

التقنيات عديمة الاحتراق لتدمير نفايات الملوثات العضوية الثابتة: موجز من IPEN حول الإدارة السليمة بيئياً للملوثات العضوية الثابتة

آذار/مارس 2019

إلى الهواء وتنبعث في مداخل مخلفات تنظيف الغاز في مصانع الإحراق. كما يمكن أن تُصدر المحارق الديوكسينات من خلال مخلفات الرماح، مما يؤدي إلى تلوث السلسلة الغذائية². وتمتلك الأفران الاسمنتية مرشحات انبعاث تعد بسيطة جداً بالمقارنة مع المحارق وتعطي نتائج مختلفة وفقاً لدرجة الحرارة وزيادة الأوكسجين، مما يزيد من خطر تشكل الملوثات العضوية الثابتة غير المقصودة وانبعاثها. لا تمتلك الأفران الاسمنتية نظام إخماد سريع لتبريد غازات المداخل والتقليل من "de novo synthesis" للديوكسينات³. حيث يستخدم الإخماد كأحد المتطلبات الرئيسية في محارق النفايات الخطرة من أجل هذا الغرض. ومنذ فترة قريبة، أدى فرن اسمنتية حديث في النمسا يقوم بإحراق نفايات سداسي كلورو البنزين إلى تلوين وادي غورتشيتزالتل في كارنتين، ونجم عن ذلك العثور على سداسي كلورو البنزين في العلف والماشية والحليب والإنسان، وجرى قتل مئات من الماشية لمنع إنتاج حليب ملوث كما تم إتلاف ثمانمائة طن من منتجات الحليب⁴. وتعد مصانع التعدين مصدراً معروفاً للملوثات العضوية الثابتة غير المقصودة (وخاصة الديوكسينات)⁵ ويجب تجنبها لحرق نفايات الملوثات العضوية الثابتة لأنها تمتلك أيضاً قيوداً مشابهة لتلك في الأفران الاسمنتية فيما يخص السيطرة على التلوث. جرى إدراج محارق النفايات والأفران الاسمنتية ومصانع التعدين في أفضل التقنيات المتاحة/أفضل الممارسات البيئية التابعة لمجموعة أدوات الديوكسينات⁶ على أنها مصادر معروفة لانبعاث الديوكسين وإصداره.

ومن أجل تجنب استمرار توليد ملوثات عضوية ثابتة، فإنه من المهم أن تتبنى البلدان تكنولوجيا عديمة الاحتراق لتدمير نفايات الملوثات العضوية الثابتة. فيما يلي بعض من أفضل التقنيات عديمة الاحتراق التي تم تطويرها والمتوفرة على نطاق تجاري. ولا تعد هذه القائمة شاملة ولكنها تمثل التقنيات التي تم تشغيلها على نطاق واسع وأثبتت فعاليتها تجارياً.

يتطرق هذا الموجز إلى تقنيات مثبتة ومتوفرة تجارياً وعديمة الاحتراق لتدمير الملوثات العضوية الثابتة والتي قيمها خبراء الأمم المتحدة على أنها مناسبة للبلدان النامية، كما يوضح المشاكل الناجمة عن استخدام أساليب إحراق مثل المحارق لتدمير الملوثات العضوية الثابتة. لم يكن تطبيق التقنيات عديمة الاحتراق لتدمير الملوثات العضوية الثابتة أكثر أهمية في أي وقت مضى. فعلى الرغم من متطلبات معاهدة استوكهولم لتدمير الملوثات العضوية الثابتة أو تحويلها بشكل لا رجعة فيه بحيث لا تعد تظهر خصائص الملوثات العضوية الثابتة، فإن هناك مخزونات هائلة للملوثات العضوية الثابتة الاثني عشر الأصلية التي لم يتم تدميرها بعد - وخصوصاً زيوت مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور (PCBs) ومعداته¹.

وقد أدت إضافة ست عشرة مادة جديدة من الملوثات العضوية الثابتة منذ أن دخلت الاتفاقية حيز التنفيذ إلى بروز مخزونات هائلة جديدة من نفايات الملوثات العضوية الثابتة التي تحتاج إلى تدمير. وفي المستقبل، من المتوقع أن يتم إدراج مزيد من هذه المواد الكيميائية الخطرة ليتم تدميرها وسيكون هناك مزيد من المخزونات التي تحتاج إلى إدارة. تتضمن المخزونات الراهنة أحجاماً كبيرة من مواد بلاستيكية متأثرة بمشروبات اللهب المُبرومة والبارفينات المكورة قصيرة السلسلة، ومنتجات في نهاية دورة حياتها متأثرة بمستويات عالية من المواد الألكية البيروفلورينية، وبوليسترين متأثر بـ HBCD.

