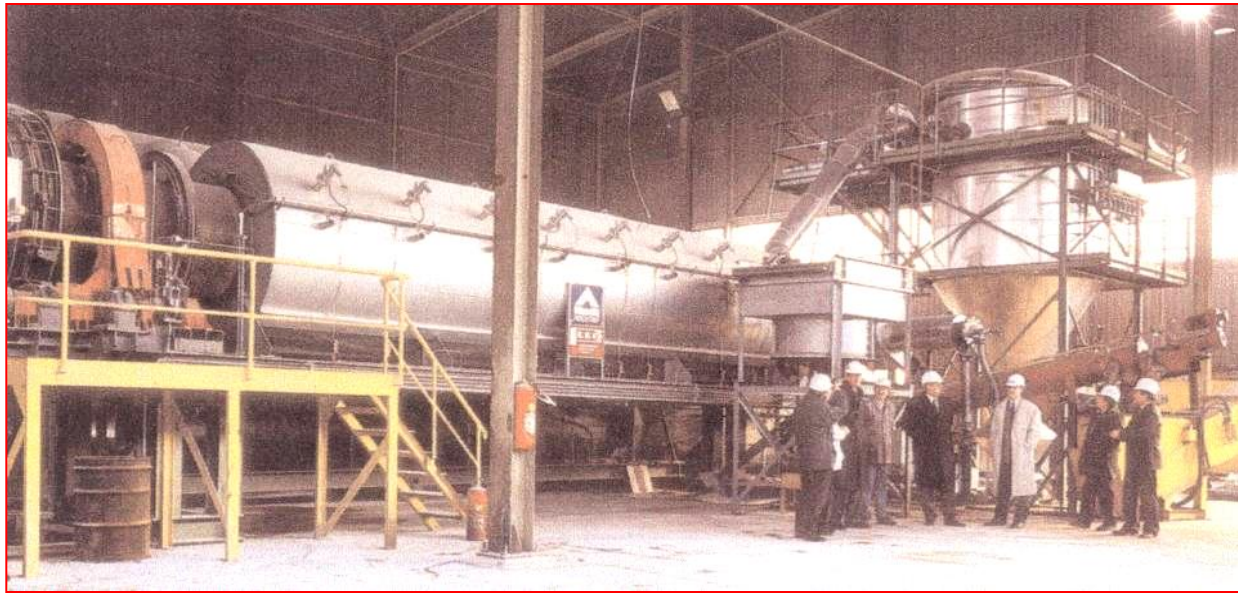
ITD Facility, Herne, Germany



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

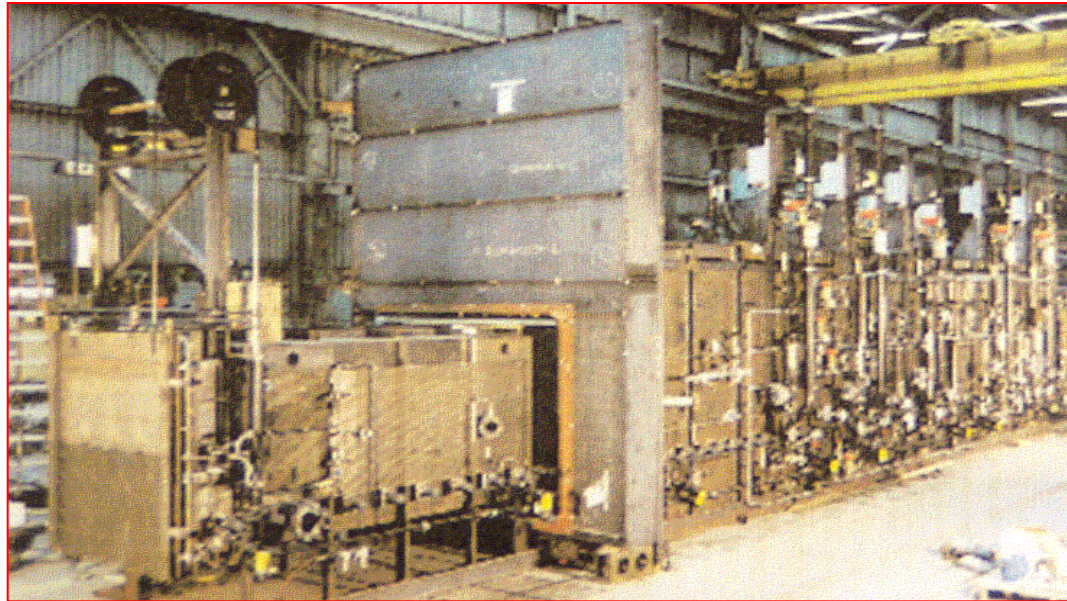
<http://recetox.muni.cz>

Indirect Thermal Desorption (ITD)



- ↪ Indirect desorption under an inert atmosphere
- ↪ Desorbed contaminants are condensed and recovered for BCD Treatment
- ↪ Soil, concrete, and brick
- ↪ Shredded timber/textile blended into soil and treated by the ITD

Metal Parts Furnace



- ↪ Technology used for steel parts contaminated with chemical warfare agents
- ↪ Multiple units in operation by the US Army
- ↪ Contaminants desorbed and condensed for treatment by BCD
- ↪ Only approach for complicated shapes

