

Termisk oprensning af højt-kogende stoffer ved 100 grader - Kan man det?

Søren Eriksen, Jesper Holm og Niels Ploug
Krüger A/S

Agenda

- **Baggrund**
 - *Termisk konduktiv oprensning in situ*
- **Fordampning af forureningskomponenter ved termisk oprensning**
 - *Fordampningshastighed*
 - *Damptryk*
 - *Azeotrop*
 - *Henrys lov*
- **Cases**
 - *In situ oprensning af nedsivningszone fra affaldsdepot*
 - *Laboratorieskala test af jord fra (et andet) affaldsdepot*
 - *Laboratorieskala test af jord med tjære og olie*
- **Konklusion**

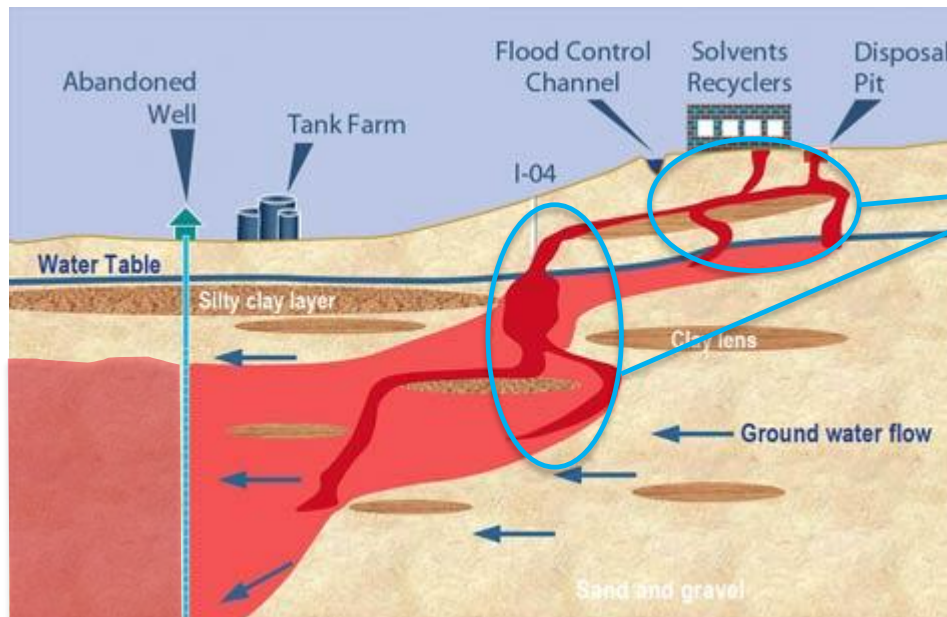
Baggrund for termisk oprensning

- **Forureningsstoffer**

- *Organiske opløsningsmidler, pesticider, brændstof etc.*

- **Kundens udfordring**

- *Drikkevand*
- *Indeklima*
- *Ansvar*



Drivere for In Situ Termisk Oprensning:

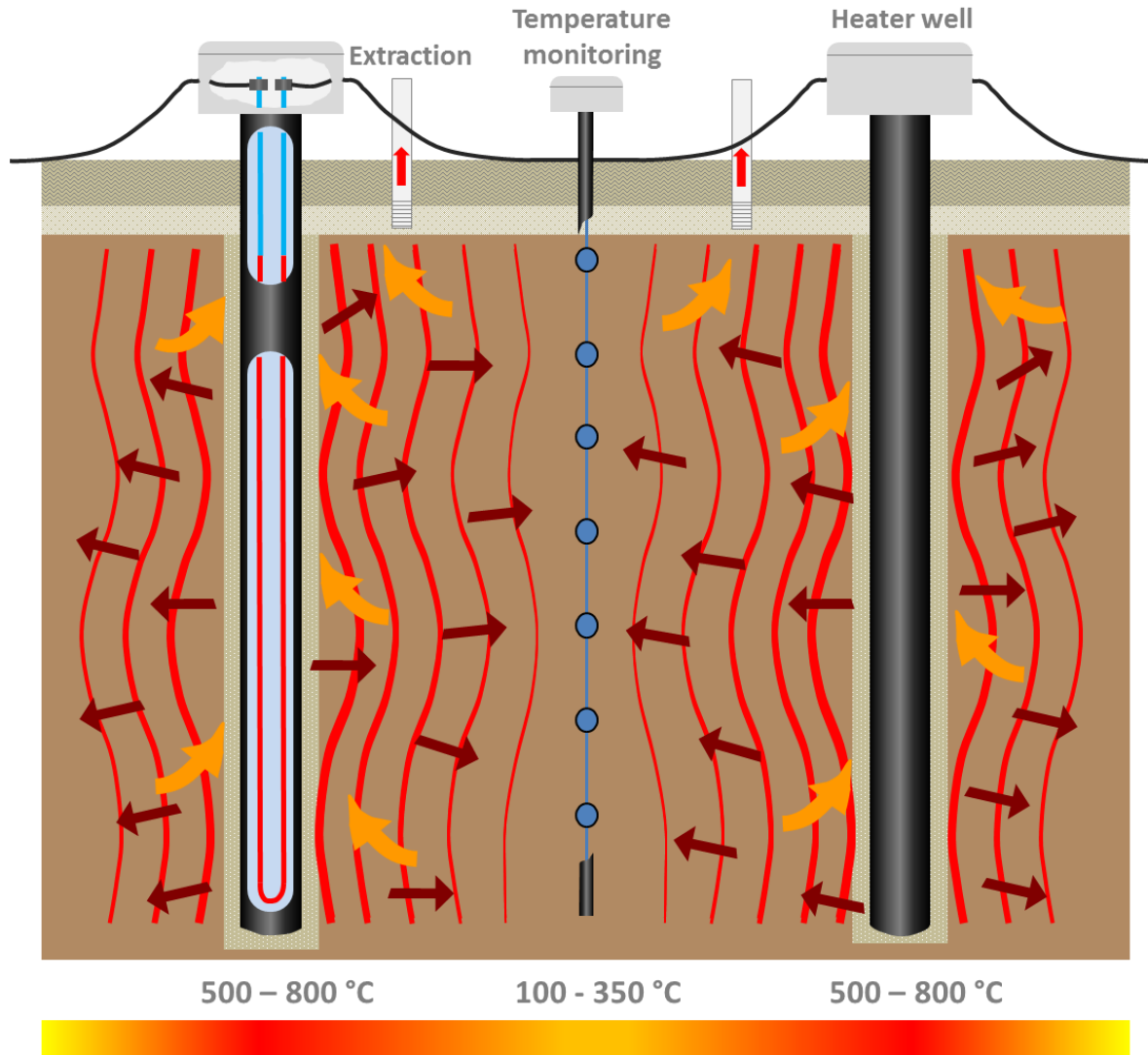
- **Kildezoner / hotspots**

- *Indeholder typisk > 90 % af massen i et begrænset jordvolumen*

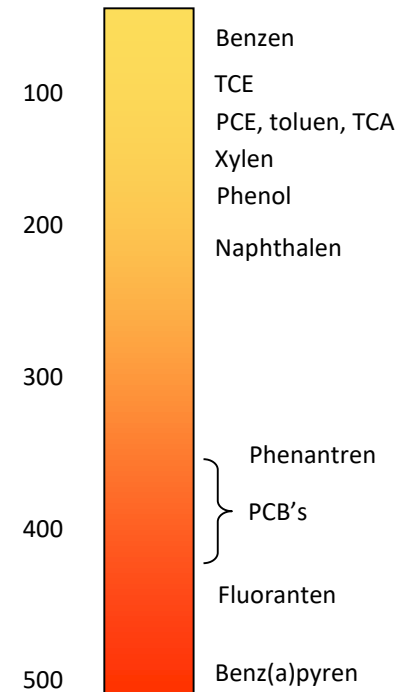
- **Utilgængelige hotspots**

- *Under bygninger*
- *Utilgængelige for opgravning*
- *Lavpermeable formationer hvor injektion ikke er mulig*

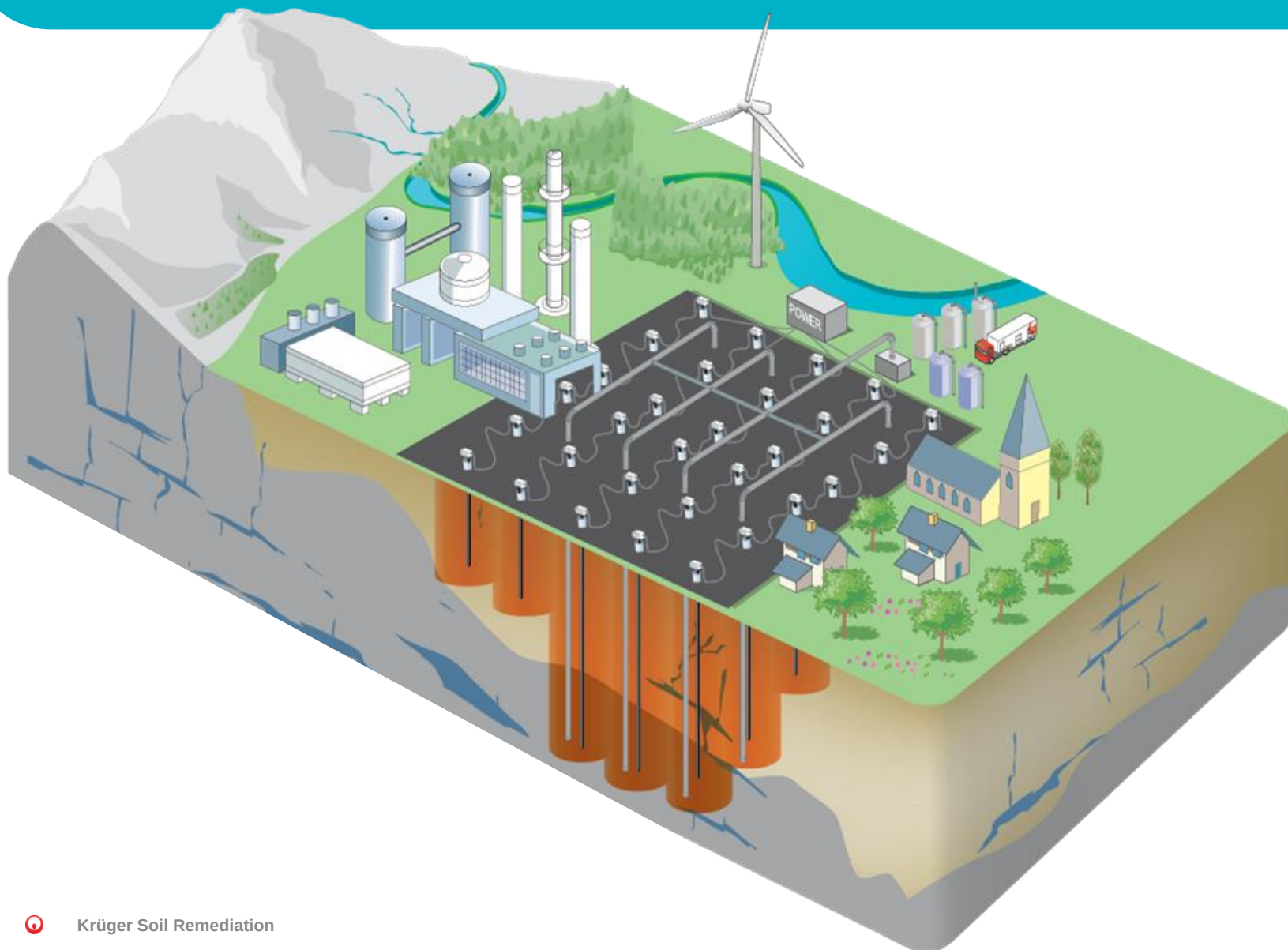
Konduktiv opvarmning (TCH)



Kogepunkt (°C)



