

# Vysokoteplotní mineralizace radioaktivních a nebezpečných odpadů

**Ing. Jan Hadrava, Ing. Vojtěch Galek, Petr Pražák, Vladimír Mach, Centrum výzkumu Řež,  
e-mail: jan.hadrava@cvrez.cz, vojtech.galek@cvrez.cz, petr.prazak@cvrez.cz,  
vladimir.mach@cvrez.cz**

## Souhrn

Bezplamenná oxidace v tavenině soli (molten salt oxidation MSO) je tepelný zušlechťovací proces nebezpečných a radioaktivních odpadů. Organický podíl v odpadech je okysličovadlem mineralizován 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 příspěvek pojednává o možnostech účinného zpracování kapalných radioaktivních organických a nebezpečných odpadů s obsahem halogenů. Byla ověřena i možnost aplikovat technologii MSO ke zpracování odpadů ze zařízení DEMO a recyklovat některé těžké kovy jako je wolfram.

**Klíčová slova:** odpady, alkalické soli, mineralizace

## Úvod

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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nebo jiné alkalické soli případně jejich eutektické směsi [1].

**Tabulka 1. Složení taveniny, teplota tání a eutektický bod [1]**

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

Za těchto teplot dochází ke katalytické oxidaci organických složek na anorganické produkty, jako je CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> atd. Po oxidaci následuje neutralizace kyselých plynů včetně halogenidů a siřných 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 [1].

**Tabulka 2. Účinnost likvidace odpadů technologií MSO [1]**

<i>Druh odpadu</i>	<i>Účinnost spalování (%)</i>
Ionexy	100
Bojové chemické látky	≥99,999
Trichlorbenzen	≥99,999
PCB	≥99,999
Hexachlorbenzen	≥99,999
Chlornany	≥99,999
Variace prům. odpadů	100
Kyanidy	99,99
SiC	100
Ochranné rukavice	100
Odpad s obsahem Pu	≥99,99 v soli
Simulované štěpné produkty	≥99,99 v soli
Tetrachlorethylen	100
Konc. směs NaNO <sub>3</sub>	Plynulý provoz
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Žádný NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> nebo NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ty jsou akumulovány v roztavené soli. Následující model předpokládá situaci s konstantním objemem taveniny při stále teplotě. Zachování hmoty na povrchu bublinek plynné fáze a taveniny je řízen podle [2]:

$$\frac{dm_k}{dt} = V\omega_k W_k + A s_k W_k \quad (k=1, \dots, K_g) \quad \mathbf{1)}$$

Kde  $m_k$  je hmotnost plynné fáze složky  $k$  v bublince,  $V$  je objem bublinky,  $\omega$  rovnovážná konstanta plynné fáze složky  $k$  v bublince,  $W$  molární hmotnost fáze  $k$ ,  $A$  plocha bublinky,  $s_k$  rovnovážná konstanta plynné fáze složky  $k$  u povrchu bublinky.

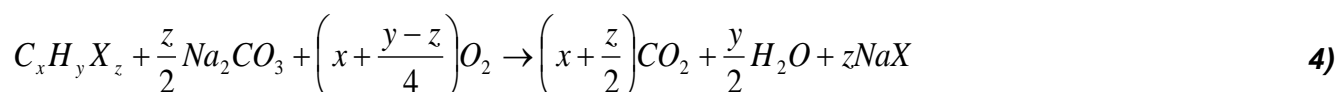
Při použití Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> probíhá proces dle reakcí [1]:



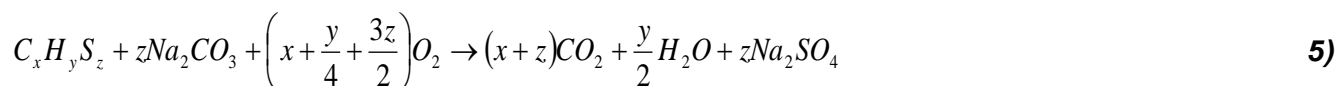
V případě obsahu dusíku v palivu:



V případě odpadů obsahující halogenidy:



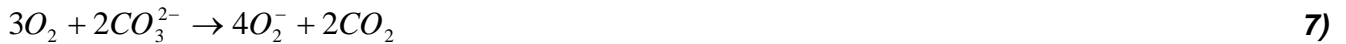
A v případě obsahu síry:



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:



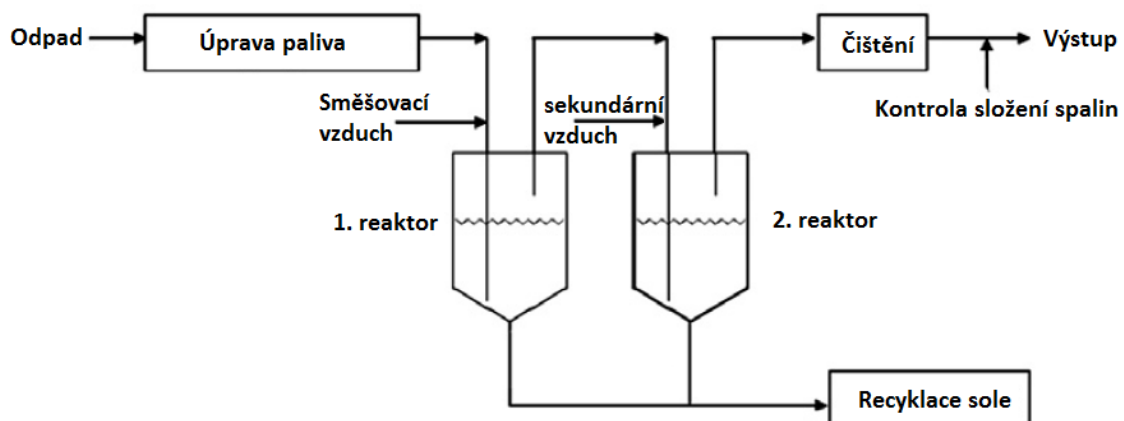
Nebo:



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.

### Dvoustupňový systém

Při nedokonalém spalování odpadů vznikají plyny, jako je CO, kyselé 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.



Obrázek 1. Dvoustupňový systém bezplamenné oxidace odpadů

## Metodika

Poloprovozní scale-up MSO v areálu CVŘ využívá systém složený ze dvou stejných reaktorových nádob o celkovém objemu 100 taveniny. Pro účely zpracování sledovaných odpadů bylo použito celkem 50 kg uhlíčitanu sodného o teplotě tání 850 °C. Reaktorový systém zahrnuje odporový ohřev z keramických vláken rozložené do tří topných zón, kde je uložena reaktorová vložka z austenitické slitiny Inconel 601. Tento konstrukční materiál má předpoklady odolávat vysokým teplotám až 1100 °C za přítomnosti látek s obsahem chlóru. Ve spodní části reaktoru je klenuté dno se zavařenou výtakovou trubicou DN32. V horní části je příruba se svorníky. Díky svorníkům jsou šroubové spoje vytaženy mimo prostor vysoké teploty a nedochází tedy k zapečení matic. Reaktorové víko je svařenec z niklové slitiny a má zavařena 3 hrdla – vstupní, výstupní a revizní a teploměrnou jímku. K víku je přes dva svorníky a sadu distančních trubek připevněna kotevní příruba. Tato příruba je pomocí čepů vystředěna na pec a rovněž pomocí šroubů k peci přetažena na chladicí límec. Prostor mezi kotevní přírubou a vlastním víkem reaktoru je vyplněn tepelnou izolací a brání úniku tepla z reaktoru směrem nahoru.

