

MEZE VÝBUŠNOSTI PLYNU Z DEKONTAMINAČNÍ TERMODESORPCE ZEMÍN

Buryan Petr, Hlinčík Tomáš, Skoblia Siarhei, Beňo Zdeněk

*VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
buryanp@vscht.cz*

Článek se zabývá problematikou nízkoteplotní pyrolýzy sušené kontaminované zeminy. Kontaminovaná zemina pocházela z tzv. lagun, ve které byly deponovány odpady z rafinace vyjetých, převážně motorových olejů. Provedené laboratorní experimenty a analýzy naznačují, že tento materiál se velmi dobře rozkládá při teplotách dosažitelných v současné technologické praxi (350 °C). Za velmi závažné zjištění lze považovat velký vývin toxických, hořlavých a výbušných plynů obsahujících zejména oxid uhelnatý, methan, vodík, nasyčené a nenasycené uhlovodíky C₂ až C₄, sulfan, organické sírné komponenty, atd. Článek shrnuje laboratorní postupy, které byly použity k zahájení projekce pilotní jednotky pro dekontaminaci zemín tvořících hráze a podloží lagun.

Došlo 7. 3. 2014, přijato 3. 6. 2014

1. Úvod

Při sanační termodesorpci zemín z tzv. lagun ve kterých jsou deponovány odpady z rafinace vyjetých olejů, kdy je k jejich dekontaminaci aplikovaný nepřímý ohřev znečištěné matrice, vzniká významné množství hořlavých plynů obsahujících mj. oxid uhelnatý, vodík, methan, ethan, ethylen, propan, propen, sulfan, methylmerkaptan, karbonylsulfid, atd.

Protože tyto plynné komponenty jsou odsávány do navazující termodestrukce, vzniká zde reálné nebezpečí vzniku potenciální výbušné atmosféry v různých částech technologie s ohledem na možné přísávání vzduchu. Proto je nezbytné pro návrh odpovídajících opatření stanovit množství, složení a meze výbušnosti uvolňující se plynné směsi.

Jejich určení a zejména rozmezí horní a dolní meze výbušnosti by mělo být využito i k vypracování odpovídajících bezpečnostních opatření. Například pro stanovení bezpečnostních hodnot zbytkových koncentrací plynu v potrubích a technologických zařízeních při jejich opravách a to zejména v těch případech, kdy lze oprávněně očekávat rozdílné iniciace výbušnosti.

Při posuzování možného ohrožení pracovníků a technologického zařízení včetně jeho okolí je třeba vzít v úvahu vedle množství, složení a poměru objemu plynu a vzduchu v posuzovaném systému i teplotu, dynamiku probíhajících procesů, místo možného uvolnění, podtlak a způsob ochrany před průnikem vzduchu, lokalizaci v technologickém celku, hmotnost ohroženého zařízení, celkový objem možné výbušné směsi, možný nekontrolovaný únik, přítomnost iniciačních zdrojů, technologické poruchy, havarijní odpouštění, atd.

2. Meze výbušnosti

Hoření je poměrně složitý fyzikálně-chemický děj zahrnující zejména exotermní reakce, které probíhají v odpovídajícím reakčním pásmu. Jeho nezbytnými podmínkami je přítomnost hořlaviny, oksyločivadla a zdroj zážehu. Specifickým typem hoření je požár, který je založen na hoření spalitelných látek spojený s výměnou hmoty s okolím. Exploze je děj fyzikálně-

chemický, v některých případech pouze fyzikální, který je úzce spojený s uvolňováním energie, případně i světla, kdy nedochází k výměně hmoty s okolím.

Meze výbušnosti vymezují rozmezí složení směsi desorpčního plynu a vzduchu, která shoří po zahřátí na zápalnou teplotu v kterémkoliv místě směsi.

Dolní mez výbušnosti L_d představuje nejnižší objemovou koncentraci plynu ve směsi se vzduchem, při které po zahřátí na zápalnou teplotu dochází ke vznícení a následnému samovolnému spalování a šíření plamene.

Horní mez výbušnosti L_h představuje nejvyšší objemovou koncentraci plynu ve směsi se vzduchem, při které ještě dochází ke vznícení a samovolnému šíření plamene.