TCH i bebygget område



Termisk fjernelse af forurening

Fordampning

- *Kogepunkt: rent stof* -
umættet zone
- *Damptrykskurve: rent stof* - *umættet zone*
- *Azeotropt kogepunkt: fri fase og vand* - *mættet zone*
- *Henrys lov: opløst stof* -
mættet zone

Termisk nedbrydning

- *Dekomponering (kan resultere i øget eller reduceret flygtighed)*

Forbedret pumpbarhed

- *Reduceret viskositet af fri fase ved øget temperatur (fordampning af lette komponenter kan øge viskositeten)*

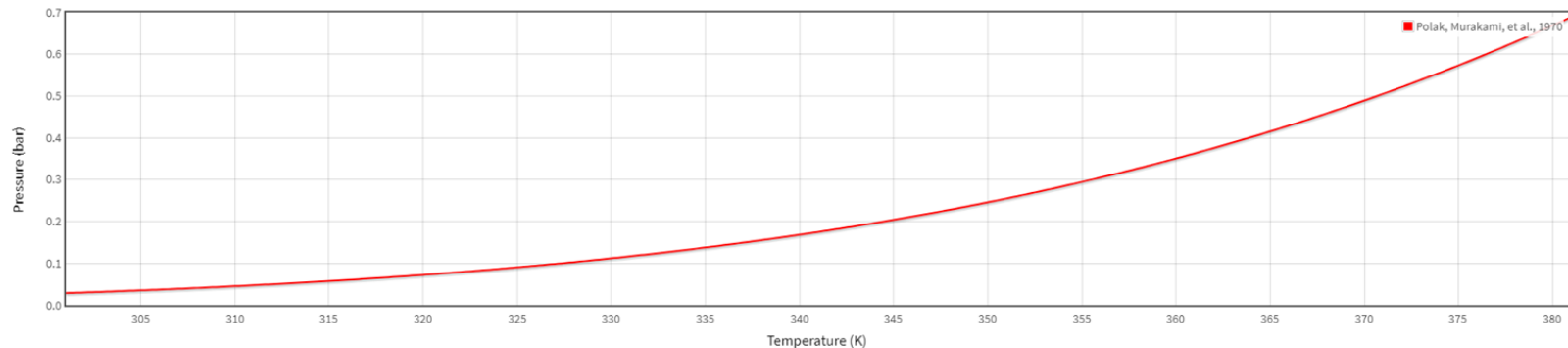
Damptryk og kogepunkter - rene stoffer

Let tilgængelige f.eks. NIST (webbook.nist.gov)

Kogepunkt PCE: 121 °C

Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
T _{boil}	394.2 ± 0.4	K	AVG	N/A	Average of 14 out of 15 values; Individual data points

Damptrykskurve og Antoine-ligning PCE



$$\log_{10}(P) = A - (B / (T + C))$$

P = vapor pressure (bar)

T = temperature (K)

[View plot](#) Requires a JavaScript / HTML 5 canvas capable browser.

Temperature (K)	A	B	C	Reference	Comment
301.03 - 380.84	4.18056	1440.819	-49.171	Polak, Murakami, et al., 1970	Coefficients calculated by NIST from author's data.

Azeotrop kogepunkt - fri fase og vand

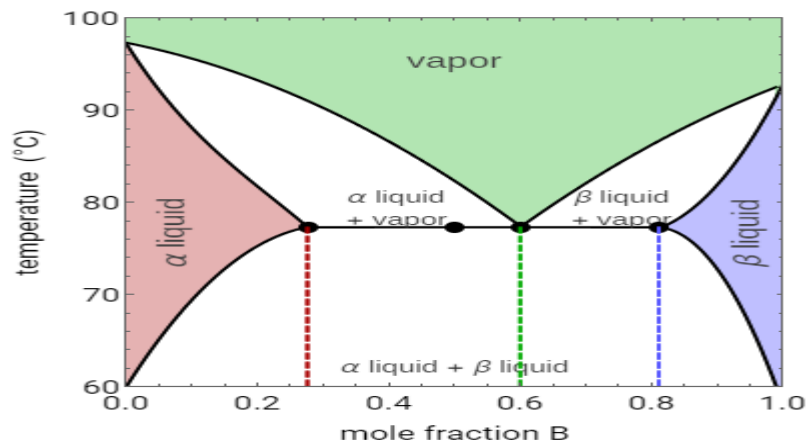
Azeotrope.info

Azeotrop kogepunkt vand-PCE: 88°C

Azeotropic data table

Components	Pure compound boiling point	Azeotropic temperature	Azeotropic composition	Type of azeotropic point
---	°C	°C	mol fract.	---
water tetrachloro ethylene	100.358 121.025	88.1289	0.640126 0.359874	Minimal boiling point

Fasediagram vand-PCE



*Opløselighed i vand ved 88°C:
0.7 g/L - molbrøk $8 \cdot 10^{-5}$*

Henrys lov

Henry's Law constant (water solution)

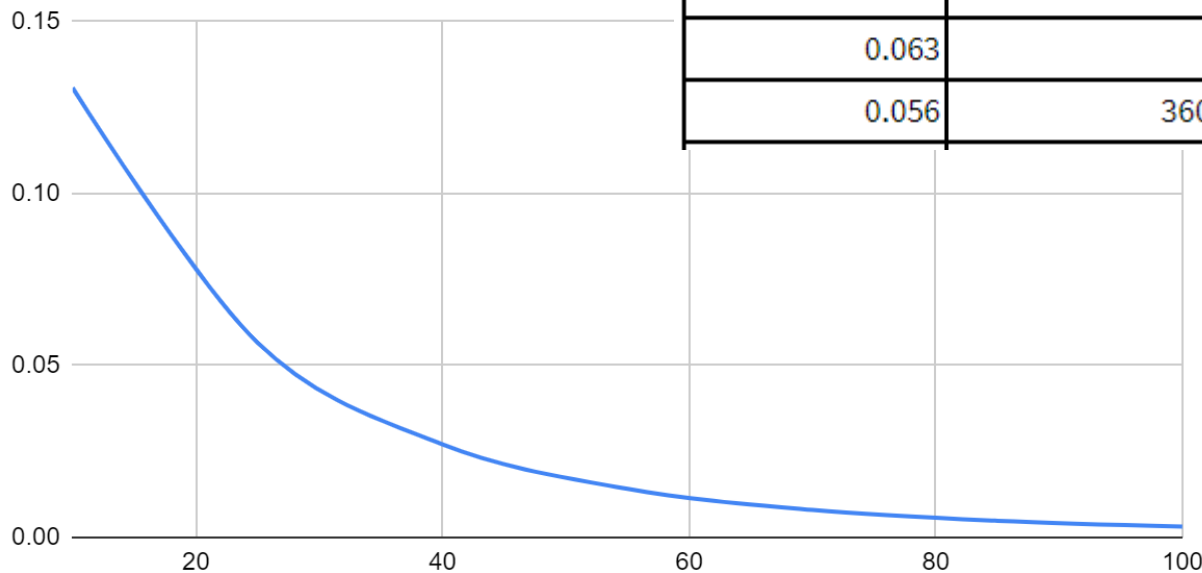
$$k_H = C / P \quad [\text{kg}/(\text{mol} \cdot \text{bar})]$$