تحقق العديد من الحكومات في كيفية تدمير هذه المخزونات. يمكن تقسيم التقنيات المتاحة إلى مجموعتين: احتراق وعديمة الاحتراق. أهم فارق بينهما هو أن عمليات الاحتراق تولد ملوثات عضوية ثابتة عن غير قصد عند حرق نفايات الملوثات العضوية الثابتة مما يقوض هدف الاتفاقية، بينما تعمل المصانع عديمة الاحتراق وفقاً لوسائل كيميائية أو ميكانيكية ولا تولد مزيداً من الملوثات العضوية الثابتة.

يجب تجنب تقنيات الاحتراق. وتتضمن:

- المحارق (الاحتراق الجماعي والتحلل الحراري والتغويز وقوس البلازما)
- الأفران الاسمنتية
- مصانع التعدين

المشكلة الرئيسية في تكنولوجيات الاحتراق هي توليد ملوثات عضوية ثابتة عن غير قصد مثل الفورانات والديوكسينات المكورة، والتي يمكن أن تصدر

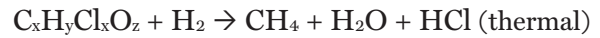
1 لم يتم تدمير حوالي 38% من مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور إلى الآن على الرغم من الموعد النهائي للتدمير في عام 2028. <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-PCB-TOR-PEN-2017.English.pdf>
2 <https://ipen.org/documents/toxic-ash-poisons-our-food-chain>
3 Ming-Xiu Zhan, Shuping Pan, Ivan Deviatkin, Tong Chen and Xiao-Dong Lid Thermal reaction characteristics of dioxins on cement kiln dust. RSC Adv., 2018, 8, 3582-3591
4 Weber, R., Schlumpf, M., Nakano, T. et al. Environ Sci Pollut Res (2015) 22: 14385. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5162-7> <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-015-5162-7>
5 Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H. and Segers, P. (2001) Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. Chemosphere Volume 42, Issues 5-7, February 2001, Pages 729-735 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00247-2)
6 مجموعة الأدوات لتحديد ومعرفة كمية انبعاثات الديوكسينات والفورانات وغيرها من الملوثات العضوية الثابتة غير المقصودة، وفقاً للفقرة الخامسة من اتفاقية استوكهولم بشأن الملوثات العضوية الثابتة. http://toolkit.pops.int/Publish/Main/II_01_Waste.html

الاختزال الغازي الكيميائي المرحلي (GPCR)

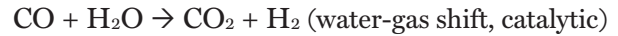
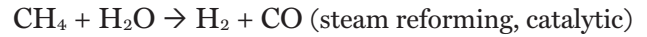
تم تطوير الاختزال الغازي الكيميائي في ثمانينات القرن الماضي في كندا، وجرى العمل به مخبرياً قبل أن يُطرح تجارياً ويُعمل به على نطاق تجاري كامل في التسعينات. وقد عملت منشأة كبيرة في كوينانا في غرب أستراليا لمدة خمس سنوات في التسعينات بنجاح ودمرت كامل مخزون الولاية من مركبات ثنائي الفلور متعدد الكلور وقسم كبير من مخزون الملوثات العضوية الثابتة في أستراليا. ثم تم تطوير هذه التقنية بشكل أكبر وجرى تأسيسها على المستوى التجريبي والتجاري في كندا والولايات المتحدة واليابان وأظهرت قدرتها على تدمير كافة الملوثات العضوية الثابتة لمستويات كفاءة تدمير عالية.

تستند تكنولوجيا الاختزال الغازي الكيميائي المرحلي إلى استخدام الهيدروجين في درجات حرارة مرتفعة (حوالي 578 درجة مئوية) وضغط منخفض للوصول إلى اختزال كيميائي حراري للمركبات العضوية. توضع المواد السائبة الصلبة في حجرة محكمة الإغلاق تسمى معالج دفعات الاختزال الحراري، حيث يتم لفظ الملوثات العضوية الثابتة حرارياً ونقلها إلى المفاعل بواسطة غاز الهيدروجين المسخن. أما الملوثات العضوية الثابتة السائلة فيتم تسخينها أولاً ثم حقنها مباشرة في معالجة دفعات الاختزال الحراري. أما التربة والرواسب الملوثة السائبة فيتم معالجتها ضمن نظام مفاعل TORBED، وهو عبارة عن نسخة معدلة من نظام معالج دفعات الاختزال الحراري تسمح بإنتاجية أعلى. تحتاج بعض النفايات إلى معالجة مسبقة ويحتاج النظام إلى الكهرباء والهيدروجين والماء ومواد كاوية للفرك. يستطيع الجيل الثالث من هذه التكنولوجيا (الذي طورته Hallett Environmental & Technology Group Inc. في أونتاريو، كندا) أن يولد الطاقة من غاز الميثان الغني بالهيدروجين الزائد الذي يتجاوز المتطلبات الطفيلية للعملية⁷ ويتيح تصدير الطاقة. تولّد التفاعلات الحاصلة الميثان، ومن ثم يتم تحويل الميثان إلى غاز الهيدروجين في نظام متجدد ذاتياً ويُعاد دورانه لغاز العملية.