Pod dolní mezí a nad horní mezí výbušnosti se plamen ve směsi samovolně nešíří, tzn., že v těchto oblastech nelze desorpční plyn zapálit. Hodnoty mezí výbušnosti se uvádějí v obj. % hořlavé složky ve směsi se vzduchem a jsou závislé na hodnotě tlaku a teploty [1, 2].

2.1 Výpočet mezí výbušnosti

Meze výbušnosti pro sledovaný plyn z termického odplynění zeminy lze matematicky stanovit ze známého složení plynu a tabelovaných hodnot mezí výbušnosti čistých složek které jej tvoří.

Základní vztah pro výpočet mezí výbušnosti pro plynné směsi s obsahem nehořlavých plynných složek (N₂+Ar+CO₂) je dle upravené normy [3] následující:

$$L_{(h,d)} = \frac{100}{\sum \frac{C_i}{L_{i(h,d)}} + \frac{m}{100}} \quad (1)$$

kde $L_{(h,d)}$ je horní, resp. dolní mez výbušnosti plynu (% obj.), C_i je objemová koncentrace jednotlivých hořlavých složek (% obj.), $L_{i(h,d)}$ je tabelovaná hodnota horní nebo dolní meze zápalnosti pro komponentu i (% obj.), m je součet koncentrací nehořlavých komponent plynu (N₂+Ar+CO₂) (% obj.).

Obsah inertních komponent do 10 % obj. respektovaný ve výpočtech v minulosti je již v nyní platném znění normy zrušen.

Výbočet horní meze výbušnosti L_h nebo dolní meze výbušnosti L_d hořlavých plynů ve směsi se vzduchem nebo kyslíkem (v obj. % hořlavého plynu) lze vypočítat podle vztahu [3]:

$$L_{(h,d)} = \frac{100}{\sum \frac{C_i}{L_{i(h,d)}}} \quad (2)$$

Je ale zřejmé, že vypočítané hodnoty podle rovnice (2) jsou spíše orientační a je vhodné v této oblasti aplikovat i experimentální ověření, zejména pokud se to týká prostorů, kde dochází k různé deaktivaci reagujících radikálů kontakty s materiály různých zařízení, resp. na druhou stranu k iniciaci při střetu kovových materiálů s křemennými částicemi.

3. Experimentální postup

3.1 Genese vzorku

Pro získání podkladů pro návrh provozní jednotky na likvidaci kontaminovaných zemín z laguny po odtěžení organické fáze byl na základě informací vytipován a v dostatečném množství odebrán modelový vzorek zeminy. Popis parametrů charakterizující jeho kontaminaci je shrnut v tabulce 1. Vzorek pocházel ze dna laguny po odtěžení kalů a představoval směs zeminy, cihel betonu a kamení.

U vzorku byly stanoveny základní fyzikálně chemické parametry jak v surovém stavu, tak vzhledem k problémům spojeným s dávkováním do křemenného reaktoru a vypovídací schopností získaného vzorku i po jeho předsušení při 50 °C před dávkováním do reaktoru. Po předsušení se ve struktuře vzorku zřetelně projevil větší kontaminaci organickými látkami prokazující jeho značnou nehomogenitu. Toto opatření nám umožnilo zajistit i lepší homogenizaci vzorku jeho následnou disintegrací a mletím. To umožnilo provedení opakovaných reprodukovatelných experimentů.

Tab. 1. Základní parametry testovaného vzorku

| Parametr | Jedn. | Hodnota |
|----------|----------|---------|
| PAU | mg/kg sš | 3,6 |
| NEL | g/kg sš | 120 |
| C 10/40 | g/kg sš | 58,7 |
| C 10/23 | g/kg sš | 11,3 |

sš - sušina

Zahříváním vzorků v sušárně při 105 °C byly získány následující hodnoty obsahu vlhkosti - viz tabulka 2 (je vhodné zde upozornit, že při zvolené teplotě budou ze vzorku tékat i nízko vroucí organické komponenty, resp. část přítomných organických látek bude uvolňující se vodou odstripována).

Tab. 2 Obsah vody [% hm.]

| Původní | Předsušený |
|---------|------------|
| 23,33 | 7,28 |

Zahříváním vzorků v elektricky vyhřívané peci při 850 °C byly získány hodnoty obsahů popele, které jsou shrnuty do tabulky 3.