$$k_H(T) = k_H^\circ \exp(d(\ln(k_H))/d(1/T) ((1/T) - 1/(298.15 \text{ K})))$$

k_H° = Henry's law constant for solubility in water at 298.15 K (mol/kg*bar)

$d(\ln(k_H))/d(1/T)$ = Temperature dependence constant (K)

k_H - PCE



k_H° (mol/kg*bar)	$d(\ln(k_H))/d(1/T)$ (K)	Method	Reference
0.058	4800.	L	N/A
0.070	4500.	M	N/A
0.063		M	N/A
0.056	3600.	M	N/A

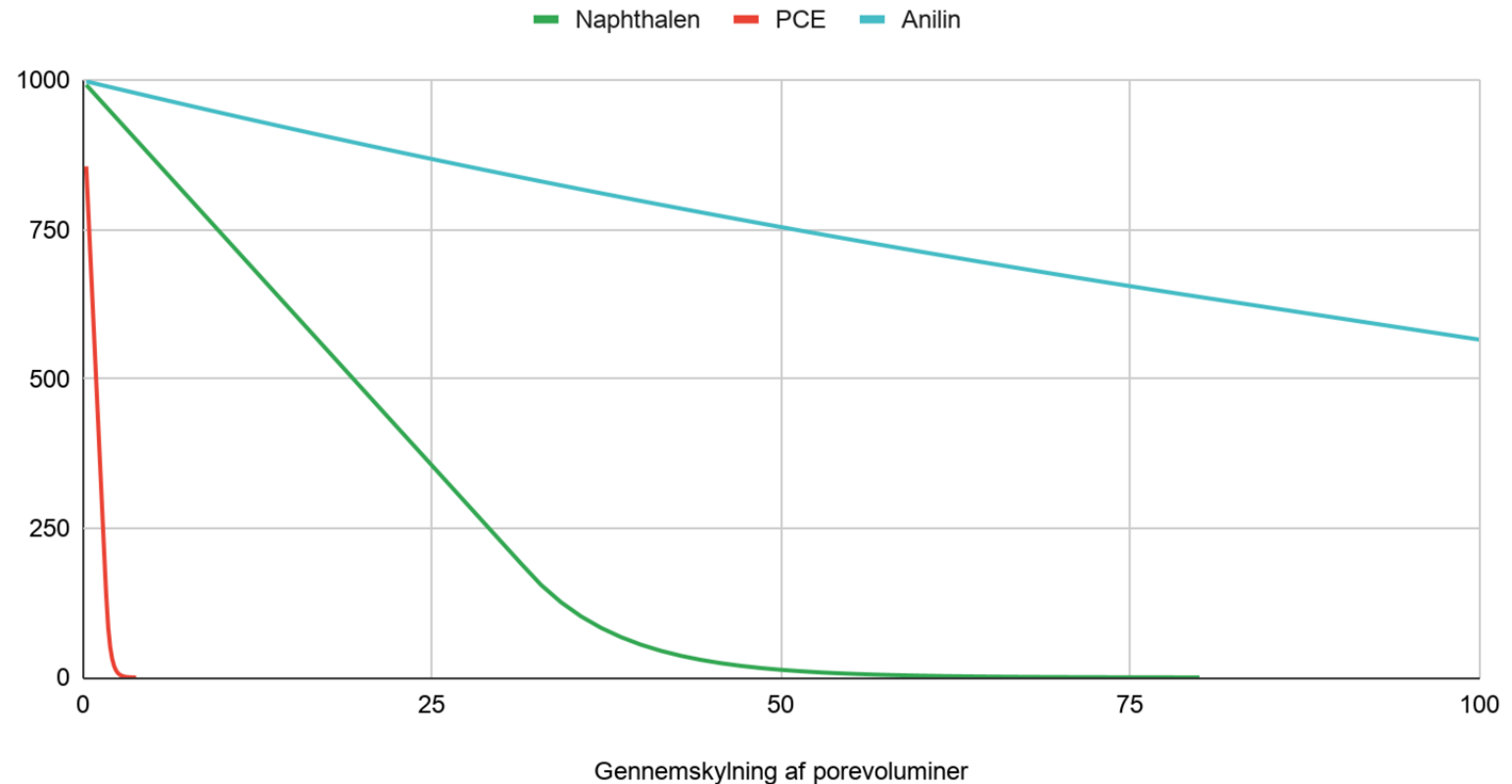
webbook.nist.gov

Flygtighed af udvalgte stoffer

Stof	Kogepunkt		Mætningskoncentration g/m3			“Halverings gennemskylning”	Vandig opløselighed mg/L
	KP	Azeotrop KP	Rent stof @ 373K	azeotrop @ KP	Opløst 1 mg/L @ 373K	V½	@ azeotrop/373K
TCE	87	74	6131	2984	4.3	0.16	2000
PCE	121	88	2880	2014	11	0.06	700
Chlorbenzen	132	90	1258	924	1.1	0.63	2490
1,2-DCB	180	--	404	--	0.53	1.3	~330
Anilin	184	100	184	180	0.006	124	70000
o-toluidin	200	100	118	117	0.003	231	~30000
5-CAT	241	--	27	--	--	--	No data
Naphthalen	217	zeotrop	103	zeotrop	0.131	5.3	1000
Dodecan	216	zeotrop	111	zeotrop	--	--	--
Hexadecan	281	--	7	--	--	--	--