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

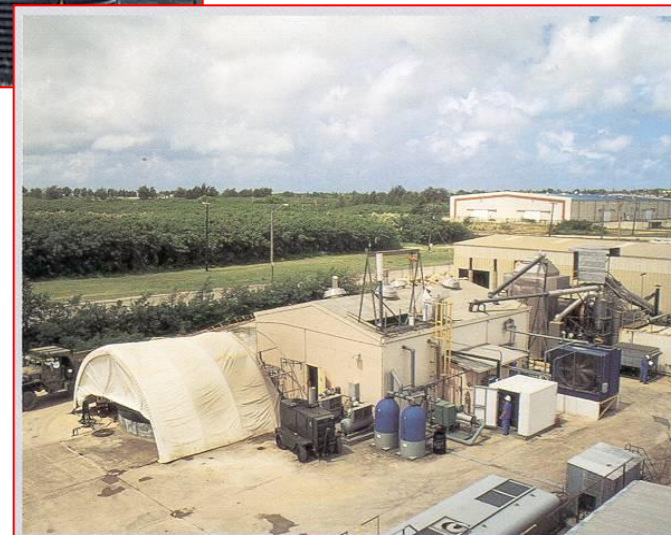
<http://recetox.muni.cz>

10 m³ Reactor, Mexico



BCD Applications

Olympic Site, Australia



BCD Project, US Navy, Guam

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Pilot Plant, Spolana Neratovice

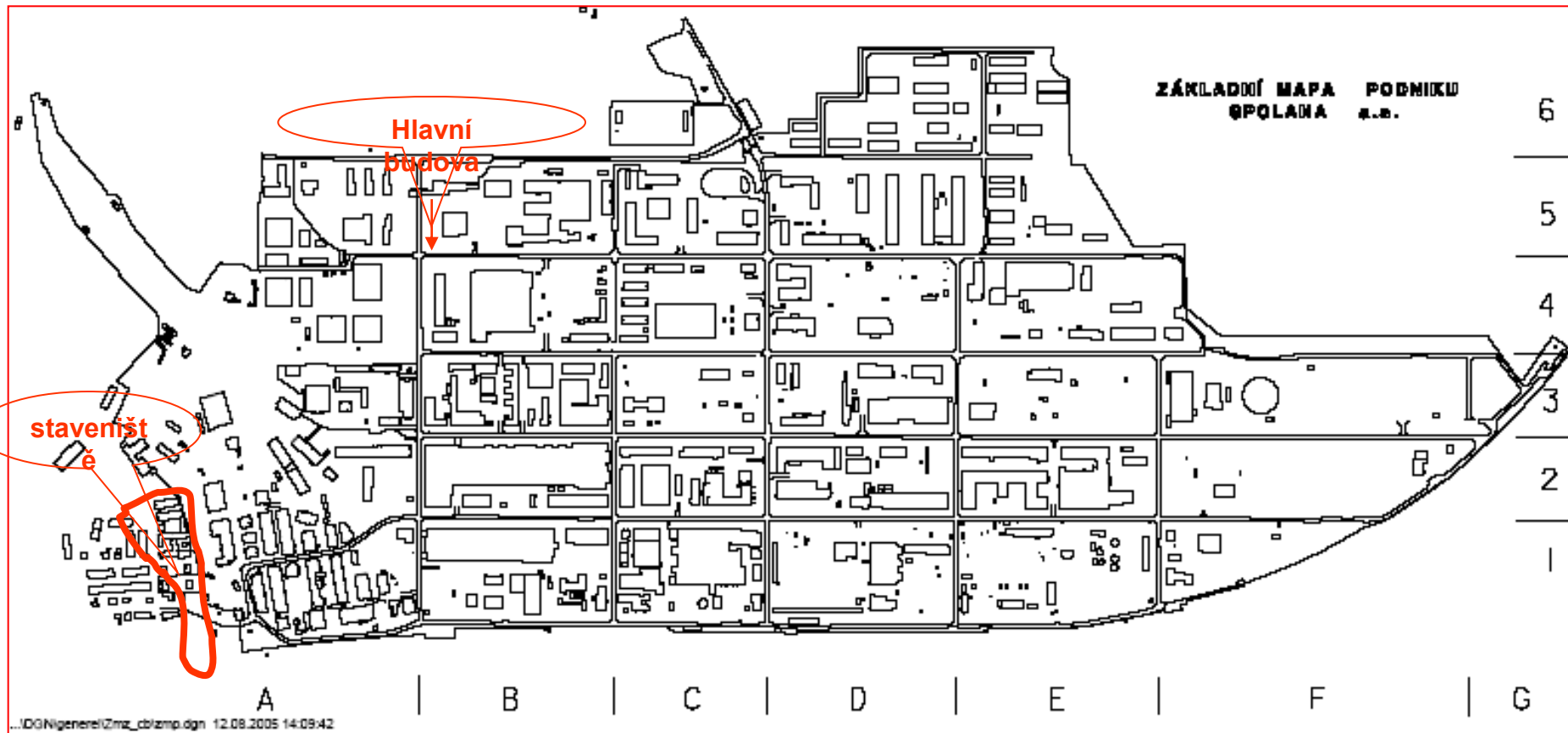
Pilot Plant Erection, Spolana



Tent Housing, Spolana



Location at Spolana



Focus of the project

- ↪ Decontamination and demolition of 2 buildings A1420 a A1030 = 9 000 tones
- ↪ Excavation and treatment of surroundings soils of A1420 a A1030 = 23 000 tones
- ↪ Treatment of chemicals stored closed to A1420 = 160 tones
- ↪ Disassemble and treatment of the process unit = 3 000 tonnes of metal
- ↪ Backfill and final restoration