The general chemistry of conversion of a hydrocarbon structure containing chlorine and possibly oxygen can be expressed in the following way:



Methane is converted into hydrogen via the steam reforming and gas-water shift reactions, which are expressed as follows:



تتضمن مخلفات العملية محلول الفرك وماء مناسب للتصريف الصناعي ومواد صلبة (البراميل المعدنية، الخ..). وتكون تلك المخلفات ملوثة ومناسبة لمكببات النفايات. أما الانبعاثات فهي بشكل رئيسي كلوريد الهيدروجين والميثان ومواد هيدروكربونية أخرى، بما في ذلك البنزين. يستطيع مطياف الكتلة أن يحلل كافة الغازات الخارجة من المفاعل لضمان إزالة الكلور بشكل كامل. وبعد فركها بكلوريد الهيدروجين، يمكن إعادة دوران الغازات بشكل

كامل أو تقسيمها بين المفاعل وتغذية وقود المراحل. يستطيع النظام أن يعمل في أوضاع معيارية وقابلة للنقل وثابتة، بما في ذلك معالجات دفعات الاختزال الحراري القابلة للنقل من أجل التعامل مع عمليات إزالة التلوث في الموقع بالنسبة إلى المواقع المتأثرة بملوثات عضوية ثابتة.

ويمكن لنظام مزدوج من معالج دفعات الاختزال الحراري أن يعالج 57 طناً من المواد الصلبة في الشهر. أما السوائل، فيمكن معالجتها بمعدل 2 إلى 4 ليتر في الدقيقة. ويستطيع معالج TORBED نصف متنقل أن يعالج حوالي 300 إلى 600 طن في الشهر. والفوائد الرئيسية هي التدمير الكامل لكافة الملوثات العضوية الثابتة، والتجديد الذاتي لغاز الهيدروجين في العملية، وإمكانية التنقل وبصمة صغيرة (1000 م²) بالنسبة للأنظمة ذات الإنتاجية 70 طن في الشهر والمستخدمة للمخزونات الصغيرة أو المواقع الملوثة، وكميات قليلة من المخلفات الصلبة للعملية، وتاريخ طويل من الاستخدام التجاري الناجح. تبلغ التقديرات الحديثة لتأسيس مصنع اختزال غازي كيميائي مرحلي حوالي 50 مليون دولار أمريكي للبناء و١٠ مليون دولار أمريكي لتدريب العاملين⁸. ويعادل هذا حوالي 10% من تكلفة محرق نفايات حديث.

أكسدة المياه فوق الحرجة

في السنين الثلاثين الماضية، طوّرت عدة شركات نظام أكسدة المياه فوق الحرجة وكذلك نظام أكسدة المياه دون الحرجة، وتمتلك بعض منها خبرة تجارية كبيرة في تدمير الملوثات العضوية الثابتة مثل مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور. تشترك هاتين التقنيتين بذات مبادئ تدمير المواد العضوية باستخدام عامل أكسدة مثل بيروكسيد الهيدروجين أو الأوكسجين أو النتريت. يشير مصطلح 'فوق الحرجة' إلى حالة المياه قبيل تغييرها من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية تحت الحرارة والضغط (على سبيل المثال 374 درجة مئوية و218 جوي). بينما يشير مصطلح 'دون الحرجة' إلى حالة المياه قبيل المستوى المستوي الحرج (على سبيل المثال 370 درجة مئوية و262 جوي). في هذه الحالة، يمكن أكسدة المواد العضوية وجعلها تتحلل بسرعة أكبر. بالنسبة إلى تدمير مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور، فإن شروط التفاعل النموذجية هي: درجة حرارة 400 - 500 درجة مئوية، وضغط 25MPa، ويستمر التفاعل من 1-5 دقيقة.

