

Sledování mobility kovů v zemině během klasického a mikrovlnného ohřevu

Andrea Sýkorová, Karolína Keprtová

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5,
166 28 Praha 6; e-mail: sykorovn@vscht.cz

Klíčová slova: termická desorpce, těžké kovy, sekvenční extrakční analýza, mikrovlnný ohřev

Souhrn

Cílem této práce je srovnání mobility těžkých kovů v zemině před a po termické desorpci. Ohřev materiálu probíhal v klasické a mikrovlnné peci za teplot 200 °C a 380 °C. Ke sledování mobility těžkých kovů (Cr, Cu, Pb, Zn) byla zvolena sekvenční extrakční analýza podle modifikovaného protokolu BCR. Po analýze získaných roztoků na atomovém emisním spektrometru lze říci, že během ohřevu dochází pouze k minimálním změnám v mobilitě vybraných kovů. Nejvýraznější změny jsou pozorovány u Cu, kdy při mikrovlnném ohřevu na teplotu 380 °C dochází k nárůstu mobility kovu v životním prostředí.

Úvod

Termická desorpce je moderní sanační technologie, která se využívá zejména pro odstraňování perzistentních organických polutantů (POP's). Jedná se o fyzikálně chemický proces, kdy působením zvýšené teploty dochází k uvolnění navázaných kontaminantů z tuhého materiálu. Ohřev sanovaného materiálu lze provádět buď v klasické (konvenční) peci nebo v mikrovlnné peci. Mikrovlnný ohřev využívá schopnosti některých látek přeměnit energii záření v kinetickou energii molekul, čímž následně vzniká teplo. Výhodou mikrovlnného ohřevu je rychlejší dosažení požadované teploty, jelikož se celá vsádka ohřívá současně (objemový ohřev). V případě konvenčního ohřevu dochází pouze k přestupu tepla z povrchu materiálu do středu vsádky. Porovnání mikrovlnného a klasického ohřevu je uvedeno v Tabulce 1¹⁻³.

Tabulka 1 – Porovnání mikrovlnného a klasického ohřevu²

	Mikrovlnný ohřev	Klasický ohřev
Přenos tepla	Pohlčení energie záření	Vedení/proudění
Ohřev	Rychlý	Pomalý
	Objemový	Povrchový
	Selektivní	Neselektivní

Během ohřevu může dojít ke změnám ve struktuře zeminy, což může mít za následek změnu mobility kovů, které se v zemině nacházejí, ať už přirozeně nebo vlivem lidské činnosti. Ke sledování mobility kovů v prostředí lze použít metodu sekvenční extrakční analýzy (SEA), která dělí jednotlivé kovy do frakcí podle typu vazby kovu na zeminu. Původní metodika navržená Tessierem⁴ rozděluje extrakci do 5 kroků, během kterých se sledované kovy dělí na následující frakce⁴⁻⁶.

1) Výměnná frakce – frakce volně adsorbovaná na půdní komplex nebo vázána relativně slabými elektrostatickými interakcemi; k vyloučení se používá neutrální prostředí (pH 7), jako činidlo se nejčastěji volí MgCl₂ nebo CH₃COONH₄.

2) Frakce vázaná na karbonáty – frakce vyluhující se v mírně kyselém prostředí (pH 5), jako extrakční činidlo lze použít 1M roztok CH₃COONa.

3) Frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe/Mn – frakce uvolňující se v kyselých redukčních podmínkách, vhodné činidlo je např. 1M roztok NH₂OH·HCl v 25% kyselině octové.

4) Frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy – frakce vznikající po úplném rozkladu organické hmoty, příkladem používaného oxidačního činidla je H₂O₂ v kombinaci s HNO₃; za těchto podmínek dochází i k rozpouštění sulfidové frakce.

5) Residuální frakce – zbytkové množství kovů, které jsou navázány v silikátovém residuu, k rozkladu se používá směs silných minerálních kyselin.

První dvě frakce se považují pro živé organismy za dobře dostupné na rozdíl od frakce residuální, která je pro organismy již nedostupná. Metodika BCR vychází z postupu navrženého Tessierem, ale je zde určité zjednodušení a snížení extrakčních kroků. I tato metoda má již v literatuře několik modifikací. Hlavní výhodou BCR metody je existence standardních referenčních materiálů⁷⁻⁸.

Experimentální část

K experimentu byla použita antropogenní navážka z lokality Holýšov a k monitorování mobility byly na základě Vyhlášky 294/2005 (příloha č. 2 – limity pro ukládání na skládky – třídy vyluhovatelnosti) a obsahu kovů v zemině vybrány následující kovy – chrom, měď, olovo a zinek. Analýza vybraných prvků probíhala na atomovém emisním spektrometru Agilent 4200 MP-AES.