Nástavba reaktoru je složena z přívodu přehřátého vzduchu, chladícího vzduchu, násypky sole a injektorového systému. Tříplášťová konstrukce injektoru umožňuje vířivé spalování s krátkým plamenem přímo v injektorovém systému. Organický odpad je dávkován do prvního pláště trubkové konstrukce. Stechiometrické množství vzduchu nebo jeho přebytek je injektorován druhým pláštěm v místě, kde končí dávkovač prvního pláště. Třetí plášť zahrnuje vstup chladícího vzduchu pro první dva pláště. Dostatek chladícího média znemožňuje spékání obsahu popelovin ve složení zpracovaného odpadu. Výsledkem je pak úplná mineralizace odpadů v injektorovém systému a následná interakce produktů spalování s taveninou soli. Součástí injektoru je i dávkovací systém s možností modularizace dle druhu použitého skupenství odpadů, který umožňuje kontinuální dávkování odpadů s důrazem na konstantní množství vsázky za jednotku času.

Proces je diskontinuální s opakováním šarže na jeden druh odpadu. Změna druhu zpracovaného odpadu znamená výměnu solné lázně z předchozího experimentu. Tato vstupní podmínka zajišťuje vhodné referenční výstupy s nízkou měrou kontaminace solné lázně látkami z příslušného druhu odpadu. Vypouštění obsahu reaktorové vložky zajišťuje výtokové hrdlo u dna reaktoru. Hrdlo je vybaveno chlazením a indukčním ohřevem, které operativně umožňuje změnu skupenství studené zátky. Zátka obsahuje vždy stejnou tavící sůl, která se vztahuje k příslušnému experimentu.

Systém čištění spalin je složen z gravitačního cyklónu pro záchyt hrubých pevných částic, dvou tepelných výměníků s kondenzační nádrží, separátorem pevných částic a adsorbérem s aktivním uhlím AP-60. Před a za systémem čištění spalin je zařazen kontinuální odběr plynného vzorku ke stanovení obsahu spalin. On-line provedení umožňuje vyhodnocovat přítomnost CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>. Nízký obsah prvních třech plynů poukazuje na ideální provoz při stechiometrickém přebytku vzduchu a nenasycené průrazové křivky taveniny v roli adsorbéru. Mezi každým prvkem systému čištění spalin, a i mezi reaktory jsou odběrová místa, která zajišťují off-line odběry plynného vzorku. Tyto vzorky jsou nezbytné ke stanovení látek v produktu mineralizace, které nelze kontinuálně vyhodnocovat. Jedná se především o uhlovodíky z neúplné oxidace v prvním reaktoru. Jejich množství je ovlivněno tvarem reaktorové nádoby, zejména poměrem výšky a průměru nádoby, kdy poměr L/D by neměl být nižší jak 3. Další provozní podmínka s dopadem na složení spalin je provozní teplota reaktoru. S vyšší teplotou obvykle přítomnost nenasycených uhlovodíků klesá. V případě mineralizace chlorhexanu při teplotách nepřesahující 750 °C byla ve spalinách zjištěna přítomnost směs uhlovodíků a chlorovaných uhlovodíků jako C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ale při teplotách vyšších jak 950 °C byl nalezen pouze CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a CO. Změna složení při nízkoteplotní mineralizaci s rostoucím stechiometrickým přebytkem vzduchu nebyla zaznamenána.

Kromě plynných vzorků jsou dále vyhodnocovány pevné vzorky solí z průběhu vylévání použité taveniny, hrubé nečistoty z popelníku od cyklónu, kondenzáty z obou tepelných výměníků a jemné částice ze separátoru. Analýza využívá XRD spektrometrii, zkoušky vyluhovatelnosti a HPLC s hmotnostním detektorem.

Nedílnou součástí komplexního vyhodnocení chování dějů při změnách provozních podmínek je i sledování korozního působení na konstrukční materiály vystavené nestandardním podmínkám.

Výsledkem jsou především znalosti o rychlosti korozních úbytků a obrazové analýzy exponovaného povrchu materiálu.