عادة ما يتم حقن الأنظمة فوق الحرجة بالنفايات بالإضافة إلى المياه والأوكسجين ضمن عمود، ثم يتم مزجها وتسخينها وضغطها إلى النقطة فوق الحرجة. يكون النظام مغلقاً بالكامل. تمتلك خصائص المياه في هذه المرحلة طاقة كيميائية عالية وتكون شديدة التفاعل، وجميعها مع الأوكسجين، تستطيع أكسدة النفايات العضوية وتدميرها. أما مخرجات التفاعل فهي النتروجين والمياه وثاني أكسيد الكربون. يؤدي تدمير الملوثات العضوية الثابتة المكلورة إلى مخرجات من حمض الهيدروكلوريك المرتفع. تتطلب البيئة عالية الحموضة التي يتم توليدها بأن تكون المعدات الهيكلية لأوعية العملية مقاومة للتآكل، مثل أشابات التيتانيوم بالإضافة إلى إضافات مضادة للتآكل مثل كربونات الصوديوم. لا تعد هذه العملية مناسبة للمواد

مع ذرات غير متجانسة في الزيت نفسه، وكذلك مع أي كلور عضوي موجود. تعد محفزات المعادن النبيلة فعالة ولكن من المعروف عنها أنها تتسبب في تراكم ملوثات مثل الكبريت في الزيت. وقد تخطى مطورو Hydrodec هذه المسألة باستخدام مادة مضافة مسجلة الملكية تفتت كلوريد الهيدروجين وتضمن بأن حمض الهيدروكلوريك الذي تم إنتاجه لا يؤدي إلى تآكل المحفز، مما يقلل من تفاعلات تكسير الهيدروكربون على سطح المحفز. وبعد برنامج لتحسين المحفز والعمليّة، أصبح بالإمكان الحفاظ على البنية الهيدروكربونية لزيوت المحولات دون تغييرات أساسية، مع تحقيق نسبة أعلى من 99.999% تدمير لمركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور (Duffy and Fookes 1997). وفي حين يتجلى التطبيق التجاري للعمليّة بتدمير مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور وتجديد زيوت المحولات الخالية من مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور، فقد تم اختبارها على مجموعة من الملوثات العضوية الثابتة (راجع الجدول أدناه) وكانت نتائج كفاءة التدمير عالية وتعتبر قابلة للتطبيق على معظم الملوثات العضوية الثابتة في الحالة السائلة.

Compound	Feed Concentration (mg/kg)	Product Concentration (mg/kg)	Destruction Efficiency (%)
PCB	40,000	< 0.027	> 99.99993
DDT	40,000	< 0.004	> 99.99999
PCP	30,000	< 0.003	> 99.99999
HCB	1,340	< 0.005	> 99.9996
1,2,3,4-TCDD	46	< 0.000004	> 99.99999

تتألف انبعاثات عمليّة hydrodec من غازات تطهير تخضع لمرحلتين من عمليّات التنظيف الكاوية لإزالة الغازات الحمضية مثل H_2S و HCl . يمر غاز التطهير بعدها ضمن حرق محفز لحرق الهيدروجين المتبقي والهيدروكربونات غير القابلة للتكثيف (الميثان والإيثان) التي تشكلت أثناء العمليّة (Duffy and Fookes, 1997). يتم تنظيف النفايات السائلة الملوثة بالكلور بواسطة محلول كاوي. وبالتالي، يكون هناك مجرى آخر للعمليّة يتمثل في النفايات المائيّة التي تحتوي على كلوريد المعادن (نتيجة لتحديد حمض الهيدروكلوريك المتشكل). يتم تجميع مياه النفايات الناجمة عن العمليّة والتخلص منها، وفي المستقبل القريب، هناك اقتراح بأن يتم معالجة مياه النفايات بواسطة مصنع معالجة مياه النفايات في الموقع عن طريق التحلل الأيوني والتبادل الأيوني، مما يتيح إعادة تدوير مياه المعالجة في العمليّة (UNIDO 2007).

إزالة الكلور المحفزة عن طريق القاعدة (BCD)

تم تطوير BCD بالتعاون المشترك بين البحرية الأمريكية وهيئة حماية البيئة الأمريكية لإزالة التلوث من السوائل والتربة والحمأة والرواسب الملوثة بمركبات عضوية مكلورة، وخاصة مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور والديوكسينات والفورانات. وقد حصلت عمليّة BCD على موافقة مكتب المواد السامة في

السائبة الصلبة ولكن بإمكانها معالجة النفايات المائيّة والزيوت والمذيبات والطين والمواد الصلبة التي يقل قطرها عن 200 ميكرومتر. كانت الإصدارات القديمة لهذه التكنولوجيا عرضة للتآكل، ولكن تم حل المشكلة مع استخدام مواد مقاومة للتآكل.

