

Bezplamenné spalování radioaktivních a nebezpečných odpadů v tavenině soli MSO

J. Hadrava¹, V. Galek¹, J. Hrbek²

¹Centrum výzkumu Řež s.r.o.,

Hlavní 130, Husinec - Řež

²Katedra elektroenergetiky a ekologie, FEL ZČU v Plzni,

Univerzitní 26, Plzeň

E-mail : jan.hadrava@cvrez.cz, vojtech.galek@cvrez.cz, hrbek@kee.zcu.cz

Anotace: Bezplamenná oxidace v tavenině soli (molten salt oxidation MSO) je tepelný zušlechťovací proces nebezpečných a radioaktivních odpadů. Organický podíl v odpadech je okysličovadlem spálen a anorganický a radioaktivní materiál zůstává v tavenině. Tato technologie je považována jako alternativa běžného spalování a může být řešením při likvidaci nebezpečných odpadů. Tento článek pojednává o návrhu a vzhledu technologie MSO včetně reakčních mechanismů a potenciálním použití při zpracování nebezpečných odpadů. Technologické zařízení bude realizováno v laboratořích Centra výzkumu Řež, které bude sloužit k optimalizaci provozních podmínek při zpracování kapalných a pevných odpadů.

Anotation:

Molten salt oxidation is thermal treatment process of hazardous and radioactive waste. Organic-Based waste can be oxidatively destroy and while retaining inorganic and radioactive constituents in the salt. It has been considered as an alternative to incineration and may be a solution to many waste disposal problems. This article describes a proposal and design MSO technology, including reaction mechanisms and potential use in the treatment of hazardous waste. Technological devices will be realized in the laboratories of the Research Centre Rez, which will be used to optimize the operating conditions in the processing of liquid and solid wastes.

ÚVOD

Technologie bezplamenného spalování v tavenině soli není novou záležitostí. Pan Rockwell používal tento proces pro zplyňování uhlí, kdy byla zároveň zjištěna vysoká účinnost likvidace nebezpečných odpadů, jako jsou polychlorované bifenyly PCB a trichlorethylen TCE. Další výzkum byl prováděn na pilotních laboratorních jednotkách MSO v Energy Technology Engineering Center ETEC, Lawrence Livermore National Laboratory LLNL a Oak Ridge National Laboratory ORNL. Během posledních pěti let bylo prokázáno, že oxidace v tavenině soli je velmi účinná metoda pro likvidaci různých kapalných nebo pevných odpadů a energetických materiálů [1].

POPIS PROCESU

MSO je termický proces určený pro likvidaci organického odpadu. Veškeré odpady obsahující organický uhlík jsou společně s přebytkem spalovacího vzduchu vedeny v reakční nádobě pod hladinu taveniny soli, která má teplotu v rozsahu 800 - 950 °C. Taveninou je obvykle Na₂CO₃, K₂CO₃ nebo jiné alkalické soli případně jejich eutektické směsi Tab. 1: [2], [3].

Tab. 1: Složení taveniny, teplota tání a eutektický bod [3]

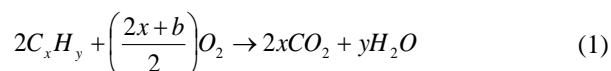
<i>Složení taveniny (mol%)</i>	<i>Teplota tání a eutektický bod (°C)</i>
Na ₂ CO ₃	851
K ₂ CO ₃	891
Li ₂ CO ₃	723
NaNO ₃	308
NaNO ₂	271
KNO ₃	334
56% Na ₂ CO ₃ -44% K ₂ CO ₃	710
35% Na ₂ CO ₃ -65% NaCl	632
50% Na ₂ CO ₃ -50% Li ₂ CO ₃	505
38% K ₂ CO ₃ -62% Li ₂ CO ₃	488

Za těchto teplot dochází ke katalytické oxidaci organických složek na anorganické produkty, jako je CO, CO₂, H₂O, N₂ atd. Po oxidaci následuje neutralizace kyselých plynů včetně halogenidů a siričných složek v tavenině. Roztavená sůl zastává několik funkcí. V první případě jako dispergační médium pro zpracováváný odpad i pro spalovací vzduch. Přítomnost solí urychluje oxidační reakce, takže zastává roli i jako katalyzátoru. Dále tavenina podporuje úplnou chemickou reakci vlivem přímého kontaktu reaktantů a stabilního přenašeče tepla, který odolává teplotní rázům. Roztavené soli pomáhají udržet saze a spaliny pro úplnost reakcí a zachytávají většinu popela, radionuklidů a jiné nespalitelné složky odpadu. Účinnost likvidace odpadů technologií MSO lze vidět v Tab. 2:

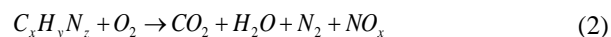
Tab. 2: Účinnost likvidace odpadů technologií MSO [3]

Druh odpadu	Účinnost spalování (%)
Ionexy	100
Bojové chemické látky	≥99,999
Trichlorbenzen	≥99,999
PCB	≥99,999
Hexachlorbenzen	≥99,999
Chlordany	≥99,999
Variace prům. odpadů	100
Kyanidy	99,99
SiC	100
Ochranné rukavice	100
Odpad s obsahem Pu	≥99,99 v soli
Simulované štěpné pr.	≥99,99 v soli
Tetrachlorethylen	100
Konc. směs NaNO ₃	Plynulý provoz
NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Žádný NO ₃ ⁻ nebo NO ₂ ⁻ v soli

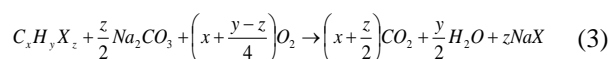
Produkty bezplamenné oxidace jsou odváděny horní částí reaktoru k systému čištění spalin. Plyn musí být zbaven hrubých nečistot včetně stržené soli a vodní páry. Halogeny a heteroatomy, jako je síra, se převedou na kyselé plyny, které reagují s taveninou za vzniku NaCl nebo Na₂SO₄. Ty jsou akumulovány v roztavené soli. Při použití Na₂CO₃ probíhá proces dle reakcí [3]:



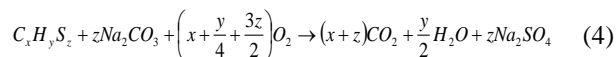
V případě obsahu dusíku v palivu:



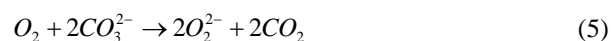
V případě odpadů obsahující halogenidy:



A v případě obsahu síry:



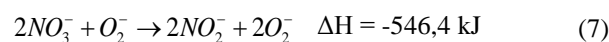
Nejúčinnější metoda pro oxidaci materiálů vyžaduje vysokou teplotu, peroxidový a superoxidový iont:



Kyslík je chemicky rozpuštěn v tavenině soli. Superoxid může být v zásadě generován tímto principem:



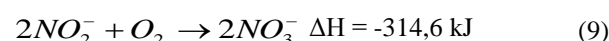
Reakci lze urychlit katalytickým působením dusičnanů. Formování superoxidu z peroxidu a dusitanů z dusičnanů:



Dusitany zpět na dusičnany:



Nebo:

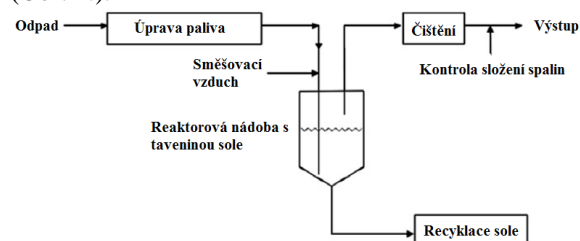


Technologie MSO produkuje menší množství spalin než při běžném spalování, protože nevyžaduje doplňkové palivo k udržení plamene. Provoz zařízení je při teplotách několik stovek stupňů efektivnější než při spalování odpadů plamenem. Přítomnost taveniny mimo jiné znemožňuje únik spalin produkované oxidací radioaktivních materiálů. Další složky spalin, která jsou zachytávány roztavenou alkalickou solí, jsou kyselé plyny. Není tak vyžadován mokrá vypírací proces čištění spalin vycházející z reaktoru. Princip bezplamenného spalování může být jednostupňový nebo dvoustupňový [2].

POPIS SYSTÉMU

Jednostupňový systém

Celkový systém technologie MSO obsahuje několik dílčích zařízení. Jedná se dávkovací a směšovací systém paliva a okysličovač, reakční nádobu s taveninou, systém čištění spalin a recyklaci sole (Obr. 1:).