Focus of the project



Decontamination and
demolition of 2
buildings A1420 a
A1030 = 9 000 tonnes



Dissemble and
treatment of the
process unit = 3 000
tonnes of metal



Treatment of
chemicals stored
closed to buildings =
160 tonnes

Excavation and treatment of surroundings soils of A1420 a
A1030 = 23 000 tones

Backfill and final restoration

Main requirements

- ↪ Treatment of contaminated waste in site
- ↪ Final destruction of toxic waste
- ↪ Use of non incineration technology
- ↪ Use of proven technology
- ↪ Protection of environment
- ↪ Safety and health for population

SOLUTION – overall remediation facility

Overall remediation facility contains several units – three main waste treatment technologies:

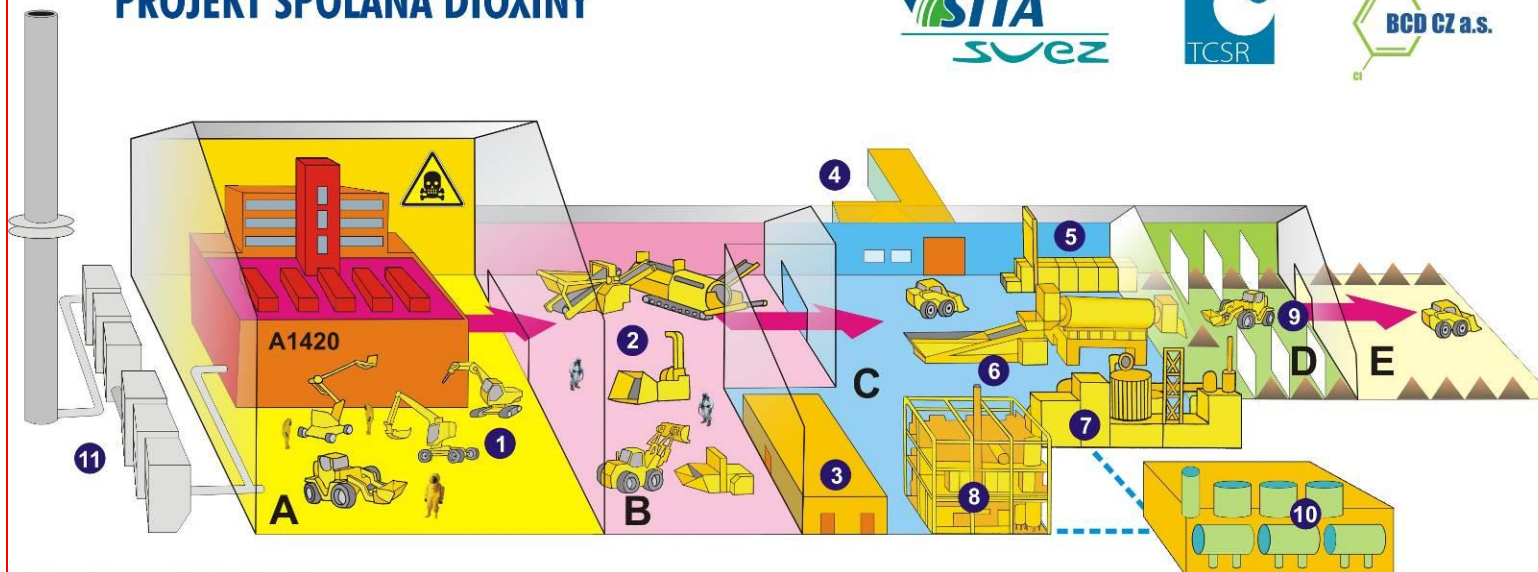
- ↪ Steel from process plant, cables etc. = MPF
- ↪ Soil, building rubble = ITD unit
- ↪ Waste chemicals, highly contaminated dust, chemical residues = BCD

Protection of environment

- ↪ Enclosure of contaminated buildings A 1420 a A 1030
- ↪ Treatment of all waste inside the building with concrete soil
- ↪ Maintain of negative air system
- ↪ Anti flood protection
- ↪ Anti noise protection and its monitoring
- ↪ Monitoring emissions and ambient air
- ↪ Monitoring health of workers

Spolana Neratovice

PROJEKT SPOLANA DIOXINY



POPIS SCHEMA – SCHEME DESCRIPTION

A

Nejrizikovější zóna
Demontáž provozního zařízení, demolice budovy, odtěžení kontaminované zeminy.

Area of highest contamination
Decontamination and demolition of buildings and former chemical plant, and excavation of contaminated soil.

1. Stavební stroje a mechanismy k demontáži a demolici sanovaných objektů
2. Stroje a zařízení k předúpravě směsného stavebního odpadu
3. Dekontaminační linka pracovníků
4. Dekontaminační linka techniky, strojů a zařízení
5. MPF – sanační technologie k dekontaminaci kovového odpadu
6. ITD – sanační technologie, nepřímá termická desorpce (směs. slav. odpady)
7. APS – provozní soubor k čištění plyných fází před vypuštěním do atmosféry
8. BCD – sanační technologie, zásaditá katalycká destrukce chlor. sloučenin
9. Stavební stroje k transportu zpracovaného dekontaminovaného odpadu
10. SCOV – Speciální čistírna odpadních vod
11. NAS – vřaduchotechnika, podtlakový ventilace

B

Předúprava směsného stavebního odpadu, třídění, drcení a úprava odpadů.
Pre-treatment of mixed construction waste, sorting, crushing, screening and blending.