واعتباراً من عام 2013، كان هناك ثلاثة مصانع تعمل بكامل طاقتها، وخمسة أخرى تم بناؤها مع خطط لبناء تسعة مصانع إضافية. وفي غضون ذلك، أصبح العديد من تلك المصانع جاهزة للعمل. أقدم مصنع تم تأسيسه يقع في اليابان وتديره شركة Japan Environmental Safety Corporation (JESCO) ويقوم بتدمير مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور، وتبلغ قدرته الاستيعابية 2000 كيلوغرام من مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور في اليوم (Marrone et al 2013). وفي حين يمكن أن تختلف التكلفة بشكل كبير وفقاً للقدرة الاستيعابية ونوع أكسدة المياه فوق الحرجة، فقد وجدت دراسة من قبل Aki et al (1998) بأنه يمكن تحقيق تدمير النفايات الخطرة من الصناعات النفطية الكيميائية بتكلفة أقل بكثير بواسطة تطبيق أكسدة المياه فوق الحرجة عوضاً عن استخدام المحارق. حيث كانت تكلفة التركيب أقل بـ 15% بينما بلغت الكلفة التشغيلية لأكسدة المياه فوق الحرجة حوالي 10% من تكلفة إحراق السوائل الخطرة. يستخدم الجيش الأمريكي أكسدة المياه فوق الحرجة على نطاق واسع من أجل تدمير النفايات الخطرة والأسلحة الكيميائية، بما في ذلك الوحدات المتنقلة القائمة على السفن. ويشير (Marrone et al 2013) في ملخص لمراجعة شاملة بشأن الوضع العالمي لأكسدة المياه فوق الحرجة إلى أن "تسويق تكنولوجيا أكسدة المياه فوق الحرجة تظل مجال اهتمام ونشاط كبيرين". وتتمثل الفوائد الرئيسية لأكسدة المياه فوق الحرجة في انبعاثات منخفضة جداً وتكلفة منخفضة وكفاءة تدمير عالية وقلة الموارد المرتبطة (المحفزات) من أجل التشغيل في المواقع النائية.

Hydrodec

يعد نظام Hydrodec تكنولوجيا تم تطويرها من قبل منظمة الكومنولث للبحوث العلمية والصناعية (CSIRO) في أستراليا من أجل تجديد زيت المحولات والتدمير المتزامن لمركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور، وكان يُعرف سابقاً بالهدرجة المحفزة. وكان قد جرى تأسيس شركة Hydrodec في عام 2004 وبدأت أعمالها في أستراليا. يعالج المصنع الأسترالي في الوقت الراهن 6.5 مليون لتر سنوياً بينما يعالج المصنع الأمريكي 54 مليون لتر سنوياً. وتستطيع عمليّة مشابهة أن تعالج 2 طن يومياً من مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور النقية مع نسبة تدمير 99.9999-99.9996% (Vijgen 2008).

وفقاً لمطوري التكنولوجيا الأستراليين،⁹ تستند عمليّة Hydrodec إلى الهدرجة المعتدلة للزيوت المستهلكة ضمن عمود معبأ لمفاعل حفاز (غاز الهيدروجين والبلاديوم على محفز كربون (Pd/C) موزّع في زيت البارافين)، ويعمل في درجات حرارة وضغط معتدلين. وتحت شروط العمليّة، يتفاعل الهيدروجين

Duffy, G.J. and C.J.R. Fookes, 1997. Development of a Catalytic Process for the Regeneration of Transformer Oils and the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons. Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, September 15-17, 1997

طاحونة الكرات

تعد هذه التكنولوجيا تطبيقاً ميكانيكياً-كيميائياً يجمع بين التأثير الميكانيكي والكواشف الكيميائية من أجل إنشاء تفاعل اختزال للمواد المكلورة مثل مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور ومبيدات الآفات. والهدف منها هو تحقيق نزع الهلوجين المختزل لنفايات الملوثات العضوية الثابتة. توضع النفايات الملوثة بملوثات عضوية ثابتة في جهاز طاحونة الكرات مع مركب معدني قلوي يعمل كمانح للهيدروجين ويتم ارتجائه بقوة ليتم تحريض الكرات الفولاذية والكاشف وخليط النفايات. تجري العملية في درجة حرارة الغرفة العادية، وفي أوعية مغلقة، ولا حاجة للتسخين. لا يوجد غاز للعملية ليتم إدارته، مما يجنب انبعاث مركبات عضوية خطيرة. يتم تحويل الكلور في نفايات الملوثات العضوية الثابتة إلى مركبات غير عضوية تسمى $CaCl_2$ أو $Ca(ClOH)$.

