

Technologie MSO: Ekologická možnost likvidace odpadů s vysokou korozní rychlostí materiálů

Vojtěch Galek, Jaroslav Stoklasa, Petr Pražák

vojtech.galek@cvrez.cz

Centrum výzkumu Řež s.r.o, Řež, Hlavní 130, Husinec-Řež, Česká republika

Souhrn

Technologie MSO (Molten Salt Oxidation) je technologie využívající bezplamennou oxidaci látek v tavenině soli. Principem celé technologie je přepracování nebezpečných odpadů a záchyt plynných produktů v tavenině alkalických solí. Použity jsou soli s nízkou teplotou tání a viskozitou. Taveniny solí vytváří velice korozivní prostředí pro kovové i pro keramické materiály. Hlavním předmětem experimentů bylo určit odolnost keramických vzorků, které byly připraveny pomocí plazmového nástřiku, a jejich potenciálního využití k ochraně kovového povrchu reaktoru.

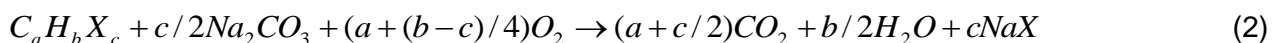
Klíčová slova: MSO, odpady, koroze

Úvod

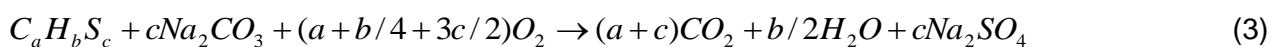
Technologie Molten salt oxidation (MSO) je proces využívá vysokoteplotní likvidaci organických odpadů. Během procesu jsou odpady dávkovány spolu s oxidačním médiem pod hladinu taveniny alkalických solí, kde dochází k bezplamennému spalování a konverze odpadů na CO₂ a vodní páru. Halogeny a další látky (např. sulfidy) jsou převedeny na kyselé odplyny, které jsou následně zachyceny v alkalické tavenině jako halogenidy nebo sírany. Ostatní nespalitelné anorganické látky, např. těžké kovy a radionuklidy, jsou zachyceny v tavenině a mohou být snadno separovány. Při použití Na₂CO₃, jako alkalické taveniny, jsou odplyny neutralizovány na NaCl a Na₂SO₄. Neutralizační reakce jsou uvedeny v následujících rovnicích, kde X značí halogeny:



Pro organické odpady obsahující halogeny:



Pro organické odpady obsahující síru:



Tento proces je vhodný pro likvidaci nebezpečných odpadů, jako jsou například použité ionexy z jaderných elektráren. Ty jsou používány pro čištění odpadních vod od nečistot, např. radioaktivních kontaminantů, které by mohly ohrozit vybavení nebo zapříčinit korozi pokrytí palivových proutků[1]. Jednou z nich je například uvolňování cesia v plynné formě, ke kterému dochází za vysokých teplot při spalování. Při snížení teploty dochází ke kondenzaci a výsledné částice jsou složitě separovány z odplynů. Příklad účinnosti likvidace odpadů v technologii MSO je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Příklad účinnosti likvidace odpadů v technologii MSO[2]

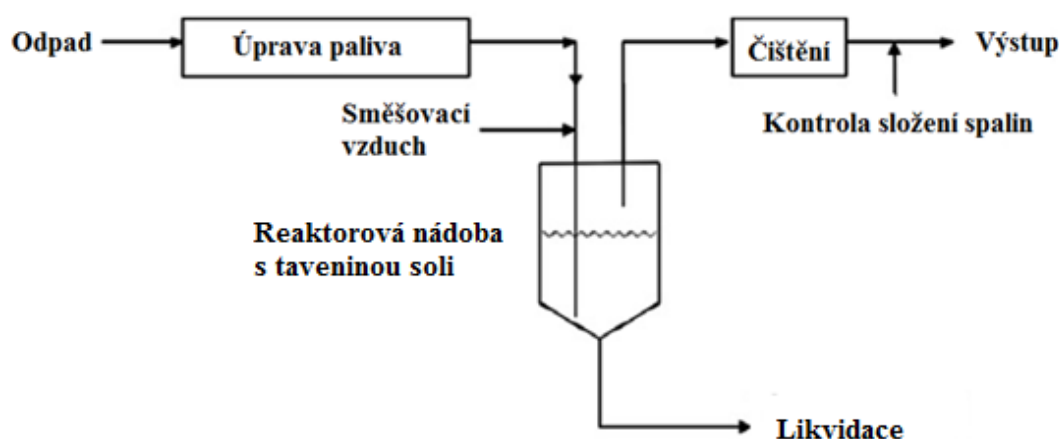
Druh odpadu	Účinnost spalování (%)	Druh odpadu	Účinnost spalování (%)
Ionexy	100	Kyanidy	99,99
Bojové chemické látky	≥ 99,99	Různé prům. odpady	100
Trichlorbenzen	≥ 99,99	Hexachlorbenzen	≥ 99,99
PCB	≥ 99,99	Simulované štěpné pr.	≥ 99,99 v soli