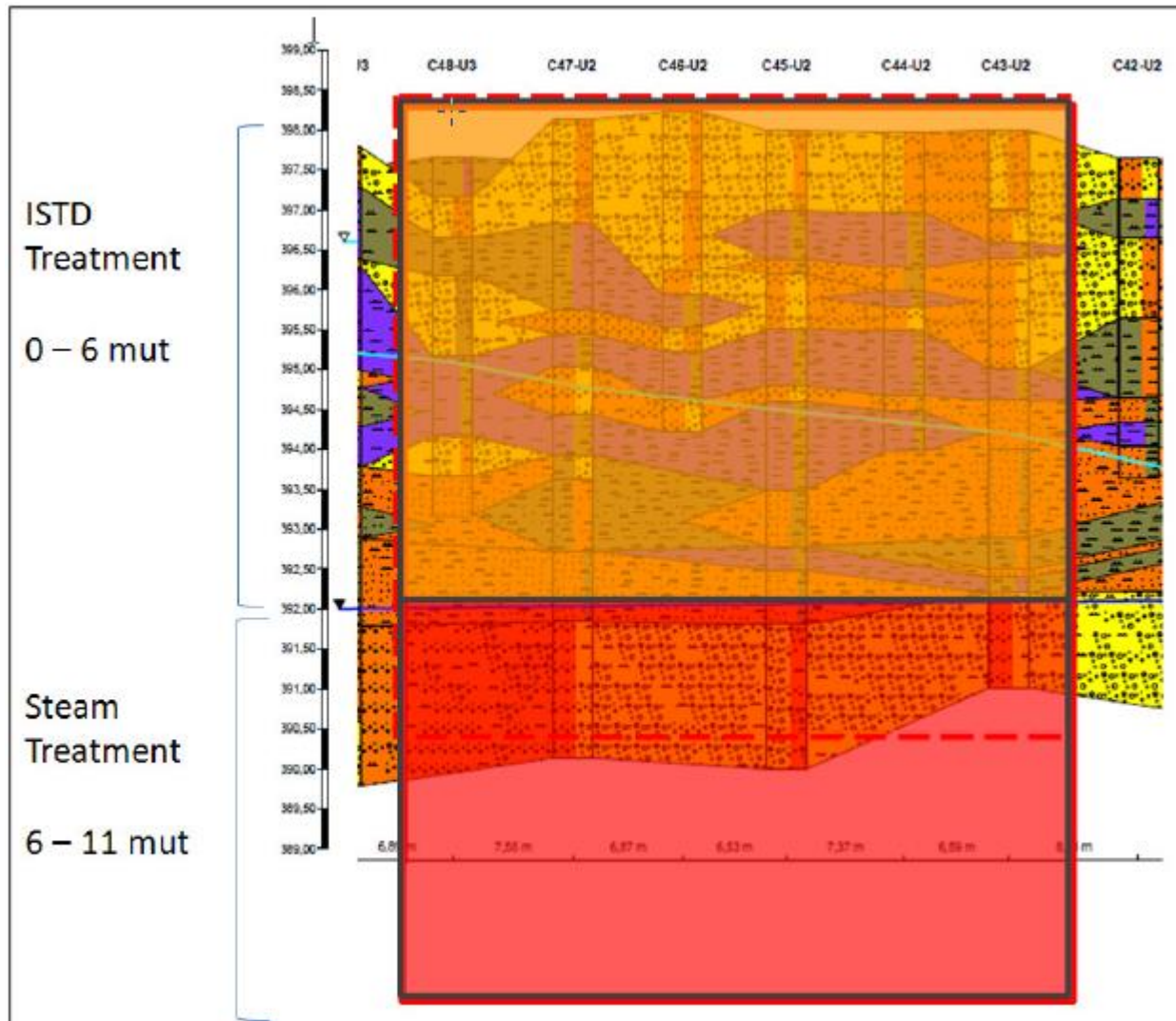
Fjernelse af flygtige forureninger

Rest koncentration



Forudsat at alt stof er opløst i vandfasen

In situ termisk oprensning - konceptuel model



- Nedsivnings zone under bortgravet deponi
- Øvre zone indeholdende 98% af massen (5000 kg)