Tab. 3 Obsah popele [% hm.]

| Původní | Předsušený | Suchý |
|---------|------------|-------|
| 74,06 | 59,41 | 64,03 |

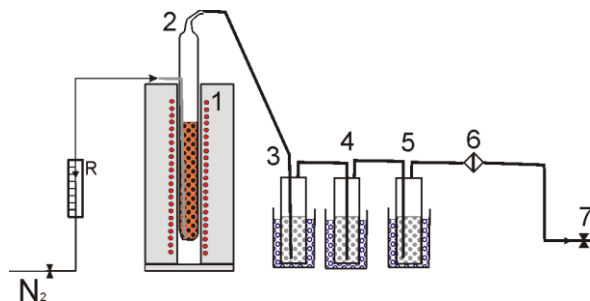
Pro obecné posouzení nebezpečí spojeného s termickým zpracováním kontaminované zeminy byl u surového vzorku stanoven bod vzplanutí a bod hoření. Výsledky stanovení prostřednictvím Marcussonova přístroje, které jsou uvedeny v tabulce 4, dokumentující realnost nežádoucích situací.

Tab. 4. Body vzplanutí a hoření [°C]

| Bod vzplanutí | 119 |
|---------------|-----|
| Bod hoření | 130 |

3.2 Studium termodesorpce

Pro studium termodesorpce předsušeného vzorku byla v souladu s připravovanou technologií použita laboratorní aparatura s elektricky vyhříváním křemenným reaktorem na 350 °C – viz obr. 1.



Obr. 1 Schéma aparatury

R - regulátor průtoku dusíku s rotametrem, 1- elektricky vyhřívána pec, 2- křemenný reaktor, 3 - 5- promývací baňky naplněné skleněnými kuličkami umístěné v chladičích lázních, 6 - keramický filtr, 7- odvod k plynojemu

Reaktor, jehož horní část uzavírala koncovka s vývodem pro odvod těkajících produktů, byl opatřen přívodem dusíku na jeho dně. Ten sloužil jak pro odstraňování zbytku vzduchu z reaktoru před termodesorpce, tak pro zajištění odvodu vznikajících produktů. Průtok N_2 během experimentů se pohyboval okolo 100 ml/min. Výstup reaktoru byl spojen do chladiče, který zamezoval akumulaci kapalných produktů ohříváním na teplotu 140 °C. Vyhřívána trubka odvádějící těkavé produkty byla zaústěna do tří sériově zapojených baňek naplněných skleněnými kuličkami. První promývací baňka byla ochlazená na 0 °C, další dvě byly chla-

zeny v lázni se suchým ledem (cca $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$). Poté plyn vstupoval přes porézní keramický filtr odstraňující zbytky aerosolu do předem evakuovaného tedlarového vaku. Definována část takto zachyceného plynu byla použita pro stanovení složení plynu (metoda GC-TCD/FID) a obsahu sirných sloučenin v plynu (GC-SCD). Celkový objem vznikajícího plynu byl měřen pomocí bubnového plynoměru zapojeného za čerpadlem odčerpávajícím plyn z tedlarového vaku.

Hmotnostní bilance pevného, kapalného a plynného podílu byla stanovena gravimetricky - na základě dat získaných prostřednictvím odpovídajících části modelové aparatury, resp. dopočtem do 100 %.

Navážka vzorku do reaktoru byla cca 50 gramů, aby kondenzace (záchyt) těkajících produktů byla kvantitativně podchytilitelná a tyto produkty neucpávaly kondenzační část aparatury.

Hmotnosti jednotlivých podílů získaných při zahřevu předsušeného vzorku na $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ jsou shrnuty do tabulky 5.

Tab. 5 Bilance termodesorpce [% hm.]

| | |
|----------------|-------|
| Pevná fáze | 79,30 |
| Kondenzát | 18,83 |
| Plyn (dopočet) | 1,87 |

Vybrané plynné látky identifikované v desorpčních plynech při studiu sledovaného vzorku po jeho nepřímém zahřátí jsou uvedeny v tabulce 6. Při analýze plynu nebyly identifikovány vyšší uhlovodíky z důvodu jejich zachycení v chladicích lázních, viz obr. 1.