Obr. 1: Jednostupňové provedení bezplamenné oxidace odpadů [3]

Odpady jsou vedeny do reakční nádoby společně se vzduchem nebo s kyslíkem pomocí dávkovacího systému. Dávkovací systémy jsou obvykle dva na jeden reaktor. První dávkovací zařízení je určeno pro kapalné odpady a druhé dávkovací zařízení je navrženo pro pevné odpady. Odpadem může být i plyn, který bude veden společně s okysličovačem pod hladinu taveniny v reakční nádobě. Aby byla zajištěna celková oxidace odpadu a jeho likvidace, bývá dávkovací systém vybaven vstupem pro sekundární spalovací vzduch. Který současně plní funkci nosného plynu a rozprašovače kapalného

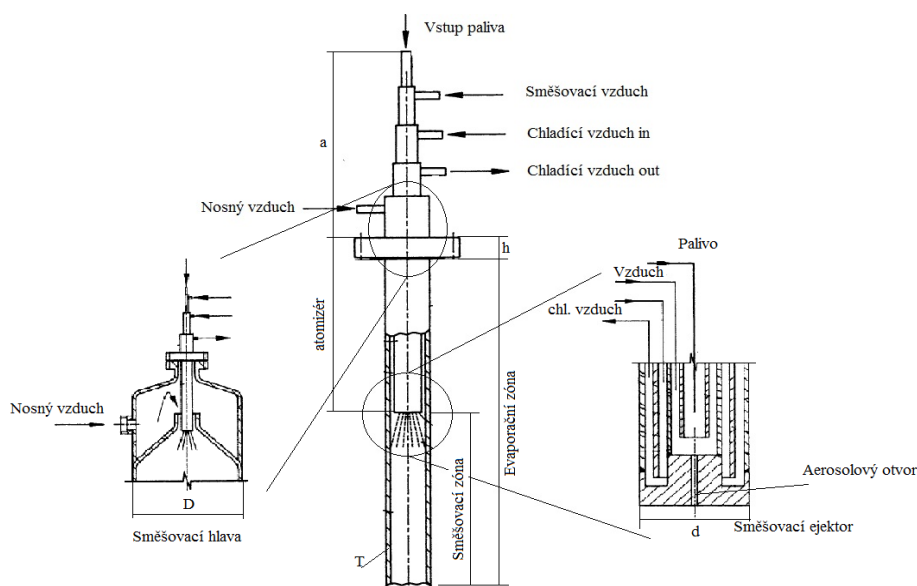
odpadu ve směšovací zóně dávkovacího zařízení (Obr. 3:). Aby nedocházelo ke tvorbě strusky po celé délce dávkovacího zařízení, je nutné oxidační zónu ochlazovat. Ke chlazení se může použít vzduch, voda nebo jiné chladicí médium jako je ethylenglykol. V případě pevných odpadů je třeba upravit jeho zrnitost před vstupem do dávkovacího zařízení. Konec dávkovacího zařízení musí být zapuštěn dostatečně hluboko do taveniny soli, aby docházelo ke správné oxidaci odpadů. V těsné blízkosti hladiny nebo spalování přímo na hladině by znamenalo nedokonalé zpracování nebezpečných nebo radioaktivních odpadů.

Reaktorová nádoba je vybavena vsázkovým doplňovačem soli, dávkovacím systémem pro zpracovávání odpad a spalovací médium, výtokovým uzávěrem pro taveninu soli a výstupem pro spaliny, které jsou odváděny k procesu čištění. V reaktorové nádobě dochází k tavení sole dle tabulky č. 1. Teplota tavení musí být dostatečně vysoká ($\geq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) aby bylo dosaženo velmi nízké viskozity taveniny. Nízká viskozita umožňuje dobrý kontakt spalovaného odpadu, oksyličovadla a taveniny. Vyhřívání reaktoru bývá řešeno elektricky nebo spalováním topného média nad hladinou taveniny. Tavící lázeň bývá ze žáruvzdorných materiálů s vysokou životností v alkalickém prostředí, jakou jsou niklové superslitiny nebo materiály s vysokým obsahem korundu. Vzhledem k vysokým tavícím teplotám např. u Na_2CO_3 ($\geq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), je vhodné používat spíše korundové materiály, které lépe odolávají tepelnému zatížení a přítomnosti halogenidů. Kovové slitiny jsou použitelné pro tavení solí s nižším bodem tání. Např. při tavení solné směsi Na_2CO_3 a NaCl postačuje niklová slitina Inconel 600. Nicméně při vyšším obsahu NaCl ve směsi se snižuje životnost materiálu [4]. Reakční nádoba je chráněna systémem proti přetlaku, který sleduje maximální průtok paliva a oksyličovadla v dávkovacím zařízení. Zároveň je i sledován výstup spalin v horní části reaktoru, kde

může docházet k nahromadění soli a ucpávání. Tavenina bude během provozu zanášena nespalitelným podílem paliva (popel) a reakčními produkty z oxidace odpadu s taveninou (např. síran sodný, chlorid sodný, apod.). Použitá tavenina může obsahovat také vysoké koncentrace toxických prvků (např. těžkých kovů, atd.) či radionuklidů.