Ve výsledcích jsou porovnávány vzorky před a po termické desorpci, přičemž k ohřevu materiálu byla použita mikrovlnná pec MicroSYNTH MA143 a upravená konvenční pec LM 212. Teplota ohřevu byla zvolena na 200 °C a 380 °C. Po dosažení požadované teploty (cca 30 min) byla izoterma udržována po dobu 10 min. Při teplotě nad 350 °C se začíná rozkládat organická složka, která je v zemině přítomna, což může zapříčinit změny v rozložení kovů mezi jednotlivými frakcemi.

SEA probíhala pro každý vzorek zeminy ve 2 až 4 paralelních měřeních a navážka zeminy byla pro lepší reprodukovatelnost zvýšena oproti standardnímu protokolu na 4 g. Ve výsledcích je uváděna průměrná hodnota z provedených měření. Postup sekvenční extrakce je blíže popsán v Tabulce 2. Mezi každým krokem extrakce následovalo odstředění na centrifuze (3000 ot/min), filtrace a proplach vzorku zeminy destilovanou vodou. Získaná frakce byla okyselena a následně analyzována. Celkové množství kovů v zemině se stanovilo mineralizací 1,5 g zeminy v 15 ml roztoku kyselin HCl a HNO₃ (lučavka královská), postup mineralizace probíhal za stejných podmínek jako 4. krok sekvenční extrakce.

Tabulka 2 – Postup SEA

krok	rozpouštědlo;postup extrakce	cílová frakce
1.	40 ml 0,11M CH ₃ COOH; 20 h třepačka (5,5 ot./min)	výměnná frakce a frakce navázaná na uhličitany
2.	40 ml 0,5M NH ₂ OH·HCl, pH 2 (HNO ₃); 20 h třepačka (5,5 ot./min)	frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe/Mn (redukovatelná frakce)
3.	10 ml 8,8M H ₂ O ₂ ; 1 h odstát, 1 h při 85 °C vodní lázeň, odpaření roztoku na 3 ml, opětovné zahřívání ve vodní lázni a odpaření 50 ml 1M CH ₃ COONH ₄ , pH 2 (HNO ₃); 20 h třepačka (5,5 ot./min)	frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy (oxidovatelná frakce)
4.	40 ml HCl+HNO ₃ (3:1); 20 h odstát + 0,5 h povařit	residuální frakce bez silikátů