يمكن أن تتضمن الكواشف أكسيد الكالسيوم (CaO) أو المغنيزيوم (Mg) أو الصوديوم وغير ذلك من المعادن بما في ذلك الأكسيدات الخاصة بها. توضع المواد الملوثة في طاحونة الكرات، وهي بشكل أساسي عبارة عن وعاء معدني يمكن أن يعمل كمفاعل دُفعت أو حتى كمفاعل مستمر مع الكاشف ومحمامل الكرات. وبالإضافة إلى مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور ومبيدات الآفات، تم تطبيق هذه التكنولوجيا بنجاح أيضاً على التربة الملوثة بالديوكسين. هناك ثلاثة تطبيقات تجارية مطوّرة بشكل جيد وتعتمد على المبادئ ذاتها: Tribochem's Dehalogenation by Mechanochemical Reaction (DMCR), EDL's Mechano-Chemical Destruction (MCD), Radicalplanet (Research Institute Pty Ltd). كما أثبتت تجارب مخبرية تستخدم طاحونة الكرات فعاليتها في تدمير HBDC (Zhang et al 2014a) وإثبات ثنائي الفينيل متعدد البروم (Zhang et al 2014b).

تصف أحد الجهات البائعة لهذه التكنولوجيا (EDL Europe) عملية التدمير الميكانيكية-الكيميائية الخاصة بها: "...تعد نقاط الاصطدام بين كرة وكرة أو بين كرة وسطح المناطق الرئيسية لحصول التمزق وبدء التفاعل الكيميائي. وتتضمن التفاعلات التي تحدث عند نقطة التمزق التكوين الجذري ونقل الإلكترونات مما يؤدي إلى تدمير الروابط الكيميائية. تستغل EDL هذه الظاهرة الكيميائية لتدمير أكثر الملوثات ثباتاً والتي تشكل خطراً على صحة الإنسان والبيئة".

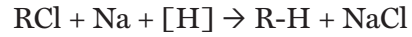
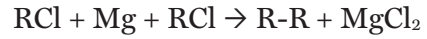
تستخدم EDL نسخة من هذه التكنولوجيا حصلت على ملكية مسجلة لها وتُعرف بالتدمير الميكانيكي الكيميائي (MCD) لمعالجة التربة ومبيدات الآفات. وفي هذه النسخة من التكنولوجيا، تم وضع عمود متحرك مركزي مثبت بدورات مع وعاء المفاعل الأساسي. يؤدي دوران العمود إلى ارتجاج محامل الكرات بسرعات عالية، مما يؤدي إلى معدلات أعلى بكثير من تصادم كرة إلى كرة أو كرة إلى سطح. تعد الكيمياء المرتبطة بها معقدة جداً وتستند إلى تحولات جذرية تنطوي على الأنواع الجذرية المعدنية العضوية. فيما يلي نسخ مبسطة عن التفاعل (UNIDO, 2007).

هيئة حماية البيئة الأمريكية وفقاً لقانون مراقبة المواد السامة¹⁰ الخاص بمعالجة مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور (UNIDO 2007). ثم جرى تمرير براءة الاختراع هذه للتكنولوجيا إلى المطورين وتمثلتها BCD Group USA ولديها رخصة للعمل في الولايات المتحدة وأستراليا نيوزيلاندا والمكسيك واليابان وإسبانيا وجمهورية التشيك.

إن تكنولوجيا إزالة الكلور المحفزة هي عبارة عن عملية من خطوتين. الخطوة الأولى هي استخدام الانتزاز الحراري غير المباشر (يودي الانتزاز الحراري المباشر إلى إصدار غاز ملوث بشكل مفرط وتكون معالجته باهظة الثمن) من أجل استخراج الملوثات العضوية الثابتة من المصنوفة التي تلوّثها مثل أنقاض البناء أو التربة أو الرواسب باستخدام عملية مستمرة. والخطوة الثانية هي أخذ الملوثات العضوية الثابتة المركزة أو النقية التي تم انتزاعها في الخطوة الأولى ومعالجتها في عملية دفعية، وتدمير الملوثات العضوية الثابتة في وعاء تفاعل ساخن يجري تحريك السائل فيه. تتضمن هذه الخطوة تفاعل نقل هيدروجين. يعمل زيت حامل كمانح للهيدروجين ووسيط لتعليق لهيدروكسيد الصوديوم. يتم تسخين الزيت إلى 326 درجة مئوية (درجة ذوبان NaOH) وتتم إضافة NaOH وكاشف والملوثات العضوية الثابتة المركزة من الانتزاز. في الشروط الإكسوترمية، ينفصل الهيدروجين عن الزيت المانح ويهدرج الكلورين ذي الروابط في الملوثات العضوية الثابتة (على فرض التعامل مع ملوثات عضوية ثابتة مكلورة). وبالإشتراك مع كاشف مسجل الملكية، يؤدي التفاعل إلى بخار الماء وكلوريد الصوديوم. بعد تقييم التفاعل، يتم تفريغ الزيت والحماة من المفاعل ويمكن إعادة تدوير الزيت في العملية الدفعية التالية. يمكن تحييد الحماة واستخدامها في طمر الأراضي أو لمعالجة مياه النفايات الحمضية (UNIDO 2007).