Pomocí systému s mechanickou zátkou lze dosáhnout pomalého odtoku taveniny z reaktoru. Mechanická zátka je složena z uzavírací armatury a regulátoru otevíracího mechanismu. Výpust' musí umožňovat regulaci průtoku taveniny pro optimální nastavení odkapávání. Armatura musí odolávat tepelnému a korozivnímu namáhání. Tavenina je dále vedena do chlazivného zařízení. Tu lze upravit na patřičnou zrnitost a jimat do zásobní nádoby nebo k dalšímu zpracování. Materiál může být dopravován zpět do zásobníku solí technologie MSO, jako recyklovaná sůl nebo použita pro jiné technologie určené k přepracování nebezpečných nebo radioaktivních odpadů.

Systém čištění spalin musí umožňovat zejména bezproblémový provoz celé technologie a minimalizovat emise polutantů, které by působily technologické obtíže nebo mají toxické, radioaktivní či jiné nebezpečné vlastnosti. Klíčovým krokem je zejména primární odstranění úletu tuhých znečišťujících částic (TZL) z reaktoru, neboť vzhledem k obsahu taveniny solí, lze očekávat jejich vysokou adhezivnost na vnitřním povrchu systému čištění spalin. Odvod spalin z reaktoru do systému čištění spalin, stejně jako celý systém čištění spalin, musí být zabezpečen proti ucpání TZL částicemi z reaktoru s obsahem taveniny solí. K jejich odstranění lze dosáhnou použitím vhodné kombinací separačních zařízení, nebo pomocí čištění traktu. V systému čištění spalin bývají tři klíčové technologické operace – ochlazení spalin a kondenzace vlhkosti, odprášení spalin a sorpce např. na aktivním uhlí pro záchyt nezoxidovaných látek



Obr. 2: Dávkovací systém kapalných odpadů [3]

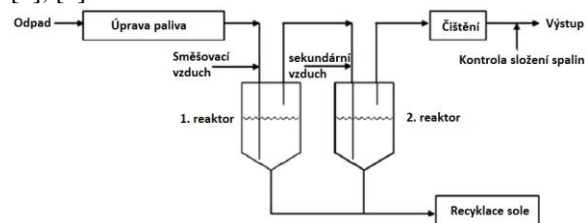
(POP, apod.) z toxických odpadů či v případě potřeby kyselých plynů a jiných polutantů. Technologické operace by měly být návazné, tak aby nebyl nutný ohřev spalin mezi dvěma následnými operacemi. Odprášení spalin může být řešeno pomocí horkého cyklonu, či bariérovou filtrací (např. filtry pro hrubé a jemné čištění, odstranění tuhých částic na rukávových filtrech apod.) či jejich kombinací. V případě použití rukávových filtrů je nutné zajistit odstranění vrstvy částic z povrchu filtru při dosažení určité tlakové ztráty. Sorpce na pevném sorbentu může být řešena, buď dávkováním sorbentu do proudu spalin s následným zachytem na rukávových filtrech či naopak průchodem spalin adsorbérem se sorpčním materiálem. Kondenzátor může být řešen jak protiproudě tak souprourdě, a to jak s chlazením vzduchem či vodou. Při výběru vhodného způsobu je nutné brát v úvahu, že výsledná teplota spalin nesmí přesáhnout 80°C při použití filtrů typu HEPA. Umístění v systému čištění spalin závisí na volbě dalších variantních zařízení, cílem je takové uspořádání aby nebylo nutné spaliny výrazně ohřívát pro další technologickou operaci a aby byla zajištěna minimalizace ucpávání potrubí spalinového traktu a výměníku. Zařízení musí být opatřeno také nádobou na zachyt kondenzátu s možností vypuštění celého objemu kondenzátu či odběru vzorku kondenzátu během provozu zařízení. Na výstupu z reaktoru, stejně jako mezi každým technologickým uzlem v rámci systému čištění spalin, může být umožněn odběr vzorků spalin, a to jak kontinuálně pro on-line měření hlavních plynných složek tak pro off-line analýzy např. tuhých znečišťujících látek či organických polutantů. Každé takové odběrové místo musí být osazeno alespoň dvěma odběrovými body a on-line monitoringem teploty. V případě technologické linky MSO budované v Centrum výzkumu Řež se bude jednat o online analýzy CO₂, případně SO₂, NO_x, a off-line analýza TZL. Dále může být měřena koncentrace aktivních složek na aktivním filtru (HEPA filtr nebo jiný aerosolový filtr).