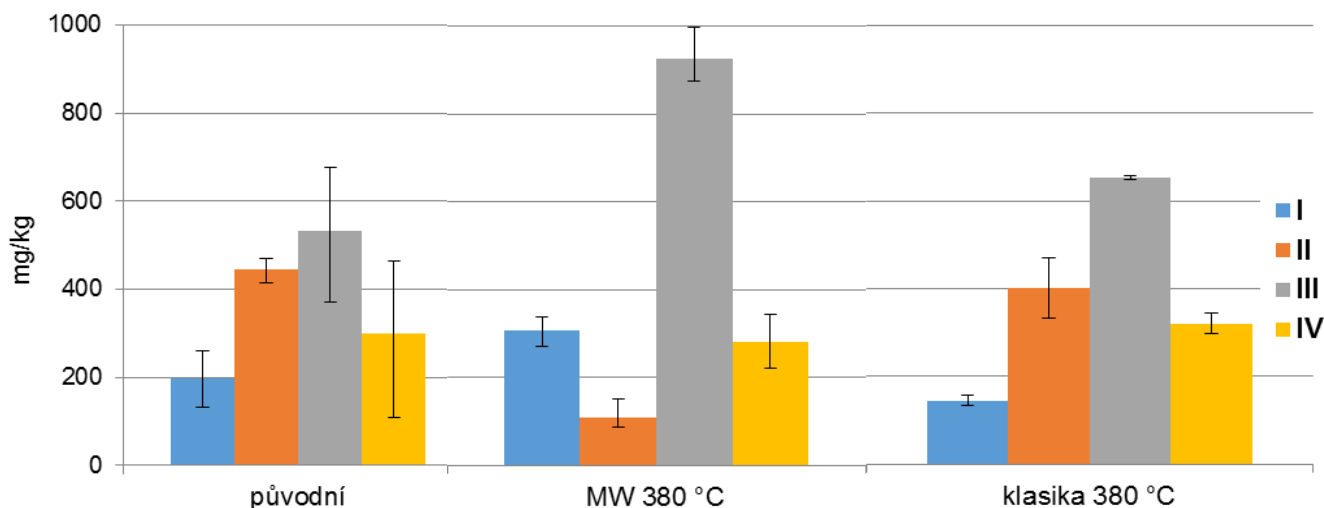
Výsledky a diskuse

Předmětem této práce je sledování mobility vybraných těžkých kovů v zemině během termické desorpce při mikrovlnném (MW) a klasickém (K) ohřevu. V Tabulce 3 je zobrazena hmotnostní bilance sledovaných kovů. Pro každý kov je uvedena hodnota v mg na kg sušiny po mineralizaci a poté součet jednotlivých frakcí (I. – IV.) sekvenční extrakce (SE) za dané teploty a typu ohřevu. Obsah kovů stanovený mineralizací lučavkou královskou nemusí odpovídat reálné celkové koncentraci daného prvku v zemině, což může být způsobeno přítomností sledovaných kovů v málo rozpustných sloučeninách (např. Pb v živcích). Jednotlivé účinnosti extrakce se pohybují v rozmezí 72 - 116 %. Nejlepších bilancí bylo dosaženo pro Cr a Cu. Ani rozpouštědla uvedená v postupu SE nemusí vždy plně vyextrahovat kovy v dané frakci, což společně s přítomností hůře rozložitelných minerálů, mohlo způsobit nižší účinnost extrakce pro Zn a Pb.

Tabulka 3 – Hmotnostní bilance a účinnost SEA

	Cr		Cu		Pb		Zn	
mineralizace [mg·kg ⁻¹]	500		1500		1300		11440	
	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]
původní	580	116	1570	105	990	76	9340	82
200 °C MW	510	102	1540	103	950	73	10020	88
200 °C K	493	99	1450	97	960	72	9780	87
380 °C MW	530	106	1730	115	1280	98	9240	81
380 °C K	519	105	1520	101	1090	82	8080	72

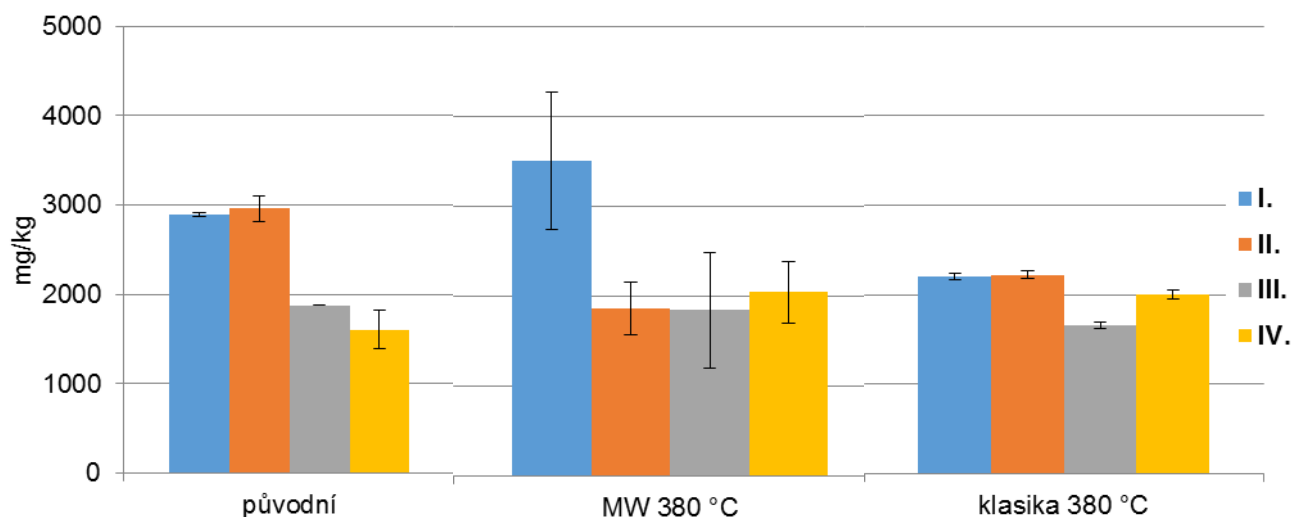
Ohřev (mikrovlnný i klasický) na teplotu 200 °C nevykazuje oproti původnímu vzorku zeminy žádné statisticky významné změny v rozložení sledovaných kovů (Cr, Cu, Pb, Zn) do jednotlivých frakcí. Změna nastává při ohřevu na teplotu 380 °C a to zejména u ohřevu pomocí mikrovln. Na Obrázku 1 je uvedeno rozložení mědi do frakcí I. – IV., přičemž I. frakce je považována za nejvíce mobilní a IV. frakce se již do prostředí za běžných podmínek neuvolňuje. Ohřev na 380 °C v konvenční peci nevykazuje oproti původnímu vzorku zeminy významný rozdíl, zatímco při ohřevu v mikrovlnné peci dochází k nárůstu I. frakce na úkor II. frakce. Cu se tak stává v životním prostředí mobilnější a může docházet k jeho snadnějšímu vymývání do okolí. Zároveň dochází i k nárůstu III. frakce, která je vázaná na organickou složku. Při teplotě nad 350 °C, jak již bylo zmíněno, dochází k rozkladu organické složky, což mohlo způsobit lepší dostupnost kovu pro extrakční činidlo.