### **Použité odpady**

Jako pevný druh odpadu byl použit iontoměnič s polymerní strukturou polystyrenu a divinylbenzenu s chlorovou formou aktivního iontu. Z kapalných druhů byl zvolen turbínový olej a dekontaminační roztok ethylendiamin. Představitelem odpadů z fúzních zařízení typu DEMO byl scilintační roztok s obsahem wolframu do 5% hm. s granulometrií 20  $\mu\text{m}$ .

### **Výsledky**

Během všech experimentů bylo zjištěno významné množství emisí CO. To poukazuje na jednu důležitou vlastnost MSO, že primární mineralizace organických látek je velmi účinná, ale další oxidace oxidu uhelnatého není příliš efektivní. Důvodem je omezená teplota a doba setrvání plynu v reaktoru MSO ve srovnání s konvenčními spalovny odpadu.

Během zkušebního provozu se stechiometrickým přebytkem vzduchu 1,5 a teplotou při 750 °C, což lze považovat za nejhorší případ této studie, emise CO z primárního reaktoru dosáhly přibližně 3800 a 1900 ppm pro iontoměnič a turbínový olej. Sekundární reaktor MSO ani při 900 °C nemohl zpracovat takto velká množství CO pocházející z primárního reaktoru. Koncové emise CO při těchto podmínkách pak byly přibližně 1220 a 390 ppm. Ke změně docházelo během zvyšování teploty primárního reaktoru nebo s rostoucím přebytkem vzduchu. Při teplotách 950 °C a koeficientem přebytku 2,5 klesla exhalace CO na úroveň 50 – 100 ppm. Při mineralizaci iontoměničů byl obsah CO ve spalinách obecně vyšší než u kapalných odpadů. Tento rozdíl lze vysvětlit odlišnou tepelnou stabilitou. Protože tepelná mineralizace olejů je rychlejší než v případě polystyrenu a divinylbenzenu, doba zdržení produktů z neúplné mineralizace olejů v tavenině soli musí být delší než v případě iontoměničů.

Přítomnost HCl ve spalinách byla vyhodnocována off-line stanovením na GC-MSD. Při teplotách okolo 950 °C byla koncentrace z primárního reaktoru 195 ppm pro iontoměnič. Množství HCl v plynném produktu mineralizace bylo značně ovlivněno stechiometrickým přebytkem vzduchu v souvislosti s jeho rostoucím průtokem na vstupu do reaktoru a snižuje tak dobu zdržení plynu v tavenině soli. Celková účinnost zachytu chloru se tak snižuje. Jedná se o důležité zjištění, které lze opatřit zvýšením tvarového poměru L/D na více jak 4. Zajistí se tím delší doba zdržení plynu v tavenině. Pokles koncentrace HCl před vstupem do systému čištění spalin umožní i konfigurace druhého reaktoru.

Konverze CO na CO<sub>2</sub> v druhém reaktoru byla vyjádřena jako funkce vstupní koncentrace CO. Při teplotách 900 °C byla konverze mezi 0,97 a 0,67. Rozhodujícím kritériem pro konverzi CO bylo jeho množství na vstupu do druhého reaktoru. Dochází-li v primárním reaktoru k neúplné mineralizaci uhlovodíků, nelze očekávat účinnou konverzi CO v druhém reaktoru.

Souhrnně lze vysokoteplotní mineralizaci MSO účinně používat u rozsáhlé variace organických odpadů. Z výsledků je ale zřejmé, že provozní podmínky jsou zásadní pro stupeň mineralizace a složení konečného plynného produktu. Za vhodné lze považovat koeficient přebytku vzduchu v rozsahu mezi 1,5 a 2,5. Teplota mineralizace by neměla klesnout pod 900 °C a tvarový poměr reaktorové nádoby L/D by měl být minimálně 3.