C

Provoz sanačních technologií.
Operation of waste treatment equipment.

D

Standardní pracovní prostředí
Dočasné umístění zpracovaného odpadu před jeho využitím.
Temporary storage of decontaminated material while awaiting analytical verification.

E

Shromáždění validovaného stavebního směsného odpadu před využitím k zpětnému zásypu.

Stockpile of treated material prior to its re-use.

1. Construction machinery used for excavation and the decontamination and demolition of buildings and process plant.
2. Pre-treatment equipment
3. Station for the decontamination of personnel
4. Control room and station for the decontamination of mobile equipment.
5. MPF - remediation technology for decontamination of metal waste
6. ITD - remediation technology, indirect thermal desorption (mixed construction waste)
7. APS - operating set for treating gaseous phases prior to discharge into the atmosphere
8. BCD - remediation technology, base catalysed decomposition of chlorinated compounds
9. Construction machinery for transportation of the decontaminated waste processed
10. SWWTP - Special wastewater treatment plant
11. NAS - Ventilation and filtration system for maintaining negative pressure inside the enclosures and process hall.



BCD CZ a.s.
Francouzská 4/75
120 00 Praha 2
Česká republika
Tel: +420 222 922 611
e-mail: info@bcdcz.cz

© Všechna práva vyhrazena. Žádná část tohoto materiálu nesmí být reprodukována a používána v elektronické podobě, kopírována a nahrazena bez předchozího souhlasu firmy BCD CZ, a.s.

Příprava chemikálií (chemických odpadů)

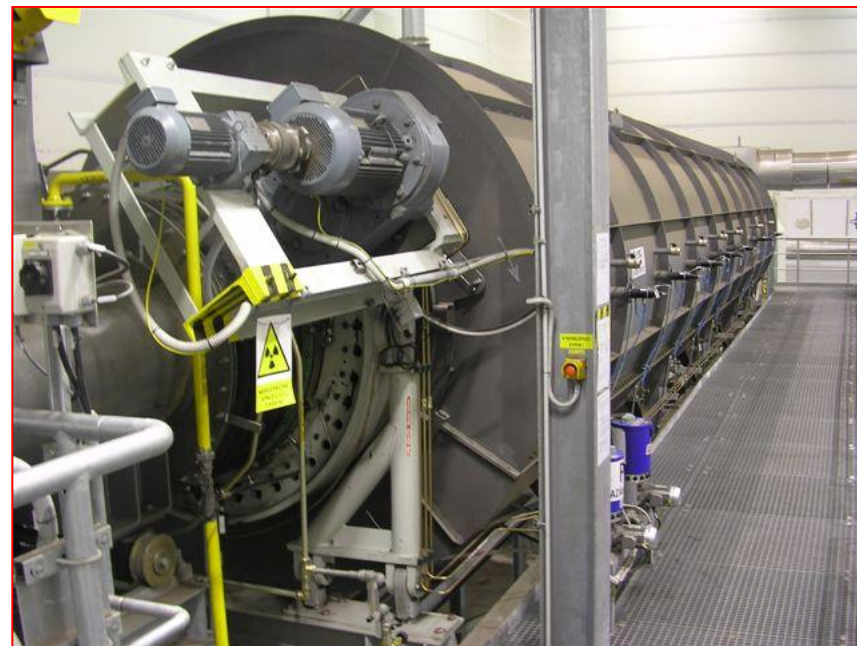
Uvnitř A 1420



Jednotka MPF



Jednotka ITD



Jednotka APS



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Jednotka BCD



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Podtlakový systém (NAS)



úroveň A - úroveň C - porovnání



Sodíková metoda

Sodíková metoda byla komerčně využívána již v 80. létech firmou Sun-Ohio (USA) pod názvem PCBX proces (některé firmy používají název Acurex proces) k dechloraci PCBs v olejích a dalších materiálech.

Principem metody je reakce PCBs se specificky aktivovaným sodíkem v disperzní formě (částice 1 - 10 mikronu) v nadstechiometrickém množství (vztaženo na obsah chloru) za podmínek potlačení vzniku oligomerů PCBs Wurtz-Fittigovou reakcí (vznik terfenylů).

Potenciální vznik kondenzovaných produktů byl zamezen hydrogenolýzou meziproduktu $RNaX$ vodíkem pod tlakem.

Reakce probíhá při teplotách nižších 100 - 125 °C za vzniku anorganického chloridu sodného a bifenyly.

Sodíková metoda

Sloučeniny sodíku, či jiného alkalického kovu, jsou úspěšně aplikovatelné na dehalogenace převážně PCBs.

Reakční mechanismus je radikálový a metoda musí být z bezpečnostních hledisek dobře ošetřena.

Z hlediska detoxifikace PCBs je tato metoda vysoce spolehlivá, neboť k dechloraci dochází bez ohledu na stupeň dechlorace nebo stability chloru na aromatickém jádře.

Významným omezením této metody je nebezpečí hoření Na, či výbušnosti systému při styku se vzdušnou vlhkostí (obsah vlhkosti $< 0,1$ hm. %).

Z ekonomických důvodů je metoda vhodná pro znečištění materiálu PCB do 8 g.kg^{-1} .