Obrázek 1 – Rozložení Cu do frakcí v původním vzorku zeminy a při ohřevu na 380 °C
(I. frakce kovů volně adsorbovaných na půdní komplex nebo vázaných relativně slabými elektrostatickými interakcemi; II. frakce kovů vyluhujících se v kyselých redukčních podmínkách (kovy navázané na hydroxidy Fe/Mn); III. frakce kovů uvolňujících se po úplném rozkladu organické hmoty; IV. zbytkové množství kovů, které jsou navázané v silikátovém reziduu)

Obsahy jednotlivých frakcí se u olova během ohřevu (klasického i mikrovlnného) výrazně nemění. Chrom je z vybraných kovů nejméně mobilní. S rostoucí teplotou ohřevu vykazuje nárůst IV. frakce (residuální) na úkor III. a to u mikrovlnného i klasického ohřevu. U mikrovlnného ohřevu při 380 °C jsou oproti klasickému ohřevu pozorované změny v rozložení Cr do jednotlivých frakcí výraznější. Ze získaných dat vyplývá, že pravděpodobnost šíření Cr v prostředí je za těchto podmínek minimální.

Zinek je v analyzované zemině ze sledovaných kovů dle výsledků SEA nejvíce mobilní. Při ohřevu na 380 °C, viz Obrázek 2, lze u mikrovlnného ohřevu pozorovat mírný nárůst I. frakce, která již při malé změně pH může přecházet do okolního prostředí, ale zároveň dochází k poklesu II. frakce. U klasického ohřevu je vidět mírný nárůst IV. frakce a pokles I. a II. frakce. Z Obrázku 2 lze říci, že mobilita zinku se po mikrovlnném ohřevu oproti klasickému nepatrně zvýšila.



Obrázek 2 – Rozložení Zn do frakcí v původním vzorku zeminy a při ohřevu na 380 °C

Závěr

Předmětem předkládané studie bylo porovnání vlivu dvou typů ohřevu na mobilitu kovů v zemině. K experimentu byla použita antropogenní navážka z lokality Holýšov. Obecně lze říci, že za podmínek tohoto experimentu, nemá proces termické desorpce výraznější vliv na zvýšení mobility těžkých kovů (Cr, Cu, Pb, Zn) v prostředí. V některých případech dokonce dochází po mikrovlnném (Cr) i klasickém ohřevu (Cr, Zn) k mírnému poklesu mobility kovů.

Při 200 °C nedochází ani u jednoho typu ohřevu k žádným statisticky významným změnám. Mírné zvýšení mobility je pozorováno u mikrovlnného ohřevu na teplotu 380 °C u Cu a Zn, ale jedná se o hodnoty v rámci jednotek procent. Olovo nevykazuje žádné výrazné změny ani u jednoho typu ohřevu.

Seznam symbolů

BCR	Community Bureau of Reference; metodika sekvenční extrakce
POP'S	Perzistentní organické polutanty
SE	Sekvenční extrakce
SEA	Sekvenční extrakční analýza

Literatura

1. Agency, U. S. E. P., A Citizen's Guide to Thermal Desorption. www.epa.gov/superfund/sites **2012**, (Accessed 12.4.2016).
2. de la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A., Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, (2), 164-178.
3. Matějů, V., Kompendium sanačních technologií. **2006**, 280.
4. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, (7), 844-851.
5. Bacon, J. R.; Davidson, C. M., Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst* **2008**, *133*, (1), 25-46.

6. Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M., Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2002**,21, (6–7), 451-467.
7. Nemati, K.; Bakar, N. K. A.; Abas, M. R., Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge—Comparison of two sequential extraction procedures. *Microchemical Journal* **2009**,91, (2), 227-231.
8. Obrador, A.; Rico, M. I.; Alvarez, J. M.; Novillo, J., Influence of thermal treatment on sequential extraction and leaching behaviour of trace metals in a contaminated sewage sludge. *Bioresource Technology* **2001**,76, (3), 259-264.

Influence of thermal desorption on mobility of heavy metals in soils

Andrea Sýkorová, Karolína Keprtová

*University of Chemistry and Technology Prague, Faculty of Environmental technology, Technická 5,
166 28 Praha 6; e-mail: sykorovn@vscht.cz*

Keywords: *Thermal desorption, heavy metals, sequential extraction procedure*

Abstract

This study is focused on the comparison of mobility of heavy metals in soil during thermal desorption. Thermal treatment has been carried out using a microwave and convection (classical) device operating at 200 °C a 380 °C. Heavy metals (Cr, Cu, Pb, Zn) were analysed by atomic emission spectrometry and were monitored by modified sequential extraction procedure (BCR). The change of their mobility was insignificant. The most significant changes are observed in Cu at microwave heating by temperature 380 °C, when the mobility increased.