vinylchlorid

cis-1,2-dichlorethen

trichlorethen

1,2-dichlorethan

Chlorbenzen

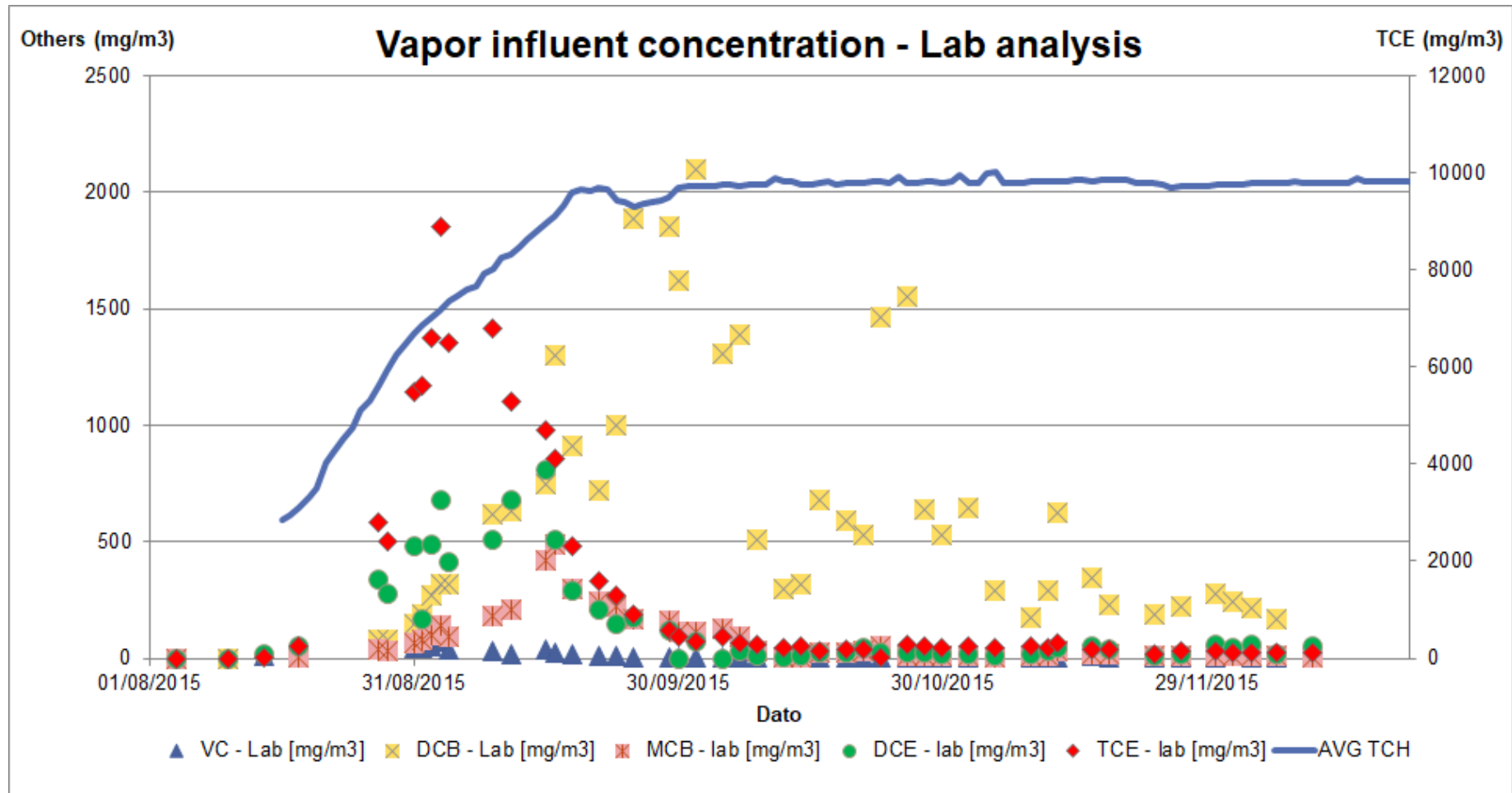
1,2-dichlorbenzen

1,4-dichlorbenzen

5-CAT

bisphenol A

In situ termisk oprensning - fjernet forurening

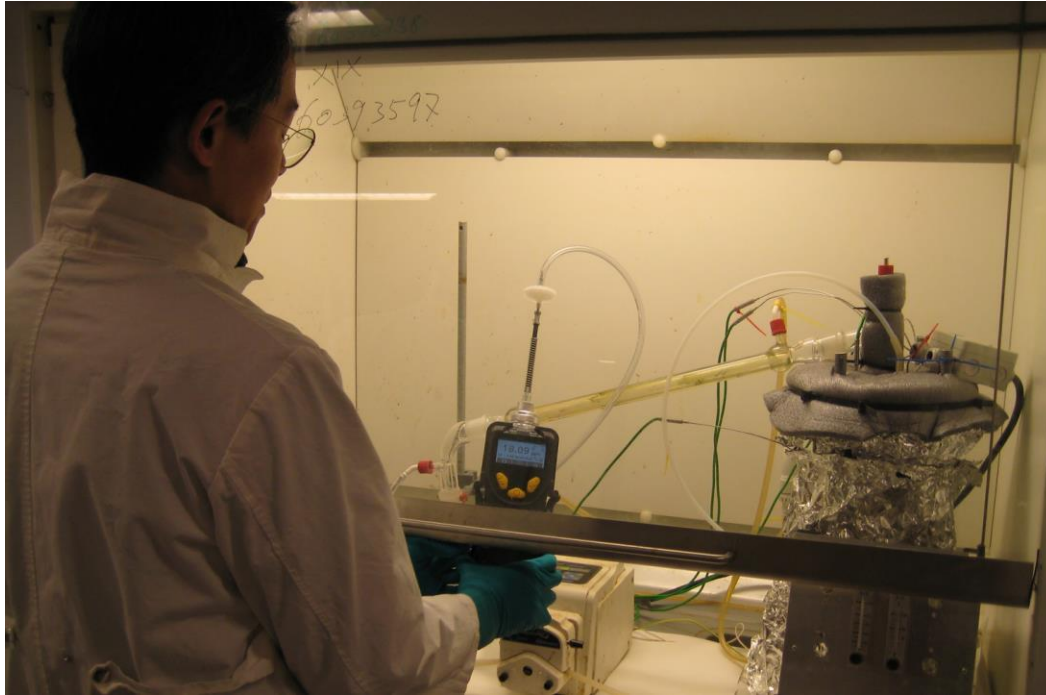


In situ termisk oprensning - resultater

	Kogepunkt	Masseestimat	Fjernet	Start konc.	Målsætning	Resultat
	[°C]	[kg]	[kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
vinylchlorid	-15	10	30	2	0.3	<0.005
cis-1,2-dichlorethen	58	200	345	18	7	0.009
trichlorethen	85	900	3108	161	30	0.05
1,2-dichlorethan	81	20	4	0.2	0.15	<0.005
Chlorbenzen	132	400	155	8	50	0.15
1,2-dichlorbenzen	177	2500	1377	71	50	0.28
1,4-dichlorbenzen	174	30	6	0.3	50	0.007
5-CAT	239	50	*	3	4	0.37
bisphenol A	>300	900	*	47	50	14.4
* ikke analyseret						

~3400 tons damp - 5,4 mill m³ @ 100°C, 1 bar
 ~3675 m³ porevolumen i 10500 m³ jord i TCH zonen 0-6 m
 ~1480 x gennemskylning

Lab test termisk oprensning



0,5 - 3 L

Varmekappe, vandbad, "Heater"