### **Závěr a diskuse**

Několik evropských zemí, producentů odpadů a organizací pro nakládání s odpady čelí produkci radioaktivního pevného organického odpadu o nízké a střední úrovni, u nichž současné metody úpravy vytvářejí formy odpadu, kde bezpečné a dlouhodobé skladování nebo odstraňování je obtížné dosáhnout. Případně prokazují nedostatečnou stabilitu a / nebo jsou příliš vysoce reaktivní v alkalických podmínkách, které převládají v mnoha konečných úložištích. Ve skutečnosti je možné rozlišovat upravené a nezpracované odpady, které jsou produkovány různými typy původců odpadu a které lze jednotně označit jako radioaktivní pevný organický odpad „RSOW“. Zatímco jejich fyzikálně-chemické vlastnosti mohou být docela rozmanité. Společná charakteristika všech těchto odpadů je, že obsahují

pevné organické sloučeniny, jejichž stabilita a / nebo reaktivita by se mohla ukázat jako nekompatibilní s dlouhodobým řešením pro nakládání s odpady.

Kvůli mimořádným problémům s těmito druhy odpadů byl v roce 2017 zahájen projekt THERAMIN financovaný Euratomem a IGD-TP, který sdružuje 12 partnerských organizací zastupujících celoevropskou komunitu odborníků na technologie využívající tepelné zpracování a nakládání s radioaktivními odpady. V rámci THERAMINU se zkoumá, které odpady lze tepelně zpracovat, jaké další procesy se vyvíjejí v zúčastněných zemích a jak mohou tyto procesy přispět k optimálnějšímu nakládání s radioaktivními odpady. Rovněž jsou prováděny aktivní a neaktivní demonstrační testy v plném rozsahu za účelem vyhodnocení použitelnosti a dosažitelnosti technologií pro snížení objemu odpadů. Prostřednictvím THERAMINU bylo stanoveno, že možnosti tepelného zpracování by mohli představovat vhodné řešení pro přeměnu nestabilních a / nebo reaktivních RSOW na stabilnější anorganické konečné produkty s lepší manipulovatelností.

V současné době se uvažuje celkem o pěti možnostech tepelného zpracování, které vedou k produkci upravených (mineralizovaných) odpadů. Zplyňování, izostatické lisování za horka a zahušťovací techniky HIP, spalování v plazmě, bezplamenná oxidace v tavenině soli MSO a mokrá oxidace.

Tyto upravené odpady jsou pak určeny ke konečné immobilizaci prostřednictvím nekomerčních matic na bázi geopolymeru nebo polysiloxanu nebo k výrobě skelných / keramických materiálů bez dalšího zpracování. U některých procesů byla jejich demonstrace a účinnost prokázána v průběhu projektu THERAMIN a poskytují potřebně upravené odpady pro konečnou stabilizaci. V některých případech však musí být provedeny další demonstrace proveditelnosti s dalšími typy původního odpadu nebo přímo s radioaktivními druhy RSOW.

Řízení a regulace hospodářství organických pevných odpadů je hlavním tématem nejen na evropské úrovni, ale také pro všechny země, kde byl vyvinut průmysl s radioaktivním odpadem. Kromě stávajícího inventáře a jeho velmi rozmanitého složení musíme brát v úvahu nejen běžnou denní produkci radioaktivních odpadů, ale také odpady pocházející z demontáže zařízení nebo nové typy odpadů, které budou produkovány reaktory nové generace. To vede k rostoucí produkci odpadů, u které doposud nebylo dosaženo a / nebo nebylo prokázáno bezpečné a dlouhodobé skladování a likvidace.

## Literatura

- [1] 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
- [2] Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., Coltrin, M.E., Grcar, J.F., Meeks, E., Moffat, H.K., Lutz, A.E., Smooke, M.D., Warnatz, J., Evans, G.H., Larson, R.S., Mitchell, R.E., Petzold, L.R., Reynolds, W.C., Caracotsios, M., Stewart, W.E., Glarborg, P., 1999. Chemkin Collection Release 3.5. Reaction Design Inc., San Diego, CA, p. 1.

## Poděkování

Předložená práce vznikla díky projektu podporovaného TA ČR č. TN01000007 v rámci Programu Národní centra kompetence - 1. VS.