Proces zaručuje dekontaminaci pod 2 ppm PCBs.

Sodíková metoda

Zvýšení aktivity alkalického kovu při dehalogenacích lze docílit depozicí sodíku na aluminu přidavkem abraziva (kupř. Zn - písku) k obnovování povrchu sodíku, použití slitin kovů (Na-K, Na-Cu-Pb) a aktivací Na alkoholem.

Aplikace této metody je předmětem Čs. patentu.

I když dehalogenace materiálů kontaminovaných PCBs probíhá na 100%, její praktické využití z hlediska bezpečnostního je problematické zvláště pak při využití v provozním měřítku.

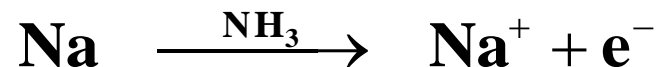
Při **dechloraci PCBs v olejích** je navíc největší nebezpečí v nedokonalém zabránění emisí PCBs ve formě jemné mlhy zpracovávaného PCBs v odplyn.

Technologie solvatovaných elektronů

Metoda spočívá v aplikaci kovového sodíku rozpuštěného v bezvodém amoniaku.

Vzniklý roztok obsahuje tzv. solvatované elektrony, které jsou účinným dehalogenačním činidlem.

Děj může být popsán rovnicí:



Působením tohoto činidla na organohalogeny lze dosáhnout totální dehalogenizaci, např. PCBs molekula zreaguje až na bifenyl.

Technologie solvatovaných elektronů

Tato technologie byla vyvinuta americkou firmou Commodore Environmental Services (aplikační činidlo dostalo komerční název Agent 313) a může být aplikována jako mobilní metoda.

Použití Agentu 313 nevyžaduje zvýšenou teplotu a reakce nastává v řádu sekund.

Disposal of PCBs waste

For the member states of the European Union the Council Directive 96/59/EG allows only four disposal operations for PCB-containing wastes:

- ↪ biological treatment
- ↪ physico-chemical treatment
- ↪ incineration on land
- ↪ permanent storage (only in safe, deep, underground storage in dry rock formations and only for equipment containing PCBs and used PCBs which cannot be decontaminated)

Disposal of capacitors

- ↪ The small capacitors are a problematic group because they are a diffuse source of PCBs if they are not removed from the devices before their disposal.
- ↪ Furthermore, PCB-containing capacitors cause the formation of polychlorinated dioxins and furans if they are mixed with ordinary municipal waste and incinerated together with it.
- ↪ PCB-containing and PCB-suspicious small capacitors have to be removed from the equipment and to be deposited of in an underground landfill.

Disposal of transformers

Large transformers may have an overall-mass of several tons from which the mass of the fluid may be more than one ton.

If the metals of the transformer – iron from the core-plates and copper from the coils – shall be recycled, the transformers must be emptied and the metals have to be cleaned from PCBs.

Only PCB-free metallic parts may be recycled in thermal metallurgical processes without emissions of polychlorinated dioxins and furans.

There are available systems of solvent-washing of equipment which has been removed from service.

LTR² (Low Temperature Rinsing and Re-use) system of ABB

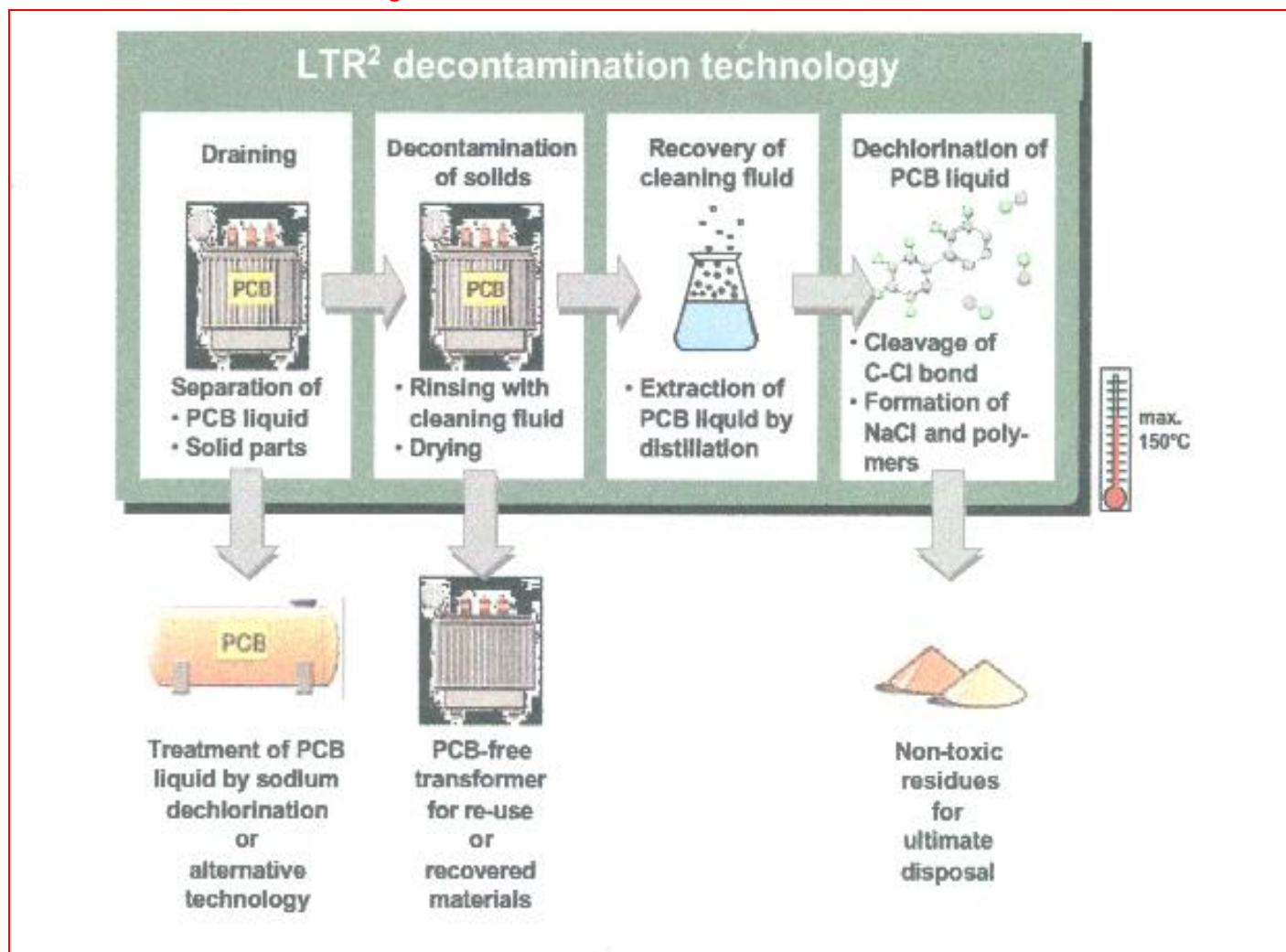
Marries ABB's experience in transformer maintenance and recycling (used commercially for more than 15 years on over 30 000 transformers to date) with Sodium Reduction (NaR) technology.