Jímáním pevných částic ze systému čištění spalin lze skladovat a společně s dalšími odpady vznikající při bezplamenné oxidaci odpadů likvidovat vhodnými technologiemi pro zpracování nebezpečných nebo radioaktivních odpadů. Např. solidifikací zahuštěných vodných roztoků [1], [2], [3].

Dvoustupňový systém

Při nedokonalém spalování odpadů vznikají plyny, jako je CO, kyselý plyny a některé uhlovodíky. Při zvýšeném organickém podílu v odpadech dochází k větší produkci těchto plynů. Jedna reaktorová nádoba nestačí k další oxidaci těchto složek a snižují životnost čistícího systému za výstupem z reaktoru. Proto je vhodné použít druhý reaktor, kde budou nežádoucí plyny dále oxidovány. Výstup z prvního reaktoru je tak veden k dávkovacímu zařízení

v druhém reaktoru společně se sekundárním spalovacím vzduchem. Kvůli přítomnosti druhého oxidačního zařízení, lze v prvním reaktoru udržovat nižší teplotu a druhý reaktor může být provozován za vyšších teplot. Toto uspořádání (obr. 3) je zejména vhodné pro likvidaci velkého množství odpadů s vysokým organickým podílem do 20% hm [1], [2], [3], [4].



Obr. 3: Dvoustupňový systém bezplamenné oxidace odpadů [3]

ZÁVĚR

Technologie MSO nabízí mnoho výhod oproti běžnému spalování a potenciál při likvidaci různých odpadů. Nicméně systém má i některé omezení a nedostatky. Není možné zpracovávat odpady s vysokým podílem vody. Tyto odpady je nutné zbavit obsahu vody jiným zařízením a tím se snižuje celková účinnost bezplamenné oxidace. Dále není možné spalovat odpady s vyšším obsahem popela a organické složky nad 20% hm. Použitá tavenina musí být nahrazena novou. Recyklování nebo její regenerace zvyšuje náklady na celkový proces. V některých případech je emise pevných částí (nespálená část odpadu) z reaktoru vysoká a je vyžadováno zařazení druhého reaktoru, který má nepříznivý vliv na provozní náklady.

Mnoho experimentů bylo na technologii MSO již provedeno. Některé záležitosti však ještě nejsou vyřešeny. Zejména výzkum v oblasti ověření účinnosti spalování různých odpadů a zjistit, které jsou nejvhodnější pro proces MSO včetně optimalizace dávkovaného množství. Vývoj vyžaduje i systém recyklace nebo regenerace tavící soli. Vyhledat lepší a levnější řešení použitých materiálů pro komerční účely procesu. Je nutné vysledovat účinky některých faktorů na proces. Jako je vliv teploty a průtok spalovacího vzduchu v dávkovacím zařízení, které umožní získat zásadnější informace o optimální velikosti reaktoru. Přezkoumání vyžaduje i princip vyhřívání reaktoru a ověřit možnosti použití levných plynů pro snížení provozních nákladů. Veškeré tyto nedostatky budou předmětem výzkumu na pilotní jednotce v Centrum výzkumu Řež.

V současné době je likvidace nebezpečných a radioaktivních odpadů uskutečňována levnějšími metodami. Jedná se především o procesy, které zmenšují objem odpadů s následným zapracováním pevné formy do skel, cementů, keramiky či polymerních látek.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu SUSEN CZ.1.05/2.1.00/03.0108, který je realizován v rámci Evropského fondu regionálního rozvoje (ERDF).

LITERATURA

- [1] Adamson, M.; Hsu, P.; Hipple, D.; Foster, K. Organic Waste Processing Using Molten Salt Oxidation. In ; , Ed.; France, 1998
- [2] Hsu, P.; Foster, K.; Wallman, P.; Pruneda, C. Treatment of solid wastes with molten salt oxidation. *Waste Management* **1999**, *20* (2000), 363–368.
- [3] Yao, Z.; Li, J.; Zhao, X. Molten salt oxidation: A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes. *Chemosphere* **2011**, *84* (9), 1167–1174
- [4] Ambrosek, J. Molten Chloride Salts for Heat Transfer in Nuclear Systems. Dissertation, University of Wisconsin, 2010