Tab. 6. Složení suchého plynu bez obsahu dusíku [% obj.] ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 101 325 Pa)

| Komponenta | Koncentrace |
|-----------------|-------------|
| Oxid uhličitý | 28,44 |
| Vodík | 15,92 |
| Oxid uhelnatý | 21,96 |
| Methan | 6,12 |
| Ethan | 2,05 |
| Ethylen | 4,53 |
| Propan | 1,76 |
| Propen | 2,86 |
| Propin | 1,12 |
| n-Butan | 2,77 |
| 1-Buten | 7,99 |
| Sulfan | 0,88 |
| Karbonylsulfid | 1,41 |
| Methylmerkaptan | 1,72 |
| Dimethylsulfid | 0,48 |

3.3 Výpočet mezí výbušnosti

Výpočet mezí výbušnosti byl proveden pro plyn z modelové studie odplynění sledovaného vzorku kontaminovaného zeminy, jejíž charakteristika je uvedena v tabulce 1.

Vlastní výpočet byl proveden dle výše uvedeného vztahu (1). Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7.

Tab. 7 Vypočítané meze výbušnosti pro směs plynu se vzduchem dle vztahu (1) při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 101,325 kPa [% obj.]

| | |
|-------|-------|
| L_d | L_h |
| 5,0 | 30,5 |

4. Diskuse výsledků

Stanovené body vzplanutí a hoření u sledovaného vzorku poukazují na možná úskalí spojená s jeho zahříváním v technologickém reaktoru na teploty přesahující $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Všechny stanovené hodnoty byly nižší než tato teplota a proto je zde reálné nebezpečí vzplanutí zemín za přítomnosti vzduchu v zařízení nebo při jeho plnění. V této souvislosti se jeví jako velmi žádoucí realizovat inertizaci dekontaminační technologií.

GC-FID/TCD analýzou pyrolyzního plynu bylo zjištěno, že jeho majoritní složkou byl oxid uhličitý - 28,44 % obj. Druhou nejvíce zastoupenou látkou byl oxid uhelnatý - 21,96 % obj. Z dalších komponent byl významně zastoupen vodík, jehož obsah dosahoval 15,92 % obj. a buten - 7,99 % obj. Za zajímavé lze označit zjištění, že obsah olefinu v rozmezí C_2 až C_4 byl vždy vyšší než odpovídající alkan.

Celkový obsah organických sloučenin ve sledovaném plynu podstatně převyšoval obsah sulfanu. Se zřetelem na připravovanou technologii je toto zjištění také determinující pro připravovanou ekologickou desulfuraci odpadních plynů.

Celková koncentrace a skladba identifikovaných látek bude vyžadovat, aby budoucí technologie plně respektovala možné znečištění pracovního i okolního prostředí. To se bude týkat jak sirných, tak kyslíkatých i dusíkatých komponent včetně nízkovroucích nenasyčených uhlovodíků.

5. Závěr

Ze získaných výsledků vyplývá, že je potřeba mít na zřeteli mimo jiné dávkování kontaminovaných zemín do reaktoru (plnění) s ohledem na jejich „vazký a lepivý“ charakter.

Za velmi závažné zjištění lze považovat velký vývin toxických, hořlavých a výbušných plynů za teplot nižších než $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zejména se to týká oxidu uhelnatého, vodíku, uhlovodíků, sulfanu a organických sirných komponent. Zde je třeba upozornit na oxid uhelnatý, který v dostupných informacích byl opomíjen a jehož charakteristiky (široké rozpětí dolní a horní meze výbušnosti, vysoká toxicita, bezzápachovost a větší hustota než vzduch) z něj dělají velmi rizikovou složku plynné fáze. Výskyt CO je tedy nutno přiřadit do skupiny tzv. nových skutečností. Totéž se týká organických sirných komponent.