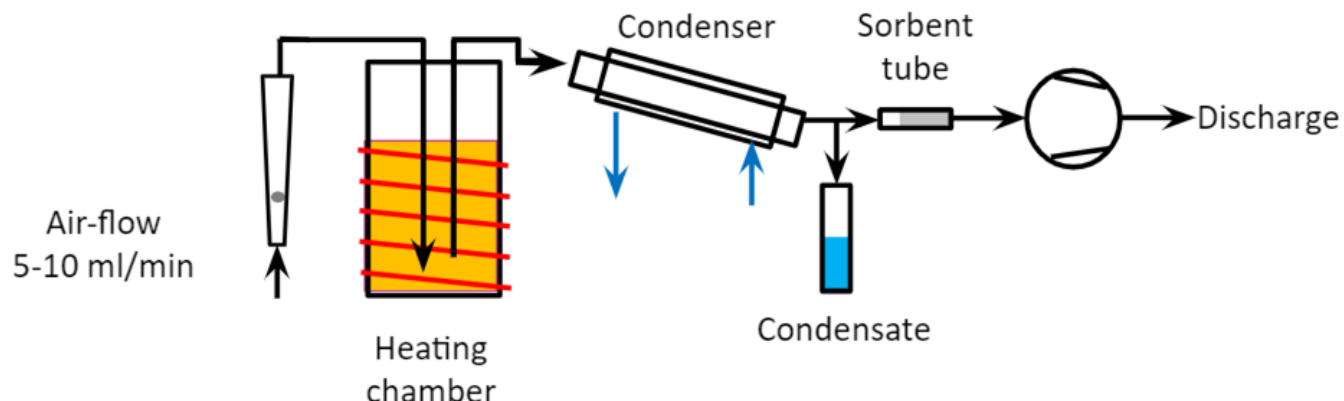
Temperatur- og effektbegrænsning

Opsamling af kondensat og dampe

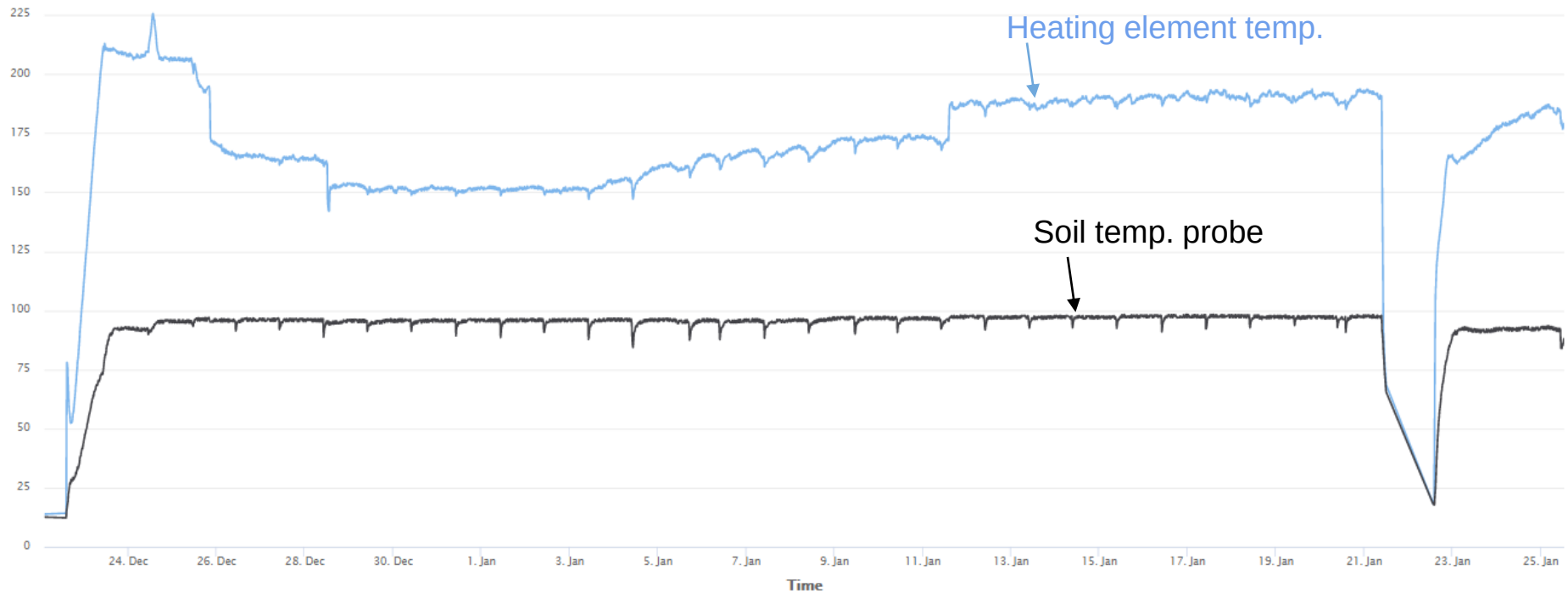
Evt. erstatning af fordampet vand

PID-måling

Dräger rør

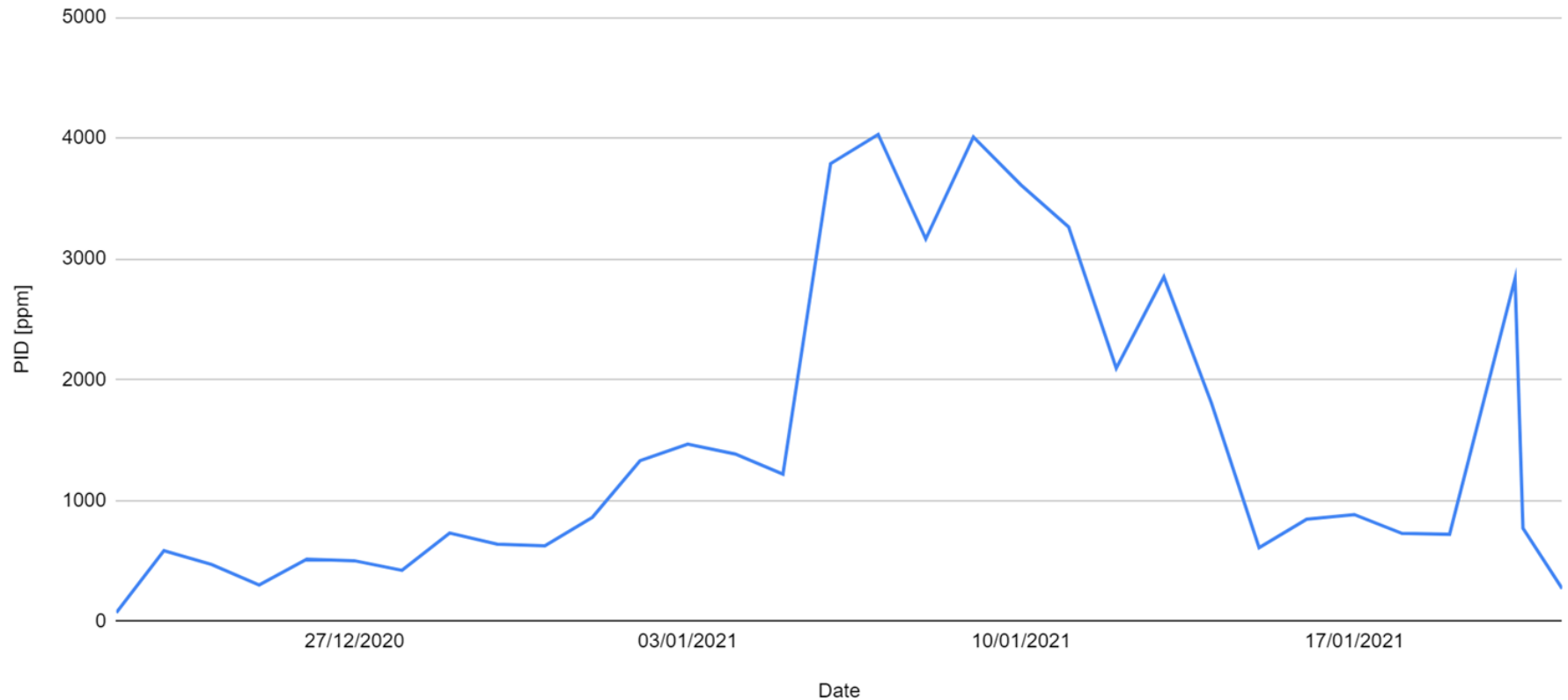


Lab test termisk oprensning - temperaturprofil



Lab test termisk oprensning - PID afgasning

PID [ppm] vs Date



Lab test termisk oprensning - resultater

	Start konc. [mg/kg]	Resultat [mg/kg]	Reduktion
2-methylanilin	2	< 0.2	> 90%
Anilin	32	0.27	99%
Tetrahydrofuran	16	< 0.2	> 99%
1,4-Dioxan	7	< 1	> 86%
Chlorobenzen	2	< 0.01	> 99%
1,1,2,2 tetrachlorethan	< 0.05	< 0.05	N/A
Trichlorethen (TCE)	1	< 0.005	> 99%

	Halveringer	Teoretisk antal halveringer 3400 x gennemskylning	Effektivitet
2-methylaniline	>3.3	16	>0.21
Aniline	6.9	27	0.25
1,4-Dioxan	>2.8	39	>0.07

Lab test termisk oprensning olie & tjære

	Prøve 1			Prøve 2			Prøve 3		
	Start konc.	Resultat	Reduktion	Start konc.	Resultat	Reduktion	Start konc.	Resultat	Reduktion
Stoffer	mg/kg	mg/kg		mg/kg	mg/kg		mg/kg	mg/kg	
C7-C10	84	<5	100%	300,5	<50	100%	<50	<25	--
C11-C12	1345	394	71%	4030	2010	50%	180	28	84%
C13-C16	2305	1040	55%	6515	5290	19%	1110	377	66%
C17-C35	1955	946	52%	8210	7480	9%	4785	3120	35%
PAH, L	1307	930	29%	3267	2100	36%	267	45	83%
PAH, M	830	780	6%	3067	2400	22%	1533	1200	22%
PAH, H	34	30	11%	347	280	19%	203	160	21%
Naphthalen	870	630	28%	2287	1450	37%	61	21	66%