Principally for PCBs and mineral oils contaminated with PCBs.

Principal advantages:

- ↪ factors-in costs for new or recycled equipment for the equipment owner
- ↪ operates at low temperatures and pressures minimising attendance risks and input costs
- ↪ works with low-contaminated transformers *in situ*
- ↪ uses an effective solvent (tetrachloroethylene) to rinse PCBs from highly contaminated transformers
- ↪ relatively mobile and scalable

LTR² (Low Temperature Rinsing and Re-use) system of ABB



Disposal of transformers

- ↪ Because of the internal structure of transformers its complete cleaning is not an easy process.
- ↪ It may be cheaper not to recycle the metals but to dispose them of in an environmental sound manner.
- ↪ In these cases the transformers are emptied, rinsed and filled up with a binder, are geometrically conditioned and, like small capacitors, deposited in an underground landfill.
- ↪ This procedure fulfils the demand of the European Directive mentioned above in the sense of a “permanent storage” far from the biosphere.

Underground landfills

- ↪ **Underground landfills** in for example in Germany are former salt mines or separated parts of still existing mines.
- ↪ They are situated several 100 m under the earth's surface and isolated from ground water and the biosphere by natural sealants, e.g. clay layers.
- ↪ They are organized like warehouses with separated areas for, e.g., mercury containing wastes, arsenic containing wastes and PCB-containing wastes.
- ↪ Within a limited period of time the wastes deposited in an underground landfill may be moved back if necessary.
- ↪ After a longer time (several hundred years) the salt flows around the wastes, wrapping them – for eternity.

Underground landfills

- ↪ **Underground landfilling/underground waste stowing as a non-destructive method of treating wastes containing POPs is now a highly recognized form of treatment, especially for wastes which are not thermally treated due to economical and ecological reasons, for example filter dust from waste incineration plants.**
- ↪ **This method of disposal as laid out in the Stockholm Convention should therefore be allowed use in the future.**
- ↪ **The amounts disposed of in Germany are from domestic as well as foreign origin.**

Underground landfills

- ↪ **Dioxin contaminated filter dust**, especially from waste incineration but also from metallurgic processing, make up the greater part of the wastes.
- ↪ Whilst the PCDD/F concentrations in filter dust from waste incineration amount to less than 10 000 ng.kg⁻¹, filter dust from metallurgic processing in some cases significantly exceed this amount (rising up to 100 000 ng.kg⁻¹).

Biological treatment

- ↪ **The biological treatment, however, is a slow process and not well suited for the detoxification of wastes containing PCBs.**
- ↪ **Biological methods are under development and applied in the remediation of contaminated areas, especially in cases when an off-site treatment is not possible.**