Pro zpracování v technologii MSO se počítá se silně opotřebovanými ionexy, které již není možno dál regenerovat. Experimenty jsou prováděny s ionexovou směsí ze silně bazického anexu a silně kyselého anexu s poměrem 1:1. Směs bude různě nasycena (40 – 90 %) prvky Fe, Mn, Cs a Sr.

MSO má oproti spalovacím procesům několik výhod. Pracovní teplota procesu je nižší než při přímém spalování, a zároveň snižuje možné emise nebezpečných radioaktivních látek a je také nižší procento odplynů, protože technologie nepotřebuje další palivo pro udržování teploty. Alkalické taveniny také působí jako skrúbr pro kyselé látky a eliminují tím potřebu použití čištění koncových plynů. Tavenina zároveň funguje jako stabilní teplosměnné médium, které odolává teplotním šokům a poskytuje teplotní celistvost. I přes řadu výhod má technologie své nedostatky. Jedním z hlavních nedostatků je nižší ekonomická výhodnost oproti spalovacím procesům, protože je pro provoz využíván elektrický ohřev. Další nevýhodou je vysoká korozivita prostředí a konstrukční materiály při kontaktu s taveninou, za vysokých teplot a v oxidačním prostředí, nemají vysokou životnost.

Zařízení MSO

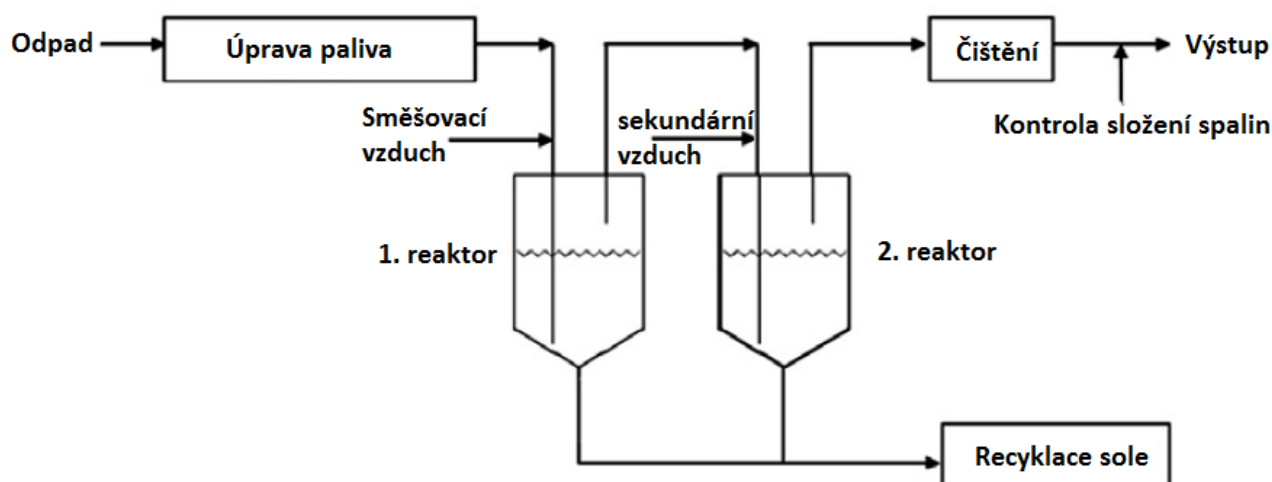
V laboratořích Centrum výzkum Řež je jednostupňové zařízení MSO, které obsahuje několik dílčích zařízení: dávkovač kapalného a pevného paliva, směšovací systém paliva se vzduchem a kovovou reakční nádobu s taveninou soli. Schéma zařízení je uvedeno na obr. 1:



Obrázek 1: Schéma jednostupňového zařízení MSO[2]

Pomocí dávkovače jsou odpady vedeny společně se vzduchem do reakční nádoby. Vzduch působí také jako nosič a přivádí odpady pod hladinu taveniny na dno reaktoru, aby oxidační reakce měla nejdelší reakční čas. Aby nedocházelo ke vzniku strusky v dávkovací trubici, musí být trubka chlazena. Jako chladivo může být použit vzduch, voda nebo jiné chladicí médium. Po bezplamenné oxidaci materiálu jsou koncové plyny vedeny na čištění, kde je vhodným přístrojem analyzováno jejich složení. Po ukončení experimentu je použitá sůl vypuštěna a zlikvidována vhodným způsobem [2].

Pro dosažení lepší účinnosti likvidace odpadů je výhodnější dvoureaktorové uspořádání, které je zobrazeno na obr. 2. První reaktor pracuje za nižších provozních teplot, a tím se docílí vyššího zachytu těkavých radioaktivních sloučenin, Cs a CsOH. Nižší pracovní teplota je docílena použitím taveniny o vhodném složení, např. eutektická směs $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, která má teplotu tání přibližně 400 °C. Druhý reaktor je důležitý pro dodatečnou oxidaci plyných produktů z prvního reaktoru na CO_2 a vodní páru. Pro lepší pracovní podmínky oxidace je nutné pracovat za vyšších teplot, a proto je potřeba taveniny jiného složení než v prvním reaktoru. V druhém reaktoru může být jako tavenina použit např. boritanový koncentrát, který simuluje směs používanou v jaderných elektrárnách a jeho hlavní složkou je kyselina boritá. Směs se vyznačuje vyšší teplotou tání, cca 950 °C. Místo boritanového koncentrátu může být použita jiná, jednodušší sůl, např. Na_2CO_3 a teplotě tání cca 850 °C. Také musí být udržováno stechiometrické množství oxidačního média a proto je důležité dávkovat přídatný vzduch do druhého reaktoru.



Obrázek 2: Schéma dvoustupňového zařízení MSO[2]

Experimentální část

Reakční nádoby, které máme k dispozici, jsou převážně z nerezové oceli. Tento materiál není moc odolný vůči vysokým teplotám a oxidačnímu prostředí. Také je nežádoucí, aby materiál z reakční nádoby unikl do taveniny a ovlivňoval její složení. Proto bylo uvažováno o zavedení výměnné vložky, která by byla z jiného materiálu. Pro své vlastnosti byla vybrána keramika, která by měla být podle dostupných informací více odolná, než běžná nebo niklová ocel.

Pro experimenty s keramickými vzorky probíhala jednání s ÚFP AV ČR, kde nám připravili zkušební vzorky metodou plazmového nástřiku. Celkem bylo dodáno 6 různých vzorků, které byly dodány ve formě plíšků nebo válečků a si lišily svým složením a vlastnostmi, které jsou uvedeny v tabulce 2. Rozdíl mezi Eucor – run 1 a run 2 je v rozdílných metodách přípravy.

Tabulka 2: Základní informace keramických vzorků

	Bílý korund – Al_2O_3	Hnědý korund – Al_2O_3	ZrSiO_4	Spinel – MgAl_2O_4	Eucor – run 1	Eucor – run 2
Měrná hustota (g/cm^3)	3,2679	3,3865	3,6697	3,3247	3,4432	3,4849
Otevřená pórovitost	6,051	3,678	4,686	5,436	1,389	1,724

Jako použitá tavenina sloužil modelový koncentrát, který má podobné vlastnosti jako odpadní směs z jaderných elektráren. Tato směs má teplotu tání přibližně $950\text{ }^\circ\text{C}$ a $\text{pH} \approx 12$. Složení použité taveniny je uvedeno v tabulce 3:

Tabulka 3: Složení použité taveniny

Modelový koncentrát	
Složka	Hmotnostní vzorek (%)
H_3BO_3	37
NaOH	18
NaNO_3	46

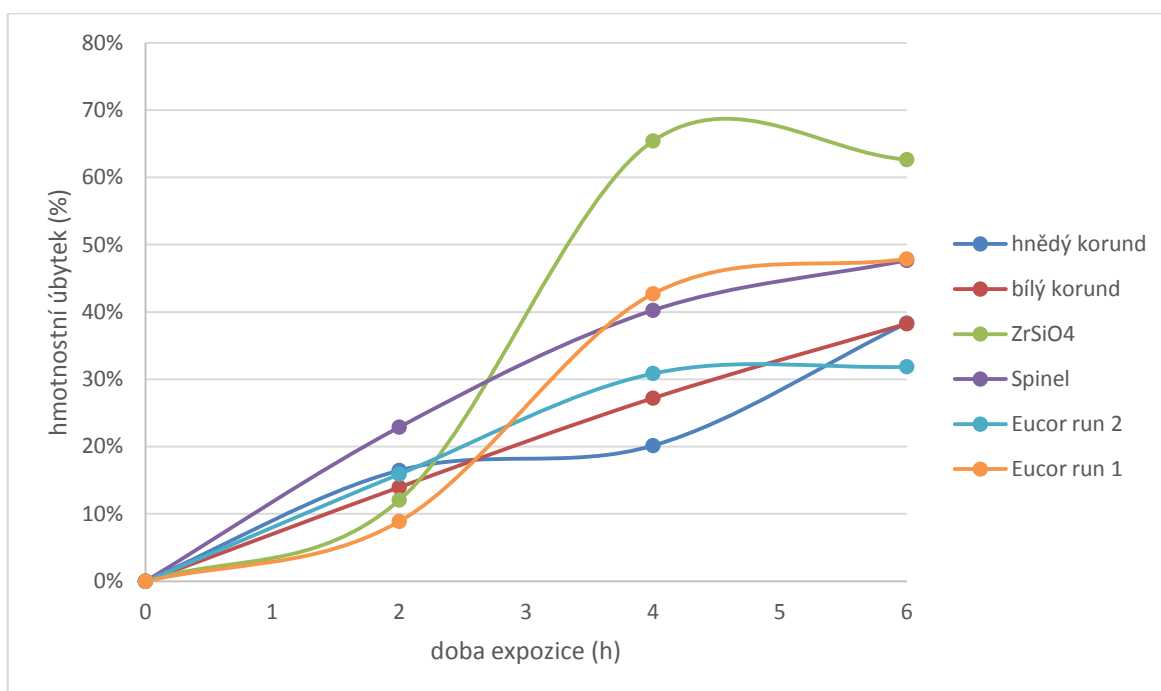
Keramické vzorky byly nafragmentovány na přibližně stejné kousky a zváženy. V reaktoru byla rozpuštěna připravená sůl a po rozpuštění byla přelita do malých platinových kelímků, které jsou odolné vůči korozivnímu prostředí. Vzorky byly celé ponořeny do taveniny v platinových kelímcích a vsazeny zpět do reaktoru. Experimenty probíhaly v sériích po 2, 4 a 6 hodinách. Po ukončení reakční doby byly

vzorky vyjmuty a ponechány na vzduchu k samovolnému ochlazení na laboratorní teplotu. Studené vzorky byly ponořeny do vody, aby z nich byla vyloužena zbylá sůl. Očištěné vzorky byly vysušeny od zbylé vody v sušárně po dobu 24 hodin při teplotě 70 °C. Následně byly zváženy, nafoceny a byl vypočítán hmotnostní úbytek. Pro měření otevřené pórovitosti byly vzorky vyvařeny ve vodě po dobu 2 h. Po vyvaření byly vzorky ve vodě pomalu ochlazeny na laboratorní teplotu, zváženy ve vodě a zváženy na hydrostatických vahách.