Lettere stoffer fjernes mest effektivt

Lav effektivitet i forhold til 1200 x dampgennemskylning

Lab test termisk oprensning olie & tjære

	Prøve 1			Prøve 2			Prøve 3		
	Start konc.	Resultat	Reduktion	Start konc.	Resultat	Reduktion	Start konc.	Resultat	Reduktion
Stoffer	mg/kg	mg/kg		mg/kg	mg/kg		mg/kg	mg/kg	
C7-C10	84	<5	100%	300,5	<50	100%	<50	<25	--
C11-C12	1345	394	71%	4030	2010	50%	180	28	84%
C13-C16	2305	1040	55%	6515	5290	19%	1110	377	66%
C17-C35	1955	946	52%	8210	7480	9%	4785	3120	35%
PAH, L	1307	930	29%	3267	2100	36%	267	45	83%
PAH, M	830	780	6%	3067	2400	22%	1533	1200	22%
PAH, H	34	30	11%	347	280	19%	203	160	21%
Naphthalen	870	630	28%	2287	1450	37%	61	21	66%

Lettere stoffer fjernes mest effektivt

Lav effektivitet i forhold til 1200 x dampgennemskylning

Diesel fjernet in situ ("sidegevist" til PCE oprensning)

Pumpning af fri fase undervejs i opvarmning mulig?

○ Oprensningsmål: Fjernelse eller immobilisering?

Konklusion

- Termisk oprensning kan gennemføres betydeligt under forureningsstofferne kogepunkt.
- Stoffer med damptryk ned til 5-20 mbar kan oprenses med TCH ved tilstrækkelig gennemskylning med damp.
- Vandopløselige stoffer ekstraheres mere effektivt (ift. dampligevægte).
- For at opnå et skøn over mulighederne for termisk oprensning og et realistisk opnåeligt oprensningkriterium bør Henry's lov konstanter og startkoncentrationer tages i betragtning.