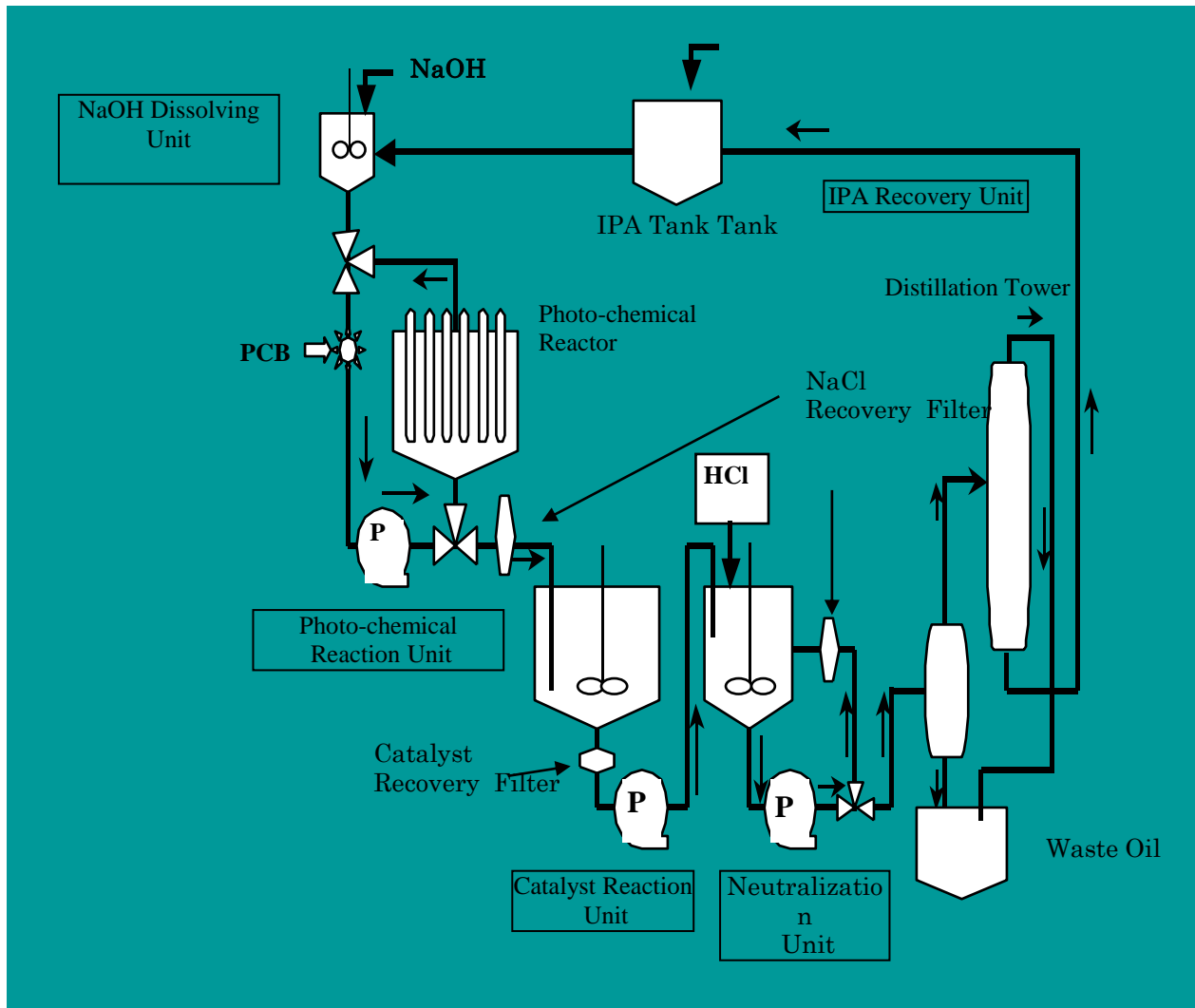
PCB waste disposal

- ↪ **The ideal disposal operation does not exist.**
- ↪ **The method which is used depends** on the type of waste, on the waste produced by the disposal operation, on the technical possibilities, on the economical conditions as well as on the experience and the knowledge of the administration and the public.
- ↪ However in every case the wastes should be disposed of in an environmentally sound manner, that is, **using the best available techniques and the best environmental practices**, taking into account the whole environmental impact of the operations.

The ultra-violet irradiation and catalytic dechlorination (UVCD) technology of the Toshiba

- ↪ PCBs are mixed with sodium hydroxide (NaOH) and isopropyl alcohol (IPA: solvent) in a mixture tank to realize PCB concentration in IPA of several wt% and subsequently;
- ↪ PCB is dechlorinated by two independent processes;
- ↪ photo-chemical dechlorination reaction;
- ↪ catalytic dechlorination reaction;
- ↪ Biphenyl, NaCl, acetone, and water are generated after PCB is dechlorinated, but no gases such as hydrogen or hydrochloric gas are produced;
- ↪ A distiller separates IPA from the solution, and IPA can be recycled many times as a solvent of PCB.

UVCD technology – Flow Chart



Disposal of POPs waste

Wastes and stockpiles have to be disposed of in such a way that the persistent organic pollutant content is destroyed or irreversibly transformed so that they do not exhibit the characteristics of persistent organic pollutants or otherwise disposed of in an environmentally sound manner when destruction or irreversible transformation does not represent the environmentally preferable option.

Disposal of POPs waste

For the member states of the European Union the Council Directive 96/59/EG allows only four disposal operations for PCB-containing wastes:

- ↪ biological treatment
- ↪ physico-chemical treatment
- ↪ incineration on land
- ↪ permanent storage (only in safe, deep, underground storage in dry rock formations and only for equipment containing PCBs and used PCBs which cannot be decontaminated)

Disposal of capacitors

- ↪ The small capacitors are a problematic group because they are a diffuse source of PCBs if they are not removed from the devices before their disposal.
- ↪ Furthermore, PCB-containing capacitors cause the formation of polychlorinated dioxins and furans if they are mixed with ordinary municipal waste and incinerated together with it.
- ↪ PCB-containing and PCB-suspicious small capacitors have to be removed from the equipment and to be deposited of in an underground landfill.

Disposal of transformers

Large transformers may have an overall-mass of several tons from which the mass of the fluid may be more than one ton.