Výsledky

Hmotnostní úbytky

Naše první předpoklady byly takové, že vzorky vydrží v tavenině několik desítek hodin. Experimenty bohužel ukázaly, že i při nízké době expozice vzorků v tavenině byly velmi znatelné hmotnostní úbytky. Na obr. 3 je znázorněn graf závislosti hmotnostního úbytku na čase:

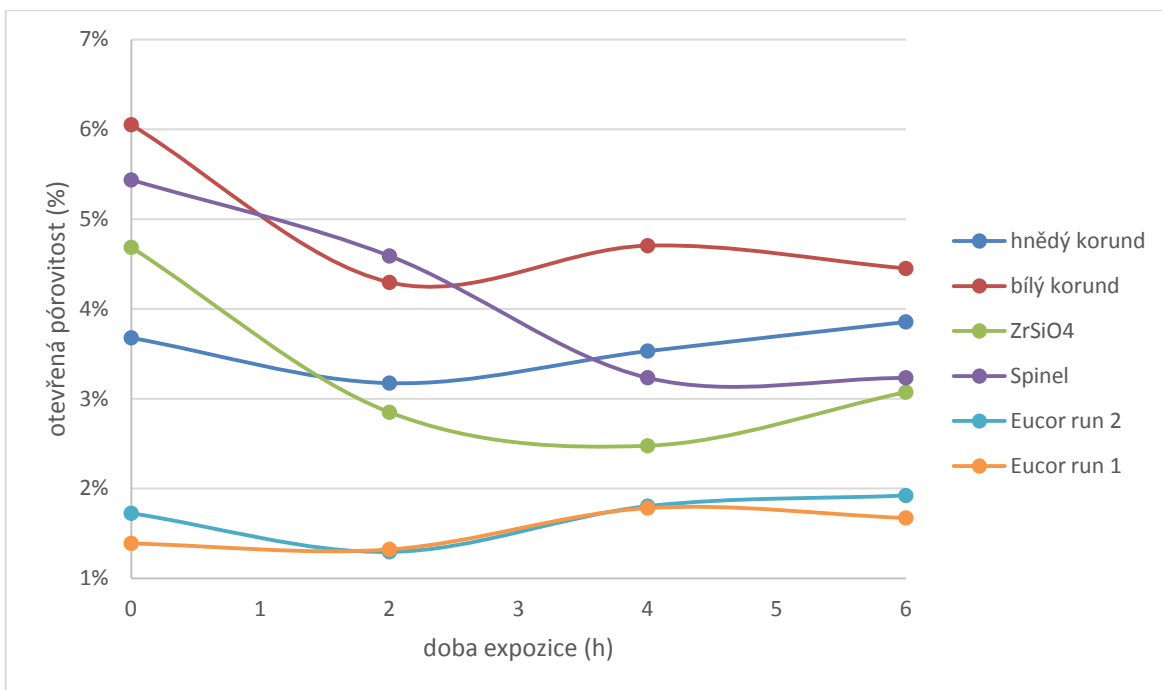


Obrázek 3: Graf závislosti hmotnostního úbytku keramických vzorků na čase

Téměř u všech vzorků lze pozorovat lineární změnu hmotnosti. Po 6 hodinách expozice v tavenině soli vyšel nejlépe vzorek Eucor – run 2, který měl hmotnostní úbytek pouze 31,88 %. U vzorku ZrSiO₄ je dána vysoká rychlost koroze složením materiálu. Za vysokých teplot a v alkalickém prostředí reaguje SiO₂ ve vzorku s taveninou na Na₂SiO₄ a tento jev vede k rozrušování materiálu a celkovému úbytku hmotnosti. Nelinearita u některých vzorků mohla být způsobena jejich nehomogenitou a tím částí vzorků mohly mít vyšší odolnost než zbytek vzorku.

Otevřená pórovitost

Otevřená pórovitost je důležitým parametrem, který určuje fyzikální vlastnosti materiálu. Vzorky, které by měly otevřenou pórovitost nižší než 1 % by měly být odolnější vůči korozi, protože se snižuje pronikání taveniny do hlubších vrstev vzorku. Na obr. 4 je znázorněn graf otevřené pórovitosti v závislosti na době expozice v tavenině soli.