Sledovaný vzorek zeminy je významně kontaminovaný jak uhlovodíky, tak i sirnými látkami. Je proto nezbytné rozpracovat podrobně dále jeho předúpravu spojenou s úpravou jejich kyselosti. Vysoký obsah H_2S a organických sirných komponent bude vyžadovat speciální technologické a bezpečnostní opatření při manipulaci s ním při jeho následné likvidaci

Stanovené hodnoty dolní a horní meze zápalnosti plynu z odplyňování kontaminovaných zemin doplňují současné dostupné údaje o plynných dekontaminačních produktech a dokumentují, že sledované plyny mají poměrně rozsáhlé rozmezí obou hodnot. Při jejich výpočtech se respektoval pouze obsah oxidu uhličitého a nerespektoval se obsah dusíku vzhledem k uspořádání experimentální aparatury (obr. 1). Aplikovaný výpočet dle [3] však s narůstajícím obsahem nehořlavých složek vede ke zvýšení horní meze výbušnosti.

V této souvislosti je žádoucí zde upozornit, protože se jedná o data bezpečnosti práce, na zjednodušení výpočtu pro nedostupnost dat pro uhlovodíky vyšší než n-butan. Bylo by vhodné při dalším sledování této technologie doplnit tyto údaje o uzančnou hodnotu platnou pro celkový obsah uhlovodíků vyšších než butan ve formě např. údaje C_6^+ (obdoba parametru z analýzy zemního plynu C_6^+) a odpovídající horní L_{H5} a dolní mez zápalnosti L_{d5} .

Při hodnocení sledované matrice je vhodné vzít v úvahu, že v reálných podmínkách se do mezí výbušnosti vznikajících plynů při termodesorpci promítne i přítomnost uhlovodíků v plynu, které jsme v této fázi nesledovali. Při odběru byly za křemeným reaktorem umístěny tři chladicí lázně naplněné suchým ledem, ve kterých docházelo ke kondenzaci organických látek, které v reálných podmínkách budou přecházet do technologického plynu.

Předložené hodnoty lze považovat za vstupní údaje. Jejich další zpřesnění, s ohledem na zjednodušení použitého výpočtu nezahrnujícího přítomnost řady dalších minoritních koncentrací hořlavých složek, je možné dále provést experimentálně, ale pouze prostřednictvím pracoviště k tomuto účelu vybaveným potřebným experimentálním zařízením.

Stanovené charakteristiky zeminy, zejména týkající se bodu vzplanutí a hoření, jakož i meze výbušnosti plynů odsávaných z dekontaminačního reaktoru vyžadují z bezpečnostních hledisek inertizaci sledované technologie termodesorpce, neboť může docházet k přisávání vzduchu při plnění reaktoru.

Literatura

1. Kalousek, J. Základy fyzikální chemie hoření, výbuchu a hašení; SPBI: Ostrava, 1999.
2. Buchta, J. a kol. Plynárenská příručka; Gas: Praha, 1997.
3. ČSN 38 6405/Z1. Plynová zařízení - Zásady v provozu. Praha: Český normalizační institut, 1999.
4. Branan, C. Rules of thumb for chemical engineers; Gulf Professional Publishing: Houston, 2002.

5. Green, D.; Perry, R. Perry's chemical engineers' handbook; McGraw-Hill Companies: New York, 2008.
6. Tiggelen, A. Oxydations et combustions; Technip: Paris, 1968.
7. Zabetakis, M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors; U.S. Dept of the interior, Bureau of Mines: Washington, 1965.
8. Fire and Explosion Hazards at Temperature and Pressure Extremes, Chem. Engr. Extreme Cond. Proc. Symposium; Zabetakis, M. G., Ed.; 1965.

Summary

*Buryan Petr, Hlinčík Tomáš, Skoblia Siarhei,
Beňo Zdeněk*

*Department of Gas, Coke and Air Protection,
ICT Prague*

Gas explosion limits from thermal desorption of contaminated soil

This article focuses on low-temperature pyrolysis of dried contaminated soil. Contaminated soil samples come from the lagoon, where the deposited waste is created predominantly from the refining of motor oils. Performed laboratory experiments and analysis indicate that this material can decompose very well at temperatures achievable with the current technological practice (350 °C). A very significant finding is a great development of toxic, flammable and explosive gases. These gases contain mainly carbon monoxide, methane, hydrogen, saturated and unsaturated hydrocarbons C_2 - C_4 , hydrogen sulfide and organic sulfur components, etc. This article summarizes the laboratory procedures that were used to start the design of a pilot unit for the decontamination of soil and rock from dams and subsoil of the lagoon.