If the metals of the transformer – iron from the core-plates and copper from the coils – shall be recycled, the transformers must be emptied and the metals have to be cleaned from PCBs.

Only PCB-free metallic parts may be recycled in thermal metallurgical processes without emissions of polychlorinated dioxins and furans.

There are available systems of solvent-washing of equipment which has been removed from service.

LTR² (Low Temperature Rinsing and Re-use) system of ABB

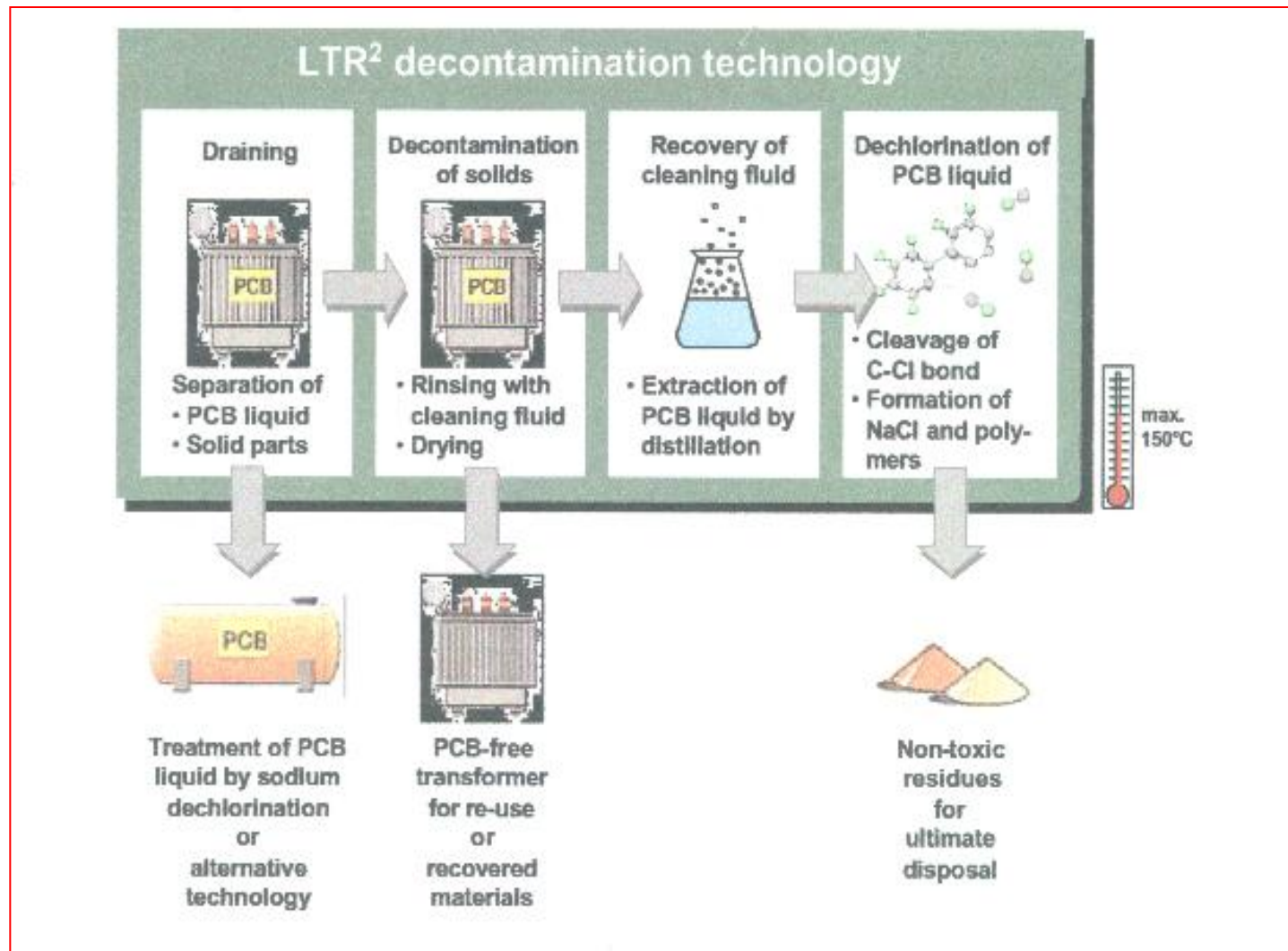
Marries ABB's experience in transformer maintenance and recycling (used commercially for more than 15 years on over 30 000 transformers to date) with Sodium Reduction (NaR) technology.

Principally for PCBs and mineral oils contaminated with PCBs.

Principal advantages:

- ↪ factors-in costs for new or recycled equipment for the equipment owner
- ↪ operates at low temperatures and pressures minimising attendance risks and input costs
- ↪ works with low-contaminated transformers in situ
- ↪ uses an effective solvent (tetrachloroethylene) to rinse PCBs from highly contaminated transformers
- ↪ relatively mobile and scalable

LTR² (Low Temperature Rinsing and Re-use) system of ABB



Disposal of transformers

- ↪ Because of the internal structure of transformers its complete cleaning is not an easy process.
- ↪ It may be cheaper not to recycle the metals but to dispose them of in an environmental sound manner.
- ↪ In these cases the transformers are emptied, rinsed and filled up with a binder, are geometrically conditioned and, like small capacitors, deposited in an underground landfill.
- ↪ This procedure fulfils the demand of the European Directive mentioned above in the sense of a “permanent storage” far from the biosphere.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

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