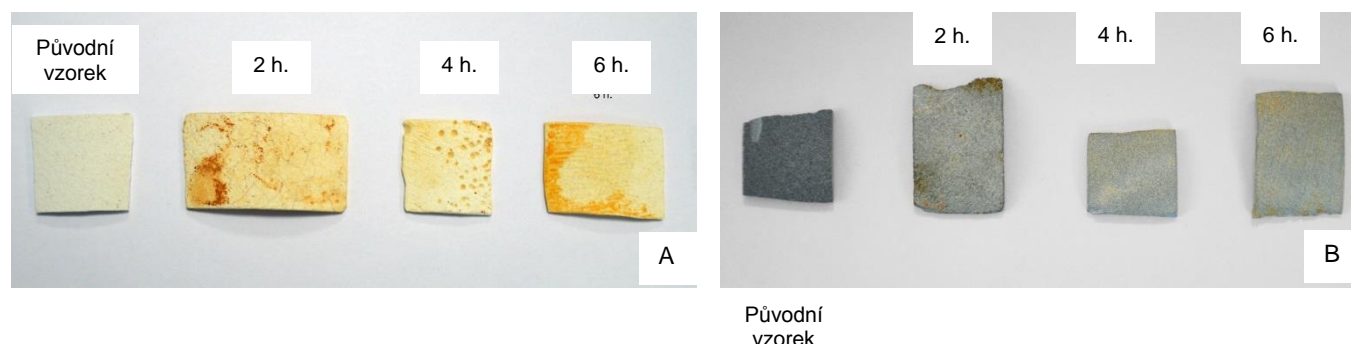
Obrázek 4: Graf závislosti otevřené pórovitosti keramických vzorků na čase

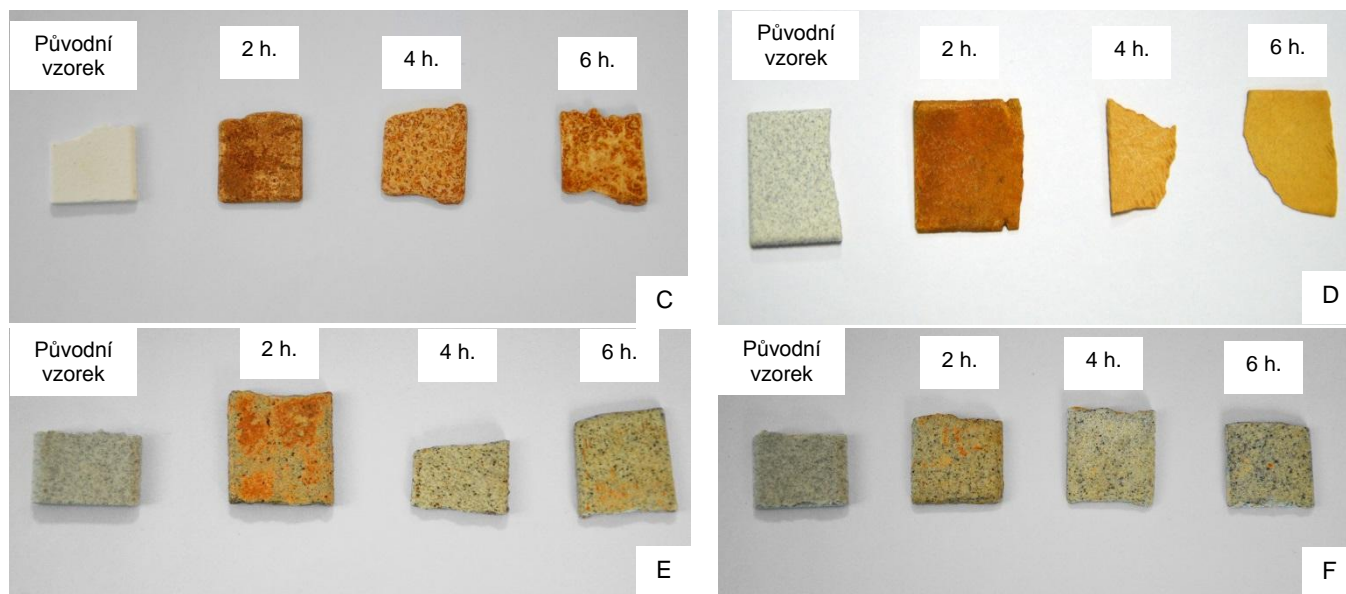
Z grafu je patrné, že otevřená pórovitost, až na výjimky, klesla. Výjimky tvoří Eucor – typ 1 a 2 a Hnědý korund. Otevřená pórovitost těchto vzorků nejdříve klesla a po 4 hodinové expozice zase vzrostla. Tento fakt dokazuje nehomogenitu jednotlivých vzorků. Další možností může být, že jednotlivé na sebe nanášené vrstvy (splaty) nebyly dostatečně homogenní a po rozpuštění horní vrstvy se odkryly dříve „zalaté“ póry. U zbylých vzorků závislost vykazovala klesající trend, lze tedy předpokládat, že po rozpuštění první nanesené vrstvy, která byla nejhrubší, se povrch vzorku vyhladil a to snížilo hodnotu otevřené pórovitosti.