جرى بناء مصانع BCD معيارية ومتنقلة وثابتة. وتختلف القدرة الاستيعابية لمرحلة الانتزاز وفقاً للتطبيق وتتراوح بين 100 كغ/ساعة و20 طن/ساعة (STAP GEF 2004). مفاعلات BCD مقيّدة بالمحتويات الصلبة في مفاعل النفايات وعادة ما تعالج من 1 إلى 3 طن بالدفعة ومن 2 إلى 4 دفعات في اليوم. تم الحصول على كفاءات تدمير عالية (من 4 إلى 6 تسعات أو 99.9999%) بالنسبة إلى DDT ومركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور وخماسي كلور الفينيل وسداسي كلورو البنزين وسداسي كلورو الهكسان الحلقي والديوكسينات (مركبات ثنائي بنزو الديوكسين متعددة الكلور ومركبات ثنائي بنزو الفوران متعددة الكلور). تعد الانبعاثات منخفضة جداً، كما هو الحال مع مفاعلات الدفقات ووحدات الانتزاز غير المباشر. تكون الكتلة الإجمالية للغازات المنبعثة أصغر من تلك في المحارق أو وحدات الانتزاز المباشرة المشابهة (STAP GEF 2004). وقد أثبتت هذه التكنولوجيا قدرتها على معالجة الملوثات العضوية الثابتة القوية جداً وكمية كبيرة من التربة الملوثة، بما في ذلك تربة ملوثة بالديوكسين بشكل كبير في سبولانا في جمهورية التشيك.¹¹ وتجعل التكلفة المنخفضة نسبياً للمواد المضافة (يشكل هيدروكسيد الصوديوم التكلفة الأساسية) هذا التكنولوجيا مناسبة للتطبيق في معظم البلدان النامية.

10 قانون مراقبة المواد السامة هو قانون في الولايات المتحدة أقره الكونغرس الأمريكي في 1976 وتديره وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة، وهو ينظم إدخال مواد كيميائية جديدة أو موجودة بالفعل.



ومنذ فترة قصيرة، أجرت EDL Europe معالجة تجريبية ممولة مشتركة بين برنامج الأمم المتحدة للبيئة ومرفق البيئة العالمي لقاعدة جوية أمريكية سابقة في بيان هوا في فيتنام، وذلك من أجل معالجة 150 طن من التربة الملوثة بالدوكسين ومركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور الشبيهة بالديوكسين. حققت التكنولوجيا كفاءة تدمير عالية للديوكسين، وقللت من مستوياته في التربة حتى 1000 جزء في التريليون (1 جزء في المليار). تم تجريب عدد آخر من التكنولوجيات في موقع بيان هوا لتقييم فيما إذا كانت مناسبة لإجراء معالجة واسعة النطاق للموقع. وقد تم وضع التدمير الميكانيكي الكيميائي في القائمة المختصرة لمعايير الاختيار وبلغت تقديرات تكلفة التدمير الميكانيكي الكيميائي أقل بحوالي 60 مليون دولار أمريكي بالمقارنة مع إحراق نفايات الديوكسين، كما إنها لا تؤدي إلى توليد ملوثات عضوية ثابتة غير مقصودة. كما أجرت الشركة مشاريع لمعالجة مبيدات الآفات ومركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور والديوكسينات للجيش الأمريكي في آلاسكا وكاليفورنيا وللحكومة اليابانية وعدة مشاريع خاصة. يقع أول موقع معالجة رئيسي في مابوا في نيوزيلندا، وكان ملوثاً بشدة بـ lindane, DDT, dieldrin, aldrin. ويستخدم الموقع الآن للسكن والترفيه.

اختزال الصوديوم

تنطوي هذه العملية على اختزال مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور باستخدام الصوديوم المعدني المنتشر في حامل زيت معدني. ويتجلى تطبيقها الأساسي في إزالة مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور من المحولات النشطة في الموقع، مما يتيح للمحولات أن تستمر في عملها ضمن حالة غير ملوثة دون خسارة القدرة العازلة للكهرباء للزيت المعدني. تتضمن منتجات هذه العملية كلوريد الصوديوم والزيوت النفطية والمياه القلوية وثنائي الفينيل المتعدد التي لم تعد مهلجنة. تتوفر وحدات ثابتة ومتنقلة، وتصل القدرة الاستيعابية

للوحدات المتنقلة إلى حد معالجة 15 ألف لتر في اليوم من زيوت المحولات. هناك العديد من البائعين يقومون بتشغيل أنظمة اختزال الصوديوم وقد تمت معالجة معظم زيوت مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور التي تفوق مستوياتها 50 جزء في المليون (وهو الحد القانوني لمركبات ثنائي الفينيل في نفايات الملوثات العضوية الثابتة) في أمريكا الشمالية وفرنسا وألمانيا باستخدام هذه التكنولوجيا.