Povrchové změny

Povrch všech vzorků je zabarven ionty železa, které se do taveniny dostaly z reaktoru při přípravě taveniny. Vzorky, před exponováním v tavenině, měly na jedné straně hrubý povrch, který koresponduje s otevřenou pórovitostí. Druhá strana byla, při přípravě vzorků, přilepená ke grafitovým proužkům, které po nanesení keramiky byly sloupnuty, a je tedy velmi hladká.

V příloze jsou přiložené fotografie k porovnání jednotlivých vzorků. Hrubší povrch vzorků měl na začátku experimentů nerovnoměrnou strukturu, ale po expozici v tavenině byl vyrovnáván do hladka. Rozdíly byly u pár vzorků, např. u vzorků (Bílý korund, hnědý korund, Eucor typ 1), byl povrch po 6hodinovém experimentu zvrásněn rýhami. U vzorku bílého korundu se po 4hodinovém experimentu vytvořily hluboké důlky. Ty mohly být způsobeny nehomogenitou vzorku a tím horší odolností vůči tavenině.





Obrázek 5: Přehled použitých vzorků před a po experimentech: A) Bílý korund, B) Hnědý korund, C) Spinel, D) $ZrSiO_4$, E) Eucor – run 1, F) Eucor – run 2

Závěr

Byly provedeny experimenty, které se zabývali odolností keramických materiálů v technologii MSO, která se vyznačuje vysokými teplotami a značně korozivním prostředím. Pracovní teploty byly $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\text{pH} \approx 12$. Při experimentech s modelovým koncentrátem byly použity keramické vzorky o různém složení a byly vystaveny působení taveniny soli po 2, 4 a 6 hodin. Nejlepších výsledků dosáhl Eucor – run 2 a také Hnědý a Bílý korund. Tyto vzorky měly po 6 hodinách expozice v tavenině hmotnostní úbytky do 40 %. Nejvyšší úbytek hmotnosti měl materiál $ZrSiO_4$, u kterého docházelo k rozrušování povrchu díky reakci SiO_2 na Na_2SiO_4 .

U všech vzorků došlo ke snížení hodnoty otevřené pórovitosti. Čím nižší hodnoty, tím lépe pro daný vzorek, neboť je snížena kontaktní plocha mezi povrchem vzorku a taveninou. Po delší časové expozici je možné, že by se rychlost koroze snížila právě díky snížené hodnotě otevřené pórovitosti.

Žádný ze vzorků neměl tak nízké hmotnostní úbytky, aby mohly být tyto sloučeniny reálně uvažovány jako vnitřní vložky reaktorové nádoby a mohly tak zabránit korozi kovové části reaktoru. Je nutné brát v potaz, že při reálných experimentech je dávkován do reaktoru vzduch a zvýšené množství kyslíku v tavenině by jen podpořilo rozpouštění keramických materiálů.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory programu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje ALFA organizovaného Technologickou agenturou České republiky jako součást projektu TA04021660/ Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli.

Literatura

- [1] Adamson, M.; Hsu, P.; Hipple, D. Organic waste processing using molten salt oxidation. In 1998 *EuChem Conference on Molten Salts*, France June 27 - July 3, 1998; 1998.
- [2] Hadrava, J.; et al. Bezplamenné spalování radioaktivních a nebezpečných odpadů v tavenině soli MSO. *Electroscope* 2016, (2).

- [3] Stoklasa, J., et al.: Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli. Odborná zpráva projektu TA04021660, Oddělení Jaderný palivový cyklus, Centrum výzkumu Řež s.r.o (2016)
- [4] Stoklasa, J., Pražák, P., Karásková Nenadálová, L.: Dílčí procedury, chování a charakter komponent během procesu oxidačního spalování v roztavené soli. Odpadové fórum TVIP. Př. č. 114 (2016).
- [5] Hsu, P.; Foster, K.; Ford, T.; et al. Treatment of solid wastes with molten salt oxidation. *Waste Management* 2000, 20, 363–368.