في معظم عمليات اختزال الصوديوم، يتم مزج السائل العضوي الذي يحتوي على مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور مع صوديوم ناعم موزع في زيت هيدروكربون. بشكل عام، يجري التفاعل ضمن وعاء تفاعل قياسي دفعي مع التحريك، باستثناء عند تطبيق معالجة في الموقع (عادة على المحولات الكهربائية). تعمل هذه التكنولوجيا في الضغط الجوي النظامي ودرجات حرارة معتدلة، عادة بين 80 و180 درجة مئوية. تتضمن منتجات التفاعل الأساسية عدة هيدروكربونات غير مهلجنة لها وزن جزيئي مرتفع (بوليفينيل) وهاليد الصوديوم وكميات قليلة من الهيدروجين (UNIDO 2007). يمكن إعادة استخدام منتجات الزيت والتخلص من الحمأة غير العضوية. في بعض الحالات، يمكن استخدام استخراج المذيبات كأسلوب معالجة مسبق لإزالة مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور من علب المحولات المسامية وغيرها من المصفوفات المتمتزة وذلك قبل المعالجة باختزال الصوديوم. يجب إذابة مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور الموجودة في النفايات الصلبة وإزالتها قبل المعالجة باختزال الصوديوم كما يجب إزالة المياه. وتعد إزالة المياه شأناً أساسياً بسبب القدرة التفاعلية العالية للصوديوم المنتشر في المياه وتوليد الهيدروجين الذي يعقب ذلك وخطر حصول انفجار. يعد اختزال الصوديوم بسيطاً نسبياً مع انبعاثات قليلة وتكنولوجيا منخفضة التكلفة ذات كفاءة تدمير عالية عند تطبيقها على سائل مخفف لمركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور. كما يعد متوفراً على نطاق واسع وتجاري ويمكن إعادة استخدام زيت مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور مع توفير كبير في التكلفة بالنسبة لمشغلي المنشأة وغيرهم من مالكي المحولات.

- Vijgen, J. and McDowall R, (2008) Catalytic Hydro-Dechlorination Method (CHD). *Basel Convention technical fact sheet* http://www.ihpa.info/docs/library/reports/pops/june2009/sbc_chdfact-sheet_111108_prov_sbclgo.pdf
- UNIDO (2007) Non-combustion Technologies for POPs Destruction Review and Evaluation. *United Nations Industrial Development Organization* (eds Sergey Zinoviev, Paolo Fornasiero, Andrea Lodolo, Stanislav Miertus)
- Zhang K, Huang J, Wang H, Liu K, Yu G, Deng S, Wang B. (2014a) Mechanochemical degradation of hexabromocyclododecane and approaches for the remediation of its contaminated soil. *Chemosphere*. 2014 Dec;116 40-45. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.02.006. PMID: 24613442.
- Zhang K, Huang J, Wang H, Yu G, Wang B, Deng S, Kanoband J, Zhang Q. (2014b) Mechanochemical destruction of decabromodiphenylether into visible light photocatalyst BiOBr. *RSC Advances* 4(28):14719-1472 DOI: 10.1039/c3ra47738j
- Aki, S.N.V.K, (1998) An Economic Evaluation of Catalytic Supercritical Water Oxidation: Comparison with Alternative Waste Treatment. *Technologies Environmental Progress* (Vo1.17, No.4)
- Marrone, P.A. (2013) Supercritical water oxidation—Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. *J. of Supercritical Fluids* 79 (2013) 283–288
- Ming-Xiu Zhan, Shuping Pan, Ivan Deviatkin, Tong Chen and Xiao-Dong Lid Thermal reaction characteristics of dioxins on cement kiln dust. *RSC Adv.*, 2018, 8, 3582–3591
- Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H. and Segers, P. (2001) Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere* Volume 42, Issues 5–7, February 2001, Pages 729-735 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00247-2)
- Duffy, G.J. and C.J.R. Fookes, 1997. Development of a Catalytic Process for the Regeneration of Transformer Oils and the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons. *Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, September 15-17, 1997.*
- STAP GEF (2004) Review of emerging, innovative technologies for the destruction and decontamination of POPs and the identification of promising technologies for use in developing countries. *The Scientific and Technical Advisory Panel of the GEF United Nations Environment Programme*. Final – GF/8000-02-02-2205



مستقبل خال من المواد السامة

www.ipen.org • ipen@ipen.org • [@ToxicsFree](https://twitter.com/ToxicsFree)